

**TRABAJO FINAL
CARRERA DE ESPECIALIZACION EN APLICACIONES
TECNOLOGICAS DE LA ENERGÍA NUCLEAR**

**Tratamiento de residuos líquidos
de descontaminación de centrales nucleares
por fotocátalisis heterogénea**

María Eugenia Morgada

Directora: Dra. Marta I. Litter

Diciembre de 2002
Comisión Nacional de Energía Atómica
Universidad Nacional de Cuyo (Instituto Balseiro)
Universidad de Buenos Aires (Facultad de Ingeniería)

ÍNDICE

RESUMEN	2
1. INTRODUCCIÓN	4
1.1- Fenómeno de corrosión en centrales nucleares	4
1.2- Depósitos de Productos de Corrosión y la necesidad de remoción	5
1.3- Procesos de descontaminación en centrales nucleares	6
1.4- Tratamiento de efluentes de descontaminación de centrales nucleares	9
1.5- Tecnologías de oxidación avanzada	9
1.5.1- Fotocatálisis Heterogénea	12
1.5.2- Efecto de los Iones Metálicos	16
1.5.3- Mejoras en la Fotocatálisis Heterogénea	19
1.6- Fotoquímica del ácido oxálico y del ácido cítrico	19
1.7- Antecedentes en la Unidad de Actividad Química del CAC	21
1.8- Objetivos de trabajo	22
2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	23
2.1- Reactivos químicos y materiales empleados	23
2.2- Equipo experimental	23
2.3- Preparación de los ensayos y seguimiento de la reacción	25
2.3.1- Determinación de carbono orgánico no purgable	25
2.3.2- Determinación del ácido cítrico	26
2.3.3- Determinación de ácido cítrico en presencia de ion férrico	27
3. RESULTADOS EXPERIMENTALES	28
3.1- Descripción de las condiciones experimentales	28
3.1.1- Sistema de Ácido Oxálico	28
3.1.2- Sistema del Ácido Cítrico	29
3.2- Resultados	31
3.2.1- Sistema de Ácido Oxálico	31
3.2.2- Sistema del Ácido Cítrico	32
4. CONCLUSIONES	38
I- Sistema del ácido oxálico	38
II- sistema del ácido cítrico	38
III- Desarrollo de técnicas cromatográficas	39
5. FUTURAS ACTIVIDADES RELACIONADAS AL TEMA Y RECOMENDACIONES PARA SU EJECUCION	39
BIBLIOGRAFÍA	40

RESUMEN

En los reactores nucleares se generan campos de radiación intensos no sólo en el núcleo, sino también en todo el circuito primario. Estos son debidos, principalmente, a la activación de los productos de corrosión a través del mecanismo conocido como transporte de actividad. Con objeto de reducir al mínimo la intensidad de los campos de radiación y evitar los problemas operativos que trae aparejada la deposición de óxidos en las cañerías y equipos, es necesaria la remoción de las capas de oxido portadoras de actividad de los componentes de los sistemas auxiliares de reactores nucleares, que puede lograrse mediante limpieza química. Esta operación, conocida como descontaminación, se realiza generalmente usando mezclas de ácidos orgánicos como NTA, EDTA, oxálico, cítrico, etc., a concentraciones de orden de 1% y pH 3-4. Los efluentes de este proceso no pueden ser descargados directamente al medio ambiente, sino que deben ser previamente tratados. Tratamientos tales como termólisis, oxidación química convencional y otros métodos presentan algunos problemas para su utilización. Algunos de estos compuestos no son fácilmente degradables. Ensayos previos en la Unidad de Actividad Química del CAC han demostrado que la Fotocatálisis Heterogénea, perteneciente al grupo de Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAOs) puede ser un método útil para el tratamiento de los residuos líquidos provenientes de la descontaminación. El método consiste en la irradiación de una suspensión acuosa de un semiconductor, generalmente TiO_2 , conteniendo el sustrato a degradar, empleando longitudes de onda menores a la del "band-gap" del semiconductor. De esta manera, se generan especies oxidantes y reductoras capaces de efectuar reacciones de transferencia de electrones en compuestos orgánicos e inorgánicos. Sus ventajas frente a otras TAOs son su bajo costo, posibilidad de realizarse a presión y temperatura ambiente, usa sólo oxígeno como agente oxidante y puede ser operado en "batch" o en continuo.

En el presente trabajo se utilizó un equipo a escala de banco de recirculación continua, que emplea un tubo fluorescente de luz UV (366 nm), para ensayar la degradación de ácido oxálico y ácido cítrico por Fotocatálisis Heterogénea. Se emplearon soluciones de ácido oxálico y ácido cítrico a pH análogos a los resultantes de la descontaminación.

Con este sistema, se continuaron los ensayos de irradiación ya iniciados en suspensiones de ácido oxálico 1% a pH 3,7, en presencia de TiO_2 (1 g/l), Fe^{3+} 0,1% y H_2O_2 en distintas relaciones molares con el ácido oxálico, con el objeto de determinar la relación óptima de

ácido oxálico y H_2O_2 que garantice una buena conversión en un tiempo razonable y emplee la mínima cantidad de H_2O_2 . Se determinó la relación óptima ácido H_2O_2 :oxálico mínima que garantice una significativa mineralización del ácido oxálico.

Dado que no existían antecedentes de estudios en la Unidad de Actividad Química del CAC del sistema del ácido cítrico, se investigó sobre su comportamiento frente a la fotocatalisis heterogénea combinada con Foto-Fenton. Se irradiaron suspensiones de ácido cítrico 0,5% en presencia de TiO_2 (1 g/l), Fe^{3+} y H_2O_2 en distintas relaciones molares con el ácido cítrico, con el objeto de estudiar la efectividad del tratamiento combinado en la degradación del mismo.

Asimismo, se desarrolló una técnica de análisis cromatográfico para la determinación del ácido cítrico y del complejo citrato férrico, que permite la identificación y cuantificación del ácido cítrico y la separación, identificación y cuantificación de algunos de los intermediarios de degradación.

1 INTRODUCCION

Los campos de radiación en un reactor nuclear se producen no sólo en el núcleo sino también en el sistema primario de transporte de calor. Estos campos se deben a la pérdida de productos de fisión y activación a través de las vainas de los elementos combustibles, a los productos de activación del agua liviana o pesada y de los aditivos contenidos en ella y por último, a la activación de los productos de corrosión, principal proceso responsable de los intensos y crecientes campos de radiación.

Los productos de fisión y activación creados en los elementos combustibles son liberados al refrigerante a causa del deterioro sufrido por las vainas que los confinan. Podemos citar entre ellos a algunos gases nobles como el ^{133}Xe , ^{135}Xe , ^{85}K y ^{88}Kr , una mezcla de isótopos de bromo y yodo y diversos nucleídos con gran tendencia a depositarse, entre los que se encuentran el ^{90}Sr , ^{144}Ce , ^{95}Zr , ^{103}Ru , ^{239}Np y ^{99}Mo . Además, en condiciones normales de operación, una pequeña cantidad de productos de fisión es incorporada al medio, provenientes de la contaminación de las vainas de los elementos combustibles durante su fabricación y, en menor escala, del uranio que se halla como impureza en los materiales estructurales del reactor.

Entre los productos de activación del agua encontramos isótopos del oxígeno, ^3H , isótopos del litio y boro, iones que se agregan para controlar pH y reactividad respectivamente e isótopos provenientes de algunas impurezas como el sodio.

Los productos de corrosión constituyen la principal fuente de efluentes radiactivos de una central nuclear y son el origen de la contaminación del sistema de transporte de calor y de las piletas de almacenamiento de elementos combustibles irradiados. Esta fuente de contaminación, contrariamente a lo que acontece con los productos de fisión, donde su aporte al inventario desaparece al retirar el elemento defectuoso del reactor, continúa a lo largo de toda la vida útil de la central.

1.1- Fenómeno de Corrosión en Centrales Nucleares

La corrosión en plantas nucleares tiene características comunes con las que ocurren en otras plantas de generación de energía eléctrica por vapor, excepto en lo que hace al circuito primario, es decir, al circuito de transferencia de calor entre los elementos combustibles, donde transcurre la reacción nuclear, y los generadores de vapor. El fenómeno de corrosión generalizada, la que por ejemplo ocurre en el acero al carbono o en zinc en soluciones ligeramente ácidas, origina en el sistema primario del reactor gran cantidad de óxidos metálicos, principalmente de Fe, Co, Ni y Cr. La cantidad que se produce depende fuertemente de los materiales estructurales [1], de la superficie expuesta al refrigerante y del control químico que se realice en el sistema. Los productos de corrosión permanecen, en parte, en las superficies metálicas y, en parte, se liberan al fluido como partículas coloidales o iones disueltos. Estas especies son transportadas por el fluido y redistribuidas sobre todas las superficies, incluyendo las de los elementos combustibles en el núcleo. Durante el tiempo de residencia sobre éstos, los metales se activan por el bombardeo neutrónico, y se generan radionucleídos (entre otros, ^{57}Co , ^{51}Cr , ^{59}Fe y, muy especialmente, ^{60}Co). La redisolución o

reliberación de las partículas activadas y su transporte hacia fuera del núcleo da origen a su diseminación e incorporación, al alcanzar el límite de solubilidad, a las capas de óxidos que cubren las superficies de los componentes del circuito de transporte de calor.

Este proceso cíclico de desprendimiento, disolución, distribución, reprecipitación y depósito, conocido como Transporte de Actividad [2], es el causante de los altos campos de radiación diseminados a lo largo del circuito primario, que crecen durante la vida útil de la central [3].

1.2- Depósitos de productos de corrosión y la necesidad de su remoción

La exposición a dosis de radiación por parte del personal de operación y mantenimiento de una central nuclear está determinada por la intensidad de los campos de radiación causados por la acumulación de productos de corrosión activados en las paredes internas de cañerías. Estos productos ocasionan, además de los campos de radiación, numerosos problemas operacionales debido a la formación de depósitos en diversas partes del circuito. Entre ellos podemos mencionar:

- **Resistencia Hidráulica.** Se manifiesta en el incremento de la rugosidad o reducción de diámetros en los canales de elementos combustibles, que tiende a incrementar la caída de presión en el núcleo. Contribuye a la reducción de dimensiones de orificios, tales como válvulas, bombas de recirculación, líneas de agua de refrigeración de emergencia, etc.
- **Resistencia Térmica.** La ocasionan los productos de corrosión depositados sobre las vainas de los elementos combustibles. Este depósito dificulta la transferencia de calor entre el elemento combustible y el refrigerante y, como la producción de calor se mantiene constante, este fenómeno promueve fallas o rupturas de las vainas con la consecuente contaminación del reactor por productos de fisión.
- **Pérdida de reactividad del reactor.** Originada por el aumento de la temperatura del moderador al ensuciarse el intercambiador de calor del mismo. También puede deberse a la adsorción de boro por los productos de corrosión que se depositan en las vainas de los elementos combustibles, con un consecuente aumento relativo de la concentración de venenos en el núcleo.
- **Actividad asociada a los depósitos.** Estos productos se acumulan en las cañerías y equipos fuera del núcleo creando campos de radiación permanentes del reactor. Especialmente importantes son los radionucleídos de vida larga y radiación γ “dura” como ser el ^{60}Co y el ^{54}Mn .
- **Corrosión asociada a los depósitos.** Los depósitos porosos sobre la superficie aumentan la concentración de impurezas y la tendencia a la corrosión localizada de los materiales estructurales, que causa un deterioro de equipos y tuberías muy superior al que cabe esperar por la masa de metal disuelto.

Estas capas de óxidos radiactivos son responsables de los campos de radiación a los que se ven expuestos los trabajadores. Para dar cumplimiento a las exigentes normas de la Comisión Internacional de Protección Radiológica sobre la exposición de los trabajadores de la industria nuclear, es muchas veces necesario remover los óxidos contaminados de componentes críticos, como los intercambiadores de calor o las bombas de circulación del fluido. La remoción de los depósitos del circuito principal se conoce como Descontaminación.

1.3- Procesos de Descontaminación en Centrales Nucleares

Definimos la descontaminación como la transferencia de radiactividad depositada en alguna zona del reactor a otro lugar, donde será considerada y tratada como residuo nuclear. La efectividad del proceso puede evaluarse a través del denominado Factor de Descontaminación FD, cociente entre los campos de radiación presentes antes y después del tratamiento. La decisión de descontaminar debe surgir de los datos de evolución temporal de los campos de radiación, de sus niveles y de las necesidades de mantenimiento y/o de inspección. La descontaminación puede limitarse a un sistema o subsistema cuando el mismo requiere mantenimiento repetido y/o se han alcanzado niveles intolerables. De cualquier manera, la limpieza parcial es una solución transitoria dado que, en lapsos cortos (algunos meses), el sistema descontaminado vuelve a contaminarse por transporte desde el resto del reactor.

Los objetivos de cualquier proceso de descontaminación son:

- Minimizar los campos de radiación maximizando la remoción de la actividad.
- Minimizar el costo del proceso y los desechos generados durante la misma.
- La descontaminación debe ahorrar más rem-hombre que los que consume.
- Debe producir el menor daño posible a la instalación.
- Debe demandar el menor tiempo posible.

Las distintas técnicas que se emplean para descontaminar los reactores nucleares pueden clasificarse en métodos Mecánicos, Operacionales y Químicos.

Los **métodos mecánicos** utilizan procedimientos de abrasión tales como raspado, chorro de agua a presión, etc. Este método se emplea generalmente para pequeños componentes e instalaciones, que se puedan aislar del resto del sistema y además sean accesibles (superficies exteriores de equipos de procesos y paredes y pisos de las instalaciones). Como en el caso de los demás métodos, aquí no existe una única técnica o material abrasivo que sea universalmente aplicado. Debe tenerse en cuenta el material, la superficie contaminada, el área, la complejidad de la superficie, el nivel y el tipo de contaminación. Algunas desventajas inherentes a este método acotan su efectividad y su aplicación. Así por ejemplo, pequeñas partículas o depósitos quedan retenidos en pequeños agujeros o fisuras o en codos de cañerías que se encuentran en la mayoría de los equipos y los cuales no representan un serio problema en la industria convencional, deben ser removidos en las instalaciones nucleares debido a que éstos aun cuando constituyan una cantidad muy pequeña- pueden tener una actividad relativamente alta.

Dentro de los **métodos operacionales** hallamos el ciclaje fisicoquímico [4], que consiste en modificar programadamente los parámetros fisicoquímicos de operación de la central tales como temperatura, pH, caudal y condiciones redox del fluido refrigerante, por inyección de O₂ y H₂ en forma alternada. Este ciclaje hace que los depósitos de óxido pierdan estabilidad física y se desprendan de las superficies metálicas, siendo transportados por el fluido refrigerante, y eliminándose luego por filtración mecánica. Sus FD son relativamente pequeños ya que sólo puede eliminarse la parte externa del óxido, pudiendo mejorarse por repetidos ciclajes, hasta lograr un FD total muy aceptable.

Los **métodos químicos** se basan en el ataque y disolución con reactivos apropiados de las capas de óxidos existentes sobre las superficies metálicas involucradas. Según las condiciones operativas de la planta, los óxidos encontrados sobre acero al carbono y sobre el acero inoxidable, o los formados a 100°C o a 300°C sobre el metal base son diferentes. En general, los depósitos consisten en una capa externa, porosa y poco adherente producida por la precipitación de partículas de “crud”, partículas coloidales de productos de corrosión suspendidas en el refrigerante. Por debajo de ésta, existe una capa muy compacta, adherida al metal y de difícil remoción, producida por la corrosión del metal base.

Para que un proceso de descontaminación o limpieza sea exitoso, la disolución del óxido debe ser termodinámicamente factible y transcurrir a una velocidad relativamente alta. Los óxidos de Fe, Ni y Cr son prácticamente insolubles en agua neutra, y los solventes frecuentemente usados contienen ácidos orgánicos complejantes, como oxálico, cítrico, nitrilotriacético (NTA) y etilendiaminotetraacético (EDTA). El juego combinado de acidez y complejación a temperaturas próximas a los 100°C provee, en algunos casos, las condiciones de agresividad adecuadamente efectiva y controlada. El solvente complejante ácido contiene casi la totalidad de los iones metálicos, incluyendo los radionucleídos removidos.

Los métodos más efectivos para disolver los óxidos de cromo(III) se basan en su oxidación a Cr(VI), y los métodos más efectivos para disolver óxidos de hierro(III) se basan en su reducción a Fe(II). En consecuencia, los métodos más tradicionales emplean dos etapas, una oxidante y una reductora-complejante. La primera etapa emplea oxidantes como KMnO_4 , y la etapa reductora aprovecha el poder reductor de los ácidos orgánicos complejantes como el oxálico. Eventualmente, se agregan iones en bajo estado de oxidación (como Fe(II) ó V(II)), para acelerar el proceso.

Un método clásico es el llamado AP-Citrox [5]. Este método ha sido empleado exitosamente para descontaminar sistemas construidos con aceros inoxidables y es el que normalmente se utiliza en los reactores de tipo PWR y BWR. Consta de dos pasos, un primer paso que emplea altas concentraciones (del orden del 10%) de hidróxido de sodio y permanganato de potasio a 105°C por una o dos horas, para “acondicionar” las películas del depósito, seguido de un tratamiento con una mezcla de ácidos orgánicos (ácidos cítrico y oxálico 2-15%) y un inhibidor de corrosión, a 60-90°C por espacio de una o dos horas, con un posterior lavado con agua. Este tratamiento no se aplica a reactores de tipo PHWR debido a que en este caso hay que retirar previamente el agua pesada, reemplazarla con agua liviana, realizar el procedimiento previamente descrito, secar perfectamente el sistema y agregar nuevamente el agua pesada, con el riesgo de su posible degradación.

Puede lograr altos FD y es efectivo sobre superficies de aceros inoxidables debido a la etapa del permanganato alcalino; en el caso de aceros al carbono, dicha etapa puede obviarse. Para evitar los riesgos que conlleva la aplicación de este método se desarrollaron otros más suaves, entre los que podemos hacer referencia al CANDECON [6-8], desarrollado y patentado por AECL para los reactores CANDU. Consiste en un proceso químico regenerativo, que emplea tecnología de intercambio iónico para remover continuamente los metales disueltos y radionucleídos y así regenerar los componentes de la formulación del proceso. La mayor parte de la radioactividad y productos de corrosión son absorbidos en una resina de intercambio

catiónico y los reactivos son reconvertidos a la forma ácida y recirculados al sistema a ser descontaminado. Gracias a la regeneración de reactivos es que pueden utilizarse soluciones diluidas durante la descontaminación, minimizando los volúmenes de desecho de las resinas de intercambio iónico.

El solvente consiste en una mezcla de ácido cítrico, oxálico y EDTA en una concentración de alrededor de 0,1% en peso, pudiendo agregarse, además, inhibidores de corrosión a la formulación de la mezcla a fin de disminuir la corrosión de las superficies metálicas durante la descontaminación. El procedimiento en líneas generales es el siguiente: luego de detenido el reactor se lleva el refrigerante a la temperatura y condiciones químicas requeridas. , se agrega la solución descontaminante en forma de suspensión concentrada, recirculándola a través de los sistemas a descontaminar y de los sistemas de limpieza. Esta mezcla ataca los depósitos disolviendo parte de ellos y desprendiendo los remanentes. Una vez que los depósitos están suspendidos, se extraen del refrigerante utilizando los sistemas de limpieza del reactor o agregando otros sistemas auxiliares. Los filtros mecánicos remueven las partículas y los sistemas de resinas intercambian los iones metálicos por protones, regenerando en forma continua el reactivo. El ácido oxálico no es regenerado, por lo que puede ser necesario agregar cantidades adicionales durante el proceso.

Para detener el proceso, se reemplaza la resina catiónica por un lecho mixto previamente deuterado que remueve los reactivos y los iones metálicos residuales. Por último, se restablece la química del sistema primario de transporte de calor.

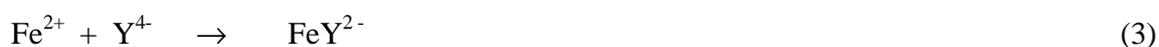
Los ácidos que componen la mezcla disuelven hematita, magnetita y parcialmente ferrita de níquel, actuando a través de dos mecanismos de disolución, por disolución ácida:



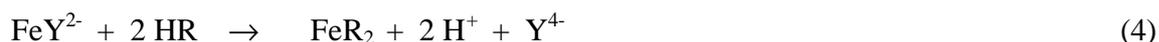
y por disolución reductiva mediante el ácido oxálico:



La función del EDTA es disminuir la concentración de Fe^{2+} , desplazando entonces la reacción de disolución hacia la derecha, y evitando la redeposición de los iones metálicos. Si representamos al EDTA como YH_4 , la ecuación de formación del complejo es:



y al pasar el complejo por la resina catiónica ocurre:



Este método presenta las ventajas de remover los contaminantes disueltos y regenerar los reactivos en forma continua, eliminándolos al finalizar el proceso, exige un tiempo de parada corto, no presenta prácticamente corrosión en los materiales estructurales y la degradación del agua pesada es despreciable, conservando su inventario. Es importante destacar que la

contaminación radiactiva se concentra en filtros sólidos y resinas, disminuyendo el volumen de residuos a gestionar.

Sus desventajas más significativas son los bajos FD que pueden alcanzarse y la imposibilidad de aplicarse a reactores que contengan aleaciones de cromo, ya que el Cr_2O_3 no es disuelto por la mezcla.

Ya sea que se aplique el método AP-Citrox, el proceso CANDECON o alguna otra alternativa de descontaminación química, en todos los casos se obtendrán efluentes que deben ser previamente tratados antes de su descarga final, con el objeto de recuperar los reactivos utilizados y obtener un líquido residual apto para ser descargado al medio ambiente.

1.4- Tratamiento de efluentes generados en la descontaminación de Centrales Nucleares

La elección de una tecnología de tratamiento de líquidos residuales a fin de cumplir las regulaciones en cuanto a descarga de efluentes provenientes de procesos industriales debe tener en cuenta diversos aspectos:

- La calidad de agua requerida, de acuerdo a las regulaciones o al uso ulterior.
- El volumen del efluente a tratar.
- La naturaleza, reactividad y concentración del contaminante.
- Los efectos inhibitorios y sinérgicos de mezclas de contaminantes.
- El espectro de absorción y grado de refractoriedad del efluente.
- El uso de sistemas en “batch” o de flujo continuo.
- La relación entre el costo económico, el tiempo demandado y la eficiencia del proceso.

Los efluentes acuosos pueden procesarse eficientemente por plantas de tratamiento biológico, por adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, o por tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, permanganato de potasio, etc.). Sin embargo, en algunos casos estos procedimientos resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por ley o por el uso ulterior del efluente tratado, debiendo entonces recurrirse a procesos de oxidación avanzados.

1.5- Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAOs)

La mayoría de las TAOs puede aplicarse a la remediación y destoxificación de aguas especiales, generalmente en pequeña o mediana escala. Los métodos pueden usarse solos o combinados entre ellos o con métodos convencionales, pudiendo ser aplicados también a contaminantes de aire y suelos. Las TAOs se basan en procesos fisicoquímicos 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 alta efectividad para la oxidación de materia orgánica. Existen, además, otras especies reactivas para la oxidación como los radicales hidroperóxido (HO_2^\bullet) o superóxido (O_2^\bullet), así como los huecos de la banda de valencia de los semiconductores sólidos (h^+_{aq}). Algunas TAOs, como la Fotocatálisis Heterogénea, la radiólisis y otras tecnologías avanzadas, producen intermediarios reductores como los radicales hidrógeno (H^\bullet) o los

electrones acuosos (e^-_{aq}), que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados.

Uno de los criterios de clasificación de las TAOs, se basa en la utilización o no de radiación luminosa para promover cambios químicos. Así es que pueden dividirse en dos grandes grupos:

Cuadro I – Tecnologías Avanzadas de Oxidación [9]	
Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
<ul style="list-style-type: none"> • Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-) • Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2) • Procesos Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) y relacionados • Oxidación electroquímica • Radiólisis γ y tratamiento con haces de electrones • Plasma no térmico • Descarga electrohidráulica - Ultrasonido 	<ul style="list-style-type: none"> • Fotólisis del agua en el UV de vacío • UV/H_2O_2 • UV/O_3 • Foto-Fenton y relacionadas • Fotocatálisis heterogénea

Existen otras tecnologías que pueden incluirse también entre las TAOs, como el tratamiento con barreras permeables reactivas de Fe metálico (Fe cerovalente) y la oxidación con K_2FeO_4 (Fe(VI)). Sin embargo, en este trabajo nos referiremos sólo a aquellas tecnologías que involucran principalmente al radical HO^\bullet .

La eficiencia de estas técnicas se explica por la mayor factibilidad termodinámica que poseen los procesos involucrados y una velocidad de oxidación muy incrementada por la participación de radicales, principalmente el radical hidroxilo, HO^\bullet . Esta especie posee propiedades adecuadas para atacar virtualmente a todos los compuestos orgánicos y reaccionar 10^6 - 10^{12} veces más rápido que oxidantes alternativos como el O_3 . Después del flúor, el HO^\bullet es el oxidante más energético, debiéndose destacar que, para ser eficientes, las TAOs deben generar altas concentraciones de radicales hidroxilo en estado estacionario.

Las ventajas ofrecidas frente a los métodos convencionales se resumen en el siguiente cuadro.

Cuadro II: Ventajas de las Tecnologías avanzadas de oxidación.
<ul style="list-style-type: none"> • No sólo cambian de fase al contaminante (como ocurre en el arrastre con aire o en el tratamiento con carbón activado), sino que lo transforman químicamente. • Generalmente se consigue la mineralización completa (destrucción) del contaminante. En cambio, las tecnologías convencionales, que no emplean especies muy fuertemente oxidantes, no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica. • Usualmente no generan barros que a su vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición. • Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (por ejemplo, ppb). • No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración.

- Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección.
- Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- En muchos casos, consumen mucha menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración).
- Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables luego por métodos más económicos como el tratamiento biológico.
- Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- 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 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.

Las TAOs tienen actualmente un grado de desarrollo y comercialización variado, en constante cambio a medida que se avanza científica y tecnológicamente en el tema. Las técnicas de ozonización en medio alcalino, UV/H₂O₂, UV/O₃, UV/H₂O₂/O₃, UV/Fenton y UV/TiO₂ están total o parcialmente comercializadas.

La discusión de las tecnologías no fotoquímicas debe haber dejado en claro que las mismas proveen una amplia batería de métodos, cada uno de los cuales tiene una serie de capacidades y de limitaciones. La excelente capacidad de los radicales hidroxilo de oxidar compuestos orgánicos sugiere también la utilidad de explorar su generación fotoquímica. El Cuadro IV muestra que el uso de luz proporciona ciertas ventajas en el tratamiento de aguas y efluentes, que no se limitan al aprovechamiento del HO[•] como oxidante.

Cuadro III: Ventajas de las tecnologías fotoquímicas.

- En algunos casos, es posible utilizar los procesos fotolíticos directos, sin el agregado de reactivo químico alguno. Este proceso es importante para compuestos que reaccionan lentamente con HO[•].
- Evita el uso de O₃ o reduce su proporción, con la consiguiente reducción de costos, riesgos para la salud y preocupaciones ambientales
- Aumenta la velocidad de reacción en comparación con la misma técnica en ausencia de luz. Esto evita el uso de tanques grandes y hace más compactos a los sistemas de tratamiento
- Evita cambios de pH drásticos (por ejemplo, el O₃ necesita pH altos).
- Aumenta la flexibilidad del sistema ya que permite el uso de una variedad de oxidantes y condiciones de operabilidad
- Reduce costos operativos debido a un menor consumo de potencia para generar HO[•].

La eficiencia de la destrucción fotoquímica de un determinado compuesto puede alterarse drásticamente en función del diseño del reactor (tipo de lámpara, geometría, hidrodinámica, etc.), lo que incide sobre el consumo de energía eléctrica y los costos. Las TAOs mediadas por luz no son adecuadas para procesar mezclas de sustancias de elevada absorptividad, o con altos

tenores de sólidos en suspensión, pues la eficiencia cuántica disminuye por pérdida de luz, por dispersión y/o absorción competitiva.

1.5.1- Fotocatálisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea forma parte del grupo de TAOs fotoquímicas, por ser un proceso donde una alteración ocurre en una especie química como resultado de la absorción inicial de radiación luminosa por otra especie química conocida como fotosensibilizador. Si el proceso inicial de fotoexcitación ocurre en una molécula, que luego interactúa con el estado fundamental del catalizador, el proceso se conoce como “fotorreacción catalizada”. Si, por el contrario, la fotoexcitación inicial tiene lugar en el catalizador y luego este catalizador fotoexcitado interactúa con el estado basal de la molécula en cuestión, entonces el proceso es una “fotorreacción sensibilizada”. La Fotocatálisis Heterogénea se refiere a fotorreacciones sensibilizadas por un semiconductor. [10]

La técnica consiste en irradiar con luz una suspensión acuosa de un semiconductor conteniendo al sustrato. En un semiconductor, la banda ocupada de más alta energía o banda de valencia (BV) y la banda vacía de más baja energía o banda de conducción (BC), están separadas por un “band-gap”, es decir, una región de energías prohibidas en un cristal perfecto. La activación de un semiconductor como catalizador se logra a partir de la absorción de un fotón de energía mayor o igual a la del “band-gap” (E_{bg}), lo que resulta en la promoción de un electrón desde la banda de valencia (e^-_{bv}) a la de conducción, con la simultánea generación de un hueco (h^+) en la banda de valencia. Esto hace posible el uso de los semiconductores como sensibilizadores de procesos redox. Los pares electrón-hueco (e^-/h^+) generados migran hacia la interfaz óxido/solución, donde llevan a cabo reacciones con especies donoras (D) oceptoras (A) adsorbidas o cercanas a la superficie. Estas reacciones (c y d) se llevarán a cabo siempre y cuando sus potenciales redox sean termodinámicamente adecuados y deberán además competir efectivamente con el principal proceso de desactivación, la recombinación del par h^+/e^- (reacciones a y b). Esta recombinación en la superficie o en el volumen del semiconductor puede llevarse a cabo en unos pocos nanosegundos y la energía almacenada disiparse entonces como calor, constituyendo un proceso improductivo. De esta manera, la eficiencia de un fotocatalizador depende de la competencia de los diferentes procesos de transferencia interfacial que involucran electrones y huecos y su desactivación por recombinación. El proceso neto es la catálisis de la reacción entre el oxidante A y el reductor D (por ejemplo, O_2 y materia orgánica).¹

Desde el punto de vista termodinámico, el nivel de energía en la base de la BC es el potencial de reducción de los fotoelectrones, mientras que el nivel de energía al tope de la BV determina la capacidad de oxidación de los fotohuecos, cada valor reflejando la capacidad del sistema de promover reacciones de oxidación y reducción. En consecuencia, la cupla adsorbida puede ser reducida fotocatalíticamente por los e^-_{BV} si su potencial redox es más positivo que el de la BC y puede ser oxidado por los h^+ si su potencial redox es más negativo que el de la BV.

¹ En realidad, lo expuesto es una simplificación de los procesos que ocurren en las fotocatalisis heterogéneas, que no incluye las reacciones de captura de los portadores de carga para dar especies atrapadas y otras que puedan ocurrir en estos complejos sistemas. Para una mayor profundización se puede recurrir a los textos especializados. A. Mills, S Le Hunte. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 108:1-35. 1997.

Los semiconductores más usuales presentan bandas de valencia con potencial oxidante (+1 a +3,5 V) y bandas de conducción moderadamente reductoras (+0,5 a -1,5 V).

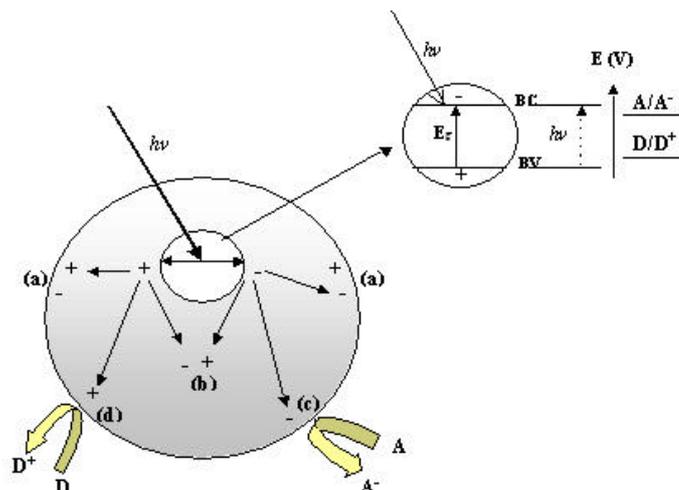


FIGURA 1: Esquema de los procesos químicos que ocurren en una partícula de semiconductor cuando ésta es excitada con luz suficientemente energética.

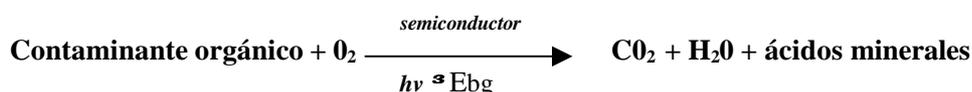
Existen diversos materiales con propiedades idóneas para actuar como catalizadores y llevar a cabo reacciones fotosensibilizadas como, por ejemplo, TiO_2 , ZnO , CdS , óxidos de hierro, WO_3 , ZnS , etc. Estos materiales son económicamente asequibles, e incluso muchos de ellos participan en procesos químicos en la naturaleza. Además, la mayoría de estos materiales puede excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre ($> 310 \text{ nm}$), lo cual incrementa el interés para un posible aprovechamiento de la luz solar. Los requisitos que debe cumplir un semiconductor para su aplicación práctica como sensibilizador en los procesos redox involucrados en la degradación de compuestos orgánicos mediante esta técnica son:

- Ser fotoactivo
- Ser capaz de utilizar luz visible o del UV-cercano
- Ser biológica y químicamente inerte
- Ser estable química y fotoquímicamente
- Ser económico

Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha y, particularmente, el TiO_2 , el cual presenta una elevada estabilidad química que lo hace apto para trabajar en un amplio rango de pH, al mismo tiempo que es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el ultravioleta cercano (UV-A). Es, sin duda alguna, el material más conveniente para propósitos fotocatalíticos, teniendo en cuenta sus excepcionales propiedades ópticas y electrónicas, estabilidad química, no toxicidad y su bajo costo. El TiO_2 existe en dos principales formas cristalográficas, anatasa y rutilo, habiéndose encontrado que, en la mayoría de los casos, la primera es la fase fotocatalíticamente más activa. A fin de optimizar la reproducibilidad de

resultados entre distintos grupos de investigadores, muchos han acordado la utilización de una clase particular de TiO_2 reconocida por su alta actividad fotocatalítica. Ésta, que es además la forma comercial más popular, es producida por la compañía alemana Degussa bajo el nombre P-25, con un grado de pureza del 99.5% y conteniendo un 80% de anatasa y un 20% de rutilo. Se obtiene comercialmente por hidrólisis de TiCl_4 a altas temperaturas (mayores a 1200°C) en presencia de oxígeno e hidrógeno, seguido de tratamiento con vapor para remover el HCl que se produce como parte de la reacción. El Degussa P25 tiene porosidad nula, con partículas cúbicas de bordes redondeados, un área superficial de $50\pm 15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y un diámetro promedio de partícula de 21 nm, con 90% de las mismas en el rango de 9-38 nm. Sin embargo, las partículas no existen en forma aislada, sino en la forma de complejo irreducible de agregados primarios, cercanos a $0,1\mu\text{m}$ en diámetro. Las energías del “band-gap” son para la anatasa de 3,23 eV (384 nm) y para el rutilo 3,02 eV (411 nm). El potencial redox a pH 0 para la banda de conducción es de $-0,3 \text{ V}$ mientras que para la banda de valencia es de $2,9 \text{ V}$.

Irradiando en condiciones aireadas una solución conteniendo los sustratos orgánicos a degradar, su mineralización completa podría representarse como sigue:



En la Figura 2 se muestra un esquema que representa el mecanismo general de la mineralización de materia orgánica.

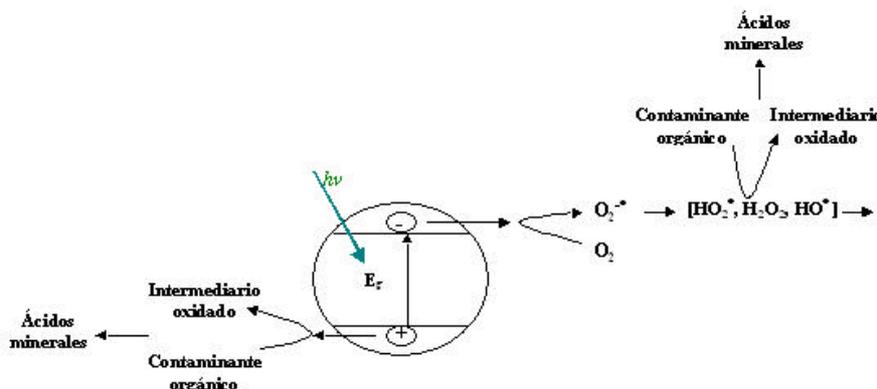
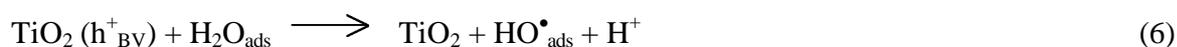


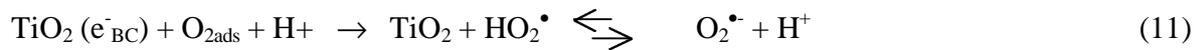
FIGURA 2: Procesos generales en la mineralización fotooxidativa de contaminantes orgánicos por oxígeno, en presencia de un semiconductor.

En realidad, el proceso por el cual se lleva a cabo la Fotocatálisis Heterogénea es una secuencia de reacciones complejas que pueden ser expresadas por las siguientes ecuaciones simplificadas:





En el esquema anterior puede observarse que las vías de oxidación pueden ser por ataque directo del hueco h^+ o mediante radicales hidroxilos HO^\bullet , en su forma libre o adsorbida. Generalmente, A es O_2 disuelto, el cual es transformado en el anión radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$), pudiendo conducir a la formación adicional de HO^\bullet :



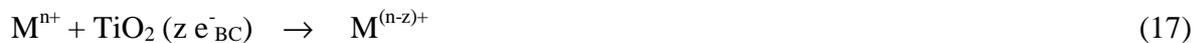
La captura de los huecos en forma de radicales hidroxilo disminuye la probabilidad de recombinación, con lo cual se incrementa adicionalmente la eficiencia del proceso fotocatalítico. El mismo resultado puede conseguirse adicionando un agente oxidante al sistema. En algunos casos, la reducción de este agente puede contribuir a la formación de radicales hidroxilo. A esta categoría pertenece el agua oxigenada:



Sin embargo, un exceso de H_2O_2 conduce a la formación de radicales hidroperoxilo, mucho menos reactivos:



La especie A también puede ser un ion metálico que tenga el potencial redox conveniente para ser transformado a un estado de oxidación diferente:



Existen varios factores que pueden afectar la actividad y las velocidades de reacción fotocatalítica. En primer lugar, la energía del band-gap E_{bg} determina la máxima longitud de onda por debajo de la cual el semiconductor puede absorber luz y ser activado.

La velocidad de recombinación de los pares electrón-hueco (e^-/h^+), generados por la absorción de un fotón es un factor que puede limitar la fotorreactividad y es generalmente el que más afecta. Un exceso en el flujo fotónico promueve una rápida recombinación (e^-/h^+).

Diferentes muestras de un mismo tipo de semiconductor pueden exhibir diferentes actividades fotocatalíticas respecto al mismo sustrato orgánico y bajo idénticas condiciones de

reacción. Tales diferencias pueden ser cualitativamente atribuidas a diferencias en morfología, fases cristalinas presentes, área superficial específica, tamaño de agregado de partículas, densidad superficial de grupos hidroxilos (OH), que determina las propiedades ácido-base superficiales, porosidad, cantidad de radiación absorbida por la suspensión, el grado de dispersión de los fotones, etc.

El régimen cinético depende de la concentración de sustrato, mostrando en la mayoría de los casos, un comportamiento Langmuiriano que no representa necesariamente el verdadero régimen cinético.

La presencia de iones metálicos y aniones inorgánicos en solución es de gran importancia, pudiendo aumentar en gran proporción la velocidad de degradación de los contaminantes. Por otra parte, la adición al sistema reactivo de otras especies oxidantes más poderosas puede incrementar la efectividad en la mineralización y reducir fuertemente los tiempos de tratamiento.

1.5.2- Efecto de los iones metálicos disueltos [11]

La presencia de iones metálicos disueltos es muy común tanto en cursos naturales como en efluentes industriales, y puede afectar sensiblemente la velocidad y eficiencia de las reacciones fotocatalíticas; los más importantes son Cu^{+2} , Fe^{+3} y Ag^+ . El efecto es fuertemente dependiente del tipo y concentración del ion metálico, habiéndose observado un incremento en la velocidad de fotooxidación, así como un efecto perjudicial, con valores óptimos en la concentración del ion.

El aumento en la velocidad de fotooxidación por adición de iones metálicos ha sido atribuido, en primer lugar, a la capacidad de los iones de secuestrar electrones en la superficie del semiconductor, reduciendo la recombinación indeseada del par (e^-/h^+). Esto resulta en el incremento de la velocidad de formación de HO^\bullet a partir de las ecuaciones (6) y (7). El potencial redox estándar de la cupla metálica es uno de los parámetros que más afecta la eficiencia del proceso, ya que sólo aquellas especies con potenciales de reducción mucho más positivos que el de la banda de conducción pueden ser fotorreducidos.

El efecto perjudicial sobre la velocidad de oxidación que genera una alta concentración de iones metálicos ha sido atribuido a la competencia entre estas especies y el oxígeno por los electrones en la banda de conducción (e^-_{BC}), reduciendo la generación de radicales HO^\bullet a través de hemirreacciones catódicas expresadas por las ecuaciones (11) y (15). Además, la reoxidación de la especie iónica reducida por ataque de los radicales HO^\bullet o los huecos compete con las ecuaciones (6) y (9).



Otras razones del efecto perjudicial son: el efecto de filtro debido a la absorción de luz UV por parte de los iones metálicos y la precipitación, como hidróxidos, de los iones metálicos disueltos sobre la superficie del catalizador.

Se ha hecho énfasis en el estudio de la influencia del Fe^{3+} sobre la eficiencia y velocidad de las reacciones en fotocatalisis, llegando a ser considerada esta especie iónica un co-catalizador y un promotor de la producción de radicales HO^\bullet . Por ello y debido a que el Fe^{3+} , junto con el Fe^{2+} , están presentes en pequeñas cantidades en los efluentes provenientes de la descontaminación de centrales nucleares, es que se describen los posibles mecanismos en los que podrían intervenir en las reacciones objeto del presente estudio.

Una de las propiedades que presenta el Fe^{3+} es su capacidad de formar complejos con agentes quelantes que actúan como ligandos (L), como por ejemplo el EDTA. Cuando en una solución se encuentran presentes ambas especies, se forma el complejo $\text{Fe}^{3+}\text{-L}$, que puede llevar a cabo fotorreacciones tanto en fase homogénea como heterogénea, a través de mecanismos en los que intervienen reacciones TCLM (Transferencia de Carga del Ligando al Metal).

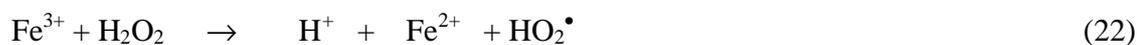
Cuando se irradia la solución con fotones de energía pertenecientes al rango en el cual absorbe el complejo, se puede producir una reacción fotoquímica TCLM en fase homogénea, con la reducción del Fe(III) y la oxidación del ligando:



En presencia de un semiconductor como el TiO_2 , es posible una reacción fotocatalítica heterogénea con el complejo $\text{Fe}^{3+}\text{-L}$ adsorbido sobre la superficie del TiO_2 llevándose a cabo reacciones de transferencia de carga en la interfaz. Este tipo de reacciones, que contribuyen a la oxidación del ligando y, en consecuencia, a la degradación del contaminante, sólo será posible si la energía del fotón incidente es igual o mayor a la del “band-gap”:



Por otra parte, en presencia de H_2O_2 , el ion férrico aumenta la velocidad de las fotorreacciones, aún a altas concentraciones. El efecto se explica a través de mecanismos que involucran reacciones tipo Fenton, en las cuales el ion hace el papel de catalizador en la descomposición del H_2O_2 :



A partir del Fe^{2+} generado en los mecanismos anteriores, junto con la pequeña fracción que contienen los afluentes a tratar, pueden tener lugar reacciones Fenton y Foto-Fenton, que adicionalmente producen radicales HO^\bullet .

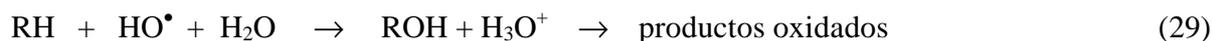
El Proceso Fenton se lleva a cabo con una solución de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) en presencia de una sal de hierro (Fe²⁺ ó Fe³⁺) y en un medio ácido. La descomposición del H₂O₂ catalizada por Fe²⁺ genera el radical hidroxilo, a través de la siguiente ecuación:



El Fe³⁺, agregado o generado a partir de la ecuación anterior, desencadena un mecanismo de producción de radicales que se complementa con las ecuaciones (22) y (23):



En presencia de O₂, los radicales HO[•] atacan a las moléculas orgánicas a través de varias reacciones, con la característica de ser autocatalizadas a pH<3:



El HO[•] puede también ser atrapado por otro Fe²⁺ en una reacción improductiva:



Es conocido que, generalmente, el proceso Fenton no conduce a la mineralización debido a que el ion ferroso es consumido y la reacción se detiene gradualmente. El uso de luz puede promover una degradación más completa de los contaminantes. De esta manera, en el Proceso Foto-Fenton el Fe³⁺, presente como especie hidroxilada, es continuamente reducido a Fe²⁺ bajo irradiación:



y la reacción Fenton, ecuación (24), es promovida por la participación de Fe²⁺ fotogenerado.

Las reacciones Fenton son fuertemente dependientes del pH, siendo 2,8 un valor óptimo. Por debajo de ese valor, la reacción (25) es inhibida y, a valores mayores al óptimo, precipitan óxidos e hidróxidos, desacelerando la reacción. La relación molar H₂O₂ / Fe²⁺ es un parámetro importante, debiéndose agregar continuamente dichos componentes en cantidades estequiométricas. Sin embargo, en las reacciones Foto-Fenton sólo debe agregarse H₂O₂ dado que el Fe²⁺ es continuamente regenerado, permitiendo el uso de más bajas cantidades del mismo.

1.5.3- Mejoras en la Fotocatálisis Heterogénea

Si bien el rendimiento cuántico (número de eventos producidos por fotón absorbido) suele ser bajo en términos de conversión química, los rendimientos obtenidos, en términos de conversión en función del tiempo, aprovechando luz solar o iluminación con lámparas, son adecuadamente elevados en muchos casos. Para aumentar la eficiencia del proceso fotocatalítico, se han intentado diversas estrategias, que se resumen en el cuadro siguiente.

Cuadro IV : Estrategias para mejorar la eficiencia del proceso fotocatalítico.
<ul style="list-style-type: none"> • Modificación del semiconductor: ya sea para extender su respuesta a radiaciones de mayor longitud de onda o bien para incrementar la eficiencia en la separación electrón-hueco y minimizar su recombinación. La separación efectiva de las cargas fotogeneradas puede conseguirse, por ejemplo, por medio de la deposición de metales en la superficie del semiconductor. La presencia de depósitos metálicos sobre la superficie del semiconductor altera las propiedades eléctricas de éste, puesto que se crean nuevas interfaces de tipo metal-semiconductor. Otro aspecto muy estudiado ha sido el dopado del semiconductor con impurezas de metales de transición. • Uso de un sistema de semiconductores acoplados: la iluminación de uno de los dos produce una respuesta en el otro semiconductor o en la interfaz entre los dos. Con ello se logra aumentar la eficiencia de la separación de cargas fotogeneradas y extender la respuesta a irradiaciones menos energéticas • Uso de fotocatalizadores soportados, con aplicación de potenciales eléctricos: de esta forma, se separan las reacciones anódicas y catódicas, y se reduce drásticamente la recombinación electrón – hueco

1.6- Fotoquímica del ácido oxálico y ácido cítrico [12-14]

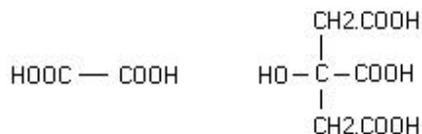


Figura 3 - Fórmulas estructurales de los ácidos oxálico y cítrico

El ácido oxálico es un ácido dicarboxílico. Sus pKa son 1,27 y 4,28 [15]. Forma complejos con la mayoría de los metales de transición y los alcalinotérreos [16-17]. En presencia de Fe(III) puede formar complejos estables o pares iónicos asociados que exhiben bandas de TCLM en el espectro UV-visible, son fotoquímicamente activos y generan Fe(II) por irradiación [18]:



Estos complejos absorben fuertemente desde 250 hasta 580 nm, con valores de ϵ_{max} del orden de $10^3 - 10^4$, correspondiente a una banda de TCLM. La fotólisis del trisoxalatoferato(III) (ferrioxalato, FeOx) se aprovecha para la medición de intensidades de luz, y constituye el actinómetro químico más utilizado. La reacción tiene un alto rendimiento cuántico ($\phi = 1-1,2$), casi independiente de la longitud de onda:





Si se agrega H_2O_2 , la reducción fotoquímica del complejo de Fe(III) se acopla a la reacción de Fenton (ecuación (25)). Recientemente, se demostró la alta eficiencia del uso de mezclas iluminadas de H_2O_2 y FeOx para la fotodegradación de contaminantes orgánicos [19]. El método es útil para tratar aguas con alta absorbancia a $\lambda < 300 \text{ nm}$ (debido a la elevada absorbancia del ferrioxalato), y permite usar luz solar, lo cual hace a la técnica muy atractiva desde el punto de vista económico. Los reactivos son muy solubles en agua, no existen limitaciones de transferencia de masa, el proceso es de bajo costo y el oxidante es accesible. Se utiliza para el tratamiento de hidrocarburos aromáticos y cloroaromáticos, etilenos clorados, éteres, alcoholes, cetonas y otros compuestos. De todos modos, la mineralización total no es fácil de alcanzar y los contaminantes se transforman en otros compuestos orgánicos. Potencialmente, se pueden usar otros carboxilatos de hierro. Cuando ese carboxilato es el contaminante que se desea destruir, por ejemplo EDTA, el agregado de oxalato sólo compete por el Fe(III), y puede ocasionar una disminución de la eficiencia. En estos casos no es necesaria ni conveniente la adición de oxalato.

El ácido cítrico [20], $\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2$, es un ácido α -hidroxitricarboxílico que actúa como transportador de Fe(III) en sistemas biológicos. Actúa como agente enmascarante de la mayor parte de los iones metálicos, es decir, disminuye la concentración de los iones libres en solución. Sus constantes de complejación con el Fe^{3+} son altas:



Mediante el uso de la resonancia paramagnética de spin, se detectaron radicales formados en la fotólisis de soluciones acuosas de ácido cítrico y citrato de sodio, identificados como $(\text{HO}_2\text{CCH}_2)_2\text{C}^{\bullet}\text{OH}$ (I), $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})\text{C}^{\bullet}\text{HCO}_2\text{H}$ (II) y $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})\text{C}^{\bullet}\text{H}_2$ (III). El radical I se forma por la pérdida del grupo carboxilo central de la molécula excitada de ácido cítrico. El radical II, proveniente de la abstracción de un protón del ácido cítrico, se genera en altas concentraciones cuando se agrega a la mezcla de reacción H_2O_2 . La fotólisis del H_2O_2 produce radicales OH^{\bullet} que rápidamente sustraen un hidrógeno metilénico del ácido cítrico para formar dicho radical. El radical III resulta de la pérdida de uno de los carboxilos de la molécula de ácido cítrico.[21]

Se han llevado a cabo diversos estudios sobre la reducción fotoquímica con luz ultravioleta de Fe(III) en presencia de ácido cítrico. Esta fotorreacción involucra la reducción de Fe(III) a Fe(II) y la concomitante oxidación del ácido cítrico, junto con la evolución de acetona y CO_2 . Como productos intermediarios se reportaron ácido acético, ácido acetondicarboxílico y ácido acetoacético [22]:

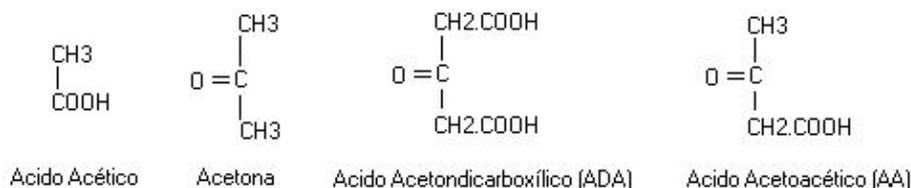


Figura 4 - Fórmulas estructurales de los intermediarios de degradación

La presencia de grupos hidroxilo en un ácido policarboxílico genera una nueva ruta de oxidación, ya que estos grupos pueden ser transformados en grupos aldehídos o cetónicos mediante una oxidación que involucre 2 electrones. Se indica un mayor rendimiento cuántico en la fotorreducción de Fe(III) complejoado por un ácido α -hidroxicarboxílico que en el caso de un complejo con el análogo no hidroxilado. Se reporta también que la fotorreducción del metal es sensible a la posición del OH en la molécula, reportándose diferentes rendimientos cuánticos para el ácido cítrico y su isómero el ácido isocítrico. La mayoría de los ácidos α -hidroxicarboxílicos, como el ácido cítrico, son particularmente susceptibles a la descarboxilación oxidativa. La reacción completa requiere una estequiometría 2:1 Fe(III):ácido cítrico, y puede ser escrita en forma balanceada como:



Estudios más recientes demuestran que si bien la estequiometría del Fe(III) citrato es 1:1 en soluciones acuosas, la especie dominante pasa de un complejo mononuclear a un dímero al aumentar el pH.

Mediante la técnica de voltametría LSV² y con el objeto de determinar la electroactividad del compuesto se llevaron a cabo estudios donde se estableció su potencial de oxidación cercano a 1,1 V vs. Ag/AgCl[23].

1.7- Antecedentes en la Unidad de Actividad Química del CAC

La Fotocatálisis Heterogénea utilizando TiO₂ como fotocatalizador ha sido ampliamente estudiada dentro de la Unidad de Actividad Química del CAC, desde el punto de vista básico, para la degradación de EDTA, NTA y ácido oxálico, apuntando a establecer mecanismos de reacción y regímenes cinéticos en distintas condiciones de reacción. Estos compuestos son importantes porque, como se ha dicho, están presentes en las mezclas usadas en la descontaminación y limpieza de centrales nucleares. Consecuentemente, se realizaron *a posteriori* estudios tendientes a considerar la posibilidad de emplear las tecnologías FH y Foto-Fenton en el tratamiento de los residuos líquidos provenientes de estos procesos de descontaminación y limpieza, que contienen cantidades remanentes de los compuestos, que deben tratarse antes de su descarga final. Se comenzaron entonces estudios sistemáticos con los distintos policarboxilatos en condiciones similares a las que se encontrarían en los residuos líquidos de CN. En primer lugar, se comenzó con el estudio del EDTA, compuesto muy resistente a la degradación fotocatalítica. Se ensayaron suspensiones de TiO₂ conteniendo

² Linear Sweep Voltammetry

EDTA, obteniendo que la degradación fotocatalítica es bien descrita por un régimen Langmuiriano particularmente en el rango de 3 a 5 mM. Se identificaron algunos de los productos de degradación, entre los que se encuentran: ácido fórmico, ácido oxálico, ácido glioxílico, ácido iminodiacético, glicina, etilendiamina y amonio, postulando posibles mecanismos para su formación. La adición de H_2O_2 y Fe^{3+} al sistema favorece la descomposición de EDTA. Aumentos en la relación $\text{Fe}^{3+}:\text{EDTA}$ favorece la degradación del ácido pero no presenta ventajas en cuanto a la mineralización de la suspensión. Cuando se emplea Fe^{3+} y TiO_2 no mejora el tratamiento, hecho que se desprende de los resultados al compara la FH con la técnica Foto-Fenton, pareciendo ser este último mecanismo el más relevante para la oxidación del EDTA y sus intermediarios de reacción [24].

Los resultados que se obtuvieron en ensayos de irradiación de ácido oxálico también mostraron que tanto la FH como la Foto-Fenton son TAOs eficientes para degradar ácido oxálico en altas concentraciones en tiempos razonables. El agregado de Fe^{3+} en bajas concentraciones, en una relación 1:10 respecto del ácido oxálico no mejora la FH. Un incremento de la concentración de Fe^{3+} en cinco veces mejora notablemente la velocidad inicial R_0 y el tiempo de mineralización total. El agregado de H_2O_2 , trabajando a bajas concentraciones de Fe^{3+} , mejora en forma significativa la velocidad inicial R_0 y el tiempo de mineralización. Sin embargo, no hay grandes diferencias en estos dos parámetros entre los experimentos a distintas concentraciones de H_2O_2 .

Debido a que no se detectaron intermediarios de reacción por cromatografía, y a que los porcentajes de degradación de carbono orgánico total resultaron similares a los de la degradación del ácido oxálico medidos por HPLC, se ha sugerido que el intermediario más probable de la reacción de mineralización, el ácido fórmico, se forma y desaparece muy rápido durante la reacción, además de una probable volatilización en las condiciones de la reacción.

1.8- Objetivos del presente trabajo

Continuando con los trabajos anteriores de la UAQ, se estableció un plan para el presente trabajo a fin de:

- Determinar la relación óptima de ácido oxálico y H_2O_2 que garantice una buena conversión en un tiempo razonable y emplee la mínima cantidad de H_2O_2 .
- En los experimentos optimizados, medir la evolución de la concentración de ácido oxálico.
- Estudiar el comportamiento del sistema del ácido cítrico frente a la Fotocatálisis Heterogénea con TiO_2 , en ausencia y presencia de Fe^{3+} y H_2O_2 .

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Reactivos químicos y materiales empleados

Todos los reactivos utilizados fueron de calidad para análisis, con excepción de los solventes usados en HPLC que fueron de calidad cromatográfica.

Se usó TiO_2 Degussa P-25, 1g/l en la suspensión final. El ácido oxálico fue el dihidrato, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, provisto por la firma *Riedel de Häen – Seelze-Hannover*, y la concentración inicial fue 0,40% en peso (0,032M). El ácido cítrico usado fue el monohidrato, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, provisto también por *Riedel de Häen – Seelze-Hannover*, en concentración inicial 0,5% en peso (0,024M).

El hierro empleado se agregó en la forma de sulfato amónico férrico, $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, *Mallinkrodt*. Se usó H_2O_2 100 volúmenes, *Soria*.

En todos los experimentos, el pH se ajustó inicialmente en 3,7, utilizando HClO_4 o NaOH concentrados, manteniendo constante dicho valor de pH durante toda la reacción por agregado de $\text{HClO}_4(\text{c})$.

Para eliminar el H_2O_2 residual y detener la oxidación luego de la toma de muestra, se usó una solución apagante conteniendo fosfato de sodio, $\text{Na}_3(\text{PO}_4)$, yoduro de potasio (KI) y sulfito de sodio $\text{Na}_2(\text{SO}_3)$, en una concentración 0,1 M en cada una de las sales.

Todas las soluciones y la limpieza del material utilizado se efectuaron con agua desionizada con un equipo Millipore Milli Q (resistividad=17.4M Ω .cm).

En los ensayos de irradiación, se utilizó una lámpara fluorescente tubular de 26 mm x 450 mm a vapor de mercurio de baja presión. El tubo es de color azul, permeable a las radiaciones del UV lejano y opaco a las visibles. La potencia es de 15 W y la longitud de onda de emisión principal es 366 nm. Previo al armado del fotorreactor, se procedió a evaluar la uniformidad del flujo fotónico en toda la superficie de la lámpara con un radiómetro Spectroline[®] DM365XA, que permite medir el flujo en la zona del UV lejano, con un rango de medición entre 0 y 19990 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, obteniéndose un valor promedio de 2311,5 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$. Luego de armado el fotorreactor, se determinó el flujo fotónico promedio de la lámpara mediante actinometría con ferrioxalato de potasio, obteniéndose un flujo de $7,57 \times 10^{17}$ fotones/seg. Durante el curso del trabajo, se controló periódicamente la constancia del flujo fotónico mediante el radiómetro.

La medición de carbono orgánico no purgable, NPOC, se realizó mediante un equipo analizador de carbono orgánico total *Shimadzu 5000 A*.

Las determinaciones de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) se efectuaron con un equipo Thermo Separation Products P200, equipado con un inyector Rheodyne Modelo 7125 y loop de inyección de 100 μl .

2.2 Equipo experimental

El circuito consta básicamente de elementos para dos operaciones: homogeneización, equilibración y saturación con O_2 de la mezcla reactiva, y puesta en contacto de la misma con el flujo fotónico (Figura 5).

Para la saturación del líquido con O_2 , se burbujea aire a un caudal de 2 l/min en una celda cilíndrica de vidrio que sirve de reservorio, de 5 cm de diámetro interno y 9 cm de diámetro externo. Entre estos dos diámetros, existe una cavidad que actúa como camisa de refrigeración y está conectada a un baño termostático, por el cual circula agua. Esto permite mantener el sistema a una temperatura constante de $25^\circ C$.

Por la parte superior del reservorio, a través de una tapa de teflón con perforaciones, entra y sale la mezcla reactiva; también se coloca allí el burbujeador de aire y un electrodo sensor de pH. El desarrollo de los ensayos requiere mantener el pH del sistema en un valor constante establecido en 3,7. Dado que este parámetro aumenta con el avance de la reacción, se hace necesaria la presencia del electrodo de pH con el objeto de controlar y regular la acidez, en este caso mediante $HClO_4$ (c). El sistema posee un medidor de flujo intercalado en la línea de alimentación de aire, que permite regular el caudal.

La segunda etapa consiste en la activación del semiconductor TiO_2 a partir de su interacción con la radiación UV. El fotorreactor consiste en un cilindro de vidrio de 0,35 x 41,5 cm que aloja en su interior a la lámpara UV soportada por tapones de teflón ajustados y sellados con silicona. Los contactos de la lámpara se mantienen libres permitiendo su conexión eléctrica. El fotorreactor está montado sobre un soporte vertical. El espacio anular que existe entre el tubo exterior y la lámpara posee un volumen de 85 ml, y por allí circula la suspensión de TiO_2 . Tanto el fotorreactor como el reservorio se recubren con papel de aluminio a fin de evitar que radiación espuria intervenga en el proceso fotocatalítico, así como para proteger al operador de la radiación ultravioleta.

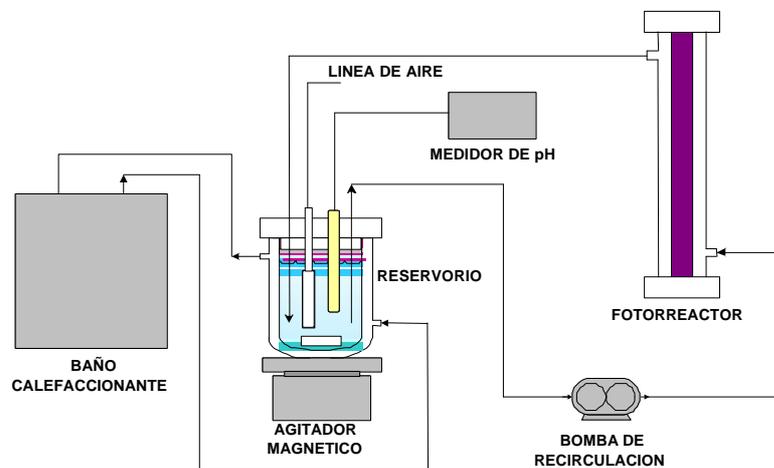


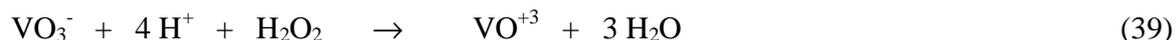
Figura 5: Diagrama del equipo experimental utilizado en los ensayos fotocatalíticos [25]

El líquido se extrae del reservorio mediante una bomba peristáltica APEMA BS6, de 50 W de potencia y mecanismo de regulación de oclusión, se recircula en forma ascendente a través del fotorreactor y retorna al tanque, como muestra la Figura 5. En el presente caso, la suspensión se recirculó a un caudal de 1,5 l/m. Con el objeto de alcanzar una adecuada homogeneización de concentraciones dentro del reservorio, se agitó magnéticamente en su interior.

2.3 Preparación del ensayo y seguimiento de la reacción

El ácido oxálico se disuelve en agua Milli Q, presentando un pH ~1. Se agrega el TiO₂, manteniendo la agitación magnética. La suspensión se somete durante 30 minutos a ultrasonicado, a fin de disgregar y suspender en forma homogénea al semiconductor. Luego se agrega la sal de Fe⁺³ y se mide de esta nueva mezcla un volumen de 350 ml, que se carga al equipo. Se pone en marcha el baño termostático y se enciende la bomba que permite la circulación de la suspensión por el circuito. El sistema deberá mantenerse así durante unos 30 minutos, con el objeto de asegurar la estabilización hidrodinámica y establecer el equilibrio de adsorción del sustrato sobre el TiO₂ antes de encender la lámpara.

Por ser el agua oxigenada un reactivo consumible, es necesario seguir su presencia en el sistema a fin de evitar tiempos muertos de reacción. Para determinar la presencia de H₂O₂, se toma una alícuota y se mezcla con una solución ácida de metavanadato de amonio 0,125 M. Ocurre entonces una reacción redox, formándose un producto que absorbe en la zona del visible (entre 435-480nm). El H₂O₂ oxida el V(V) presente en forma de metavanadato a V(VII):



La presencia de H₂O₂ se verifica por el pasaje del color de la solución de amarillo a un tono rojizo.

Antes del encendido de la lámpara UV se toma la muestra cero a fin de determinar la concentración inicial y poder luego referir a ésta las concentraciones a medida que avanza la reacción. Se extrae un volumen de muestra de 100 µl y se lo mezcla con 100 µl de una solución apagante. Transcurrido el minuto, tiempo necesario para que dicha solución reaccione con el H₂O₂, la muestra se filtra a través de una membrana Millipore 0,45µm, se recoge en un matraz de 10 ml, al que se le adicionan 3-5 gotas de HCl 1 N, y se enrasa a volumen con agua Milli Q.

2.3.1 Determinación de carbono orgánico no purgable (NPOC)

La muestra acidificada es apta para llevar a cabo la medición de carbono orgánico no purgable, NPOC, mediante el equipo *Shimadzu 5000 A* antes mencionado. Esta técnica analítica se basa en la combustión completa de la muestra y posterior análisis del gas de combustión por infrarrojo no dispersivo para detectar el CO₂ generado. NPOC se refiere a la medición de carbono orgánico no volátil, ya que el carbono orgánico volátil, que puede estar contenido en la muestra y que puede ser fácilmente evaporado a temperatura no muy alta, es eliminado durante el proceso de *sparging* (burbujeo) previo a la inyección en el horno de combustión. El carbono inorgánico presente en forma de carbonatos y carbonatos ácidos disueltos es eliminado mediante la acidificación de las muestras a pH ≤ 3, que favorece el desplazamiento del equilibrio:



hacia la conversión a CO₂, eliminado luego durante el *sparging*.

El tubo de combustión está relleno con un catalizador de oxidación y se calienta a 680°C. El gas portador (aire de alta pureza) ingresa al tubo humidificado a un flujo de 150 ml/min, controlado mediante un regulador de presión y un controlador de flujo másico. Cuando se introduce la muestra en el horno de combustión, el carbono total presente se descompone produciendo CO₂. El gas portador, que transporta los productos de combustión desde el horno, es enfriado, secado mediante un deshumidificador y es enviado a una celda donde, mediante un analizador de infrarrojo no dispersivo, se detecta el CO₂ generado. La salida del detector genera una señal analógica que se traduce en un pico cuya área es calculada mediante un procesador de datos. El área del pico es proporcional a la concentración de NPOC en la muestra, pudiéndose determinar ésta a partir de curvas de calibración realizadas con soluciones estándar de biftalato de potasio, C₆H₄(COO)₂HK. En este trabajo usaremos indistintamente la terminología NPOC y TOC, teniendo en cuenta la metodología de medición que acabamos de discutir.

2.3.2- Determinación de ácido cítrico

Dada la mayor complejidad de la molécula de ácido cítrico con relación al del ácido oxálico es de esperar una serie de mecanismos de reacción, con intermediarios de degradación que pueden ser refractarios a la mineralización, tal como la acetona. Los resultados que brindaría el análisis de carbono orgánico no purgable no darían gran información acerca de la evolución de la concentración de ácido cítrico ni de los intermediarios formados. No obstante, no se descartó el uso de NPOC para determinar el porcentaje de mineralización de las muestras, ya que, en última instancia, ése es el objetivo de la Fotocatálisis Heterogénea.

Debió entonces buscarse otra técnica que permitiera medir la concentración de ácido cítrico durante la reacción, recurriéndose a la cromatografía líquida de alta resolución, HPLC [26]. Para la separación y posterior identificación del ácido cítrico y de posibles intermediarios de degradación, se utilizó una columna RP-C18 Alltech de 150 x 4,6 mm y tamaño de partícula de 4,6 μm. La fase móvil utilizada fue KH₂PO₄ 25mM a pH 2,5, regulado con H₃PO₄ y previamente filtrada por una membrana Millipore 0,45μm; el flujo de trabajo fue de 1,2 ml/min. Para la detección del analito se contó con un detector UV/VIS Thermo Separation Products UV 100, fijando la longitud de onda en 210 nm. Los valores de absorbancia registrados fueron procesados con un programa de integración Konikrom Chromatography Data System V.5.2. Todos los cromatogramas fueron efectuados a temperatura ambiente.

En estas condiciones, el ácido cítrico presenta un tiempo de retención de 3,9 minutos, con una muy buena simetría del pico.

Se prepararon soluciones estándar de concentración conocida de ácido cítrico con el objeto de determinar el rango lineal de concentración y el límite de detección. En un primer intento, los estándares se prepararon en agua, pero al efectuar los cromatogramas se observó que el pico se desdoblaba, debido a que a un pH cercano a 7 existe un equilibrio entre las especies disociadas. Se procedió entonces a preparar las soluciones estándar directamente con el eluyente, un buffer de pH 2,5, obteniendo así un pico perfectamente definido. Se prepararon patrones de 1 a 50 ppm, y en este rango de concentraciones se mantuvo la linealidad, siendo

posible detectar y cuantificar perfectamente 1 ppm. No fueron investigados valores menores de concentración.

2.3.3- Determinación de ácido cítrico en presencia de ion férrico

El ácido cítrico forma con el ion Fe^{3+} un complejo muy estable, que absorbe fuertemente en la zona del visible, y no es retenido en la columna utilizando el eluyente utilizado anteriormente. Además, el Fe^{3+} precipita en presencia de fosfatos ($K_{ps} FePO_4 \cdot 2H_2O = 9,91 \times 10^{-16}$), poco solubles al pH del buffer, y esto que causaría una precipitación del catión dentro de la columna, disminuyendo su eficiencia y dañándola.

Por estas razones, se investigó la posibilidad de efectuar un pretratamiento a las muestras que permitiera separar el Fe^{3+} por precipitación con una especie que desplazara el equilibrio del complejo. Inicialmente, se intentó la precipitación del Fe^{3+} como fosfato férrico, utilizando directamente el eluyente cromatográfico, KH_2PO_4 , y también con distintas concentraciones de H_3PO_4 pero, por su K_{ps} no tan favorable, parte del Fe^{3+} permanecía complejado al ligando orgánico. Luego se hicieron pruebas con distintas concentraciones de NaOH con el objeto de precipitar el óxido hidratado, encontrándose que es posible precipitar todo el Fe^{3+} complejado con altas concentraciones de NaOH.

Se desarrolló entonces un método que permite precipitar el óxido hidratado ($K_{ps} Fe(OH)_3 = 2,79 \times 10^{-39}$), desplazando de esta manera al Fe^{3+} del complejo. El método consiste en agregar 0,3 ml de NaOH concentrado a una muestra de 0,1 ml. En el caso de los ensayos en presencia de H_2O_2 , se adiciona previamente 0,1 ml de la solución apagante, se espera que se consuma el H_2O_2 y luego se hace la precipitación del $Fe(OH)_3$. El precipitado se filtra con una membrana Millipore 0,2 μm , se lava el filtro con 3 ml de NaOH diluido y se agrega al matraz 0,500 ml de H_3PO_4 concentrado con el objeto de tener la totalidad de la especie orgánica en su forma protonada. Por último se enrasa a volumen con eluyente.

Se llevaron a cabo numerosos ensayos con este método, comprobándose que permite lograr un 100% de recuperación del ácido cítrico, no se modifica su tiempo de retención, forma ni simetría del pico. La presencia de H_3PO_4 y de iones sodio provenientes del pretratamiento de las muestras se traduce en un aumento significativo de la absorbancia del pico de inyección, que no influye en la determinación de la especie de interés. Al inyectar los patrones, se observó la aparición de un pico de 2,15 minutos de tiempo de retención, y que aumenta su intensidad con la disminución de la concentración de ácido cítrico. Se descarta totalmente que provenga del complejo citrato férrico, ya que la recuperación del ácido cítrico en el tiempo de retención 3,96 minutos es completa. No se puede atribuir tampoco al Fe^{3+} libre que podría haber quedado en el sistema, ya que el área de los picos es variable y la concentración de Fe^{3+} en el sistema irradiado es constante. Se sugiere la conveniencia de continuar los estudios analíticos iniciados en este trabajo en relación con el ácido cítrico en presencia de $Fe(III)$.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.1- Descripción de las condiciones experimentales

3.1.1- Sistema del Ácido Oxálico

Los ensayos realizados tuvieron como objetivo la determinación de la relación óptima entre ácido oxálico (HOx), Fe^{3+} y H_2O_2 que garantizara una buena degradación del sustrato en un tiempo razonable y empleara la mínima cantidad de H_2O_2 .

Como se comentó anteriormente, en la UAQ se había realizado un estudio bastante completo sobre la degradación fotocatalítica del ácido oxálico (HOx) con TiO_2 en distintas condiciones de trabajo [27, 28]. Para ello se había usado una concentración de ácido oxálico 0,4% peso en peso, pH 3,7, en ausencia y presencia de Fe(III) y H_2O_2 . La relación de concentraciones iniciales Fe^{+3} : ácido oxálico fue de 0,1:1, con agregados de H_2O_2 en una concentración inicial de 2,5:1, 1:1 y 0.5:1, respecto del ácido oxálico. El total de H_2O_2 100 volúmenes consumido fue de 15,4, 8,8 y 4,9 ml respectivamente, no habiéndose observado diferencias significativas en la velocidad inicial ni en el tiempo requerido para la mineralización entre los tres casos.

A partir de los resultados obtenidos en estos ensayos, se decidió disminuir aún más la relación H_2O_2 :HOx hasta encontrar la relación óptima que garantizara una mineralización significativa del ácido oxálico. Se decidió mantener la concentración de Fe(III) usada anteriormente, ya que ya había sido optimizada.

En la Tabla I se detallan las condiciones comunes a todos los ensayos realizados:

Tabla I - Características operativas comunes a los ensayos	
Longitud de onda de la radiación	366 nm
Potencia de la lámpara	15 W
Flujo fotónico	7.57×10^{17} fotones/seg
Flujo de aire	2 l/min
Flujo de la suspensión	1.5 l/min
Volumen del fotorreactor	85 ml
Volumen total inicial	350 ml
pH	regulado a 3.7

Como se mencionó anteriormente, y teniendo en cuenta la simplicidad de la molécula de ácido oxálico, se considera como único intermediario de degradación el ácido fórmico, HCOOH , el cual se mineralizaría prácticamente en forma instantánea. Se postuló que al avanzar la reacción, el agua oxigenada necesaria debía ser cada vez menor por haber ido disminuyendo la concentración de sustrato a oxidar y no existir intermediarios orgánicos en el medio. Por estas razones, se planteó bajar la frecuencia de dosificación de agua oxigenada a lo largo de la reacción o bien, disminuir el total volumen agregado. Esto evitaría un agregado innecesario de H_2O_2 hacia el final de la reacción, con los consiguientes ahorros en costos y

mejoramiento de la seguridad del sistema (debemos recordar que estos procedimientos deben llevarse a cabo en zonas controladas de CN).

En la Tabla II se listan las condiciones propias de cada uno de los ensayos:

Tabla II - Condiciones experimentales propias de cada ensayo						
Ensayo	Contenido de la suspensión					Tiempo de irradiación (hs)
	TiO ₂	HOx	Fe ³⁺	H ₂ O ₂	HOx:Fe ³⁺ :H ₂ O ₂	
1	1 g/l	0,032 M	0,0032M	0,016 M	1 : 0,1 : 0,5000	4
2	1 g/l	0,032 M	0,0032M	0,0032 M	1 : 0,1 : 0,1000	4
3	1 g/l	0,032 M	0,0032M	0,0016 M	1 : 0,1 : 0,0500	4
4	1 g/l	0,032 M	0,0032M	0,0008 M	1 : 0,1 : 0,0250	4
5	1 g/l	0,032 M	0,0032M	0,0004 M	1 : 0,1 : 0,0125	4
6	1 g/l	0,032 M	0,0032M	-	1 : 0,1 : 0	4 ½

3.1.2- Sistema del Ácido Cítrico

Los ensayos realizados utilizando ácido cítrico como sustrato orgánico tuvieron como objetivo lograr una primera aproximación al estudio del comportamiento de dicha molécula frente a la Fotocatálisis Heterogénea.

En todos los ensayos, la concentración inicial de ácido cítrico fue de 0,5% peso en peso, similar a la del ácido oxálico, y en la misma proporción en que estarían en la mezcla Citrox. Para los ensayos con Fe³⁺, se eligió una relación inicial Fe³⁺/ácido cítrico de 0,2:1, valor que, según la bibliografía conduce a un alto rendimiento cuántico en la fotólisis homogénea de ácido cítrico en presencia de Fe(III) [8].

Los agregados de H₂O₂ fueron diseñados de manera de lograr una estimación del valor óptimo necesario. Inicialmente, se utilizó una relación de concentraciones iniciales de H₂O₂/ácido cítrico 1:1; luego se bajó la concentración inicial a la mitad, y el volumen agregado durante el ensayo también se redujo a la mitad. Un tercer ensayo se efectuó con la misma relación inicial de concentraciones, pero con una mayor frecuencia de agregados a partir de los 35 minutos de reacción.

En la Tabla III se detallan las condiciones en común de los ensayos realizados

Tabla III - Características operativas comunes a los ensayos	
Longitud de onda de la radiación	366 nm
Potencia de la lámpara	15 W
Flujo fotónico	7.57 x 10 ¹⁷ fotones/seg
Flujo de aire	2 l/min
Flujo de la suspensión	1.5 l/min
Volumen del fotorreactor	85 ml

Volumen total inicial	350 ml
-----------------------	--------

A diferencia del sistema del ácido oxálico, el ácido cítrico presenta varios intermediarios de reacción que también requerirán la presencia de H₂O₂ para acelerar la degradación. Por ello, en los ensayos correspondientes, se efectuaron agregados periódicos de este reactivo de manera de mantener una concentración suficiente.

En la Tabla IV se listan las condiciones propias de cada uno de los ensayos:

Tabla IV - Condiciones experimentales propias de cada ensayo							
Ensayo	pH	Contenido de la suspensión					Tiempo de irradiación (hs)
		TiO ₂	HCít	Fe ³⁺	H ₂ O ₂	HCít:Fe ³⁺ :H ₂ O ₂	
7	3,7	1 g/l	0,0238 M	-	-	1 : 0 : 0	6
8	3,7	1 g/l	0,0238 M	0,00476 M	-	1 : 0,2 : 0	5
9	2,7	1 g/l	0,0238 M	0,00476 M	-	1 : 0,2 : 0	5
10	3,7	1 g/l	0,0238 M	0,00476 M	0,0238 M	1 : 0,2 : 1	4
11	3,7	1 g/l	0,0238 M	0,00476 M	0,0119 M	1 : 0,2 : 0,5	4
12	3,7	1 g/l	0,0238 M	0,00476 M	0,0119 M	1 : 0,2 : 0,5	4

En los Ensayos 10 y 11, el agregado inicial de H₂O₂ fue de 858 y 429 µl cada 20 minutos, hasta completar las 4 horas, consumiéndose un total de 10,29 y 5,15 ml, respectivamente. El Ensayo 12 tiene la misma concentración inicial de H₂O₂, pero a partir de los 20 minutos de reacción los agregados se efectuaron cada 15 minutos, gastándose un total de 6,86 ml del reactivo.

3.2- Resultados

3.2.1 Sistema del Ácido Oxálico

Se tomaron muestras periódicas en los seis sistemas a lo largo de la reacción, con el objeto de determinar el porcentaje de mineralización por NPOC (teniendo en cuenta, por lo dicho anteriormente, que esto es prácticamente lo mismo que medir la concentración del ácido oxálico).

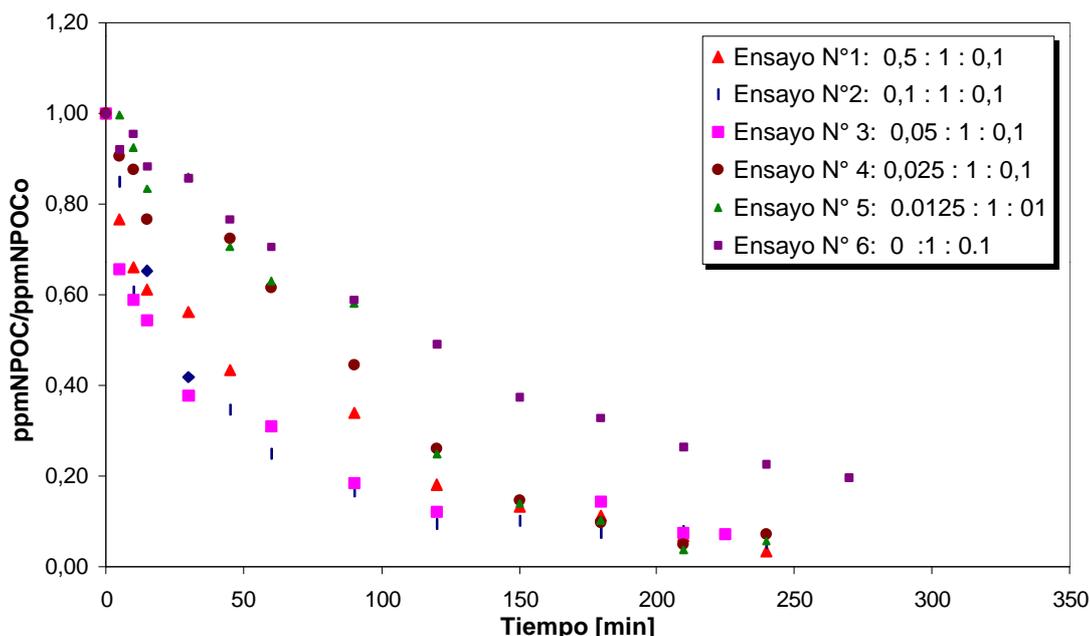


Figura 6 - Perfiles de degradación de NPOC para los diferentes ensayos de degradación de ácido oxálico. Las relaciones indican la proporción $H_2O_2/Hox/Fe^{3+}$.

En la Figura 6 se observa que los ensayos 1, 2 y 3, a los cuales se agregó una mayor cantidad inicial de H_2O_2 , muestran un comportamiento bastante similar durante el transcurso de la reacción, con una mayor velocidad inicial, prácticamente independiente de la concentración de H_2O_2 . Los Ensayos 4 y 5, con más baja concentración de H_2O_2 , presentan durante los primeros 70-80 minutos de reacción una velocidad inicial similar al Ensayo 6, que no contenía H_2O_2 , asemejándose en el resto de la reacción al perfil observado en los Ensayos 1, 2 y 3. Esto coincide con el hecho de que en los Ensayos 1 y 2 se observaba gran tendencia al aumento del pH, debiéndose agregar frecuentemente gotas de $HClO_4$ para mantener su constancia a lo largo de toda la reacción; en el Ensayo 3 esta tendencia sólo se notaba durante los primeros 120 minutos, mientras que en los Ensayos 4, 5 y 6 prácticamente no ocurría variación del pH. De aquí podría deducirse que tanto en el Ensayo 4 como en el 5, la concentración de H_2O_2 inicial durante la primera hora es insuficiente para permitir una reacción eficiente, en contraste a lo que ocurre en los Ensayos 1, 2 y 3. Independientemente de la cantidad agregada de H_2O_2 , se llega a un valor de disminución de NPOC a 240 minutos similar en todos los casos, con excepción del Ensayo 6, realizado en ausencia de H_2O_2 . La explicación de este comportamiento es que, con el transcurso de la reacción, al ir disminuyendo la concentración de sustrato y no

existiendo productos intermedios refractarios que requieran un mayor consumo de H_2O_2 , la demanda de H_2O_2 del sistema será menor, alcanzándose, en el mismo tiempo, un porcentaje de mineralización prácticamente igual. La Figura 7 grafica claramente este comportamiento al indicar el porcentaje de mineralización al cabo de 4 horas: en todos los ensayos con H_2O_2 este porcentaje fue prácticamente el mismo, con un valor promedio de 94,2% (desviación estándar de $\pm 1,5\%$), mientras que en el Ensayo 6 la mineralización en el mismo tiempo fue de sólo el 77%. En cuanto al consumo de agua oxigenada, se observa que el ensayo 5 consumió 40 veces menos reactivo que el 1, resultando en un porcentaje de mineralización similar en el mismo tiempo de irradiación. El objetivo último de la Fotocatálisis Heterogénea es lograr la completa mineralización del sustrato orgánico, y si bien los ensayos presentan importantes diferencias en las velocidades iniciales, los porcentajes de degradación son comparables.

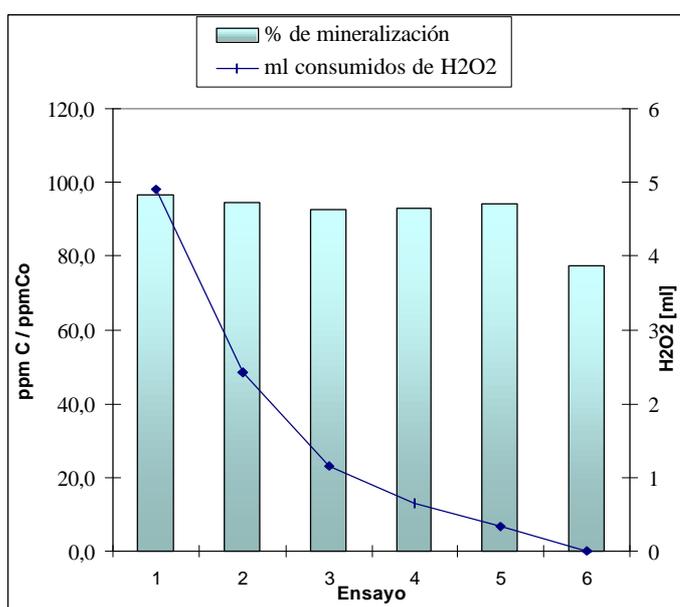


Figura 7 - Porcentaje de mineralización de la materia orgánica contenida en la muestra y volumen total de H_2O_2 consumida para los distintos ensayos de degradación de ácido oxálico.

3.2.2- Sistema del Ácido Cítrico

Se observó en todos los ensayos una leve variación del pH del sistema a lo largo de toda la reacción, controlado mediante agregado de $HClO_4$.

Se tomaron muestras periódicamente en los seis sistemas con el objeto de determinar el porcentaje de mineralización por NPOC y la evolución del ácido cítrico y sus posibles intermediarios por HPLC.

En la Figura 8 se observa una degradación de ácido cítrico del 43% en 6 horas en un sistema sin aditivos (Ensayo 7), es decir, un sistema de fotocatalisis heterogénea pura. En el

Ensayo 9, donde se trabajó con hierro(III), en una relación ácido cítrico/ Fe^{+3} de 1:0,2, la reacción fue algo más efectiva, degradándose un 45% del ácido cítrico inicial en 5 horas.

Los resultados mejoran notablemente cuando se agrega H_2O_2 al sistema (Ensayos 10, 11 y 12), obteniéndose porcentajes de degradación mucho más altos y en sólo 4 horas (Ver Figura 10). En los tres ensayos se observa un comportamiento análogo, con perfiles lineales de alta velocidad inicial y posterior desaceleración.

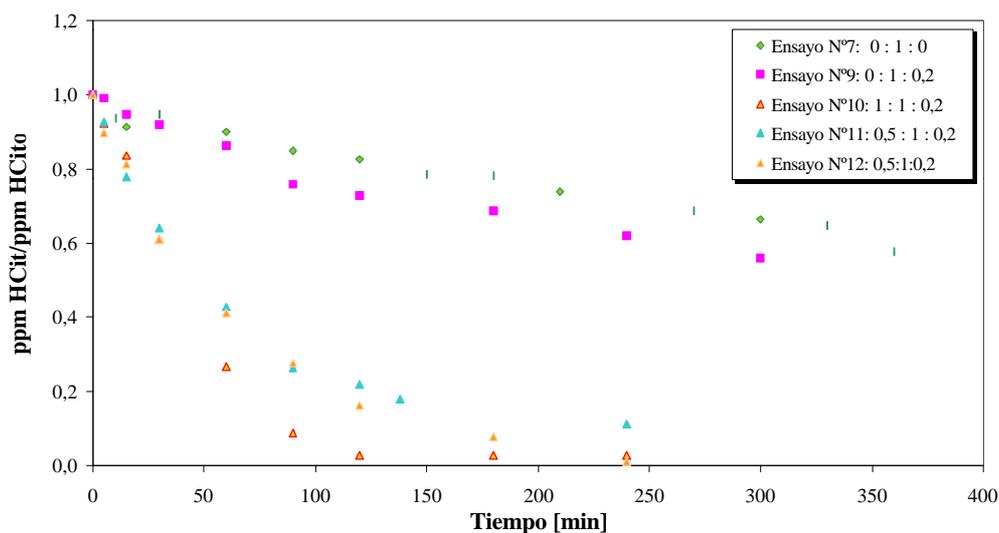


Figura 8 – Perfiles de disminución de la concentración de ácido cítrico determinada por HPLC. Se especifican las relaciones H_2O_2 :HCit: Fe^{+3} .

La Figura 9 muestra la disminución de NPOC en los Ensayos 9 y 10. Los resultados son complementarios a los obtenidos por HPLC. En el Ensayo 9, la materia orgánica presente se degradó en un 33% en 4 horas, mientras que con agregado de agua oxigenada la mineralización fue del 80%.

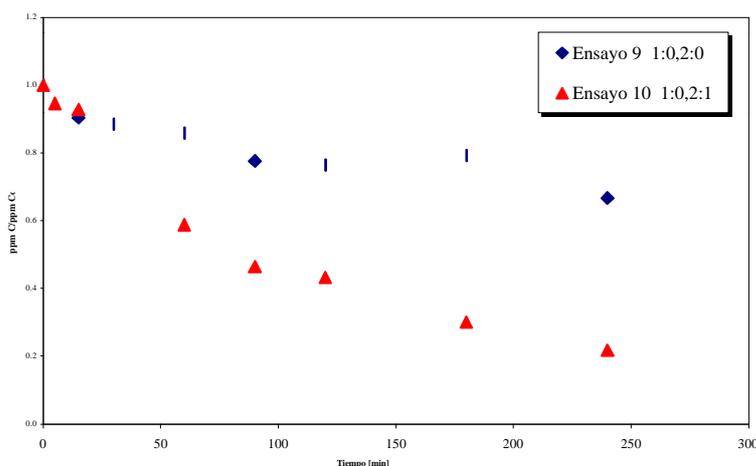


Figura 9 – Perfiles de mineralización de ácido cítrico en los Ensayos 9 y 10, determinados por la técnica de NPOC. Las relaciones indican la proporción HCit/ Fe^{3+} / H_2O_2 .

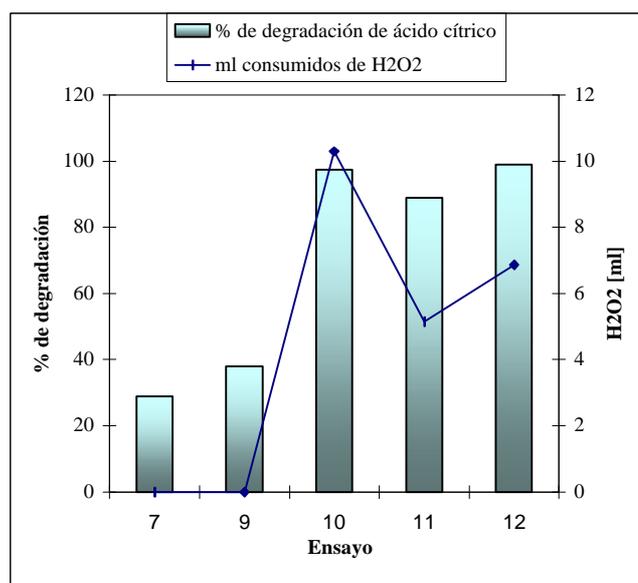


Figura 10 – Porcentajes de degradación de ácido cítrico y volumen total consumido de H₂O₂. en los distintos ensayos.

Un cambio de pH en el medio lleva, en el caso de los complejos de carboxilatos metálicos, a un cambio en la especiación de los mismos. Ensayos realizados a dos pH diferentes, graficados en la Figura 11, denotan un mayor porcentaje de degradación fotocatalítica del ácido cítrico a pH 3,7, resultado que se interpreta en términos de la fotoactividad del complejo Fe(III) citrato: a pH 3,7 el complejo se encuentra como dímero fotoactivo, mientras que entre pH 0,5 y 3 el complejo está como complejo mononuclear, fotoinactivo [29,30]. En consecuencia, es conveniente trabajar a pH 3,7 que es, por otra parte, el pH al cual se encuentran los residuos de las CN.

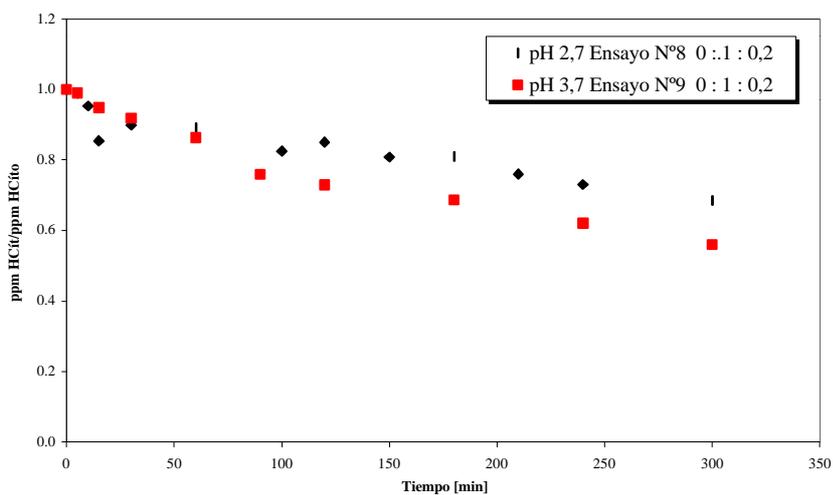


Figura 11 – Efecto del pH en la degradación fotocatalítica del cítrico en presencia de Fe³⁺. Las relaciones indican la proporción H₂O₂/Hcít./Fe³⁺.

En las muestras de los experimentos analizadas por HPLC se detectaron, además del ácido cítrico, tres intermediarios de degradación. Se observaron tres picos perfectamente definidos y resueltos, con tiempos de retención de 3,05, 5,4 y 7,1 minutos, respectivamente. En ausencia de Fe^{3+} y H_2O_2 , Ensayo 7, la intensidad de los picos de los intermediarios fue baja, aunque permitía su cuantificación. En el Ensayo 9, donde el sistema contenía Fe^{3+} , pero no H_2O_2 , la formación de los intermediarios fue significativa, mientras que en los Ensayos 10, 11 y 12, que contienen H_2O_2 , sólo se formó el intermediario de tiempo de retención 3,05 minutos. En las Figuras 14 y 15 se observa perfectamente la disminución de la concentración del ácido cítrico a distintos tiempos de reacción y el aumento de la concentración de los intermediarios de reacción

Con el objeto de identificar estos intermediarios, se realizaron inyecciones de acetona y ácido acético, para determinar su tiempo de retención en las condiciones de trabajo antes mencionadas (eluyente, flujo, longitud de onda, etc.). Dado que en las condiciones de medición no pudo detectarse acetona, tal vez porque las condiciones de medición no eran las adecuadas, se descartó que alguno de los picos correspondiera a este compuesto.

En contraste, el ácido acético pudo ser detectado en las condiciones de trabajo, con buena simetría y sensibilidad, presentando un tiempo de retención de 3,0 minutos. Para determinar si alguno de los picos encontrados en la reacción correspondía efectivamente al ácido acético, se realizaron agregados estándar de patrones de este compuesto a las muestras. El pico hallado en estas condiciones fue de mayor área que el pico de la muestra y perfectamente simétrico, lo cual era indicativo de que se trataba de la misma sustancia. En caso contrario, la obtención de un pico deformado hubiera indicado la aparición de dos picos no resueltos, correspondientes a dos compuestos diferentes. Con estas condiciones, se realizó entonces una curva de calibración para ácido acético.

Dado que no se contaba con patrones de ácido acetondicarboxílico ni ácido acetoacético, posibles intermediarios de la degradación [7,12] no se pudieron determinar sus tiempos de retención ni identificarse los otros dos picos.

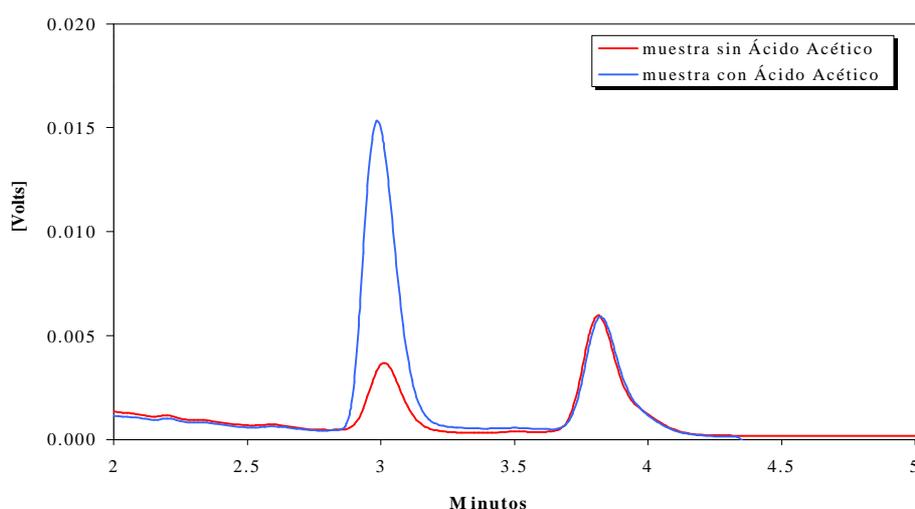


Figura 13 – Identificación del ácido acético mediante la técnica de agregado estándar.

En la Figura 14 se representan los cromatogramas obtenidos en el Ensayo 9, sistema compuesto por Fe^{3+} y ácido cítrico, donde puede apreciarse la degradación del ácido cítrico y la simultánea formación de ácido acético e intermediarios de tiempo de retención 5,4 y 7,1 minutos. La concentración de los intermediarios 1 y 2 aumenta en el tiempo hasta alcanzar, a los 240 minutos de irradiación, un valor máximo, que luego disminuye y prácticamente desaparece a los 300 minutos. El ácido acético presenta una velocidad de formación alta los primeros 30 minutos y luego disminuye, observando durante el tiempo restante una velocidad de formación constante y sensiblemente menor (ver Figura 16).

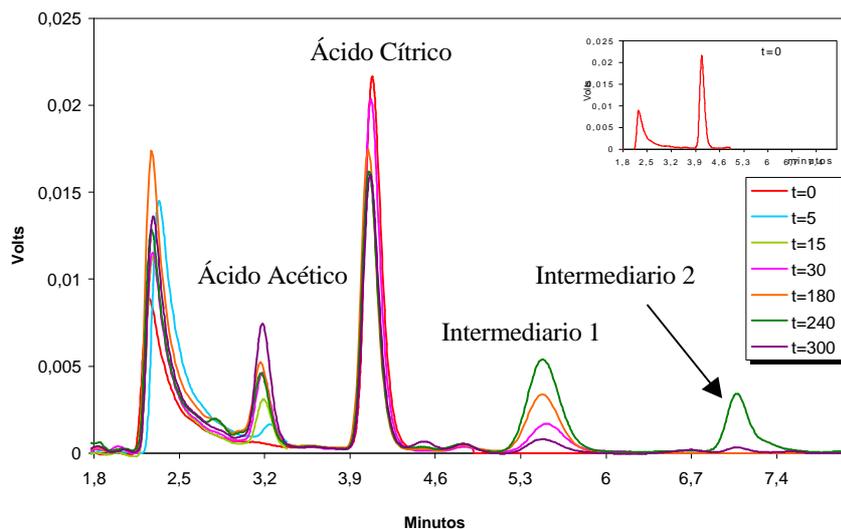


Figura 14 – Cromatogramas provenientes de las muestras del Ensayo 9. Se observa el pico del ácido cítrico, del ácido acético y de los dos intermediarios de degradación aún no identificados.

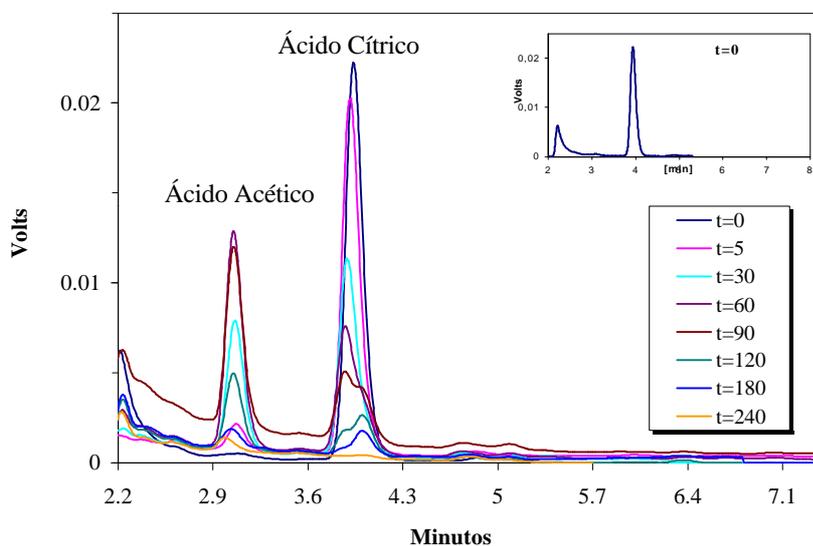


Figura 15 – Cromatogramas pertenecientes al Ensayo 10, en el cual se trabajó con H_2O_2 , donde se observa que la formación de los intermediarios 1 y 2 es despreciable, no así la del ácido acético.

Los cromatogramas obtenidos en el Ensayo 10, cuyo sistema contenía H_2O_2 , se representan en la Figura 15. Además de la mayor velocidad de degradación de ácido cítrico respecto a la

observada en sistemas carentes de H_2O_2 , a lo cual se hizo referencia anteriormente, podemos mencionar que la formación del intermediario 1 fue despreciable y el intermediario 2 no se formó. La velocidad de formación de ácido acético fue alta durante los primeros 60 minutos, presentando un máximo de concentración y decayendo con una velocidad similar a la de formación. La degradación tuvo lugar por completo en prácticamente 150 minutos (Ver Figura 16).

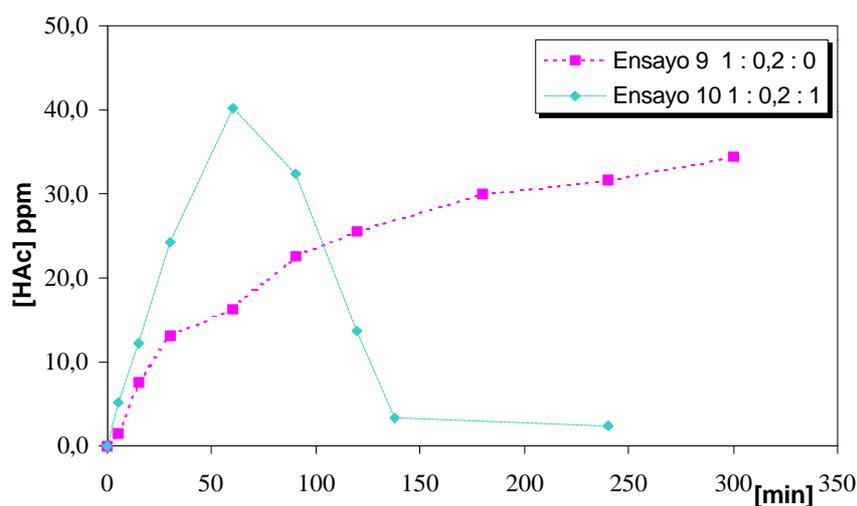


Figura 16 – Evolución de la concentración del ácido acético en sistemas que poseen H_2O_2 . Las relaciones indican la proporción Hcit./ Fe^{3+} / H_2O_2 .

El estudio de este sistema no está concluido, ya que se disponía de muy poco tiempo para la parte experimental de este trabajo. Sin embargo, lo iniciado señala muy claramente el camino que debe seguirse para continuar con los estudios y lo revela como un sistema muy interesante para continuar, tanto desde el punto de vista básico como aplicado.

4- CONCLUSIONES

I) Sistema del ácido oxálico

Se optimizaron las condiciones para obtener una buena degradación de ácido oxálico por la tecnología combinada de Fotocatálisis Heterogénea/Foto-Fenton bajo irradiación con luz UV cercana. En las presentes condiciones de trabajo, para una concentración inicial de ácido oxálico 0,4% (0,032M) a pH 3,7 y con una concentración de Fe(III) = 0,0032 M, el valor mínimo de la concentración inicial de H₂O₂ suficiente para que la degradación se produjera con buen rendimiento correspondía a una proporción H_{ox}/Fe³⁺/H₂O₂ 1:0,0125:0,1. Para mantener una degradación importante, debe reponerse periódicamente el H₂O₂. Al cabo de 4 horas de reacción, se alcanzó una degradación prácticamente total, con un consumo total de 324 µl de H₂O₂ sobre un total de suspensión tratada de 350 ml. Esta cantidad de H₂O₂ es sensiblemente inferior (40 veces) al valor usado en experimentos anteriores realizados en la UAQ. Esto redundó en la reducción de costos y en el aumento de la seguridad en el manejo del oxidante.

Se observó también que la velocidad inicial de la reacción depende de la concentración inicial de H₂O₂, pero a partir de un cierto valor es prácticamente independiente de la misma. También la conversión final es independiente de la concentración inicial del oxidante, así como del volumen total consumido al término del proceso, siendo prácticamente la misma en todos los experimentos (94,2%) y mayor que en ausencia del oxidante (77%).

Con el avance de la reacción, puede disminuirse la frecuencia de dosificación del reactivo ya que, al reducirse la concentración de sustrato, y no existir productos intermediarios refractarios que requieran un mayor consumo de H₂O₂, la demanda del oxidante será menor.

Es notorio observar que en el sistema del ácido oxálico se obtienen rendimientos de degradación excelentes con una muy pequeña cantidad de H₂O₂, a diferencia de lo que ocurría en el caso del EDTA, estudiado precedentemente. Esto se debe a la ausencia de intermediarios de degradación resistentes al tratamiento y permite lograr porcentajes de degradación altos evitando un gasto excesivo de H₂O₂.

II) Sistema del ácido cítrico

Los ensayos llevados a cabo con ácido cítrico permitieron lograr una primera aproximación al estudio del sistema. La fotocatálisis heterogénea con TiO₂ bajo irradiación UV cercana del ácido cítrico 0,5% (0,0238 M), pH 3,7, en ausencia de aditivos oxidantes, requiere prolongados tiempos de irradiación para lograr una degradación significativa (43% en 6 horas). El agregado de Fe³⁺ no introduce mejoras considerables en la eficiencia de degradación, y se observa un aumento en la concentración de los intermediarios de reacción. En presencia de H₂O₂, el porcentaje de degradación, así como la mineralización de ácido cítrico aumentan considerablemente respecto de los ensayos llevados a cabo sin H₂O₂. Se observó también que la formación de los intermediarios detectados por HPLC aún no identificados es prácticamente nula, mientras que el ácido acético alcanza una concentración alta en un tiempo muy breve y luego disminuye notablemente. Las mejores condiciones se obtuvieron con una relación H₂O₂:HCít:Fe³⁺ 1:1:0,2, obteniéndose una degradación casi completa en 2 horas de irradiación y una mineralización significativamente alta (80%) en 4 horas.

III) Desarrollo de técnicas cromatográficas

Se desarrollaron nuevas técnicas cromatográficas para determinar ácido cítrico y ácido cítrico en presencia de Fe^{3+} , que dieron excelentes resultados de cuantificación, sensibilidad y reproducibilidad.

5- FUTURAS ACTIVIDADES RELACIONADAS AL TEMA Y RECOMENDACIONES PARA SU EJECUCIÓN

- 1) Profundización en el estudio del sistema del ácido cítrico, particularmente en la optimización de la relación ácido cítrico/ Fe^{3+} y ácido cítrico/ $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$, tendiendo siempre al uso de la cantidad de compromiso de H_2O_2 que permita una buena degradación con bajo costo y control de la seguridad de la operación, ya que la tarea de tratamiento de los líquidos de descontaminación debe hacerse en zona controlada de la Central Nuclear.
- 2) Realización de ensayos de degradación de mezclas simuladas de EDTA, oxálico y cítrico en las condiciones de los líquidos residuales de CN, a la salida de las operaciones de descontaminación y limpieza.
- 3) Pasaje del sistema a escala de planta piloto y a escala de tratamiento de volúmenes compatibles con los reales. La elección del proceso más adecuado deberá tener en cuenta, para cada aplicación particular, el volumen y la concentración de los residuos a tratar, el tiempo disponible para su tratamiento y los costos de escalado.
- 4) Se sugiere la conveniencia de continuar los estudios analíticos iniciados en este trabajo en relación con el ácido cítrico en presencia de Fe(III) .

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Blesa M.A., Fernández Prini R., Maroto A.J.G., Urrutia G.A. X Reunión de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear AATN, Bahía Blanca. 1981.
- [2] Lister D.H. Chemistry in CANDUS, 4ta conferencia en CNEA, BsAs. 1979.
- [3] Sss, 1998,
- [4] Le Surf J.E. *B.Br. Energy Soc.* 16, 53. 1977.
- [5] Ayres J.A. Decontamination of nuclear reactors and equipment. The Ronald Press Co. New York. 1970.
- [6] Montford B. AECL-5523. 1970.
- [7] Coolant technology of water cooled reactors, 4, Decontamination of water cooled reactors. IAEA TECDOC 667 .1992.
- [8] D.G. Miller, D.A. Guzonas, R. Laporte, T.A. Dereski y R.A. Speranzini, *Controlling radiation fields in CANDU reactors using chemical decontamination technologies*, AECL-11852, 1997.
- [9] CYTED RED TEMATICA VIII-G. Dòmenech X., Jardim W.F., Litter M.I. Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. Cap. 1. 2001.
- [10] A. Mills, S. Le Hunte. An overview of semiconductor photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **108**:1-35. 1997.
- [11] Litter M.I. Heterogeneous Photocatalysis. Transition metal ions in photocatalytic systems. *Appl. Catal. B: Environ.*, **23**, 89-114. 1999.
- [12] Hoffman A.J., Carraway E.R., Hoffmann M.R. Photocatalytic production of H₂O₂ and organic peroxides on Quantum-sized semiconductor colloids. *Environ. Sci. Technol.*, 28:776-785. 1994.
- [13] Franch M.I., Ayllon J.A., Domènech X. Photocatalytic degradation of short chain organic diacids. Departament de Química. Universitat Autònoma de Barcelona. 08193. Bellaterra. Spain.
- [14] Vassiliev Y. B, Sarghisyan S.A. electro-oxidation of oxalic acid. *Electrochim. Acta.* 31, 6: 645-655. 1986.
- [15] Martell A., Smith R. Critical Stability constants. Vol. 3. Plenum Press, N.Y. 1977.
- [16] Cotton F. A. Wilkinson G. Advanced inorganic chemistry. Wiley, N.Y. 5th edn., pp. 1336-1358. 1988.
- [17] Perrin D. D. Organic complexing reagents: structure, behaviour and application to inorganic analysis. Interscience Publishres, John Wiley & Sons. 1964.
- [18] Shrama B. K., Purshotam S. Radiolytic reduction of trioxalatoferate (III) ions in aqueous solutions. *Radiat. Phys. Chem.* Vol. 19. **3**: 197-200. 1982.
- [19] Emilio C.A., Jardim W.F., Litter M.I., Mansilla H.D. EDTA destruction using the solar ferrioxalate advanced oxidation technology (AOT). Comparison with solar photo-Fenton treatment. *J. Photochem. Photobiol A: Chem.* **151**: 121-127. 2002.
- [20] Corley, J.M. and Killoy, W.J. (1982). Stability of citric acid solutions during a five month period. *J. Periodontol.* Vol.53, **6**: 390-392.
- [21] Zeldes H., Livingston R. Paramagnetic Resonance Study of Liquids during Photolysis. XI: Citric Acid and Sodium Citrate in Aqueous Solution. *J. Am. Chem. Soc.* **93**:5. 1082-1085. 1971.

- [22] Gopala Rao G., Aravamudan G. Analytical Applications of the Photochemical Action of Light. Determination of ferric ion by photochemical reduction in the presence of citric and mandelic acids. *Anal. Chim. Acta.* **13**:328-333. 1955.
- [23] Colucci J., Montalvo V., Hernandez R., Poulet C. Electrochemical oxidation potential of photocatalyst reducing agents. *Electrochim. Acta.* **44**: 2507-2514. 1999.
- [24] Paoletta L. M. Tratamiento de residuos líquidos de descontaminación de centrales nucleares por fotocatalisis heterogénea. Trabajo final Carrera de Especialización en Aplicaciones Tecnológicas de la Energía Nuclear. 2000.
- [25] CYTED RED TEMATICA VIII-G. Blesa M.A., Chocrón M., Litter M.I., Paoletta M., Repetto P. Eliminación de contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea. Cap. 14. 2001.
- [26] Zweig G., Sherma J. Handbook of chromatography: phenols and organic acids. Vol 1. CRC Press. 1982.
- [27] “Tratamiento de residuos convencionales y radiactivos de la industria nuclear por tecnologías de oxidación avanzada. Ácido oxálico como compuesto de estudio”, P. Babay, M. A. Blesa, M. Chocrón, R. Gettar, M. I. Litter, G. Piperata y N. Quici, Escuela de fotocatalisis heterogénea: Uso de materiales semiconductores para aplicaciones ambientales, Sevilla, 4-7 de Junio de 2002.
- [28] “Tratamiento de residuos convencionales y radiactivos de baja actividad por tecnologías avanzadas de oxidación”, M.A. Blesa, M. Chocrón, M.I. Litter, R. Gettar, P. Babay, M. Paoletta, P. Repetto, N. Quici y Gabriela Piperata, XXVIII Reunión Argentina de Tecnología Nuclear, Buenos Aires, 14-16 de noviembre de 2001.
- [29] Timberlake, C. F. *J. Chem. Soc.* 5078:5085. 1964.
- [30] Abrahamson, H. B., Rezvani, A. B., Bruhmiller, J. G. Photochemical and spectroscopic studies of complexes of iron (III) with citric acid and other carboxylic acids. *Inorg. Chim. Acta.* **226**:117-127. 1994.