



Universidad de Concepción
Dirección de Postgrado
Facultad de Ciencias Químicas
Programa de Magíster en Ciencias con mención en Química

***DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE TIMEROSAL MEDIANTE
NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE CINCO ACTIVADAS CON RADIACIÓN SOLAR***

Tesis para optar al grado de Magister en Ciencias con Mención en Química

CLAUDIO JOSÉ SANDOVAL MUÑOZ

Profesores Guías Dr. Jorge Yáñez Solorza

Depto. Química Analítica e Inorgánica, Fac. Cs. Químicas,
Universidad de Concepción

Dr. Héctor Mansilla González

Depto. Química Orgánica, Fac. Cs. Químicas, Universidad
de Concepción

**Concepción - Chile
2017**

AGRADECIMIENTOS

Al mundo...



RESUMEN

Los metales pesados son agentes contaminantes que en bajas concentraciones pueden generar serios problemas en la salud humana. La exposición del ser humano a este grupo de contaminantes se ha incrementado en los últimos 20 años, por lo cual, los efectos nocivos que producen, también han aumentado. Dentro de estos compuestos, podemos encontrar aquellos que poseen mercurio (organomercuriales), cuyos efectos nocivos se han asociado a trastornos neurológicos severos y que están presentes en productos que siguen siendo utilizados en la industria farmacéutica.

En este proyecto de investigación, se realizó la síntesis y modificación de nanopartículas (nPs) de ferrita de cinc ($ZnFe_2O_4$) para favorecer la adsorción de Timerosal (Etil(2-mercaptobenzoato-(2-)-O,S) mercuriato(1-) de sodio) sobre su superficie y así lograr su degradación mediante fotocatalisis asistida con radiación solar. La síntesis de nPs se realizó por medio de dos métodos: autocombustión con glicina y con ácido cítrico (Pechini), y la posterior modificación se llevó a cabo por medio de un proceso de polimerización, utilizando 1,4-fenilendiamina. Para la caracterización se usaron técnicas como difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido con detector de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDX), microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopía de reflectancia difusa (DRS), espectroscopía infrarroja con transformación de Fourier (FTIR) y análisis de superficie (BET). Una vez caracterizadas las nPs, se determinaron las condiciones óptimas de pH para promover la adsorción y posterior fotocatalisis de Timerosal (TMS).

Para la determinación de TMS y sus productos de degradación en disolución, se utilizó cromatografía líquida de alto rendimiento con detector UV-Vis (HPLC UV-Vis). Además, se utilizó espectroscopía de fluorescencia atómica con liberación de vapor frío (CV-AFS) para la determinación de mercurio elemental (Hg^0) y espectroscopía de absorción molecular UV-Vis (EAM UV-Vis) para el seguimiento de la degradación en el transcurso del tiempo.

Finalmente, usando nPs de ferrita de cinc modificada en $0.01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y pH 4 se logró la degradación de Timerosal con un 85% de remoción en un periodo de 6 h, donde el Hg orgánico se redujo a Hg (0) y el TMS inicial en disolución se degradó hasta ácido salicílico, ácido ditiosalicílico, dióxido de carbono y agua.

ABSTRACT

Heavy metals are a group of polluting agents that cause significant problems on human health. The exposition to these contaminants has increased in the last 20 years; consequently, the harmful effects they produce have also been increased. Among these compounds, there can be found the ones which contain mercury, whose harmful effect has been associated to severe neurological disorders, and they are still present in products that are used in the pharmaceutical industry.

In this research, to enhance the adsorption of thimerosal on its surface in order to achieve its photodegradation through photocatalysis assisted by solar radiation, Zinc ferrite ($ZnFe_2O_4$) nanoparticles (nPs) were synthesized and modified. The synthesis of nPs was developed through two methods: auto combustion with glycerin and citric acid (Pechini), and the subsequent modification was achieved through a process of polymerization, using 1,4 phenylethylamine. To determine the purity of the structures, physical properties, size, among others, the characterization techniques used were: X ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy with dispersive energy X ray (SEM-DEX), transmission electron microscopy (TEM), diffuse reflectance spectroscopy (DRS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and surface analysis (BET). Once the nPs were characterized, the optimum conditions of pH were determined to promote the adsorption and consequent photocatalysis of thimerosal (TMS).

To determine the TMS and its degradation products in solution, high performance liquid chromatography with UV-Vis detector (HPLC UV-Vis) was used. Furthermore, it was used atomic fluorescence spectroscopy with cold vapour (CV-AFS) for the determination of elemental mercury (Hg^0) and molecular absorption spectroscopy UV-Vis (EAM UV-Vis) for the monitoring of the degradation according to the time.

Finally, in accordance with the working conditions used, it was achieved a degradation of thimerosal with an 85% of clearance in a period of 6 (h). Where the organic Hg was reduced to $Hg(0)$ and the original TMS in solution was degraded in salicylic acid and dithiosalicylic acid.

RESUMEN	iii
ABSTRACT	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	viii
ÍNDICE DE TABLAS	x
1. INTRODUCCIÓN	
1.1. Antecedentes toxicológicos del mercurio.....	1
1.2. Nanopartículas de ferrita modificada	2
1.3. Fotocatálisis Heterogénea	3
2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	7
2.1. Hipótesis	7
2.2. Objetivo general.....	7
2.3. Objetivos específicos	7
3. PARTE EXPERIMENTAL	8
3.1. Síntesis de nanopartículas semiconductoras de óxidos mixtos MFe_2O_4 (M: Zn).....	8
3.1.1. Método Sol-gel de autocombustión.....	8
3.1.2. Método sol-gel de Pechini.....	9
3.1.3. Modificación de ZF con 1,4-fenilendiamina ($C_6H_8N_2$).....	9
3.2. Caracterización	10
3.2.1. Difracción de Rayos X (XRD).....	10
3.2.2. Microscopía electrónica de barrido con detector de energía dispersiva (SEM-EDX)	12
3.2.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	12
3.2.4. Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS).....	13
3.2.5. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).....	14
3.2.6. Análisis de superficie	15
3.2.7. Determinación estabilidad química de las nanopartículas (AAS).....	15
3.3. Fotodegradación de Timerosal	16
3.3.1. Reactor utilizado en fotocatálisis.....	16
3.3.2. Espectroscopía absorción molecular UV visible (EAM-UV vis).....	17
3.3.3. Cromatografía líquida de alto rendimiento con detector UV-Vis (HPLC UV-vis).....	18
3.3.4. Espectroscopía de fluorescencia atómica con generación de vapor frío (CV-AFS).....	20
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	22
4.1. Síntesis de nanopartículas.....	22

4.1.1. Difracción de Rayos X (XRD).....	22
4.1.2. Microscopía electrónica de barrido con detector de energía dispersiva (SEM-EDX) y de transmisión (TEM).....	24
4.1.3. Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS).....	27
4.1.4. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....	28
4.1.5. Análisis de superficie específica (BET).....	30
4.1.6. Determinación de la estabilidad química de nPs.....	30
4.2. Fotodegradación de Timerosal usando nanopartículas de ZF-M.....	31
4.2.1. Análisis de adsorción de Timerosal sobre nPs a diferentes pH mediante EAM UV-Vis...	31
4.2.2. Espectroscopía de absorción molecular UV visible (EAM-UV vis).....	33
4.2.3. Cromatografía líquida de alto rendimiento con detector UV-Vis (HPLC UV vis)	34
4.2.4. Análisis de mercurio total en disolución mediante CV-AFS	37
5. CONCLUSIONES	40
6. REFERENCIAS	42



ÍNDICE DE FIGURAS

		Página
Figura 1.	Espectro de absorbancia de ferrita modificada en comparación con TiO ₂ .	2
Figura 2.	Descripción esquemática de la estructura tipo <i>spinel</i> de ZnFe ₂ O ₄ .	3
Figura 3.	Representación de la estructura de un material conductor, semiconductor y aislante.	4
Figura 4.	Esquema de posibles reacciones fotocatalíticas en superficie del catalizador de ferrita de cinc.	6
Figura 5.	Modificación nPs de ZF con 1,4-fenilendiamina por medio de Polimerización.	10
Figura 6.	Esquema reactor utilizado en fotocátalisis (vista interior).	17
Figura 7.	Posibles productos de degradación del Timerosal.	19
Figura 8.	Reactor utilizado en fotocátalisis acoplado a equipo de fluorescencia atómica.	21
Figura 9.	Difractograma de rayos X para (a) Franklinite y (b) síntesis por método de Pechini.	22
Figura 10.	Difractograma de (a) Franklinite (patrón referencia), (b) ZF y (c) ZF-M.	23
Figura 11.	Análisis EDX realizado a ZF obtenida por método de autocombustión a 600°C.	24
Figura 12.	Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido para ZF obtenida por el método de autocombustión a 600°C.	25
Figura 13.	Imágenes obtenidas por TEM para: (a) y (b) ZF, (c) y (d) ZF-M.	25
Figura 14.	Propuesta de polimerización entre ZF y 1,4-fenilendiamina.	26
Figura 15.	Espectro reflectancia difusa: (a) ZF y (b) ZF-M.	27
Figura 16.	Función de Kubelka-Munk para (a) ZF y para (b) ZF-M.	28
Figura 17.	Espectro IR para (a) ZF medio, (b) ZF lejano, (c) ZF-M medio y (d) ZF-M lejano.	29
Figura 18.	Análisis mediante AAS de (a) Zn y (b) Fe soluble durante la fotocátalisis de TMS.	31
Figura 19	Señal de Timerosal dónde (—) para tiempo 0 min y (—) tiempo 60 min. (a) TMS a pH 1.4, (b) TMS a pH 2, (c) TMS a pH 3, (d) TMS a pH 4, (e) TMS a pH 5 y (f) TMS a pH 8.	32
Figura 20.	Espectro de absorción molecular para: (a) Timerosal a tiempo 0 h, (b) fotocátalisis con ZF, (c) fotólisis y (d) fotocátalisis con ZF-M luego de 6h de reacción.	33
Figura 21.	Perfil de (a) fotocátalisis ZF, (b) fotólisis, (c) fotocátalisis ZF-M a 235 nm	34
Figura 22.	Perfil de (a) fotocátalisis ZF, (b) fotólisis, (c) fotocátalisis ZF-M a 265 nm	34
Figura 23.	Cromatogramas de estándar de degradación del Timerosal: (1) Hg (II) 0.05 µg·L ⁻¹ a 1.98 min, (2) Ác. tiosalicílico 5 mg·L ⁻¹ a 3.87 min, (3) Ác. salicílico 10 mg·L ⁻¹ a 4.45	35

min, (4) TMS $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a 6.91 min y (5) Ác. ditiosalicílico $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a 8.13 min.

- Figura 24.** Cromatograma de fotocatalisis (a) TMS a t 0 h $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, (b) FL a 6 h , (c) FD a 6 h ZF-M y (d) FD a 8 h con ZF. 36
- Figura 25.** Variación de la concentración de Timerosal en función del tiempo para: (a) fotocatalisis con ZF-M y Ar, (b) fotólisis con O_2 , (c) fotocatalisis con ZF y O_2 y (d) fotocatalisis con ZF-M y O_2 . 37
- Figura 26.** Espectro de fluorescencia atómica para (a) Hg (II) con reactivo de sacrificio, (b) fotocatalisis de Timerosal con ZF-M y (c) fotólisis de Timerosal. 38
- Figura 27.** Posible ruta de degradación del TMS utilizando radiación solar y ZF-M. 39



ÍNDICE DE TABLAS

	Página
Tabla 1. Condiciones de medición para Fe y Zn en AAS.	16
Tabla 2. Tamaño de partícula (nm) calculado para (a) ZF y (b) ZF-M.	24
Tabla 3. Análisis BET para (a) ZF y (b) ZF-M.	30
Tabla 4. Condiciones utilizadas para la fotocatalisis de TMS usando nPs de ZF-M	33

TABLA DE ABREVIACIONES

	Abreviación
1. Nanopartículas	nPs
2. Ferrita de Cinc	ZF
3. Timerosal	TMS
4. Ferrita de cinc modificada con 1,4-fenilendiamina	ZF-M
5. Difracción de rayos X	DRX
6. Microscopía electrónica de barrido con detector de energía dispersiva	SEM-EDX
7. Microscopía electrónica de transmisión	TEM
8. Espectroscopía de reflectancia difusa	DRS
9. Espectroscopía infrarroja con transformación de Fourier	FTIR
10. Análisis de superficie	BET
11. Cromatografía líquida de alto rendimiento con detector UV-Vis	HPLC UV-Vis
12. Fluorescencia atómica con liberación de vapor frío	CV-AFS
13. Espectroscopia de absorción molecular UV-Vis	EAM UV-Vis
14. Fotodegradación	FD
15. Fotólisis	FL

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes toxicológicos del mercurio

Uno de los temas más preocupantes en la actualidad es la presencia de contaminantes emergentes en la forma de compuestos organometálicos, los cuales son emitidos principalmente por la actividad industrial y agrícola. Estos tienen un impacto potencial en el equilibrio de los ecosistemas al acumularse en suelos y sedimentos marinos [1-6]. Se han utilizado en pesticidas, fertilizantes, pinturas, ropa, contenedores plásticos, entre otros [7-9]. Un ejemplo de agente contaminante organometálico que contiene mercurio, es el Timerosal (tiosalicilato de etilmercurio sódico) el cual es utilizado ampliamente por la industria farmacéutica para inhibir el crecimiento de hongos y bacterias en productos farmacológicos y de cuidado personal, en disoluciones antisépticas y en vacunas. Pese a no haber una aceptación total por la comunidad científica, se ha reportado una relación directa entre el Timerosal y enfermedades neurodegenerativas y trastornos del espectro autista (Guillain Barré, Asperger, entre otros) [10, 11].

Hasta ahora, los métodos empleados para el tratamiento de aguas residuales con compuestos organometálicos son en general de naturaleza no destructiva y se basan principalmente, en una separación física o en un cambio de fase, pero no consiguen la completa eliminación de los contaminantes [10]. Estos tratamientos consideran: filtración de aguas, tratamiento hidrotermal (HT), tratamientos biológicos (aerobio y anaerobio), extracción en fase líquida con disolventes, oxidación química (catalítica, no catalítica, procesos de oxidación avanzada), fitoremediación, adsorción en carbón activado, entre otros [10, 12-16].

En las últimas décadas han surgido grandes avances en la síntesis y diseño de nuevos materiales, como las nanopartículas (nPs), que han aportado nuevas posibilidades en áreas como el diseño de materiales semiconductores, catalizadores, soportes para fármacos, descontaminación, por señalar sólo algunos. El diseño molecular de nPs permite que sean creadas con propiedades específicas acorde a la aplicación deseada. Las nPs pueden ser sintetizadas por diferentes métodos, tales como sol-gel, coprecipitación, deposición en disolución, electroquímicos, entre otros. Los precursores como óxidos metálicos, sales y ácidos, son determinantes en las características morfológicas y reactivas de las nPs sintetizadas [17, 18].

1.2. Nanopartículas de ferrita modificada

Un ejemplo de nPs es la ferrita modificada con algún metal cuya fórmula molecular se representa como $M\text{-Fe}_2\text{O}_4$. Estos compuestos son una alternativa al TiO_2 , que es uno de los catalizadores más utilizados actualmente pero que presenta un bandgap de ~ 3.1 (eV), lo que limita su aplicación con radiación solar porque restringe su absorción sólo al rango ultravioleta (< 380 nm). En contraste, la ferrita posee un bandgap de ~ 1.9 (eV), absorbiendo en el rango visible de la radiación solar (380 nm - 700 nm). Los metales usados para dopar este compuesto ($M\text{-Fe}_2\text{O}_4$) incluyen Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} y Mn^{2+} . En la Figura 1 se pueden observar los valores de absorbancia para la Ferrita modificada con Ca^{2+} , Zn^{2+} y Mg^{2+} , que demuestra el potencial para absorber luz en el rango visible y por tanto, la posibilidad de degradar contaminantes utilizando luz visible [18].

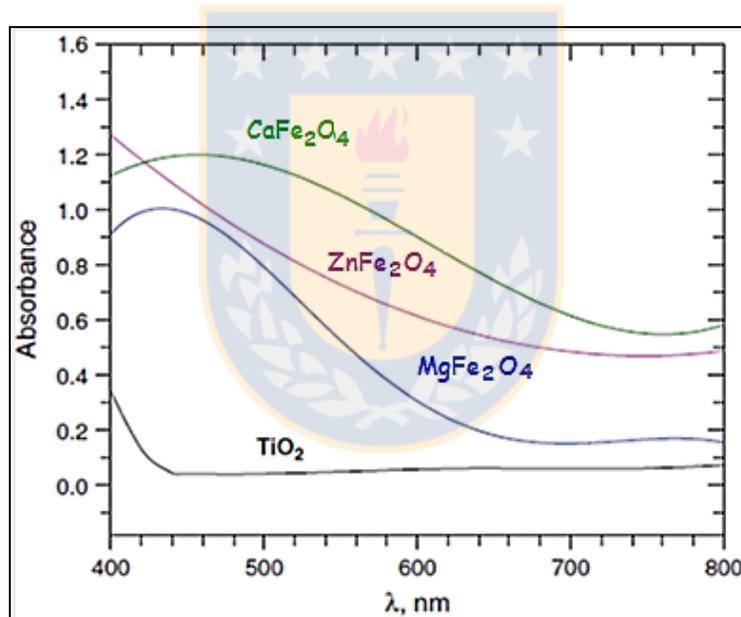


Figura 1. Espectro de absorción de ferrita modificada en comparación con TiO_2 [18].

Por otra parte, la estructura cristalina de la Ferrita es del tipo Espinela (*Spinel*), la que muestra una elevada actividad fotocatalítica [19] y se puede representar como AB_2X_4 , donde, A es un metal, B es Fe^{3+} y X es oxígeno. Esta estructura usualmente consiste en sitios tetraédricos y octaédricos, donde el átomo del metal ocupa un octavo de los sitios tetraédricos y el Fe^{3+} ocupa la mitad de los sitios octaédricos como se observa en la Figura 2 [20].

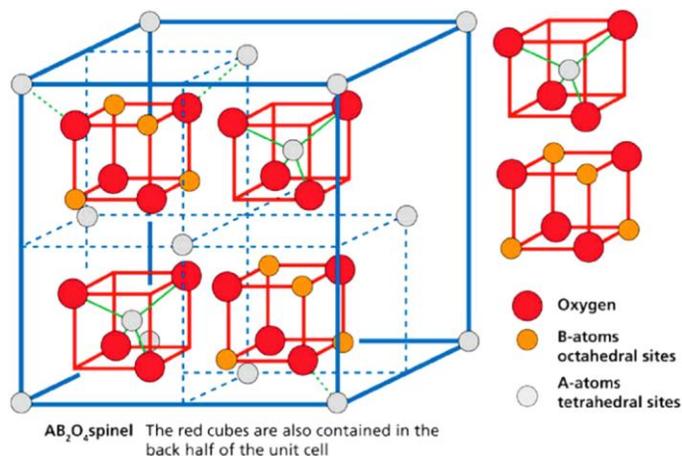


Figura 2. Descripción esquemática de la estructura tipo *spinel* de $ZnFe_2O_4$. [18]

Li et al (2011), señala que existe una relación directa entre las propiedades estructurales y la capacidad fotocatalítica del $ZnFe_2O_4$, lo cual se puede concluir a partir de las diferentes caracterizaciones del material. Por estas razones es que recientemente la ferrita modificada con Zn ha recibido gran atención para ser utilizada como un fotocatalizador, puesto que es un material semiconductor con un bandgap pequeño (~ 1.9 eV) [4, 21], lo que le permite utilizar luz visible junto con ser fotoquímicamente estable [18]. Además, este material presenta una excelente capacidad adsorbtiva [22].

1.3. Fotocatálisis Heterogénea

Dentro de las metodologías que tienen mayor aceptación para la degradación de compuestos organometálicos, podemos encontrar la fotocatalisis heterogénea [16], la cual se fundamenta en un proceso fotocatalítico donde los contaminantes orgánicos son destruidos en presencia de un semiconductor, por ejemplo ZnO y MFe_2O_4 (M: Cu, Zn, Co, Ni, entre otros), un agente oxidante como el oxígeno y una fuente de fotones de una energía mínima [15]. En general, los sólidos con un bandgap inferior a 4 (eV) son considerados semiconductores [16]. En la Figura 5, se puede observar un esquema general de la estructura de un material conductor, semiconductor y uno aislante.

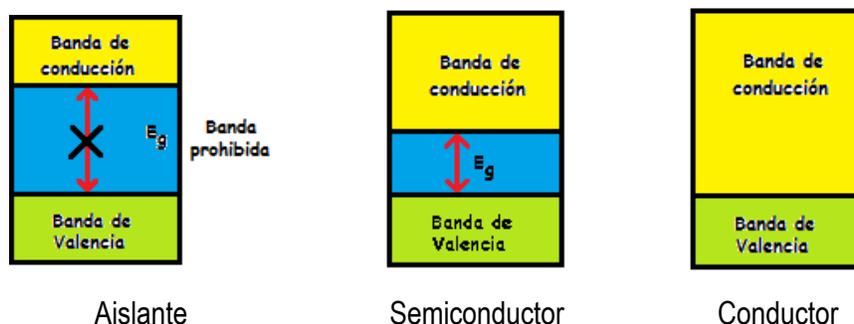
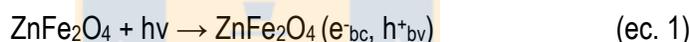


Figura 3. Representación de la estructura de un material conductor, semiconductor y aislante.

(Fuente: elaboración propia).

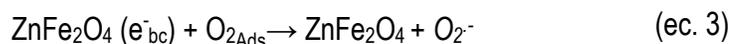
La Fotocatálisis Heterogénea consiste en irradiar la superficie de un sólido semiconductor (ferrita) con una energía mayor a la de su bandgap ($h\nu > E_{bg}$), lo que genera la excitación de electrones (e^-) moviéndolos desde la capa de valencia (b_v) (oxidación) a la banda de conducción (b_c) (reducción) generando el par electrón-hueco (e^-_{bc}, h^+_{bv}) (ec. 1).



En un principio, el par $e^-_{bc} - h^+_{vb}$ podrían recombinarse y eliminar la energía absorbida en forma de calor, lo cual puede ocurrir de manera superficial o interna sin alterar la estructura del catalizador (ec. 2).



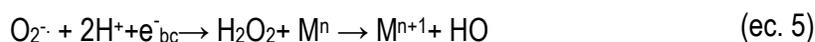
Por otra parte, la migración de electrones hacia la superficie del catalizador permite la reacción con moléculas de oxígeno adsorbido, formando el anión superóxido (O_2^-) (ec.3). En presencia de un ión metálico, como Fe (III), Cu (II) y especialmente Hg (II), con un potencial redox conveniente, este también puede ser reducido actuando como aceptor (ec.4).



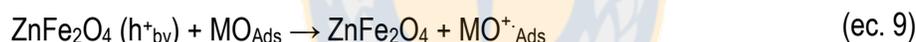
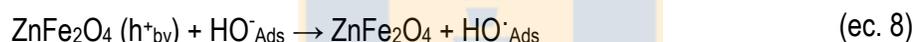
El radical O_2^- puede tener más de una vía de reacción, generando especies altamente oxidantes [18]:

a) Reacciona con H^+ y e^-_{bc} para generar Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2), que puede originar $HO\cdot$ (ec. 5).

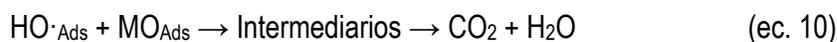
b) Reacciona con H^+ para generar el radical Hidroperóxido ($HO_2\cdot$) (ec. 6).



En paralelo, los huecos generados en la banda de valencia (h_{vb}^+) pueden reaccionar con dadores de electrones, como el agua o aniones hidróxido para promover la generación de radicales hidroxilo ($OH\cdot$) (ec. 7 y 8), los cuales pueden oxidar la materia orgánica (MO) o generar otras especies radicales (ec. 9) [15].



Los radicales hidroxilo generados en el proceso, son oxidantes fuertes y reaccionan rápidamente con la materia orgánica, formando intermediarios oxidados (ec. 10), los cuales pueden mineralizarse completamente hasta formar CO_2 y H_2O [16].



El esquema a continuación (Figura 6) resume las posibles vías de reacción que pueden ocurrir en las nanopartículas en presencia de luz solar. Es importante notar la importancia del oxígeno en el proceso fotocatalítico, puesto que su presencia o ausencia limitará las posibles rutas de reacción.

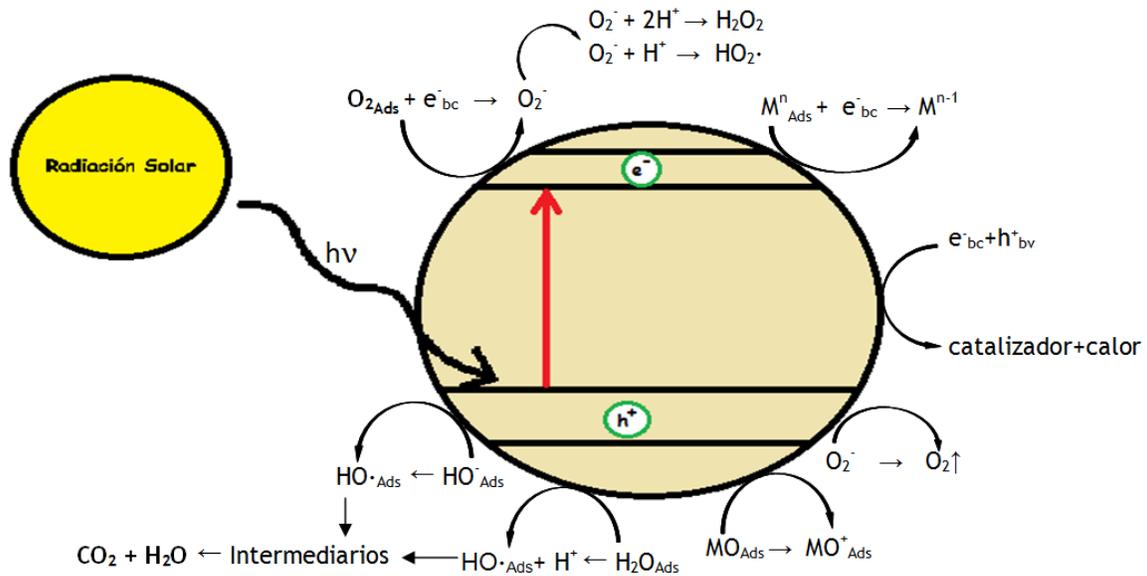


Figura 4. Esquema de posibles reacciones fotocatalíticas en superficie del catalizador de ferrita de cinc. (Fuente: elaboración propia)

Finalmente, el proceso de Fotocatálisis Heterogénea utilizando nPs permite tener una mayor flexibilidad al momento de ser implementada, ya que presenta una alta eficiencia, genera efluentes de elevada pureza, el proceso de adsorción puede ser reversible recuperando el catalizador utilizado, tiene elevada actividad catalítica (gran superficie específica) y es selectiva [14, 23].

Considerando lo anteriormente expuesto, en este proyecto se plantea el uso de nanopartículas semiconductoras de ferrita de cinc como fotocatalizadores que al ser activadas con radiación solar sirvan como una posible ruta para la eliminación de un contaminante organometálico como el Timerosal.

2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2.1. Hipótesis

- ✓ Considerando las propiedades fotocatalíticas de las nanopartículas semiconductoras y la posibilidad del uso de energía solar como medio para la degradación de contaminantes emergentes, se plantea que:

Las síntesis de nanopartículas de ferrita modificadas con cinc (MFe_2O_4) permitirá la fotocátalisis de Timerosal usando radiación solar como fuente de fotones generando la oxidación de la parte orgánica y la reducción del mercurio.

2.2. Objetivo general

- ✓ Sintetizar nanopartículas semiconductoras de ferrita modificada, con alta capacidad adsorptiva y actividad catalítica, para preconcentrar compuestos organometálicos de mercurio y degradarlos mediante fotocátalisis heterogénea asistida por radiación solar.

2.3. Objetivos específicos

1. Sintetizar y caracterizar nanopartículas semiconductoras de ferrita modificada con cinc mediante dos métodos diferentes.
2. Optimizar las condiciones para la degradación fotocatalítica de una disolución de Timerosal en función del pH y presencia de oxígeno.
3. Usar radiación solar para la degradación de Timerosal.
4. Identificar los intermediarios generados durante la degradación fotocatalítica de Timerosal.
5. Evaluar la estabilidad química de las nPs sintetizadas.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Síntesis de nanopartículas semiconductoras de óxidos mixtos MFe_2O_4 (M: Zn)

La síntesis de nanopartículas fue realizada de acuerdo a las propiedades o características fisicoquímicas requeridas, puesto que modificando el método, reactivos y proceso de síntesis, se pueden obtener grandes diferencias en el producto deseado. En este caso, la síntesis se realizó por los métodos sol-gel de autocombustión (con glicina) y de Pechini (con ácido cítrico), que permitieron obtener nPs semiconductoras con diferentes características.

3.1.1. Método Sol-gel de autocombustión

Este método de síntesis tiene una alta efectividad para la obtención de nanomateriales como óxidos, materiales cerámicos, óxidos mixtos, entre otros [24]. Se utilizan sales, como nitratos, sulfatos o carbonatos como agente oxidante y un agente reductor (combustible) como glicina, sucralosa, urea o algún otro carbohidrato. La síntesis por autocombustión se basa en el principio de que una vez que comienza la reacción bajo calentamiento, ocurre una reacción exotérmica que se vuelve autosuficiente en un determinado periodo de tiempo, que dará como resultado la formación del producto final (sólido). La reacción exotérmica comienza con la temperatura de ignición generando una cierta cantidad de calor hasta alcanzar la temperatura de combustión. Luego, la reacción durará hasta que el combustible se acabe, generando un producto sólido homogéneo. Este método tiene la ventaja de producir de manera directa los productos finales deseados, aunque en algunos casos, se necesita una etapa posterior de calcinación para obtener un producto más puro y con la fase cristalina exacta.

La síntesis se llevó a cabo utilizando disoluciones de $ZnNO_3 \cdot 4 H_2O$ (Sigma-Aldrich®, US) y $Fe(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ (Sigma-Aldrich®, US) más la adición de un agente promotor de la ignición, glicina (Merck, Alemania), en la relación 1:2:1, para formar una nueva disolución [24, 25]. Esta se calentó lentamente hasta evaporar el agua presente y promover la formación del gel o resina. Luego, el gel formado se lleva a la temperatura de autocombustión de la glicina ($\sim 263^\circ C$), donde el compuesto orgánico cumplirá la función de ser el combustible de la reacción entre el grupo nitrato y el amonio para provocar la formación de nitrógeno gaseoso. Esta reacción es exotérmica y toma poco tiempo para que transcurra.

Una vez terminado el proceso de combustión, se efectúa una etapa de calcinación en atmósfera oxidante a 600°C con el objetivo de remover el carbono presente en el sólido y así obtener la fase cristalina inorgánica libre de compuestos orgánicos [26, 27].

3.1.2. Método sol-gel de Pechini

Se basa en la formación de complejos metálicos entre ácidos α -hidroxicarboxílicos que contienen uno o más grupos hidroxílicos (ácido cítrico), etilenglicol (Merck, Alemania) y cationes metálicos. Durante la reacción, se forman complejos cítricos que permiten una mejor distribución de iones en la disolución que previene la separación de los componentes en etapas posteriores. La policondensación de etilenglicol y ácido cítrico (Merck, Alemania) comienza alrededor de 100 °C, lo que termina con la formación del gel polímero-citrato. Cuando la temperatura supera los 400 °C, comienza la oxidación y pirólisis del gel formado, culminando con la formación de un sólido compuesto por óxidos y carbonatos, que serán los precursores del sólido que se desea formar.

Finalmente, el sólido obtenido se debe calcinar para lograr la formación de la estructura cristalina deseada con una gran homogeneidad y cristalinidad [26].

3.1.3. Modificación de ZF con 1,4-fenilendiamina ($C_6H_8N_2$)

La modificación de las nPs de ZF obtenidas por el método de autocombustión se llevó a cabo mediante un método de Polimerización utilizando 1,4-fenilendiamina (Merck, Alemania), con la finalidad de incrementar las propiedades de adsorción manteniendo o mejorando su capacidad fotocatalítica. Primero, en 100 mL de agua y vasos separados se debe sonicar ZF y persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$, Sigma-Aldrich®, US) en la relación 1:1. Luego, se monta un sistema como el de la Figura 5 donde se ubica el matraz erlenmeyer con las nPs en un baño de hielo bajo agitación constante, donde será agregado el ácido malónico (Merck, Alemania). Una vez realizado esto, se deja agitar por 10 minutos y se comienza el goteo de $K_2S_2O_8$ (usando una bureta). Finalmente, se deja reposar en frío por 24 h, luego se filtra y se seca en un horno a 45 °C.

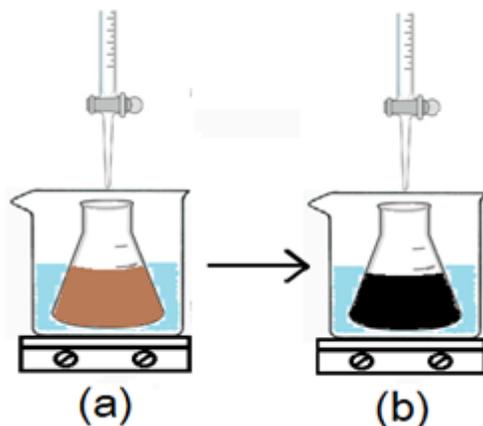


Figura 5. Modificación nPs de ZF con 1,4-fenilendiamina por medio de Polimerización. (Fuente: elaboración propia)

Es importante señalar que según la bibliografía la adición de un polímero en estructuras de nanomateriales no afectan las propiedades fisicoquímicas que estas puedan tener, sino que en el caso de la fotocatalisis y adsorción, estas pueden verse favorecidas [28, 29].

3.2. Caracterización

Con la finalidad de comprender la estructura y composición de los catalizadores obtenidos por los métodos antes descritos, poder relacionarlos con su actividad y propiedades, estos fueron caracterizados estructural y superficialmente por medio de diferentes técnicas que se describen a continuación.

3.2.1. Difracción de Rayos X (XRD)

Para determinar la estructura cristalina de los sólidos sintetizados, se utilizó la difracción de rayos X (XRD) para análisis de polvos. Mediante el uso de esta técnica se pueden determinar las fases cristalinas presentes en un material sólido, así como una aproximación del tamaño del mismo. Se basa en hacer incidir un haz de rayos X con la materia, la cual lo recepciona para luego ser remitidos por los electrones presentes en los átomos que constituyen la materia dispersora. El haz dispersado se caracteriza por mostrar un cierto orden, el cual es mayor o menor, conforme lo es el ordenamiento de los átomos en la materia que dispersa, pudiendo incluso tener simetría espacial cuando los átomos están colocados periódicamente en el espacio, como es en el caso de un cristal.

A partir de los *peaks* característicos, utilizando la señal más intensa y la ecuación de Debye-Scherrer (ec. 11) que relaciona el diámetro promedio de los cristales "d" con el ancho de las líneas de difracción, se procedió a calcular el tamaño de la celda unitaria [30]:

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\text{ec. 11})$$

dónde: d = tamaño medio de los dominios cristalinos (nm)
 K = constante de Scherrer = 1.0
 λ = Longitud de onda de la radiación utilizada=1.9360 Å
 β = ancho a media altura del perfil de difracción puro (en radianes)
 θ = ángulo de Bragg

Hay que tener en consideración que al hacer este cálculo con sólo un *peak* de difracción se elige aquel entre 30° y 50° de 2 θ , ya que para ángulos mayores se produce una disminución de intensidad de los picos y el ensanchamiento es mayor, en cambio, para ángulos menores la asimetría de los picos puede complicar el análisis [31, 32]. Para utilizar este método de cálculo son necesarias algunas consideraciones: la muestra no debe poseer deformaciones (amorfa), el tamaño medio de partículas no debe ir bajo los 5 nm y la composición de la muestra debe tener un porcentaje de contenido metálico superior al 1%>.

Para verificar la estructura cristalina obtenida en las síntesis propuestas, los resultados se compararán con la base de datos JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) en función de la similitud existente entre las líneas de difracción características para cada fase cristalina.

Tratamiento de la muestra y equipamiento

El análisis se realizó en un Difractómetro de Rayos X Bruker D4 (Endeavor, Alemania). Este equipo utiliza radiación del tipo $K_{\alpha 1}$ del anticátodo de Hierro ($\lambda = 1.9360 \text{ \AA Fe}_{K_{\alpha 1}}$) con un filtro de Mn para radiación K_{β} . Para el análisis de muestras sólidas, estas fueron depositadas y compactadas en un portamuestras inerte y el equipo trabajó entre los $10^{\circ} < 2\theta < 89.996^{\circ}$ con una velocidad de $2^{\circ} \cdot \text{min}^{-1}$. Una vez obtenido el difractograma para la ZnFe_2O_4 sintetizada, se comparó con la base de datos JCPDS (01-086-0507 (C) Spinel, Face centered- Fd 3m (227).

3.2.2. Microscopía electrónica de barrido con detector de energía dispersiva (SEM-EDX)

Para obtener información acerca de la morfología de las nPs sintetizadas, se utilizó un microscopio electrónico de barrido acoplado a un detector de energía dispersiva de rayos X, el cual permite además determinar la composición elemental de los sólidos. El SEM usa un haz de electrones de alta energía para generar una variedad de señales sobre la superficie del material en análisis [33]. Estas señales derivan de las interacciones que ocurren entre el haz de electrones y la muestra, lo que revelará información acerca de la morfología (textura), composición química, estructura cristalina, por señalar algunos. El área de análisis puede ir desde los centímetros hasta los micrones, con lo cual se puede generar una imagen digital de lo observado de manera instantánea, con magnificaciones del orden de 20X a 30000X con una resolución espacial de 50 a 100 nm. El SEM es capaz de realizar análisis en puntos específicos de la muestra, lo que es realmente útil para realizar análisis cualitativos o semicualitativos sobre la composición química de la muestra (usando EDX), estructura cristalina, orientación de cristales (EBSD), entre otros [33].

Tratamiento de muestra y equipamiento utilizado

Las muestras analizadas fueron sometidas a un pre-tratamiento que consistió en tomar una pequeña cantidad del sólido molido (mortero de ágata) y adicionarlo a 1mL de etanol/agua (50% v/v) formando una dispersión, luego, se tomaron 5 microlitros de esta para ser disgregado sobre una gradilla. El equipo utilizado fue un *JSM-6380 LV (JEOL, Alemania)*.

3.2.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El Microscopio electrónico de transmisión (TEM) opera con el mismo principio básico que uno de luz, excepto que usa un haz de electrones en vez de una fuente de luz. Al tener esta fuente de alimentación, con una longitud de onda menor, se pueden obtener imágenes con una resolución miles de veces mejor que un microscopio normal. El TEM emplea la transmisión y dispersión de los electrones para formar imágenes, la difracción de los electrones para obtener información acerca de la estructura cristalina y la emisión de los rayos X característicos para conocer la composición elemental de la muestra. Este instrumento se puede considerar como un canal de comunicación entre un objeto (problema) y el observador. La información que se obtiene es gracias a la interacción física del haz de electrones de alta energía (20-1500 kV) con

la materia y los detectores presentes en el sistema, que recogen imágenes intermedias proyectadas por medio de lentes a una pantalla fluorescente o digital.

Los microscopios de transmisión tienen una capacidad de resolución de hasta 0.23 nm entre puntos y 0.14 nm entre líneas, lo que permite aplicarlo en variados campos de investigación: biología, medicina y materiales [33].

Tratamiento de muestra y equipamiento utilizado

Las muestras analizadas fueron sometidas a un tratamiento previo que consistió en "moler" una pequeña porción del sólido en un mortero de ágata, para luego añadir la mezcla etanol/agua (50% v/v). Se tomó una porción y se dispersó sobre una gradilla de cobre. Se utilizó un microscopio electrónico de transmisión JEM-1200EX II (JEOM, Alemania), con una resolución de 5 Å, 120 kV y una cámara F82 (Gatan, USA).

3.2.4. Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS)

La espectroscopía de reflectancia difusa (DRS) se basa en recoger la radiación reflejada en todas las direcciones por superficies rugosas. Cuando se aplica en la región infrarroja y se utiliza la función de la transformada de Fourier como medio para procesar los datos, se conoce como "espectroscopía infrarroja de reflexión con transformada de Fourier" (DRIFTS).

Esta técnica se basa en que parte de la radiación IR incidente sobre la muestra, se puede reflejar regularmente (es decir, siguiendo las reglas de la reflexión); otra parte se puede dispersar de forma difusa y una tercera parte puede ser absorbida en el interior de la muestra o difractada por los bordes de los granos, dando lugar a más luz dispersada en todas las direcciones. Así, la reflexión regular distorsiona el espectro de reflexión difusa, razón por la cual el componente de reflexión regular no es considerado, lo que se consigue con accesorios diseñados para este fin [34].

A diferencia de la espectroscopía de absorción IR, en la que hay una relación lineal entre la concentración de la muestra (dada por la LLB), en espectroscopía de reflexión difusa esto no ocurre. Por lo tanto, el análisis cuantitativo por esta técnica no es sencillo, y puede emplearse una función empírica denominada Kubelka-Munk, que transforma los espectros de reflectancia en espectros semejantes a los de absorbancia clásicos.

La reflectancia difusa es una excelente herramienta para el análisis de muestras sólidas o cristales en el rango IR. Como en el análisis por medio de transmisión, las muestras que se analizan por reflectancia difusa son generalmente comparadas con un blanco de KBr como espectro base al no presentar reflectancia alguna. Esta técnica además, presenta facilidades al momento de la manipulación de muestras, tiempo de análisis y tratamiento de muestra.

Tratamiento de muestra y equipamiento utilizado

Los valores de bandgap de los diferentes compuestos sintetizados se obtuvieron a través de un espectrofotómetro UV-Vis UV-2700 (Shimadzu, Japón) con una esfera de integración (ISR-2600 Plus), usando como blanco una muestra de sulfato de bario (BaSO_4) (Merck, Alemania). Las medidas se registraron en el modo de reflectancia difusa (R).

3.2.5. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopía infrarroja (IR) estudia la interacción entre la materia y la radiación infrarroja, que corresponde a la región del espectro electromagnético entre 0.7 (μm) a 1000 (μm). Esta región se divide en infrarrojo cercano, medio y lejano (NIR, MIR y FIR, por siglas en inglés), que corresponde a las longitudes de onda de 0.7-2.5 (μm), 2.5-25 (μm) y 25-1000 (μm), expresado en número de ondas 4000-14300 (cm^{-1}), 400-4000 (cm^{-1}) y 10-400 (cm^{-1}), respectivamente [35].

Esta técnica es utilizada para la determinación de grupos funcionales en una molécula, es decir, fragmentos estructurales con unas propiedades químicas comunes (un grupo metileno, carbonilo, acetona, entre otros). La característica principal de la espectroscopía IR es que permite identificar especies químicas a través de la determinación de la frecuencia (número de ondas) en la que presentan bandas de absorción en el espectro IR. Además, presenta varias ventajas como técnica analítica; ya que la intensidad de estas bandas puede utilizarse para determinar la concentración de las especies presentes en la muestra, es sencilla y rápida, se pueden analizar muestras en cualquier estado y presenta una alta sensibilidad [28, 29].

Tratamiento de muestra y equipamiento utilizado

Los espectros fueron obtenidos utilizando un equipo Nicolet Nexus 470 FT-IR (ThermoScientific, Alemania), usando como blanco una pastilla de KBr (Merck®, Alemania). Las

muestras fueron homogeneizadas (1 mg) con 100 mg de KBr, para luego ser comprimidas en una prensa hidráulica y analizadas a temperatura ambiente en un rango de 4000-50 cm^{-1} .

3.2.6. Análisis de superficie

La superficie específica de la muestra se realizó por medio de la adsorción-desorción física de nitrógeno a 77 K. El análisis de la muestra inicia con un proceso de desgasificación con N_2 durante 6 horas a una temperatura de 200°C para remover cualquier impureza desde la superficie del sólido. A partir de los datos de adsorción/desorción obtenidos y utilizando el modelo de Brunauer, Emmett y Teller (BET), es posible determinar la capacidad de la monocapa y con esto la superficie específica del sólido y el volumen de poro [36].

Tratamiento de muestra y equipamiento utilizado

La adsorción/desorción de N_2 a 77(K) sobre la superficie de la muestra se realizó en un equipo Tristar II 3020, Micrometrics, U.S.A..

3.2.7. Determinación estabilidad química de las nanopartículas (AAS)

Para determinar la estabilidad química de las nPs de ZnFe_2O_4 sintetizadas, se determinó la concentración de Fe y Zn soluble mediante espectroscopía de absorción atómica (AAS) una vez finalizada la fotocatalisis. Esta técnica se basa en el uso de atomizadores con o sin llama para producir átomos libres del metal en el haz de radiación. El atomizador con llama está compuesto de un nebulizador y un quemador. La disolución con la muestra es convertida primero en un fino aerosol, luego es llevada a la llama que entrega suficiente energía para evaporar el solvente o medio en que se encuentra la muestra, y así descomponer los compuestos químicos, resultando por este efecto átomos libres en su estado gaseoso y fundamental. Las mezclas de gases más usadas para producir la llamada adecuada son: aire/propano, aire/acetileno, por ejemplo. Otra componente importante de estos equipos es el monocromador, que tiene como función distinguir las diferentes líneas de resonancia emitida por la lámpara y así poder seleccionar la que se desea analizar. Como detector se emplea un fotomultiplicador, que produce una corriente eléctrica, la cual es proporcional a la intensidad de la línea aislada por el monocromador. Un amplificador selectivo amplifica la señal pasando

luego a un dispositivo de lectura que puede ser un voltímetro digital o un registrador u otros [37].

Tratamiento de muestra y equipamiento utilizado

La concentración de ambas especies se calculó utilizando una curva de calibración externa entre 0.1-100 mg·L⁻¹ para cada elemento. Las concentraciones se prepararon a partir de un estándar de Fe de 1000 µg·L⁻¹ y Zn de 1000 µg·L⁻¹ (CertiPUR Merck, Alemania), en agua ultrapura millipore (Merck, USA).

Para el análisis de muestras se utilizó un espectrómetro PerkinElmer modelo (Analyst 200, U.S.A.). Las condiciones de análisis fueron:

Tabla 1: Condiciones de medición para Fe y Zn en AAS. (Fuente: elaboración propia)

Variable	Hierro (Fe)	Cinc (Zn)
Longitud de onda (nm)	248.33	213.86
Slit (ancho, alto) (nm)	1.8/1.35	2.7/1.8
Oxidante (flujo)	Aire (10 L·min ⁻¹) Acetileno (2.50 L·min ⁻¹)	Aire (10 L·min ⁻¹) Acetileno (2.50 L·min ⁻¹)
Fuente de luz	Lámpara de cátodo hueco	Lámpara de cátodo hueco

3.3. Fotodegradación de Timerosal

3.3.1. Reactor utilizado en fotocatalisis

Los experimentos de fotocatalisis se llevaron a cabo en un reactor de borosilicato transparente a la radiación solar (λ utilizada entre 200-700 nm), con un volumen de 150 mL y dos conectores que permitían la entrada/salida de gases. La degradación se llevó a cabo utilizando un volumen de 100 mL de disolución de Timerosal de concentración 10 mg·L⁻¹ a pH 4.0, con una concentración del catalizador (en suspensión) de 0.1 g·L⁻¹ bajo agitación constante (1500 rpm) (agitador magnético MMS-3000, Boeco, Alemania). La fuente de radiación fue de una lámpara de mercurio tipo luminaria con una intensidad de 15 m W·cm⁻² equivalente a la radiación solar [10] y la temperatura fue de 25

°C regulada con un sistema de extractores externo. Las muestras fueron tomadas con jeringas cada 2 horas y filtradas utilizando filtros plásticos de 0.22 μm Millipore (Merck ®, Alemania).

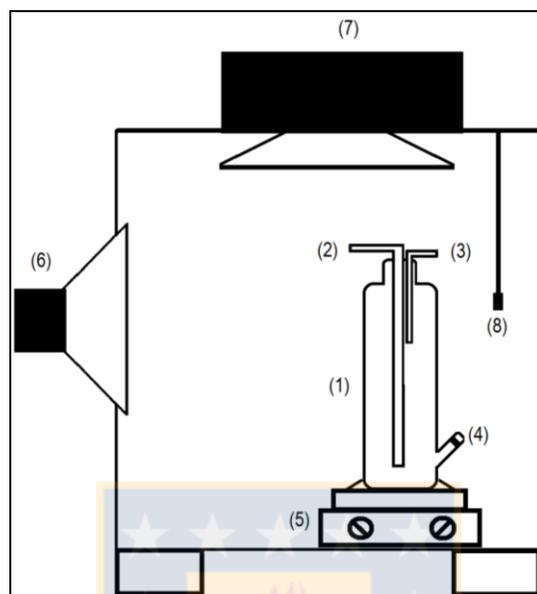


Figura 6. Esquema de reactor utilizado en fotocatalisis (vista interior). (1) reactor de borosilicato, (2) entrada de gas, (3) salida de gas, (4) toma de muestra, (5) agitador magnético, (6) fuente de radiación, (7) sistema de enfriamiento (ventilador) y (8) sensor de temperatura. (Fuente: elaboración propia)

3.3.2. Espectroscopía absorción molecular UV visible (EAM-UV vis)

Esta técnica analítica permite determinar la concentración de un compuesto en disolución. El principio básico señala que las moléculas absorben la radiación electromagnética, y que la cantidad de luz absorbida se relaciona directamente con la concentración del analito en disolución, o expresado de otra manera "la fracción de radiación incidente absorbida es proporcional a la concentración de moléculas presentes" [38].

Cuando la radiación pasa a través de la disolución, la cantidad de luz absorbida o transmitida es una función exponencial de la concentración del soluto y también una función de la longitud de onda que atraviesa la muestra según la siguiente relación:

$$\text{Log } \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (\text{ec. 11})$$

- Dónde:
- I_0 = Intensidad de la luz incidente.
 - I = Intensidad de la luz transmitida a través de la disolución.
 - c = Concentración de la disolución en mol·L⁻¹.
 - l = Longitud de la cubeta en cm.
 - ε = Absortividad molar o coeficiente de extinción molar (M⁻¹·cm⁻¹).

En el caso del Timerosal, el perfil observable en EAM UV-Vis está compuesto por 3 bandas características: 205 nm, 235 nm y 265 nm. La primera señal corresponde a la transición electrónica $\pi \rightarrow \pi^*$ asociada a compuestos aromáticos con sistema π -conjugados, que en este caso corresponde al grupo benceno presente en la molécula. La señal a 235 nm se asocia a las transiciones de alta energía $n \rightarrow \pi^*$ que son típicas para átomos con pares de electrones no enlazadas, como al azufre (-S-) presente en el enlace -S-Hg-Et del Timerosal. Finalmente, la señal a 265 nm corresponde a transiciones electrónicas de menor energía $n \rightarrow \pi^*$ de sistemas conjugados, en este caso, al grupo carboxílico (-COOH) unido al sistema aromático [10, 11].

Tratamiento de muestra y equipamiento

Para analizar las muestras previamente filtradas se utilizó un Espectrofotómetro UV-Vis LAMBDA 25 (PerkinElmer Ltd, U.S.A.) operando entre 190 y 400 nm. El equipo operó con una pasabanda de 1 nm a una velocidad de 480 Hz y con 1 cm de trayecto óptico empleando cubetas de cuarzo. El blanco consistió en agua ultrapura millipore (Merck, USA) a pH 4. Para seguir el transcurso de la reacción se midió la absorbancia en tres longitudes de onda específicas para el Timerosal: 205 nm, 235 nm y 265 nm.

3.3.3. Cromatografía líquida de alto rendimiento con detector UV-Vis (HPLC UV-vis)

La cromatografía líquida de alto rendimiento se enmarca dentro de la cromatografía de elución. En esta, un líquido (fase móvil) circula en íntimo contacto con un sólido u otro líquido inmisible (fase estacionaria); luego, al introducir una mezcla de sustancias (analitos) en la corriente de fase móvil, cada analito avanzará a lo largo del sistema con una velocidad diferente que dependerá de su afinidad por cada una de las fases. Esto supone que después de terminado el

recorrido de la muestra por la columna, cada una de las sustancias introducidas en el sistema eluirá con un tiempo diferente, es decir, se separarán.

Existen diferentes tipos de cromatografía líquida que se clasifican según la naturaleza de la fase estacionaria, ya que esta es la que impone fundamentalmente el mecanismo de separación.

Podemos encontrar la cromatografía de adsorción (separar líquido-sólido), de reparto/adsorción (separar fases ligadas químicamente), intercambio iónico (diferencia de cargas entre soluto y fase estacionaria) y de exclusión molar (separación por tamaño de poros). El mecanismo de retención en los dos primeros casos es similar, varía únicamente el tipo de interacciones que se producen y cuál de ellas es la predominante; por esta razón, en la práctica se realiza otra división de los dos primeros tipos de cromatografía, dependiendo de la fase estacionaria: cromatografía de fase normal y de fase reversa (inversa). La primera se basa en la presencia de puntos activos de alta polaridad, y las interacciones que se producen con el soluto son específicas del grupo activo. La fase estacionaria puede ser un sólido adsorbente (sílice o alúmina), o bien, un soporte al que se unen químicamente moléculas orgánicas que presentan grupos funcionales de alta polaridad (ciano, amino, entre otros) [39]. En este caso se utiliza cromatografía de fase reversa, la cual se basa en la naturaleza apolar (cadena hidrocarbonada o grupos fenilos) y las interacciones que se producen son inespecíficas (efecto solvóforo)

Según Yepsen et al (2015) los intermediarios de reacción que derivan de la fotocatalisis del Timerosal son los que aparecen en la Figura 7.

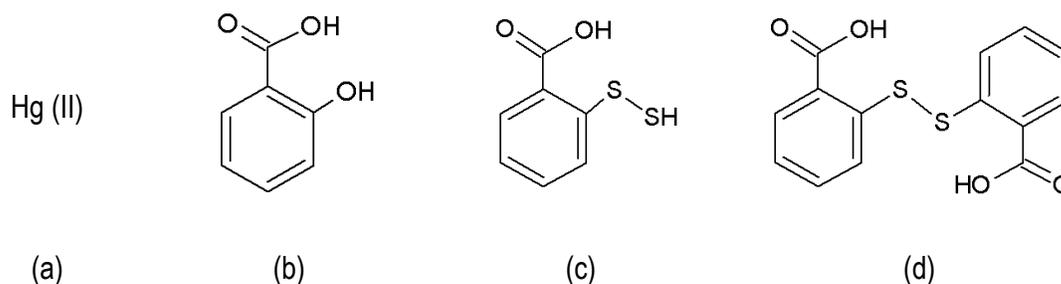


Figura 7. Posibles productos de degradación del Timerosal: (a) mercurio (II), (b) ácido salicílico, (c) ácido tiosalicílico y (d) ácido ditionsalicílico.

Tratamiento de muestra y equipamiento

Para la determinación de los intermediarios y productos de reacción se utilizó un cromatógrafo KNAUER (Smartline, Alemania) con un detector UV-Vis operando a 254 nm y 25°C. Se realizó cromatografía en fase reversa con una columna LiChroCART 150 mm x 4,6 mm ($\theta = 5 \mu\text{m}$) Purospher® STAR RP-18 endcapped, con pre-columna, además de un loop de 20 μL (para inyección de la muestra). Se utilizó una fase móvil compuesta por: Metanol (Merck, Alemania), Agua ultrapura millipore (Merck, USA) y ácido Orto-fosfórico (Merck, Alemania), en la relación 66:33:1 con pH 3 y a un flujo de 1 mL·min⁻¹.

La concentración de Timerosal (Merck, Alemania) se determinó utilizando una curva de calibración externa entre 1-10 mg·L⁻¹ a partir de la sal del mismo. Los estándares utilizados fueron (a) mercurio (II) (1000 mg·L⁻¹ CertiPUR Merck, Alemania), (b) ácido salicílico (Merck, Alemania), (c) ácido tiosalicílico (Merck, Alemania) y (d) ácido ditiosalicílico (Merck, Alemania).

Todos los reactivos utilizados eran de grado HPLC, previamente sonicados y filtrados.

3.3.4. Espectroscopía de fluorescencia atómica con generación de vapor frío (CV-AFS)

La técnica de vapor frío es un método de atomización aplicable solamente para la determinación de mercurio, ya que es el único elemento metálico que tiene una presión de vapor apreciable a temperatura ambiente. Este método consiste en la vaporización química en frío seguida de la medición por espectrofotometría de fluorescencia atómica. En este caso, el Hg²⁺ por tratamiento con una mezcla reductora de HCl/NaBH₄ (Merck, Alemania) es reducido a Hg⁰. Luego, el Hg elemental es conducido hacia la llama por un gas inerte (Ar). El análisis se completa midiendo la fluorescencia emitida por mercurio elemental al ser irradiado con una lámpara de cátodo hueco a 253.7 nm la cual corresponde a la longitud de onda característica de absorción del Mercurio [40]. El sistema de detección utilizado fue acoplado al reactor como muestra la Figura 7:

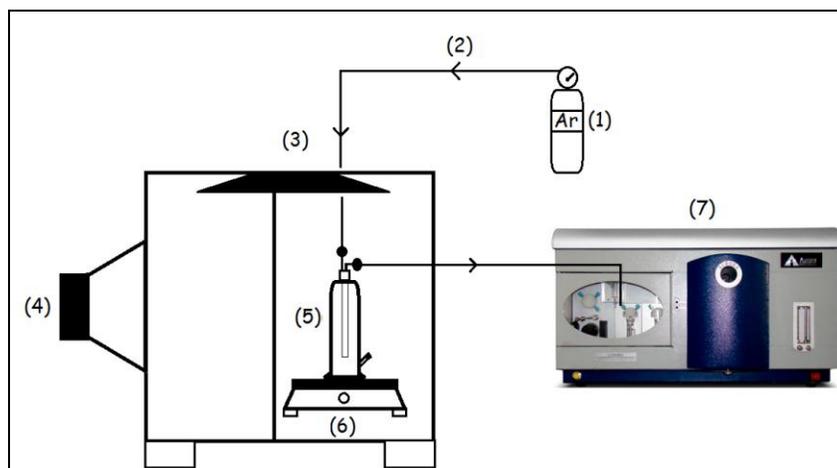


Figura 8. Reactor utilizado en fotocatalisis acoplado a equipo de fluorescencia atómica: (1) gas de arrastre (Argón), (2) línea de conexión, (3) sistema de enfriamiento (ventilador), (4) fuente de radiación, (5) fotoreactor, (6) agitador magnético y (7) equipo de fluorescencia atómica (AFS).
(Fuente: elaboración propia).

Tratamiento de muestra y equipamiento

Para determinar la presencia y concentración de Hg (0) a partir de la reducción de Hg (II) se utilizó el equipo Aurora Lumina 3300 (Canadá), utilizando calibración normal, con una curva de $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ a $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de estándar de mercurio (II) ($1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ CertiPUR MERCK, Alemania), 20% en volumen de ácido clorhídrico supra puro (Merck, Alemania) en matraz aforado a 50 mL y una disolución de NaBH_4 al 1.5% (m/V) (7.5 g de NaBH_4 , 0.05 % m/V de NaOH para 500 mL de agua). El equipo utilizó un flujo de gas carrier (portador) de $400 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, de gas escudo $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ y bomba al 90%.

Para la determinación de Hg (0) a partir de la degradación Timerosal se utilizó una concentración de $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ del compuesto y utilizando como reactivo de sacrificio ácido fórmico en la relación 1:3. Las condiciones de medición del equipo fueron las mismas que para el Hg (II).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Síntesis de nanopartículas

A continuación se presentan los resultados obtenidos para los materiales sintetizados por medio de los dos métodos antes descrito: Autocombustión y Pechini, en base a las diferentes caracterizaciones realizadas para cada uno.

4.1.1. Difracción de Rayos X (XRD)

Una vez realizadas las síntesis de los sólidos por los dos métodos descritos, se utilizó esta técnica para conocer la estructura cristalina que presenta cada uno de los productos. En la Figura 9 se observa el difractograma de rayos X para el sólido de referencia para la ZF (a) y para el obtenido por el método de Pechini (b). Al analizar los resultados y contrastar con el difractograma patrón, es evidente que el material obtenido es una mezcla de otros compuestos y no sólo el material deseado. A partir del análisis de los *peaks* característicos, se concluye que corresponde a una mezcla de ZnO (JCPDS 00-003-0888) y Fe₂O₃ (JCPDS 00-032-0469).

Debido a las impurezas que presenta este método de síntesis al entregar un material sólido con más de una fase, se decide no usar este material por la dificultad de interpretar los resultados obtenidos, ya que este proporciona un sólido impuro y con la estructura cristalina no deseada. Lo anterior contrasta con la pureza y cristalinidad obtenida en el material sintetizado por el método de autocombustión (Figura 10).

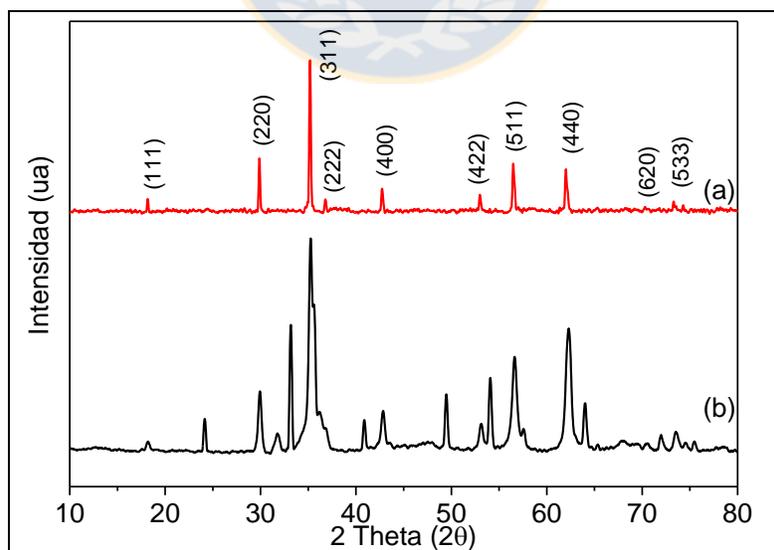


Figura 9. Difractograma de rayos X para (a) Franklinite (patrón referencia) y (b) síntesis por método de Pechini. (Fuente: elaboración propia).

En la Figuras 10, se pueden apreciar los difractogramas para la $ZnFe_2O_4$ pura obtenida por el método de autocombustión y luego de ser modificada con el polímero. El difractograma (a) corresponde a la Franklinita [41], que se utiliza como referencia al ser el compuesto puro de fórmula $ZnFe_2O_4$ (JCPDS 01-086-0507 Spinel (Zn, Fe)), (b) es el sólido obtenido en la síntesis de autocombustión a $600^\circ C$ y (c) corresponde a la $ZnFe_2O_4$ modificada con el polímero (1,4-fenilendiamina).

A partir de los difractogramas obtenidos, se observan los *peaks* característicos a 2θ de 30° , 42.9° , 56.6° y 62.2° . Estos valores son concordantes con los reportados para la $ZnFe_2O_4$ y corresponden a los planos (2 2 0), (4 0 0), (5 1 1) y (4 4 0) respectivamente [42, 43]. Además, se puede observar la ausencia de otras fases en el sólido sintetizado, al no aparecer bandas determinantes asociadas a otro compuesto.

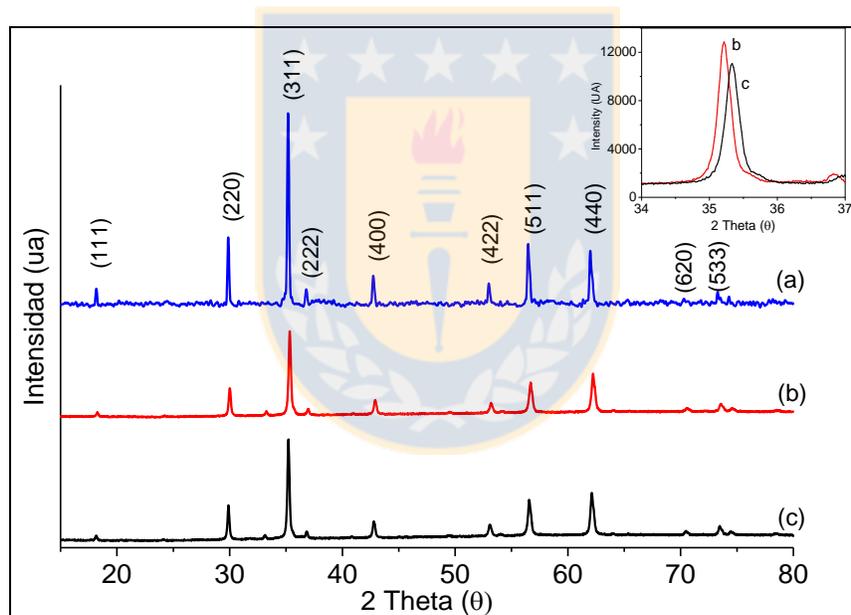


Figura 10. Difractograma de (a) Franklinite, (b) ZF y (c) ZF-M. (Fuente: elaboración propia)

Si se observa el "acercamiento" realizado en la parte superior derecha de la Figura 10, es posible notar que existe una diferencia entre la señal que aparece para la (b) ZF y (c) la ZF-M. Esta diferencia parece no ser significativa en cuanto a intensidad y ángulo (θ) del *peak*, sin embargo, existe una diferencia entre ambas: la señal (c) presenta una menor intensidad y se desplaza un par de grados con respecto a la señal original. Este efecto se debería al proceso de polimerización entre

el sólido y el polímero, ya que al entrar en contacto ambas fases se produce la formación de nuevos enlaces superficiales que afectan la reflexión de rayos X [41, 42].

Además, basado en la señal de mayor intensidad que aparece en el difractograma y utilizando la ecuación de Debye-Scherrer [44], en la Tabla 4 se puede observar el tamaño de partícula calculado:

Tabla 2: Tamaño de partícula (nm) calculado para (a) ZF y (b) ZF-M. (Fuente: elaboración propia)

#	Tipo material	Tamaño (nm)
(a)	ZF	58.2
(b)	ZF-M	46.5

4.1.2. Microscopía electrónica de barrido con detector de energía dispersiva (SEM-EDX) y de transmisión (TEM)

Esta técnica se utilizó para determinar la morfología (SEM) y composición (EDX) de la muestra sólida. A partir del análisis EDX se obtuvo la composición elemental del material sintetizado, donde se demuestra que en el sólido existe Fe, Zn y O. La presencia de estos elementos se corroboró verificando la señal característica de cada elemento según “*Energy table for EDS analysis (JEOL)*”, donde fue posible contrastar la información respectiva para Fe, Zn y O con la Figura 11 obtenida del análisis EDX para la ZF obtenida por el método de autocombustión a 600 °C.

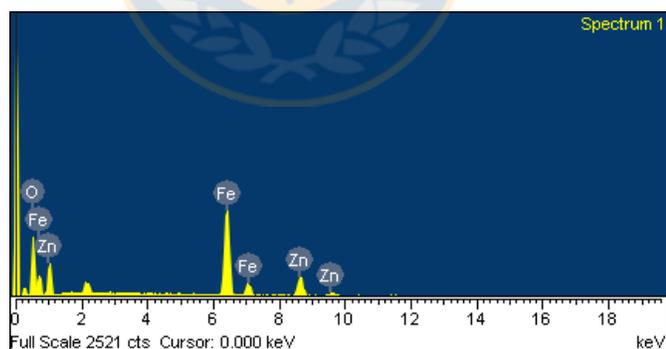


Figura 11. Espectro EDX realizado a ZF obtenida por método de autocombustión a 600 °C.

Las imágenes del SEM (Figura 12) muestran estructuras aglomeradas y ahuecadas (poros) del orden de los micrómetros, estas características son esperadas cuando se realiza una síntesis por medio del método de autocombustión a altas temperaturas, método típico para la obtención de estructuras tipo espinela [45].

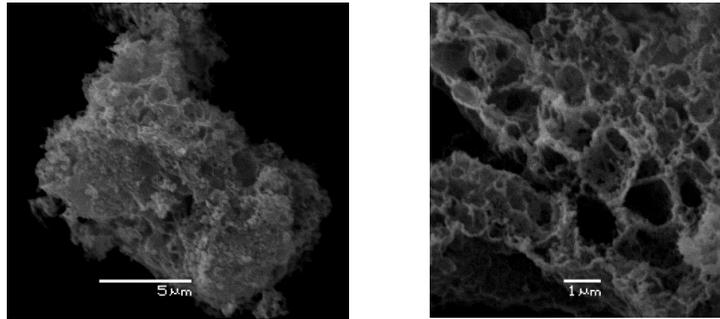


Figura 12. Imágenes obtenidas por Microscopía electrónica de barrido para ZF obtenida por el método de autocombustión a 600°C. (Fuente: elaboración propia)

La estructura nanométrica de la ferrita de cinc se pudo observar por medio de microscopía electrónica de transmisión (TEM). A partir de las imágenes obtenidas (Figura 13 a y b) es posible clasificar el tamaño aproximado de las estructuras sintetizadas en el rango de los nanómetros, lo que es concordante con el valor calculado por medio de la difracción de rayos X y la ecuación de Debye-Scherrer. La morfología de las estructuras puede clasificarse como del tipo “esférica” con distintos tamaños (Figura 13.b).

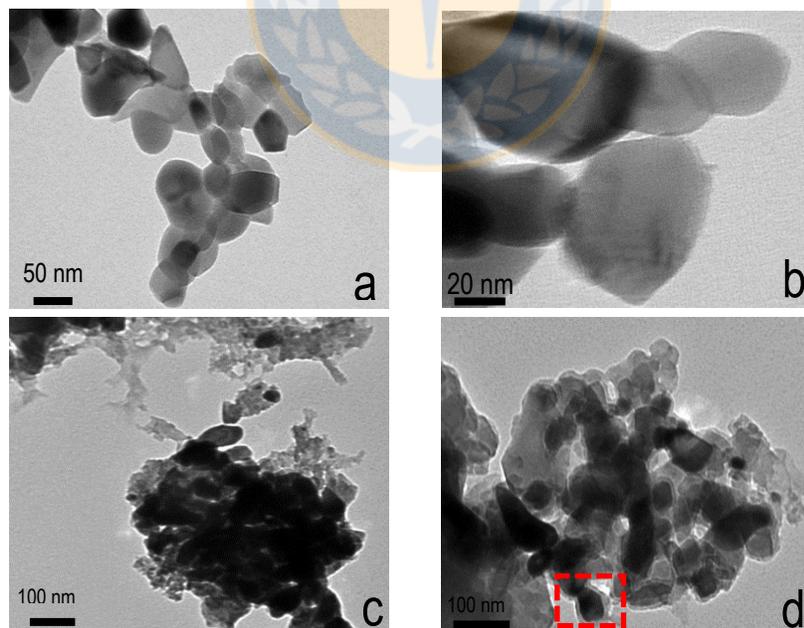


Figura 13. Imágenes obtenidas por TEM para: (a) y (b) ZF, (c) y (d) ZF-M. (Fuente: elaboración propia)

Analizando la Figura 13.c se puede diferenciar claramente la presencia del polímero al ser integrado en las nanopartículas de ZF por medio del proceso de Polimerización. En la Figura 13. c y d, se aprecia cómo el polímero aparece “cubriendo” la estructura sólida y también algunas aglomeraciones del mismo. Estos dos efectos se pueden corroborar con los obtenidos en DRX y en FTIR. En este caso, el proceso de polimerización permite agregar un recubrimiento polimérico a las nanopartículas de ZF [47] según el siguiente mecanismo propuesto:

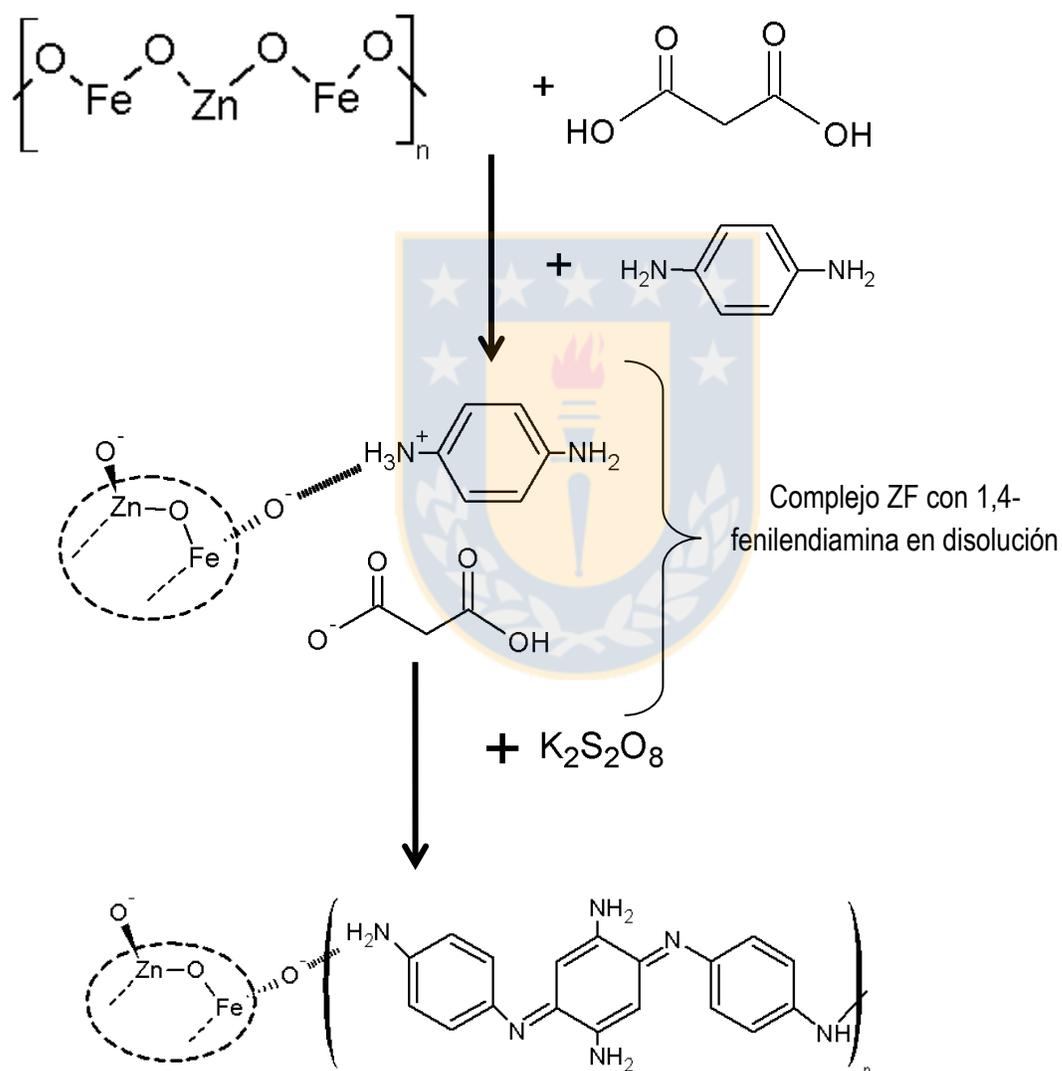


Figura 14. Propuesta de polimerización entre ZF y 1,4-fenilendiamina. (Fuente: elaboración propia)

A su vez, también cabe señalar la homogeneidad del material que se observa en las imágenes lo que estaría relacionado con la gran interacción que existe entre ZF y el polímero según

los resultados de FTIR. Esta relación se puede demostrar a partir del mecanismo propuesto, donde tenemos inicialmente las nanopartículas de ZF en disolución y se agrega a ella el monómero de 1,4-fenilendiamina en medio ácido, generando el catión fenilendiamina. Esta especie es atraída por la carga negativa presente en los grupos hidroxilos adsorbidos sobre la superficie del catalizador, formando un complejo con el ácido malónico. Luego, se adiciona el persulfato de potasio como agente oxidante para completar el proceso de polimerización y formar una cubierta alrededor de las nanopartículas de ZF [28, 29].

4.1.3. Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS)

La propiedad óptica de absorción de radiación de la ZF fue estudiada por medio de la espectroscopía de reflectancia difusa realizada al material en estado sólido. Los resultados obtenidos en la Figura 15, muestra el espectro de absorbancia de la (a) ZF y (b) ZF modificada.

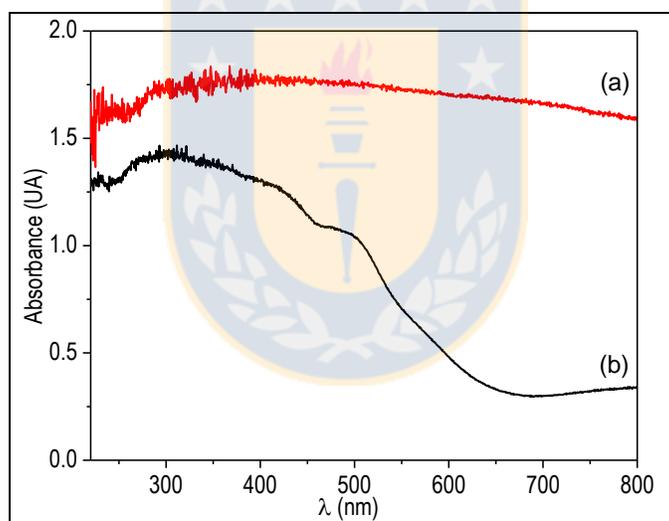


Figura 15. Espectro reflectancia difusa: (a) ZF y (b) ZF-M. (Fuente: elaboración propia)

Para calcular el valor del bandgap y con esto la longitud de onda a la cual absorbe radiación el catalizador sintetizado, se utilizó la función de Kubelka-Munk versus la longitud de onda como se ve en la Figura 16 [47]. Al utilizar la pendiente de esta curva junto con la ecuación de Planck, el valor del bandgap calculado para la ZF fue de 2.13 (eV) lo que permite al material absorber en el rango visible del espectro visible (580 nm) y para la ZF-M, el valor calculado fue de 1.51 (eV) lo que corresponde a 824 nm. Este cambio en el valor del bandgap se debe al cambio en la estructura del

material al dopar las nPs puras con un polímero [46]. Sin embargo, cabe destacar que pese a existir una variación en el valor y el espectro de absorción de la ZF-M con respecto al original, esto no se traduce en un efecto negativo para el catalizador, ya que como se señala en distintas fuentes bibliográficas, existe un fenómeno sinérgico entre las nPs de un óxido metálico y un polímero, aumentando sus propiedades de adsorción y fotocatalisis [45, 48, 49].

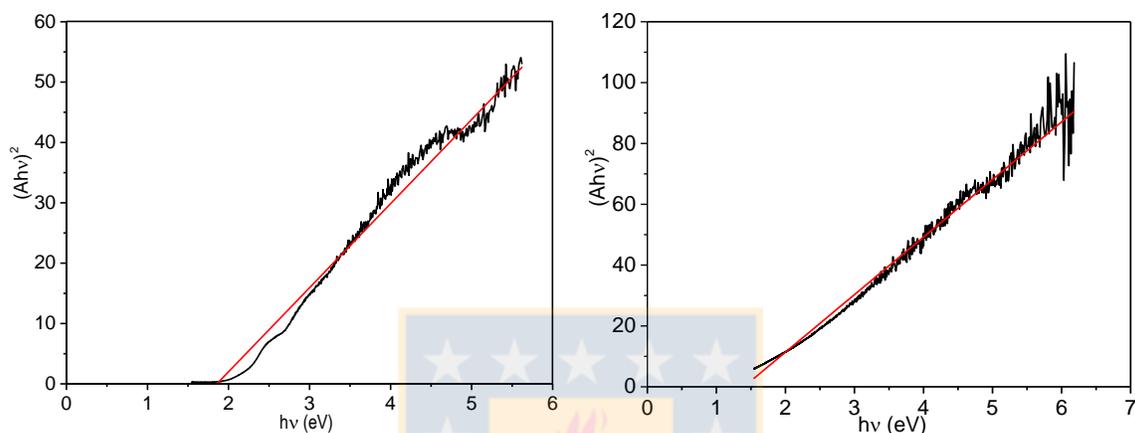


Figura 16. Función de Kubelka-Munk para (a) ZF y para (b) ZF-M. Ambas incluyen pendiente para determinación de bandgap. (Fuente: elaboración propia)

4.1.4. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica se usó para obtener información complementaria acerca de la composición superficial (grupos funcionales presentes) del compuesto sintetizado. En la Figura 17.(a) se observa el espectro IR para la ZF desde los 4000 a 400 cm^{-1} , mientras que en la Figura 17.(b) se observa desde los 600 a los 50 cm^{-1} . En la primera imagen, destacan 3 bandas diferentes, aproximadamente, a los 3400 cm^{-1} , 600 cm^{-1} y 400 cm^{-1} . Para la banda a los 3400 cm^{-1} se puede señalar que corresponde a la energía de vibración y de flexión del enlace O-H, lo que indicaría la presencia de grupos -OH [45]. La banda presente entre los 550- 500 cm^{-1} es atribuida a la vibración intrínseca del complejo tetraédrico (enlace Zn^{2+} -O) y la de los 380-300 cm^{-1} al complejo octaédrico (enlace Fe^{3+} -O) [47, 48]. Además, la ausencia de otras bandas demuestra la formación de ZF pura, libre de compuestos o residuos orgánicos provenientes del proceso de síntesis.

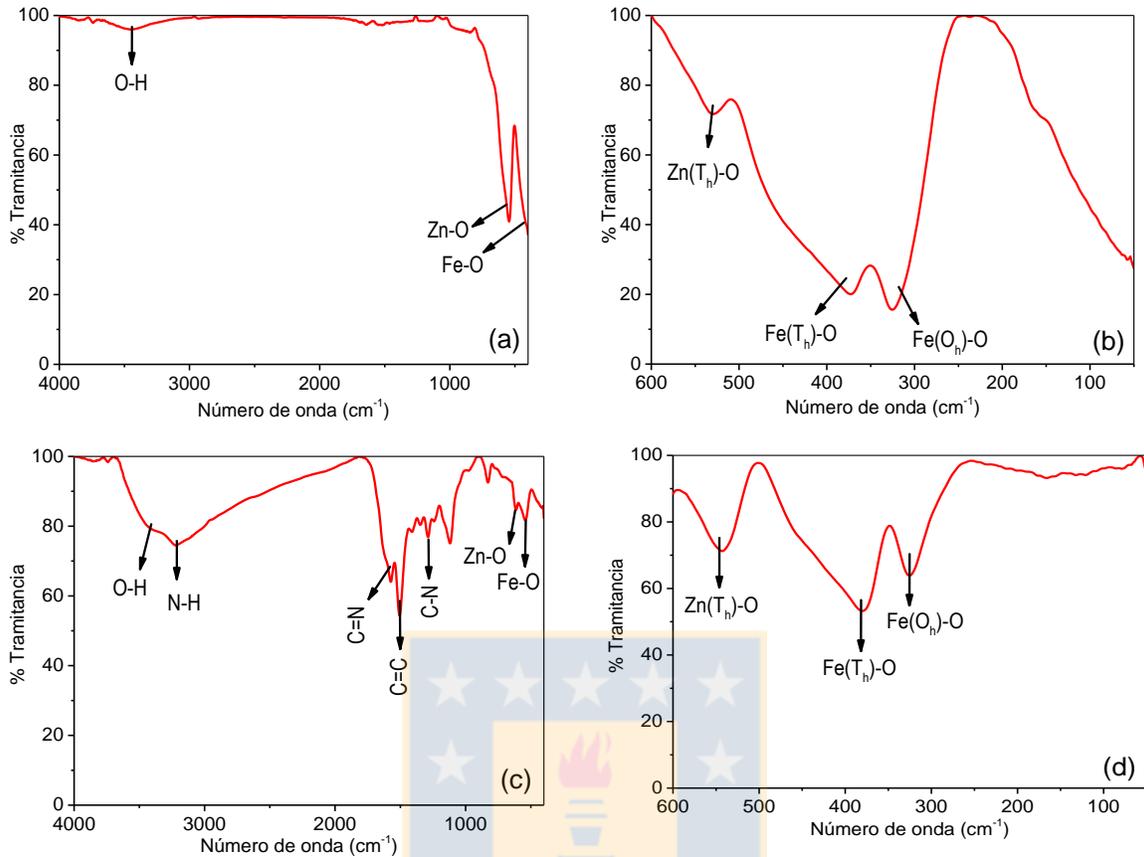


Figura 17. Espectro IR para (a) ZF medio, (b) ZF lejano, (c) ZF-M medio y (d) ZF-M lejano. (Fuente: elaboración propia)

Para corroborar la presencia del material polimérico combinado con la ZF, además de las imágenes TEM, se realizó un análisis IR a las nanopartículas de ZF-M. En la Figura 17.c, es posible observar la presencia de una mayor cantidad de bandas en el rango medio (4000-400 cm⁻¹) mientras que en el lejano (600-50 cm⁻¹) no se evidencian variaciones en el número de bandas, pero si se observan cambios en la intensidad de la señal. Este efecto sirve para comprobar la presencia del polímero, puesto que al formar enlaces con la ZF afecta la energía de vibración de los enlaces presentes y por tanto, modifica la intensidad de las señales.

En la Figura 17 (c), se observa el aumento de la banda a los 3220 cm⁻¹ que corresponde al *stretching* del enlace N-H. Los *peaks* a 1571.7 y 1506.2 cm⁻¹ corresponden a *stretching* del C=N y C=C del sistema quinoide y benzoico presentes en la estructura ZF-Polímero. El cuanto al *peak* a 1278.59 cm⁻¹ puede asignarse al *stretching* del enlace C-N. La banda a 813.83 cm⁻¹ se asocia al

bending fuera del plano para el anillo de benceno [47]. La Figura 17 (d) muestra que no hay variaciones en las bandas entre 550-300 cm^{-1} , que corresponde a los enlaces Zn-O y Fe-O presentes en la estructura cristalina tipo Espinela de la ZnFe_2O_4 .

4.1.5. Análisis de superficie específica (BET)

Para determinar el área superficial de las nanopartículas de ferrita de cinc sintetizada (pura y modificada) se realizó un análisis por medio del modelo BET. La tabla 2 muestra los resultados obtenidos para la ZF y la ZF-M.

Tabla 3. Análisis BET para (a) ZF y (b) ZF-M. (Fuente: elaboración propia)

#	Especie	Área superficial S_g ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volumen de poro ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
(a)	ZF	12.01	0.005
(b)	ZF-M	26.21	0.052

Los resultados obtenidos para la ZF son similares a los reportados en bibliografía para la ferrita de cinc [49]. Sin embargo, estos resultados demuestran que posee una baja área superficial, lo cual podría significar una baja capacidad de adsorción de las nanopartículas. Esta característica es concordante con los resultados obtenidos al realizar las curvas de adsorción (EAM UV-Vis) del Timerosal en las nPs de ZF, puesto que no se logró la disminución de la concentración del compuesto en la disolución (como se indica más adelante). A partir de esto se decide modificar la ZF con un polímero (1,4-fenilendiamina), para incrementar su capacidad de adsorción [47]. A pesar de que posible señalar que la ZF-M posee una mayor área y tamaño de poro que la ZF, hay que considerar que el análisis BET posee un margen de error del 20%, por lo cual esta diferencia no sería un factor determinante. Sin embargo, al no tener resultados positivos para la adsorción y fotocátalisis con la ZF, se procedió a realizar ensayos con la ZF-M obteniendo mejores resultados que los iniciales como se mostrará más adelante.

4.1.6. Determinación de la estabilidad química de nPs

Para determinar la estabilidad de las nPs de ferrita de cinc modificadas durante el proceso de fotodegradación, se analizaron mediante espectrometría de absorción atómica (AAS) las

concentraciones de Fe y Zn en disolución a los tiempos de 0h, 2h, 4h y 6h de reacción. En la Figura 18 se muestra la variación de las concentraciones de Fe y Zn soluble en $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ durante el tiempo de reacción.

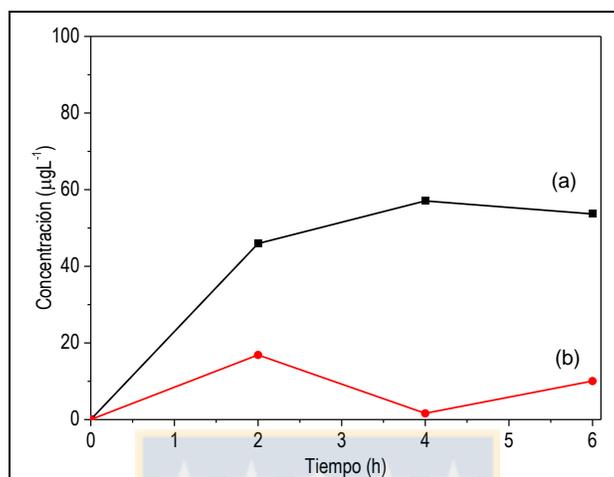


Figura 18. Análisis mediante AAS de (a) Zn y (b) Fe soluble durante la fotocatalisis de TMS. (Fuente: elaboración propia)

A partir de los resultados, se puede notar que tanto la concentración de Zn como la de Fe aumentan en la disolución, estas no son elevadas, estando en el orden de los ppb o $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Para el Zn se mantiene en una concentración de $57 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ y para el Fe de $18 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, por lo que podríamos indicar que las nanopartículas son estables en estas condiciones de fotodegradación (pH 4).

4.2. Fotodegradación de Timerosal usando nanopartículas de ZF-M

4.2.1. Análisis de adsorción de Timerosal sobre nPs a diferentes pH mediante EAM UV-Vis

Para comprobar la adsorción del Timerosal sobre las nPs en función del pH, se realizaron ensayos considerando: 150 mL de disolución, $0.01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de catalizador en suspensión y pH 1.4, 2, 3, 4, 5 y 8. En la Figura 19 se muestra el espectro de absorción para el Timerosal en diferentes pH, en negro se aprecia la curva para el tiempo 0 min y en rojo para 60 min.

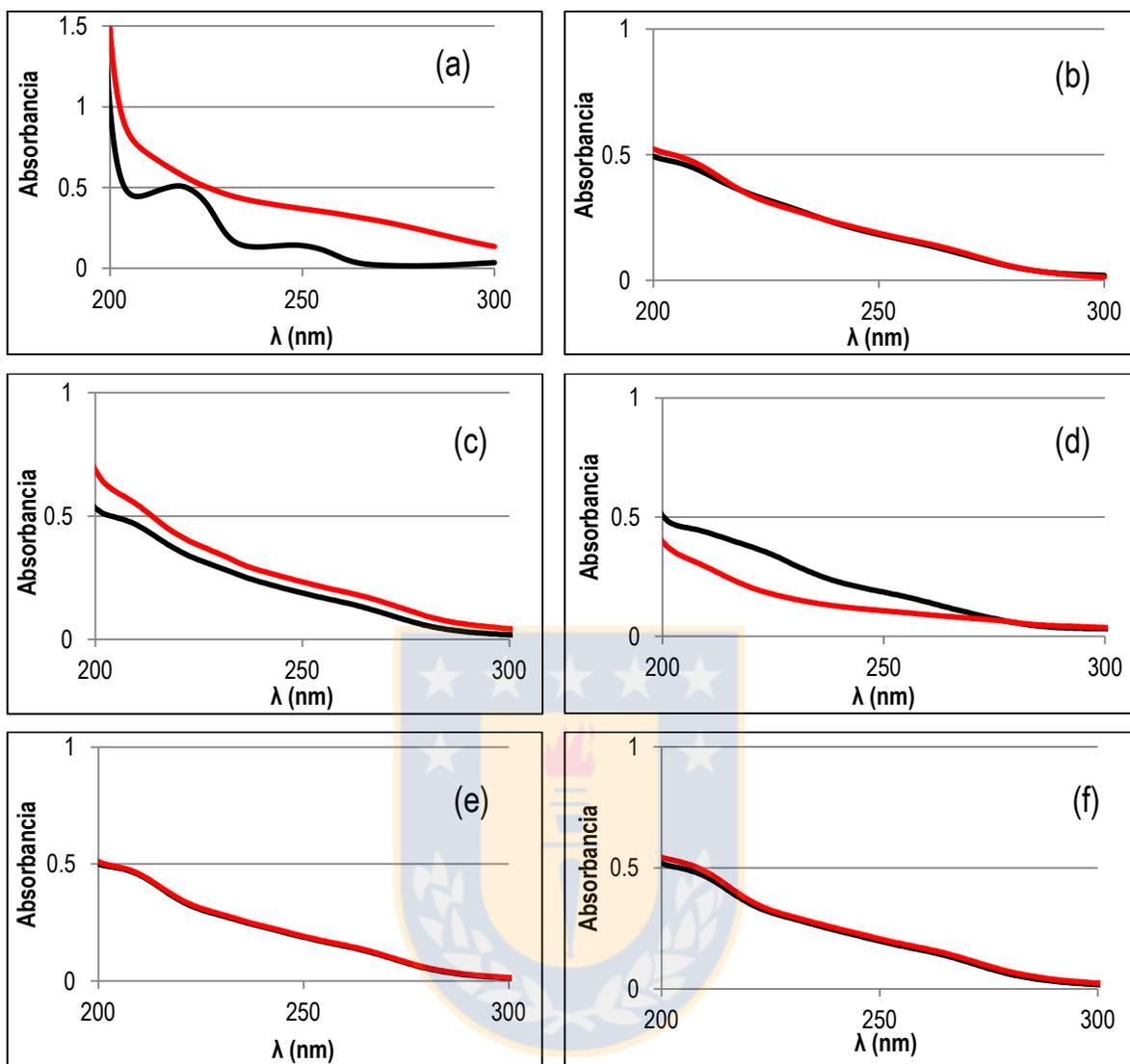


Figura 19. Señal de Timerosal dónde (—) para tiempo 0 min y (—) tiempo 60 min. (a) TMS a pH 1.4, (b) TMS a pH 2, (c) TMS a pH 3, (d) TMS a pH 4, (e) TMS a pH 5 y (f) TMS a pH 8. (Fuente: elaboración fuente propia)

En la Figura 19 se observa que a diferentes pH la adsorción de TMS sobre las nPs tiene el mismo efecto, aumenta la señal para TMS. En la imagen (d) a pH 4, se puede ver cómo el espectro característico disminuye en un tiempo de 60 min, por lo que se decide trabajar a este pH al existir un efecto de interacción entre el catalizador y el TMS. Esto se debe a que a pH 4, el catalizador se encuentra con una carga superficial positiva, mientras que el TMS se encuentra cargado de forma negativa al estar desprotonado, lo que favorecerá una interacción electrostática entre ambos.

4.2.2. Espectroscopía de absorción molecular UV visible (EAM-UV vis)

Para evaluar la actividad fotocatalítica de la ferrita de cinc modificada (ZF-M) utilizando radiación solar, se realizó la fotocátalisis de Timerosal bajo las siguientes condiciones:

Tabla 4. Condiciones utilizadas para la fotocátalisis de TMS usando nPs de ZF-M. (Fuente: elaboración propia)

Variable	Valor (unidad)
Concentración de Timerosal	10 (mg·L ⁻¹)
pH	4
Temperatura	25 (°C)
Volumen de disolución	100 (mL)
Concentración del catalizador	0.1 (g·L ⁻¹)
Velocidad de agitación	1300 (rpm)
Intensidad de la Lámpara	15.0 (mW·cm ⁻²)
Tiempo de reacción	6 (h)

El experimento se realizó en un reactor de vidrio de borosilicato de 250 mL, ya descrito en metodología, con las nanopartículas en suspensión. En la Figura 20 se aprecia el espectro de absorción molecular característico para (a) Timerosal a tiempo 0h, (b) la fotocátalisis con nPs de ZF, (c) efecto de la fotólisis y (d) fotocátalisis con nPs de ZF-M al cabo de 6 h de reacción.

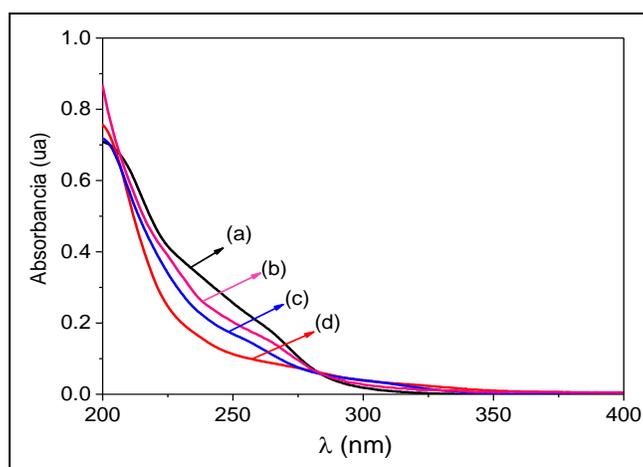


Figura 20. Espectro de absorción molecular para: (a) Timerosal a tiempo 0 h, (b) fotocatalisis con ZF, (c) fotólisis y (d) fotocatalisis con ZF-M luego de 6h de reacción. (Fuente: elaboración propia).

A partir de las condiciones iniciales y basándose en el espectro de EAM UV-Vis (Figura 21 y 22) al cabo de 6 h de reacción, es posible señalar que se ha degradado un 20 % por la acción de la ZF en contraste con el 50 % de degradación de Timerosal por efecto de la acción de las nanopartículas de ZF-M, mientras que por el efecto de fotólisis fue de un 30 %. Estos resultados se obtienen al seguir los *peaks* característicos descritos para el Timerosal que son 235 nm para los electrones libres del azufre (-S-) y 265 nm asociados al grupo carboxílico asociado a un sistema aromático (-COOH) [10, 11].

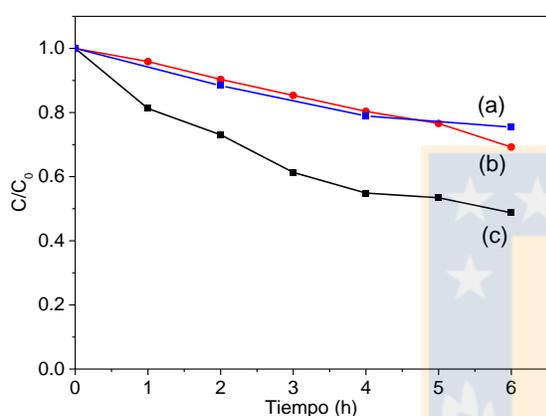


Figura 21. Perfil de (a) fotocatalisis ZF, (b) fotólisis, (c) fotocatalisis ZF-M a 235 nm.

(Fuente: elaboración propia)

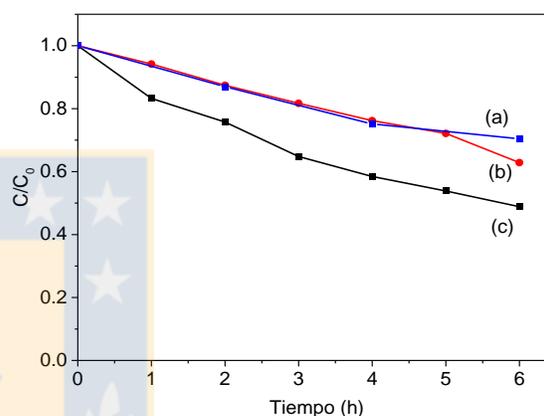


Figura 22. Perfil de (a) fotocatalisis ZF, (b) fotólisis, (c) fotocatalisis ZF-M a 265 nm.

(Fuente: elaboración propia)

Al analizar el comportamiento del Timerosal en las longitudes de onda características para los grupos funcionales presentes (-COOH y -S-), estas decrecen en función del tiempo tanto por efecto de la fotólisis como de la fotocatalisis con nanopartículas. Sin embargo, esta técnica no es determinante para cuantificar e identificar los diferentes productos de degradación que se producen al degradar el Timerosal y tan sólo sirven como una primera aproximación para comprender el fenómeno que está ocurriendo.

4.2.3. Cromatografía líquida de alto rendimiento con detector UV-Vis (HPLC UV vis)

Una forma de respaldar los resultados obtenidos mediante EAM UV Vis es por medio de la cromatografía líquida de alto rendimiento. Esta técnica permite analizar, cuantificar e identificar por

medio de estándares, la concentración inicial y final del Timerosal y la de sus productos de degradación. En la Figura 23 se presentan el estándar para cada intermediario que ha sido reportado para la degradación del Timerosal, con sus respectivos tiempos de retención en minutos [10, 11].

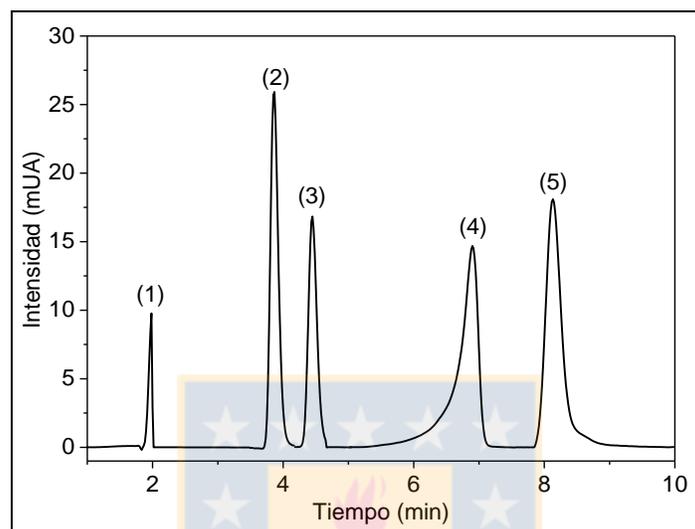


Figura 23. Cromatogramas de estándar de degradación del Timerosal: (1) Hg (II) $0.05 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ a 1.98 min, (2) Ác. tiosalicílico $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a 3.87 min, (3) Ác. salicílico $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a 4.45 min, (4) TMS $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a 6.91 min y (5) Ác. ditiosalicílico $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a 8.13 min. (Fuente: elaboración propia)

En la Figura 24 se observa la evolución de la señal del Timerosal en función del tiempo de reacción. Al realizar el análisis cromatográfico, la señal (a) corresponde al “tiempo 0 h” del Timerosal a los 6.9 min, que luego de 6 h de reacción ha ido desapareciendo progresivamente. La señal (b) corresponde al efecto de la fotólisis en el TMS a las 6 h de reacción. Este perfil cromatográfico es particularmente importante, puesto que presenta un *peak* de alta intensidad a los 2 min, que corresponde a la especie de Hg (II) en disolución, un producto altamente tóxico.

A medida que la señal de Timerosal desaparece por acción de la fotocatalisis con las nPs de ZF-M (c), se puede ver cómo aparecen dos nuevas señales, la primera a los 5 min que corresponde al ác. salicílico en baja concentración y la segunda a los 8 min que indicaría la presencia de ác. ditiosalicílico, que corresponde a la dimerización del ác. tiosalicílico. Este último tendría una oxidación fotocatalítica más lenta por lo que su concentración llega a ser relativamente más alta al medio de reacción. Finalmente, el cromatograma (d) corresponde a la fotocatalisis utilizando nPs de

ZF al cabo de 8 h de reacción. Pese a que estas nPs producen la degradación de TMS, no es tan efectiva como la ZF-M que tiene un mayor efecto en 6 h de reacción.

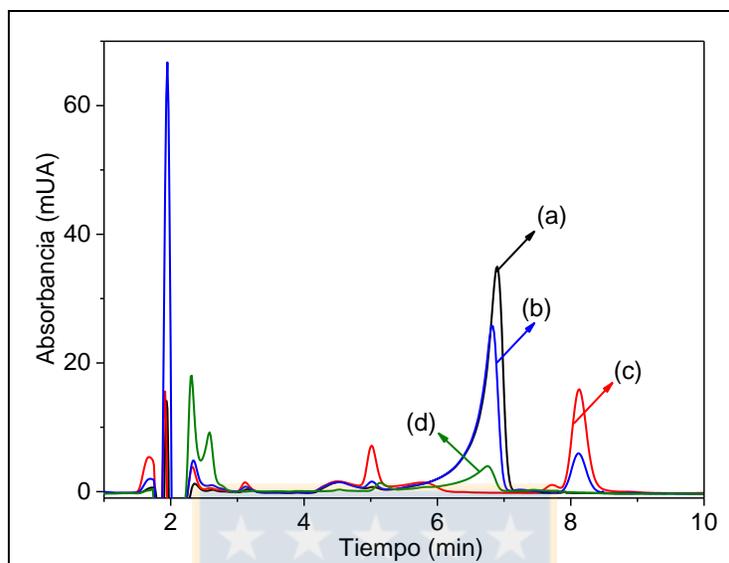


Figura 24. Cromatograma de fotocatalisis (a) TMS a t 0 h $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, (b) FL a 6 h , (c) FD a 6 h ZF-M y (d) FD a 8 h con ZF. (Fuente: elaboración propia)

Uno de los objetivos del proyecto fue evaluar cómo varía la degradación fotocatalítica de TMS en presencia y ausencia de O_2 . Para la primera, se utilizó el reactor en condiciones normales con la presencia de aire como atmósfera portadora de O_2 , esto se realizó para emular las condiciones normales donde podría realizarse el proceso catalítico sin la necesidad de burbujear o inyectar gas al sistema. La ausencia de O_2 se obtuvo al burbujear argón a través de la entrada de gases que posee el reactor utilizado, con un flujo de $400 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (condiciones necesarias para poder evaluar la generación de Hg^0 con fluorescencia atómica).

En la Figura 25, se observa la variación en la concentración de Timerosal en función del tiempo para los distintos experimentos que se llevaron a cabo con el uso de nanopartículas. A partir de la figura, queda establecido que el mayor efecto en la degradación del compuesto lo producen las nPs de ZF-M en presencia de O_2 al lograr una degradación alrededor del 85% en un tiempo de 6h de reacción.

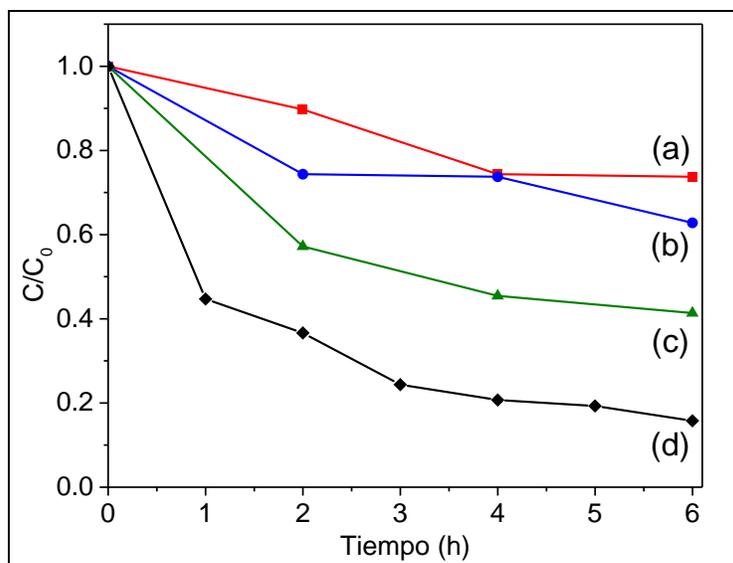


Figura 25. Variación de la concentración de Timerosal en función del tiempo para: (a) fotocatalisis con ZF-M y Ar, (b) fotólisis con O₂, (c) fotocatalisis con ZF y O₂ y (d) fotocatalisis con ZF-M y O₂.

(Fuente: elaboración propia)

En base a la Figura 25 y considerando tan sólo los resultados para las nPs de ZF-M (mismo efecto para las otras nPs), es evidente que realizar la degradación de TMS en presencia de O₂ tiene mejores resultados. Esto se debe a que el oxígeno adsorbido sobre las nPs tiene un rol fundamental en el proceso de catálisis, ya que como se indicó en la Figura 4, la presencia de este compuesto permitirá la generación de especies altamente oxidantes y reactivas (O₂⁻, H₂O₂, HO, por señalar algunos) que promueven el proceso fotocatalítico al poder desarrollarse por más de una vía de reacción.

4.2.4. Análisis de mercurio total en disolución mediante CV-AFS

Uno de los posibles productos de degradación del Timerosal corresponde a la especie de Hg (0) (Figura 6), el cual puede ser determinado por medio de esta técnica. Para esto, se conectó el reactor utilizado con el equipo de fluorescencia atómica y se realizaron tres experimentos diferentes. El primero consistió en la reacción de Hg (II) y ácido fórmico como reactivo de sacrificio para la reducción del Hg (II) a Hg (0) y así poder tener como estándar para la reacción con nanopartículas y Timerosal. En la Figura 26, la señal (a) corresponde a la reacción para Hg (II), haciéndose perceptible como aparece una señal muy definida en los primeros minutos de reacción. La señal (b)

corresponde a la fotocatalisis de Timerosal con el catalizador en suspensión, donde se aprecia que la reducción de Hg (II) a Hg (0) ocurre aproximadamente a los 17 minutos de reacción con un aumento de la señal, para luego mantenerse constante en el tiempo hasta disminuir a las 4 h de reacción. Finalmente, en la señal (c) correspondiente a la fotólisis del Timerosal, se evidencia que no hay formación de Hg (0). Este resultado demuestra que la fotocatalisis de Timerosal utilizando nanopartículas de ZF-M logran la reducción del Hg (II), formado durante la reacción, a Hg (0).

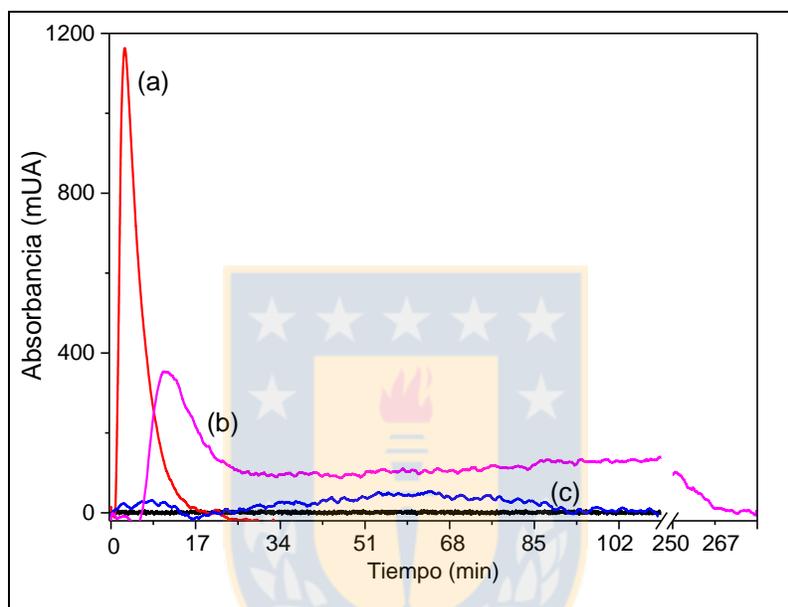


Figura 26. Espectro de fluorescencia atómica para (a) Hg (II) con reactivo de sacrificio, (b) fotocatalisis de Timerosal con ZF-M y (c) fotólisis de Timerosal. (Fuente: elaboración propia)

A partir de los resultados obtenidos mediante HPLC, podemos concluir que el Hg presente en el Timerosal pasa a Hg (II) en disolución. Luego, al analizar los resultados obtenidos por AFS, se puede determinar la presencia de Hg (0) por lo que se deduce que el Hg del Timerosal primero pasa a Hg (II) en disolución para finalmente reducirse a Hg (0) sobre la superficie del catalizador en presencia de O_2 . Además, cabe señalar que al trabajar a un pH 4 (ácido), no se considera la precipitación de Hg que evita su hidrólisis y por tanto, la formación de $Hg(OH)_2$.

En cuanto al azufre presente en el TMS, se determinó que este elemento pasa a sulfato (SO_4^{2-}) en disolución. Esto se determinó mediante un método complementario al utilizado para la

determinación de TMS y sus intermediarios de degradación mediante HPLC, aplicado para la determinación de sulfatos.

Considerando lo anteriormente discutido en base a los resultados obtenidos con las diferentes técnicas de análisis para el proceso de fotocatalisis con nPs de ZF-M se sugiere la siguiente ruta de degradación:

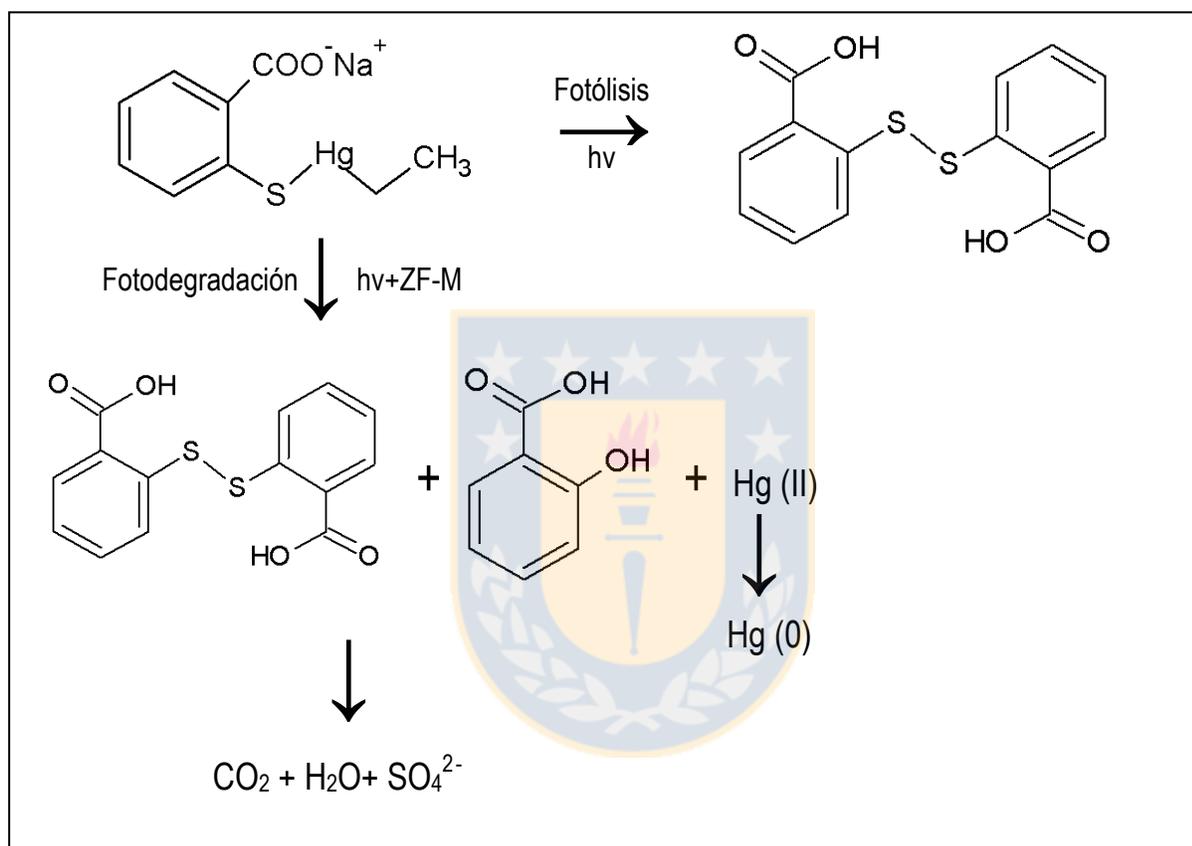


Figura 27. Posible ruta de degradación del TMS utilizando radiación solar y ZF-M. (Fuente: elaboración propia)

5. CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos durante el desarrollo de esta tesis se señala lo siguiente:

- ✓ **métodos de síntesis:** la obtención de la estructura cristalina de $ZnFe_2O_4$ tipo espinela fue posible utilizando el método de autocombustión a $600\text{ }^\circ\text{C}$, ya que se obtuvo una estructura de elevada pureza con las propiedades fotocatalíticas buscadas, permitiendo utilizar radiación solar como fuente de fotones para la fotocatalisis del Timerosal. Estas características se comprobaron mediante diferentes técnicas de análisis como: Rayos X, DRS, FTIR, BET y FTIR.

La síntesis por el método de Pechini, en este caso, no entrega un compuesto puro, de una sola fase, por lo que su utilización fue descartada al no cumplir con los objetivos planteados durante este trabajo.

La morfología y capacidad de adsorción obtenidas para las nPs de ZF por el método de autocombustión fueron deficientes en relación a lo planteado inicialmente, por lo que la modificación de la ZF con un polímero fue un paso necesario para mejorar la capacidad de interacción entre el Timerosal y las nanopartículas sin afectar la capacidad fotocatalítica del catalizador. Esta modificación se llevó a cabo sin grandes dificultades.

Una de las proyecciones con respecto a la síntesis de ZF por el método de autocombustión se relaciona con evaluar las concentraciones de precursores utilizados y la temperatura de calcinación. Esto, debido a que al cambiar estas variables se podría obtener un catalizador con mayor capacidad de adsorción sin afectar sus propiedades fotocatalíticas.

- ✓ **fotocatálisis de Timerosal:** uno de los objetivos principales era la degradación de Timerosal utilizando radiación solar como fuente de fotones y utilizando nanopartículas de ZF modificada. Este objetivo se cumplió a cabalidad, pudiendo comprobar la disminución de la concentración del compuesto en disolución por medio de EAM UV-Vis y HPLC. Estas técnicas permitieron comprender la vía de reacción en la fotocatalisis, al permitir la identificación de los productos intermediarios de la degradación tales como $Hg(II)$, ácido salicílico y ácido ditiosalicílico. Queda abierta la posibilidad para un futuro estudio, de cuantificación de estos intermediarios en el tiempo y su comprobación con GC-MS, y con esto proponer la ruta de degradación del Timerosal de manera más detallada. La utilización de AFS permitió identificar la formación de $Hg(0)$ a partir de la ruptura de la molécula de

Timerosal, lo que es un buen resultado ya que permite descartar Et-Hg o Hg (II) como productos finales, dos compuestos altamente tóxicos para la salud humana. Los productos de degradación finales del Timerosal serían CO_2 , H_2O y SO_4^{2-} , lo cual se comprobó en forma cualitativa.



6. REFERENCIAS

- [1]. Abdel-Baki A. S. , Dkhil, M. A. and Al-Quraishy, S., *Bioaccumulation of some heavy metals in tilapia fish relevant to their concentration in water and sediment of Wadi Hanifah Saudi Arabia*, African Journal of Biotechnology 10 (2011) 2541-2547.
- [2]. Wuana R. and Okieimen F., *Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation*, International Scholarly Research Network Ecology 2011 (2011) 1-50.
- [3]. Amin N., Hussain A., Alamzeb S. and Begum S., *Accumulation of heavy metals in edible parts of vegetables irrigated with waste water and their daily intake to adults and children, District Mardan, Pakistan*, Food Chemistry 136 (2013) 1515-1523.
- [4]. Avigliano E., Schenone N., Vanina A., Goessler W. and Fernández A., *Heavy metals and trace elements in muscle of silverside (Odontesthes bonariensis) and water from different environments (Argentina): aquatic pollution and consumption effect approach*, Science of the Total Environment 506-507 (2015) 102-108.
- [5]. Schenone N., Vanina A. and Fernandez A., *Trace metal contents in water and sediments in Samborombón Bay wetland, Argentina*, Wetlands Ecol Manage 15 (2007) 303-310.
- [6]. Valdes J., Vargas G., Sifeddine A., Ortlieb L. and Guiñez M., *Distribution and enrichment evaluation of heavy metals in Mejillones Bay (23S), Northern Chile: Geochemical and statistical approach*, Marine Pollution Bulletin 50 (2005) 1558-1568.
- [7]. Sousa A., Pastorinho M., Takahashi S. and Tanabe S., *History on organotin compounds, from snails to humans*, Environment Chemical Letters 12 (2014) 117-137.
- [8]. Schenone A., Avigliano E., Goessler W., Fernández A., *Toxic metals, trace and major elements determined by ICPMS in tissues of Parapimelodus valenciennis and Prochilodus lineatus from Chascomus Lake, Argentina*, Microchemical Journal 112 (2014) 127-131.
- [9]. Duruibe, J., Ogwuegbu M., Egwurugwu, J., *Heavy metal pollution and human biotoxic effects*, International Journal of Physical Sciences 5 (2007): 112-118

- [10]. Yepsen O., Tesis de Licenciatura en Química. *Remoción de Timerosal mediante Fotocatálisis Heterogénea asistida por luz solar*, Universidad de Concepción (2012), Concepción.
- [11]. Yepsen O., Contreras D., Santander P., Yáñez J., Mansilla H., Amarasiriwardena D., *Photocatalytic degradation of thimerosal in human vaccine's residues and mercury speciation of degradation by-products*, *Microchemical Journal* 121 (2015) 41–47.
- [12]. Babel S. and Kurniawan T., *Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review*, *Journal of Hazardous Materials* 97 (2003) 219-243.
- [13]. Hazrat A., Ezzat K. and Muhammad A., *Phytoremediation of heavy metals-Concepts and applications*, *Chemosphere* 91 (2013) 869-881.
- [14]. Ming H., Shujuan Z., Bingcai P., Weiming Z., Lu L. and Quanxing Z., *Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review*, *Journal of Hazardous Materials* 211-212 (2012) 317-331.
- [15]. Fox M. and Dulay M., *Heterogeneous Photocatalysis*, *Chem. Rev.* 83 (1993) 341-357.
- [16]. Miranda C., Tesis de Doctorado. *Reducción de Metales y Oxidación simultánea de materia orgánica en la degradación de compuestos organometálicos contaminantes por métodos redox avanzados*, Universidad de Concepción (2013).
- [17]. Zanella R., *Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño*, *Mundo Nano* 5 (2015).
- [18]. Virender S., Chun H., Ruy-an D. and Dionysios D., *Water Depollution Using Ferrites Photocatalyst*, *Green Materials for Energy, Products and Depollution* 3 (2013) 135-150.
- [19]. Kim H, Borse P., Jan J., Jeong E., Jung O., Suh Y. and Lee J., *Fabrication of CaFe₂O₄/MgFe₂O₄ bulk heterojunction for enhanced visible light photocatalysis*, *Chem. Commun.* (2009) 5889-5891.
- [20]. Delguedre C., Kuri G., Borca C. and Grolimund D., *X-ray micro- fluorescence, diffraction and absorption spectroscopy for local structure investigation of a radioactive cinc ferrite deposit*, *Corrosion Science* 51 (2009) 1690–1695.

- [21]. Hun K., Hyun K., Jang J., Young J., Hee S., Magesh G., Lee J. and Sung J., *Awakening Solar Water-Splitting Activity of ZnFe₂O₄ Nanorods by Hybrid Microwave Annealing*, *Adv. Energy Mater.* 5 (2015).
- [22]. Liu X., Hou Y., Zhao Q., Teng W., Hua X. and Chen G., *Capability of novel ZnFe₂O₄ nanotube arrays for visible-light induced degradation of 4-chlorophenol*, *Chemosphere* 82 (2011) 581–586.
- [23]. Casbeer E., Sharma V. and Li X., *Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review*, *Separation and Purification Technology* 87 (2012) 1–14.
- [24]. Liu F., Li X., Zhao Q., Hou Y., Quan X., Chen G., *Structural and photovoltaic properties of highly ordered ZnFe₂O₄ nanotube arrays fabricated by a facile sol–gel template method*, *Acta Materialia* 57 (2009) 2684–2690.
- [25]. Legorreta F., Hernández L., García F., Bolarín A., Sánchez F., *Estudio comparativo del uso de Ácido Cítrico y Úrea en la síntesis de Manganitas de Calcio Dopadas con Europio por el método de combustión*, *Rev. LatinAm. Metal. Mat.* 32 (2012) 12-20.
- [26]. Palacio L., *Métodos de síntesis de nuevos materiales basados en metales de transición*, *Revista Fac. de Ing. de Universidad de Antioquía, Medellín, Colombia* 32 (2004) 51-61.
- [27]. Alves A., Bergmann C., Berutti F., (2014). *Novel Synthesis and Characterization of Nanostructured Materials*, (85-90) Berlin: Springer
- [28]. Fangzhan L., Lingyu W., Qinjian Y., Bo J., *Optimization of thermoelectric figure of merit in poly(p-phenylenediamine)/exfoliated graphene nanosheets composites*, *RSC Adv.* 4 (2014) 51558-51568.
- [29]. R. Suresh, K. Giribabu, R. Manigandan, S. Praveen Kumar, S. Munusamy, S. Muthamizh, V. Narayanan, *Characterization and dopamine sensing property of V₂O₅@polyaniline nanohybrid*, *Synthetic Metals* 196 (2014) 151–157.
- [30]. Liu F., Li X.,*, Zhao Q., Hou Y., Quan X., *Structural and photovoltaic properties of highly ordered ZnFe₂O₄ nanotube arrays fabricated by a facile sol–gel template method*, *Chem b, Acta Materialia* 57 (2009) 2684–2690.

- [31]. G.A. El-Shobakya*, A.M. Turkyb, N.Y. Mostafab, S.K. Mohamedb, *Effect of preparation conditions on physicochemical, surface and catalytic properties of cobalt ferrite prepared by coprecipitation*, Journal of Alloys and Compounds 493 (2010) 415–422.
- [32]. Bhosalea R.,n, Kumara A., Al Momania F., *Propylene oxideassistedsol–gel synthesis of cinc ferrite nanoparticles for solar fuel production*, Ceramics International 42 (2016) 2431–2438.
- [33]. Isabel, D., Laura P., (2009). *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*.(pp. 552-579) Madrid: Editorial CSIC Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- [34]. Monsef Z., (2012). *Reflectance IR Spectroscopy, Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*, (pp 233-244), Iran: Ed. Prof. Theophanides Theophile. (<http://www.intechopen.com/books/infrared-spectroscopy-materials-science-engineering-andtechnology/fundamental-of-reflectance-ir-spectroscopy>).
- [35]. Márquez C., Lopez A., (2009). *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*.(pp. 139-168) Madrid: Editorial CSIC Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- [36]. Yates M., (2009): *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*.(pp. 623-629) Madrid: Editorial CSIC Consejo Superior de Investigaciones Científicas
- [37]. Faraldos M., (2009): *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*.(pp. 202-247) Madrid: Editorial CSIC Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- [38]. Del Mar M., (2009): *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*.(pp. 52-84) Madrid: Editorial CSIC Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- [39]. Plou F., Torres P., (2009): *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*.(pp. 788-827) Madrid: Editorial CSIC Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- [40]. Shanker N., Bane S., *Basic Aspects of Absorption and Fluorescence Spectroscopy and Resonance Energy Transfer Methods*, Methods in cell biology 84 (2008) 213-239.

- [41]. Lafuente B, Downs R T, Yang H, Stone N (2015) The power of databases: the RRUFF project. In: Highlights in Mineralogical Crystallography, T Armbruster and R M Danisi, eds. Berlin, Germany, W. De Gruyter, pp 1-30 (<http://rruff.info/franklinite/display=default/>).
- [42]. Xiaoran S., Hongwei Z., Liang Z., Xiaodan H., Chengzhong Y., *Polypyrrole-Coated Zinc Ferrite Hollow Spheres with Improved Cycling Stability for Lithium-Ion Batteries*, *Materials View* 12 (2016) 3732-3737.
- [43]. Hun X., Zhaohui L., Xuxu W., Xianzhi F., *Facile synthesis of nanocrystalline zinc ferrite via a self-propagating combustion method*, *Materials Letters* 61 (2007) 347–350.
- [44]. Prashant K., Kyeong S., El-Sayed I., El-Sayed M., *Impedimetric detection of alcohol vapours using nanostructured zinc ferrite*, *Talanta* 129 (2014) 545–551.
- [45]. Gharagozlou M., Bayati R., *Low temperature processing and magnetic properties of zinc ferrite nanoparticles*, *Superlattices and microstructures* 78 (2015) 190-200.
- [46]. López R., Gómez R., *Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study*, *J Sol-Gel Sci Technology* 61 (2012):1–12.
- [47]. Mansour M., Azarzadeh E., Najafi P., *Synthesis of Novel Conductive Poly(*p*-phenylenediamine)/Fe₃O₄ Nanocomposite via Emulsion Polymerization and Investigation of Antioxidant Activity*, *Advances in Polymer Technology* 33 (2014) 21385.
- [48]. Anchieta C., Severo E., Rigo C., Mazutti M., Kuhn R., Muller E., Flores E., Moreira R., *Rapid and facile preparation of zinc ferrite (ZnFe₂O₄) oxide by microwave-solvothermal technique and its catalytic activity in heterogeneous photo-Fenton reaction*, *Materials Chemistry and Physics* 160 (2015) 141-147.
- [49]. Su M., Hea C., Zhua L., Sun Z., Shan C., Zhanga Q., Shub D., Qiu R., Xiong Y., *Enhanced adsorption and photocatalytic activity of BiOI-MWCNT composites towards organic pollutants in aqueous solution*, *Journal of hazardous materials* 211-212 (2012) 95-103

[50]. Wang K., Huang Y., Wang D., Zhao Y., Wang M., Chen X., Qina X., Li S., Preparation and application of hollow ZnFe₂O₄@PANI hybrids as high performance anode materials for lithium-ion batteries, RSC Adv 5 (2015) 107247–107253.

