



Universidad Nacional de La Plata
Facultad de Ciencias Exactas
Departamento de Química

Estudio experimental y teórico de la interacción de Hg^{2+} con la materia orgánica disuelta y de métodos fotoquímicos de reducción de Hg^{2+} .

Andrea M. Berkovic

2012

El presente trabajo de tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias Exactas ha sido desarrollado en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, bajo la dirección del Dr. Daniel O. Mártire y el Dr. Reinaldo Pis Diez.

A mis padres

Deseo agradecer a todas las personas que de una forma u otra hicieron posible la realización de este trabajo de tesis:

A mis directores, Daniel y Pili, quienes hicieron posible esta tesis brindándome todo su conocimiento, apoyo científico y su amistad.

A Juani, por su amor y comprensión.

A mis papas que siempre están.

A Lu y Gaby.

A María Laura, Marce, Daniela, Paula, Oriana, Meche y Caro por las charlas compartidas, la amistad y el apoyo.

A Vero, Lore F. y Lore P. a mis amigas de siempre, del corazón, por todo el camino recorrido juntas.

A Jani por su preocupación y consejos.

A mis compañeros del grupo LEAR: Janina, Laura, Paula, Verónica, María Laura, Gabriela, Pedro, Valeria, Marcela, Manuel, Lucho, Mónica, Cristian, Fabio, Romina porque cada uno a su manera me dio la mano que necesitaba.

A la gente del primer piso del INIFTA: Mariana, Mariana Paula, Laura D., Paula, Gustavo (el Chino), Paula B., Eugenia, Andrés,

Carolina, Ezequiel, Adela, Héctor, Cristian, Carlos, Fabricio, y Mario, por los momentos compartidos.

A Sebastián García por su colaboración en el cálculo de las constantes de asociación entre los ácidos fúlvicos y el mercurio a través de su programa KINESIM. Pero principalmente por todo el apoyo que me brindó para continuar.

A mis compañeros del Cequinor: Martín, Vero, Luján, Magui, y Carlos.

Al personal técnico del INIFTA, que facilitó el desarrollo de esta tesis.

A la Dra. Sonia Bertolotti por recibirme en la UNRC brindándome su atención y su conocimiento científico

A los Dres María del Carmen Michelini y Nino Russo, del Dipartimento di Chimica, Università della Calabria (Italia), por la colaboración en los cálculos teóricos.

A las autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP y las del INIFTA, por haber accedido a la realización de mis actividades científicas en sus instalaciones.

A las autoridades de CONICET por la financiación recibida durante la realización de este trabajo.

Índice

Capítulo 1: Organización, Introducción General y Objetivos	1
1.1. Organización del Trabajo de Tesis	1
1.2. Introducción general	2
<i>El mercurio en el medio ambiente</i>	2
<i>Regulación, usos y métodos de tratamiento del mercurio</i>	4
1.3. Objetivos	7
<i>Objetivos generales</i>	7
<i>Objetivos específicos</i>	7

Estudio de la interacción entre el Hg²⁺ y ácidos fúlvicos en fase acuosa

Capítulo 2: Introducción	12
Capítulo 3: Reactivos y equipos	22
3.1. Reactivos	22
3.2. Equipos	22
Capítulo 4: Metodología	24
4.1. Determinación de pesos moleculares de los ácidos fúlvicos	24
4.2. Caracterización de las propiedades de asociación entre el Hg²⁺ y los ácidos fúlvicos a través del estudio de matrices de fluorescencia de excitación-emisión (MEE) y de medidas de fluorescencia resueltas en el tiempo	25
<i>Explicación teórica</i>	25
<i>Desactivación estacionaria y dinámica</i>	25

<i>Ecuación de Ryan-Weber</i>	31
<i>Medidas experimentales</i>	33
<i>Experimentos de fluorescencia de estado estacionario: Matrices de fluorescencia de excitación –emisión (MEE)</i>	33
<i>Experimentos de fluorescencia resueltos en el tiempo</i>	40
Capítulo 5: Resultados y discusión	45
5.1. Determinación de PM de los ácidos fúlvicos utilizados	45
5.2. Caracterización de las propiedades de asociación entre el Hg²⁺ y los ácidos fúlvicos a través del estudio de matrices de fluorescencia de excitación–emisión (MEE) y de medidas de fluorescencia resueltas en el tiempo	45
<i>Estudio de las matrices de fluorescencia de excitación–emisión (MEE)</i>	45
<i>Medidas de emisión de fluorescencia resuelta en el tiempo</i>	63
<i>Cálculo de constantes de asociación condicional a partir de las medidas de MEE, y de fluorescencia resuelta en el tiempo</i>	66
Capítulo 6: Conclusión	75
Reducción de Hg²⁺ por generación de CO₂⁻ a partir de irradiación con luz UV-C.	
Capítulo 7: Introducción	79
Capítulo 8: Reactivos y equipos	82
8.1. Reactivos	82
8.2. Equipos	82

Capítulo 9: Metodología	86
9.1. Experimentos de Láser Flash Fotólisis (LFF)	86
9.2. Experimentos de irradiación prolongada	87
9.3. Metodología teórica	89

Capítulo 10: Resultados y discusión	93
10.1. Experimentos de Láser Flash Fotólisis (LFF): Reacción del radical anión dióxido de carbono con Hg²⁺	93
10.2. Determinación de mercurio en soluciones irradiadas en forma prolongada	100
10.3. Cálculos teóricos	101

Capítulo 11: Conclusión	126
--------------------------------------	-----

Reducción de Hg²⁺ por generación de CO₂^{•-} a partir de irradiación con luz UV-A.

Capítulo 12: Introducción	129
--	-----

Capítulo 13: Reactivos y equipos	134
13.1. Reactivos	134
13.2. Equipos	134

Capítulo 14: Metodología	135
14.1. Experimentos de Láser Flash Fotólisis (LFF)	135
14.2. Experimentos de irradiación prolongada	136
14.3. Simulación computacional	137

Capítulo 15: Resultados y discusión	139
--	-----

15.1. Experimentos de Láser Flash Fotólisis (LFF)	139
<i>Detección del triplete de naftoquinona (³NQ)</i>	139
<i>Estudio de la reacción de ³NQ con ácido fórmico</i>	142
<i>Estudio de la reacción de CO₂^{•-} con MV²⁺</i>	148
<i>Estudio de la reacción de CO₂^{•-} con HgCl₂</i>	156
15.2. Experimentos de irradiación prolongada	160
Capítulo 16: Conclusión	164
Capítulo 17: Conclusiones generales	165
Apéndice	167
Apéndice I	167
Apéndice II	177

Abreviaturas y Símbolos

ϵ	Coeficiente de absorción molar
λ^{em}	Longitud de onda de emisión
λ^{exc}	Longitud de onda de excitación
λ^{max}	Longitud de onda máxima
3NQ	Triplete de la 1,4-naftoquinona
AF	Ácidos Fúlvicos
AH	Ácidos Húmicos
B3LYP	Becke3Lee-Yang-Parr
CAA	Código Alimentario Argentino
cc-pVTZ-pp	correlation consistent basis set polarized valence triple zeta pseudopotential
COD	Carbono Orgánico Disuelto
DFT	Teoría del Funcional de la Densidad
ENH	Electrodo normal de hidrógeno
EPC	Energía del Punto Cero
FEM	Fuerza electromotriz
FH	Fotocatálisis Heterogénea
IHSS	International Humic Substance Society
ISCO	Oxidación química in situ
Kps	Constante del producto de solubilidad
LFF	Láser Flásh Fotólisis
MEE	Matriz de Excitación–Emisión
MGD	Mercurio Gaseoso Disuelto
MINCYT	Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva
MOCD	Materia Orgánica Cromofórica Disuelta
MOD	Materia Orgánica Disuelta
MOS	Materia Orgánica del Suelo

MV^{•+}	Radical catión del metil viológeno
MV²⁺	Catión del metil viológeno
MVCl₂	Cloruro de metil viológeno
NQ	1,4-naftoquinona
NQ^{•-}	Radical anión de la 1,4-naftoquinona
NQ²⁻	Anion de la 1,4-naftoquinona
NQH[•]	Semiquinona de la 1,4-naftoquinona
OMS	Organización Mundial de la Salud
PL	Pony Lake
PM	Peso Molecular
PP	Pahokke Peat
RSU	Residuos Sólidos Urbanos
R-W	Ryan-Weber
SH	Sustancias Húmicas
SR	Swanee River
S-V	Stern-Volmer
TFA	Trifluoracetamida
UV-A	Espectro electromagnético entre 320 nm y 400 nm
UV-C	Espectro electromagnético entre 200 nm y 290 nm

1. Organización, Introducción General y Objetivos

1.1. Organización del Trabajo de Tesis

En este capítulo se presenta una introducción general al Trabajo de Tesis. Luego en los capítulos 2, 7 y 12 se da una introducción relacionada con el contenido específico de cada tema estudiado.

En la primera parte que corresponde a los capítulos del 2 al 6, se trata el estudio de la interacción de Hg^{2+} con ácidos fúlvicos en fase acuosa.

En la segunda y tercera parte (capítulos 7-11 y 12-16 respectivamente) se investiga la reducción del Hg^{2+} con $\text{CO}_2^{\cdot-}$ en fase acuosa:

En los capítulos 7-11 se estudia la reducción de Hg^{2+} por el radical $\text{CO}_2^{\cdot-}$ generado por irradiación con luz UV-C.

En los capítulos 12-16 se investiga la reducción del Hg^{2+} por el radical $\text{CO}_2^{\cdot-}$ generado por irradiación con luz UV-A.

1.2. Introducción general

El mercurio en el medio ambiente

La toxicidad del mercurio es de las más severas conocidas.

Existen varios procesos a partir de los cuales el mercurio puede contaminar el suelo y el agua: por el vertido de desechos industriales, la acumulación de productos empleados en la agricultura (fungicidas) o por efectos naturales (ej: erupción de un volcán). Pero es principalmente a través de la combustión de combustibles fósiles que este metal es liberado a la atmósfera.

En la atmósfera el mercurio es transportado y transformado en varias especies con diferentes propiedades.¹ El tipo de especie de mercurio determina sus propiedades fisicoquímicas y consecuentemente afecta dramáticamente el destino, transporte y potencial toxicidad del mercurio para el ecosistema.²

Las reacciones que causan el cambio de las formas químicas del mercurio son así de gran importancia.

En la atmósfera, el mercurio elemental (Hg^0) se supone que tiene un tiempo de vida de entre 0.5-2 años, y esto sugiere un largo tiempo de transportación.^{3,4}

Sin embargo, estudios recientes en la capa límite marina y las regiones polares indican que esta suposición del tiempo de vida sería errónea, y que podría ser menor debido a la existencia de especies halógenas reactivas como el Br y a no haber considerado para su estimación las vías correctas de reducción.^{5,6}

En contraste al Hg^0 , el mercurio divalente (Hg^{2+}) tiene un tiempo de vida relativamente corto en la atmósfera y puede complejarse con una variedad de ligandos disponibles en los aerosoles y nubes como OH^- , Cl^- , SO_3^{2-} y carbono orgánico disuelto (COD).¹

La fotorreducción de Hg^{2+} ha sido investigada en el mar^{7,8} y en agua dulce^{9,10,11,12} pero aún los mecanismos en ambos sistemas son poco conocidos. La fotorreducción de Hg^{2+} a Hg^0 afecta la distribución global del

mercurio¹¹ y compite con los procesos de metilación de mercurio en los ambientes acuáticos.¹³

Algunas estimaciones sugieren que la reducción abiótica del Hg^{2+} es debida principalmente a el COD y que esta vía podría ser responsable de entre un 10-70% del MGD (mercurio gaseoso disuelto) producido.¹⁴ En consecuencia la reacción entre el Hg^{2+} y el COD podía jugar un papel importante en la transformación del mercurio en el medio ambiente.

Los ácidos carboxílicos son uno de los principales grupos de enlaces para las trazas de metales, y están presentes en las grandes moléculas de COD como son las sustancias húmicas (SH) de los sistemas acuáticos naturales¹, por lo cual el estudio de las interacciones de Hg^{2+} con las SH resultan de gran interés. En las aguas naturales, el mercurio sufre un ciclo redox acuático entre Hg^{2+} , MGD, y metilmercurio. Los ciclos diarios de MGD en aguas naturales siguen la radiación solar. Típicamente se alcanzan los valores más altos al mediodía y los más bajos durante la noche.^{15,16,17,18} Sin embargo, el entendimiento mecanístico de los procesos fotoinducidos en aguas naturales es limitado. Estudios sobre la irradiación con luz solar de aguas de lagos sugieren la producción natural de MGD a través de la reducción de Hg^{2+} .^{19,20}

Las especies volátiles de mercurio (Hg^0 y compuestos orgánicos de mercurio) pueden formarse en sedimentos a partir del Hg^{2+} presente en las SH a través de procesos abióticos como biológicos o en el caso particular del Hg^0 mediante la reducción química del ion mercuríco.^{21,22} Este último proceso se acelera por acción de la luz.²³ La competencia entre el mecanismo fotoquímico y el de metilación para el sustrato Hg^{2+} podría usarse para reducir la toxicidad del mercurio en ecosistemas acuáticos locales a través de la eliminación de Hg^{2+} como resultado de la reducción a Hg^0 y su subsecuente escape de la fase acuosa.²⁴

Regulación, usos y métodos de tratamiento del mercurio

La destrucción o transformación de contaminantes tóxicos en aguas es un aspecto relevante de la química y tecnología ambiental. El desarrollo de nuevas tecnologías para la remediación de ambientes contaminados está incluido dentro del área prioritaria “Conocimiento y Uso Sustentable de los Recursos Naturales Renovables y Protección del Medio Ambiente” del Plan Estratégico Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación "Bicentenario" (2006-2010) establecido por el MINCYT (Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva). Los elementos tóxicos presentes en forma natural o por vertido en los efluentes a partir de actividades industriales contaminan los cursos de agua y perturban el equilibrio ecológico. En nuestro país, la presencia de contaminantes en aguas naturales e industriales, sobre todo en aquellas destinadas a consumo humano, incide gravemente en la calidad de vida de extensas porciones de la población, habiéndose constituido en un problema crucial en creciente aumento. Entre sus contaminantes se destacan por su presencia en efluentes industriales, su elevada toxicidad y por la dificultad de su tratamiento, el nitrato y los metales y metaloides tóxicos. En la siguiente Tabla se dan valores guía para estos contaminantes establecidos por las legislaciones internacional y nacional.

Tabla 1.1.1: Valores límites legislados.

	Consumo humano (OMS)^{25,a}	Consumo humano (CAA)^{26,b}	Actividades recreativas²⁷	Actividades industriales²⁷	Bebida ganado²⁷	Agua de riego²⁷
As	10 µg L ⁻¹	10 µg L ⁻¹	No hay regulación	No hay regulación	500 µg L ⁻¹	100 µg L ⁻¹
Cr	50 µg L ⁻¹	50 µg L ⁻¹			1000 µg L ⁻¹	100 µg L ⁻¹
Hg	6 µg L ⁻¹	1 µg L ⁻¹			3 µg L ⁻¹	no hay regulación
Pb	10 µg L ⁻¹	50 µg L ⁻¹			100 µg L ⁻¹	200 µg L ⁻¹
U	15 µg L ⁻¹	no regulado			200 µg L ⁻¹	10 µg L ⁻¹
NO ₃ ⁻	50 mg L ⁻¹	45 mg L ⁻¹			No hay regulación	No hay regulación

^a OMS: Organización Mundial de la Salud, ^b CAA: Código Alimentario Argentino.

Por lo tanto, es prioritario el desarrollo de tecnologías simples, eficientes y de bajo costo para la eliminación *in situ* de los contaminantes listados en la Tabla 1.1.1.

En el caso del mercurio, que es lo que nos interesa en este trabajo de tesis, dentro de sus aplicaciones; las agrícolas son las más importantes, ya que forma parte de pesticidas y fungicidas. Se usa también en la industria del cloro-álcali, metalúrgica, electrónica, y en la fabricación de pinturas, cosméticos, termómetros, baterías, materiales dentales. Los compuestos orgánicos de mercurio (como sales de metil-, dimetil- o fenilmercurio) son considerablemente más tóxicos que los inorgánicos. Las especies mercúricas son resistentes a la degradación biológica o química, y los tratamientos de remediación comunes

son la precipitación como sulfuro, intercambio iónico, adsorción, coagulación y reducción.

En la literatura se ha propuesto como método de tratamiento la fotocatalisis heterogénea (FH) reductiva de sales inorgánicas y orgánicas de Hg^{2+} .^{28,29} Sin embargo, debido a la complicada química del Hg en solución y en fase sólida, los procesos FH no han sido aún completamente esclarecidos.

En bibliografía se ha estudiado la cinética de la fotorreducción del Hg^{2+} a través de ácidos dicarboxílicos como los ácidos oxálico, succínico y malónico^{30,31} en condiciones cercanas a las del medio ambiente de manera de obtener detalles sobre los productos y proveer mecanismos tentativos para las reacciones producidas. En algunos experimentos se observó que la presencia de O_2 y Cl^- disminuye la eficiencia de fotorreducción de Hg^{2+} .^{30,31}

Se ha investigado la cinética de reducción de Hg^{2+} por SH en solución, en distintas condiciones de pH, de la relación $[\text{Hg}^{2+}]/[\text{SH}]$ y de las concentraciones de SH.²²

Por otro lado, también se estudió la fotorreducción del Hg^{2+} en presencia de SH en agua destilada y en aguas naturales a distintas concentraciones de Hg^{2+} y SH, para obtener constantes de velocidad y estimar tiempos de vida media en condiciones naturales.²¹

También se ha investigado el tratamiento de Hg^{2+} con nanopartículas de hierro cerovalente.³²

Como vemos existen varios trabajos de investigación referidos a este tema, pero aún queda un largo camino por recorrer para comprender realmente los mecanismos involucrados en el ciclo del mercurio en nuestro medio ambiente y de esta manera desarrollar mejores métodos de tratamientos de remediación.

1.3. Objetivos del Trabajo de Tesis

Objetivos generales

- Aumentar el conocimiento sobre los distintos mecanismos de interacción del mercurio con la materia orgánica disuelta (MOD) de manera de contribuir a lo investigado previamente y así poder comprender un poco más el comportamiento del mercurio en el medio ambiente.
- Investigar en detalle en forma experimental y teórica posibles métodos de eliminación de Hg^{2+} en aguas contaminadas.

Objetivos específicos

- Estudiar los mecanismos de asociación del Hg^{2+} con ácidos fúlvicos, Swanee River, Pahokee Peat y Pony Lake en fase acuosa utilizando medidas de fluorescencia.
- Investigar métodos de reducción del Hg^{2+} en fase acuosa a través de la generación fotoquímica del radical $\text{CO}_2^{\cdot-}$ por medio de luz UV-C (266 nm) y UV-A (355 nm).
- Relacionar los datos obtenidos experimentalmente con los cálculos computacionales.

- ¹ Lin, C. J.; Pehkonen, S. O. *Atmospheric Environment* **1999**, *33*, 2067-2079.
- ² Beucher, C.; Wong-Wah-Chung, P.; Richard, C.; Mailhot, G.; Bolte, M.; Cossa, D. *Sci. Total Environ.* **2002**, *290*, 131–138.
- ³ Lindqvist, O.; Rodhe, H. *Tellus, Ser. B* **1985**, *37*, 136–159.
- ⁴ Schroeder, W. H.; Anlauf, K. G.; Barrie, L. A.; Lu, J. Y.; Steffen, A.; Schneeberger, D.; Berg, T. *Nature* **1998**, *394*, 331–33.
- ⁵ Mason, R. P.; Lawson, N. M.; Sheu, G.R. *Deep-Sea Res., Part II* **2001**, *48*, 2829–2853.
- ⁶ Ariya, P. A.; Dastoor, A. P.; Amyot, M.; Schroeder, W. H.; Barrie, L.; Anlauf, K.; Raofie, F.; Ryzkhov, A.; Davignon, D.; Lalonde, J.; Steffen, A. The Arctic: a sink for mercury. *Tellus, Ser. B* **2004**, *56*, 397–403.
- ⁷ de Waal, D. J. A.; van den Berg, J. A. *Tydskr. Natuurweten.* **1969**, *9*, 1–9.
- ⁸ Amyot, M.; Gill, G. A.; Morel, F. M. M. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 3606–3611.
- ⁹ Krabbenhoft, D. P.; Hurley, J. P.; Olsen, M. L.; Cleckner, L. B. *Biogeochemistry* **1998**, *40*, 311–325.
- ¹⁰ O’Driscoll, N. J.; Lean, D. R. S.; Loseto, L. L.; Carignan, R.; Siciliano, S. D. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 2664–2672.
- ¹¹ O’Driscoll, N. J.; Siciliano, S. D.; Lean, D. R. S.; Amyot, M. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 837–843.
- ¹² Garcia, E.; Amyot, M.; Ariya, P. A. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2005**, *69*, 1917–1924.
- ¹³ Ababneh, F. A.; Scott, S. L.; Al-Reasi, H. A.; Lean, D. R. S. *Sci. Total Environ.* **2006**, *367*, 831–839.
- ¹⁴ Allard, B.; Arsenie, I. *Water, Air, Soil Pollut.* **1991**, *56*, 457–464.
- ¹⁵ Zhang, H.; Lindberg, S.E. *Sci. Total Environ.* **2000**, *259*, 123-133.
- ¹⁶ Lindberg, S.E.; Vette, A. F.; Miles, C.; Schaedlich, F. *Biogeochemistry* **2000**, *48*, 237-259

- ¹⁷ Krabbenhoft, D.P.; Hurley, J.P.; Olson, M.L.; Cleckner, L.B. *Biogeochemistry* **1998**, *40*, 311-325.
- ¹⁸ Photochemical influences on the air-water exchange of mercury. Vette, A. Ph.D. Thesis, University of Michigan, Ann Arbor, MI, 1998.
- ¹⁹ Amyot, M.; Mierle, G.; Lean D.R.S.; McQueen, D. J. *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28*, 2366-2371.
- ²⁰ (a) Amyot, M.; Mierle, G.; Lean, D.; McQueen, D.J. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1997**, *61*, 975-987. (b) Amyot, M.; Lean, D.; Mierle, G. *Environ. Toxicol. Chem.* **1997**, *16*, 2054-2063.
- ²¹ Xiao, Z.F.; Stromberg, D.; Lindqvist, O. *Water, Air, and Soil Pollution* **1995**, *80*, 789-798.
- ²² Rocha, J.C.; Sargentini, E.; Zara, L.F.; Rosa, A.H.; dos Santos, A.; Burba, P. *Talanta* **2003**, *61*, 699-707.
- ²³ Allard, B.; Arsenie, I. *Water, Air and Soil Pollut.* **1991**, *56*, 457-464.
- ²⁴ Fitzgerald, W.F.; Mason, R.P.; Vandal, G.M. *Water Air Soil Pollut.* **1991**, *56*, 745-767.
- ²⁵ Guidelines for drinking-water quality, 3rd. ed., incorporating 1st. addendum. Vol. 1, Recommendations. World Health Organization, 2006.
- ²⁶ Código Alimentario Argentino, 2007.http://w.w.w.anmat.gov.ar/alimentos/codigoa/Capitulo_XII.pdf
- ²⁷ Decreto Nro: 831/1993. Decreto Reglamentario de la Ley 24.051 sobre régimen de desechos peligrosos. Sancionada el 23/04/1993. Boletín Oficial 03/05/1993. Secretaría de recursos hídricos de la República Argentina, 1991.
- ²⁸ Miranda, C.; Yáñez, J.; Contreras, D.; Garcia, R.; Jardim, W.F.; Mansilla, H.D. *Appl. Catal. B* **2009**, *90*, 115-119.
- ²⁹ López Muñoz, M.J.; Aguado, J.; Arencibia, A.; Pascual, R. *Appl. Catal. B* **2011**, *104*, 220-228.
- ³⁰ Lin, S. y Ariya, P.A. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 5150–5155.

³¹ Gårdfeldt, K.; Jonsson, M. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4478-4482.

³² Zhang, W.X. *J. Nanoparticle Res.* **2003**, *5*, 323-332.

**Estudio de la interacción entre el Hg^{2+} y ácidos
fúlvicos en fase acuosa**

2. Introducción

El suelo es un sistema complejo de muchos componentes (organismos vivos, material orgánico e inorgánico) que interactúan entre sí, y sus propiedades son el resultado de dicha interacción. La materia orgánica del suelo (MOS) es una mezcla heterogénea que incluye tejidos de origen animal y vegetal, sus productos de descomposición parcial resultantes de las transformaciones microbiológicas y químicas del proceso de humificación, material orgánico de alto peso molecular (como por ejemplo polisacáridos y proteínas) y sustancias simples (como aminoácidos, lípidos y monosacáridos).

Suele clasificarse a la materia orgánica del suelo en sustancias húmicas (SH) y sustancias no-húmicas. Estas últimas incluyen todas la sustancias clasificables (carbohidratos, lípidos, péptidos y aminoácidos, etc.), mientras que las sustancias húmicas incluyen el resto del material orgánico. La distribución de la materia orgánica del suelo se muestra en el siguiente esquema:

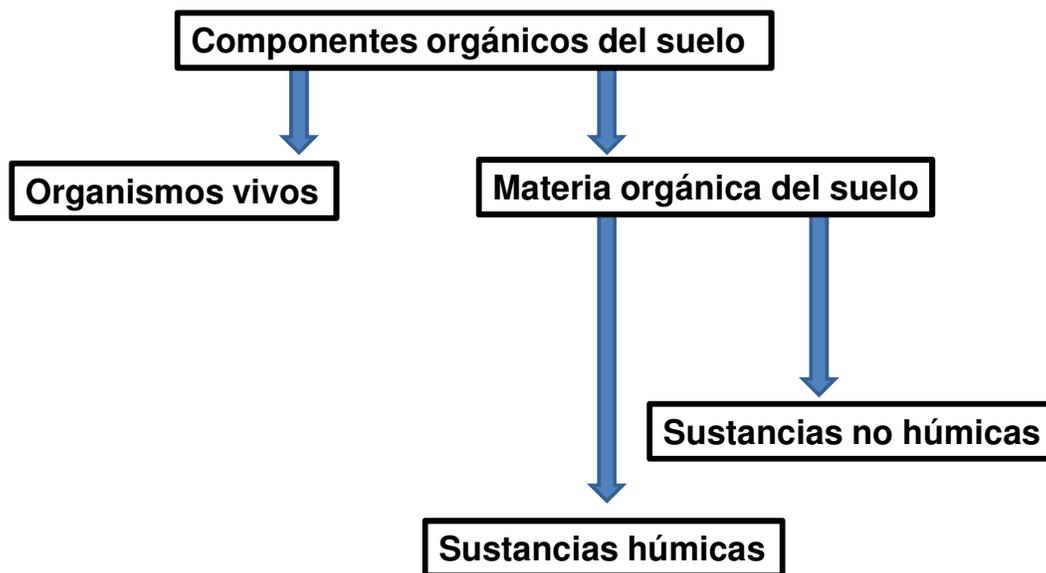


Figura 2.1. Clasificación de los componentes orgánicos del suelo.

Uno de los inconvenientes en el estudio de estas sustancias es la falta de definiciones precisas en algunos términos, y su utilización como sinónimos. Por ejemplo, se ha empleado el término humus para designar a la MOS, es decir a todo el material orgánico presente en el suelo incluyendo las SH.

Sin embargo, en la actualidad es utilizado para representar solamente a las SH. Las SH son un conjunto de sustancias coloreadas de alto peso molecular formadas por procesos bioquímicos a partir de residuos de origen animal o vegetal, bastante resistentes a la degradación microbiológica o química (por lo que también se denominan materia orgánica refractaria). Sus diferentes propiedades pueden explicarse por las variaciones en el peso molecular, el tipo y número de grupos funcionales (carboxilo, fenol, etc.) y el grado de condensación. El término SH suele utilizarse como nombre genérico para describir al material coloreado del suelo o a las fracciones que se obtienen en base a sus características de solubilidad: ácidos húmicos (AH), ácidos fúlvicos (AF) y huminas. Las SH están compuestas por aproximadamente 50 % de C, entre un 35-45% de O, 5% de H, 3% de N y S.^{1,2} Los principales grupos funcionales presentes incluyen grupos ácidos carboxílicos y OH fenólicos. En la Figura 2.2 se muestran las relaciones que existen entre las tres fracciones que las componen. En ella puede verse que el contenido de C y O, la acidez y el grado de condensación cambian sistemáticamente con el peso molecular.

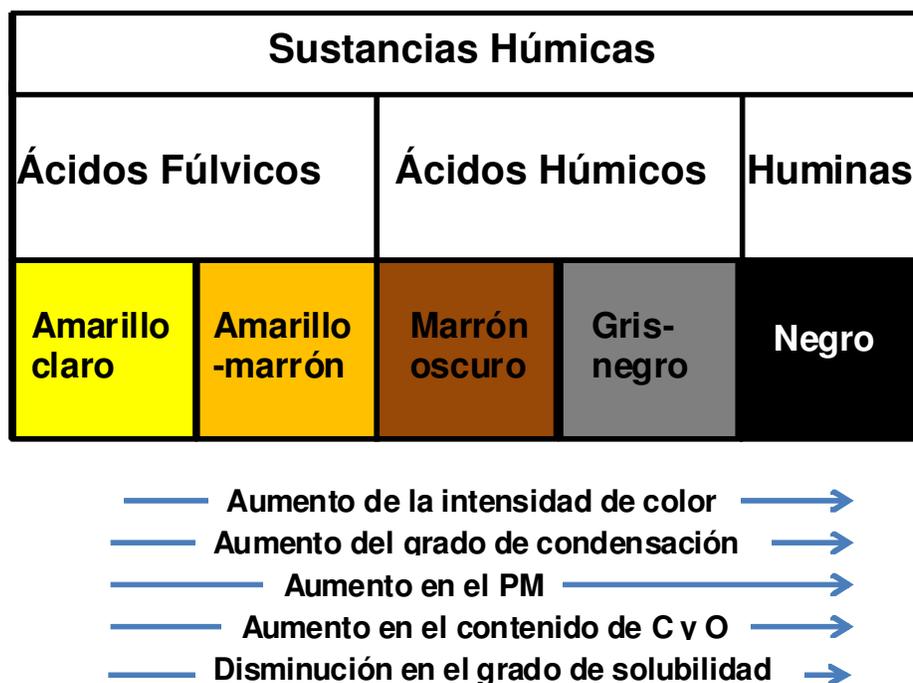


Figura 2.2. Algunas propiedades fisicoquímicas de las SH.³

Ácidos húmicos: fracción de las SH que no es soluble en soluciones acuosas ácidas ($\text{pH} < 2$) pero sí es soluble a valores mayores de pH . Puede extraérselas del suelo con diferentes reactivos. Son la mayor fracción extraíble de las SH del suelo. Presentan una coloración entre marrón oscuro y negro.

Ácidos fúlvicos: fracción de las SH que es soluble en soluciones acuosas a cualquier valor de pH . Se las separa de los AH por acidificación, y los AF permanecen en solución. Son de color amarillo-amarronado.

Huminas: fracción de SH insoluble en agua a cualquier valor de pH . Son de color negro.

La MOS y la materia orgánica disuelta (MOD) se encuentran en equilibrio dinámico. La MOD presente en las aguas naturales varía según la ubicación, la geoquímica del lugar, la época del año, el tipo de agua, etc.

La MOD está presente también en los lixiviados de residuos sólidos urbanos (RSU), los cuales representan una preocupación que ha ido en aumento, debido a que estos últimos serían una posible vía de emisiones de contaminantes.^{4,5}

A su vez, los metales pesados (entre ellos el Hg^{2+}) son importantes contaminantes en los lixiviados de RSU, y con frecuencia están presentes en concentraciones que van desde microgramos a miligramos por litro.⁶ Investigaciones preliminares^{7,8,9} de la distribución de metales pesados en los lixiviados de vertederos han demostrado que fracciones importantes de los metales pesados encontrados en los RSU provienen de asociaciones que forman con la MOD, lo que sugiere que ésta juega un papel importante en la especiación y migración de estos metales.

Mediante el uso de ensayos biológicos, se observó que la capacidad de los metales pesados a asociarse a la MOD, fluctúa por más de un orden de magnitud entre los lixiviados diferentes; lo cual se atribuyó a su composición variable.¹⁰

El aislamiento de las SH como AH (fracción insoluble a $\text{pH} < 2$) o AF (fracción soluble a cualquier pH) de MOD naturales es usada para estudiar la relación entre la MOD y metales pesados.^{11,12} Se ha demostrado que las SH exhiben una fuerte afinidad hacia los iones metálicos debido al contenido de gran cantidad de grupos funcionales ionizables, principalmente carboxílicos y fenólicos.^{13,14,15}

Un aspecto importante a tener en cuenta en el estudio de las SH es el conocimiento detallado de sus tamaños moleculares, ya que este parámetro permite entender sus propiedades fisicoquímicas y su rol en el medio ambiente. Los conceptos tradicionales originados de las supuestas observaciones de elevados pesos moleculares^{16,17} postularon que las SH estaban compuestas por macromoléculas poliméricas.¹⁸ Sin embargo, la evidencia recopilada

durante la última década sobre una base de una amplia gama de técnicas proporciona una nueva visión.¹⁹

Este punto de vista alternativo indica que el elevado peso molecular de las SH es sólo aparente y resulta, más bien, del auto ensamblaje de moléculas de SH relativamente pequeñas y heterogéneas dentro de grandes especies supramoleculares estabilizadas por fuerzas de dispersión débiles.²⁰

A pesar de que las propiedades ópticas de las SH y de la materia orgánica cromofórica disuelta (MOCD) han sido investigadas durante décadas^{21,22}, las bases estructurales de estas propiedades permanecen aún sin esclarecer.²³

Estos materiales exhiben características de absorción y emisión inusuales: la absorción disminuye con el aumento de la longitud de onda siguiendo un comportamiento del tipo exponencial extendiéndose hacia el visible y en algunos casos hasta el infrarrojo cercano. Los máximos de emisión (λ^{max}) se desplazan hacia el rojo al aumentar la longitud de onda de excitación, mientras que los rendimientos cuánticos de fluorescencia disminuyen.

Además, la disminución del tiempo de vida de emisión con la longitud de onda de emisión por encima de los 475 nm indica la presencia de numerosas especies o estados que se relajan más rápidamente al disminuir la energía de la radiación de excitación. Esta observación es consistente con la asignación de la emisión en esta zona a una luminiscencia que surge de la distribución energética entre estados de transferencia de energía de las moléculas de mayor tamaño del ensamble. Cuando la energía de estos estados disminuye la contribución de la relajación no radiativa se espera que aumente en comparación con la de procesos radiativos dando lugar a la disminución tanto del rendimiento cuántico como del tiempo de vida de emisión.²³

Las matrices de excitación-emisión (MEE) proporcionan información sobre los componentes de las SH y pueden dividirse en 5 regiones (Figura 2.3). Los picos en cada región se han asignado a compuestos orgánicos del tipo

húmicos, fúlvicos, tirosínicos, triptofánicos o fenólicos.^{24,25,26,27} En general, picos a longitudes de onda de excitación cortas (<250 nm) y longitudes de onda de emisión cortas (<350 nm) se asocian al aminoácido tirosina y a proteínas simples con alto contenido de este tipo de aminoácidos aromáticos (Regiones I y II).^{28,29} Picos correspondientes a longitudes de onda de excitación corta (< 250 nm) y a mayores longitudes de onda de emisión se relacionan con los AF (Región III).³⁰ Los picos que corresponden a longitudes de onda de excitación intermedias (250-280 nm) y longitudes de onda de emisión cortas (< 380 nm) están relacionados a productos solubles de degradación microbiana (Región IV).^{27,28,31} Picos a longitudes de onda de excitación más largas (> 280 nm) y también longitudes de onda de emisión más largas (> 380 nm) están relacionados con la presencia de AH (Región V).^{32,33,34} Datos de MEE para longitudes de onda menores que 240 nm no han sido ampliamente publicados, aunque pueden ser medidos en forma confiable con los avances recientes que proveen fuentes de excitación estable a estas longitudes de onda.

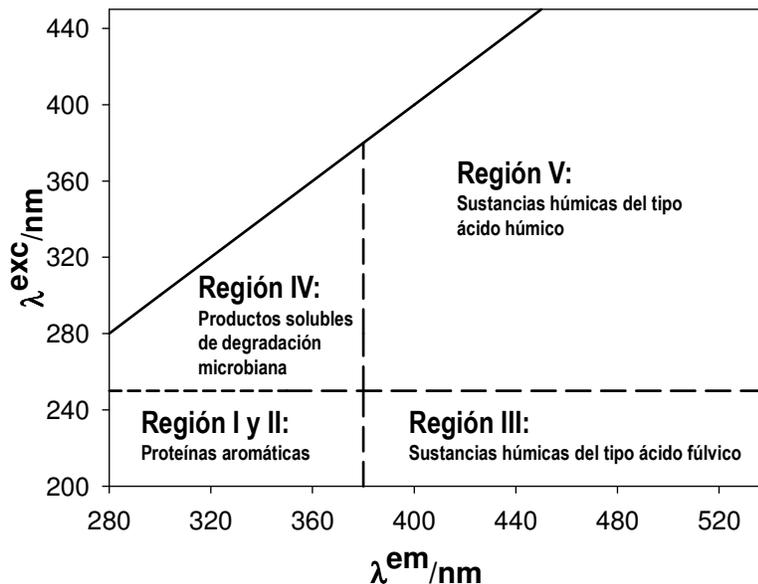


Figura 2.3 Regiones de la MEE mencionadas en el texto.

En nuestro estudio nos enfocaremos en los AF y su interacción con el Hg^{2+} . Los ácidos fúlvicos son grandes moléculas y su estructura exacta no se conoce. Una estructura que contiene algunos de los grupos funcionales presentes en los ácidos fúlvicos es el modelo de Buffle, el cual contiene estructuras aromáticas y alifáticas, ambas muy sustituidas con grupos funcionales oxigenados, como se ve en la Figura 2.4 que sigue a continuación:

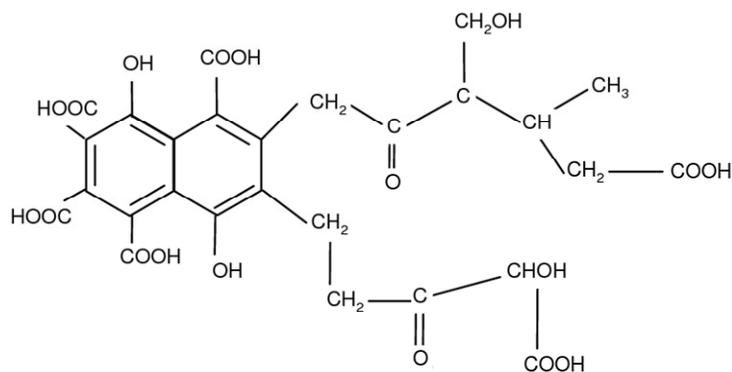


Figura 2.4. Estructura modelo del AF (Modelo de Buffle).

Este modelo de Buffle se usa como modelo para cálculos teóricos. Pero no corresponde exactamente a una molécula de ácido fúlvico.

Aquí finalmente, se propone estudiar la asociación entre Hg^{2+} y tres ácidos fúlvicos comerciales: SR (Suwannee River), PP (Pahokee Peat) y PL (Pony Lake) (provistos por IHSS)³⁵ a través de medidas de fluorescencia tanto en estado estacionario, como resuelto en el tiempo.

Se realizó el estudio de las MEE de los tres ácidos fúlvicos comerciales: SR, PP y PL; así como el efecto de la concentración de Hg^{2+} sobre las mismas. Además, mediante medidas de fluorescencia resueltas en el tiempo ($\lambda^{\text{exc}} = 341\text{nm}$), se determinaron los tiempos de vida de fluorescencia en solución a diferentes concentraciones de Hg^{2+} .

-
- ¹ Thurman, E.M. *Organic geochemistry of natural waters*. Editado por M. Nijhoff. Dr W.Junk Publishers, Dordrecht, Holanda (**1985**).
- ² MacCarthy, P. *The principles of humic substances: An introduction to the first principle*. Pág. 19- 30. En: *Humic substances. Structures, models and functions*. Editado por E. A. Ghabbour y G. Davies. The Royal Society of Chemistry, Gateshead, U.K. (**2001**).
- ³ Stevenson, F.J. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. Editado por John Wiley & Sons, New York (**1994**).
- ⁴ Huang, J.H.; Ilgen, G.; Vogel, D.; Michalzik, B.; Hantsch, S.; Tennhardt, L.; Bilitewski, B. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*, 7092-7097.
- ⁵ Michalzik, B.; Ilgen, G.; Hertel, F.; Hantsch, S.; Bilitewski, B. *Waste Manage.* **2007**, *27*, 497-509.
- ⁶ Christensen, T.H.; Kjeldsen, P.; Bjerg, P.L.; Jensen, D.L.; Christensen, J.B.; Baun, A.; Albrechtsen, H.J.; Heron, C. *Appl. Geochem.* **2001**, *16*, 659-718.
- ⁷ Baumann, T.; Fruhstorfer, P.; Klein, T.; Niessner, R. *Water Res.* **2006**, *40*, 2776-2786.
- ⁸ Baun, D.L.; Christensen, T.H. *Waste Manage. Res.* **2004**, *22*, 3-23.
- ⁹ Li, R.; Yue, D.B.; Liu, J.G.; Nie, Y.F. *Waste Manage.* **2009**, *29*, 2527-2533.
- ¹⁰ Ward, M.L.; Bitton, G.; Townsend, T. *Chemosphere* **2005**, *60*, 206-215.
- ¹¹ da Silva, J.C.G.E.; Oliveira, C.J.S. *Water Res.* **2002**, *36*, 3404-3409.
- ¹² Yang, R.J.; van den Berg, C.M.G. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*, 7192-7197.
- ¹³ Hernandez, D.; Plaza, C.; Senesi, N.; Polo, A. *Environ. Pollut.* **2006**, *143*, 212-220.
- ¹⁴ Martensson, A.M.; Aulin, C.; Wahlberg, O.; Agren, S. *Waste Manage. Res.* **1999**, *17*, 296-304.
- ¹⁵ Terbouche, A.; Djebbar, S.; Benali-Baitich, O.; Bouet, G. *Soil Sediment Contam.* **2010**, *19*, 21-41.

- ¹⁶ Kononova, M. M. *Soil organic matter. Its nature, its role in soil formation and in soil fertility*. Editado por Pergamon Press, NewYork (1961).
- ¹⁷ Cameron, R.S.; Swift, R. S.; Thornton B.K.; Posner, A.M. *J. Soil Sci.* **1972**, *23*, 343–349.
- ¹⁸ Ghosh, K. and Schnitzer, M. *Soil Sci.* **1980**, *129*, 266–276
- ¹⁹ Sutton R. y Sposito, G. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 9009-9015.
- ²⁰ Piccolo, A. *Adv. Agron.* **2002**, *75*, 57–134.
- ²¹ Bricaud, A.; Morel, A.; Prieur, L. *Limnol. Oceanogr.* **1981**, *26*, 43–53.
- ²² Coble, P. G. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 402–418.
- ²³ Boyle, E.S.; Guerriero, N.; Thiallet, A.; Del Vecchio, R.; Blough, N.V. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*, 2262–2268.
- ²⁴ Chen W., P. Westerhoff, J. A. Leenheer, y K. Booksh. *Environmental Science and Technology* **2003**, *37*, 5701-5710.
- ²⁵ Coble, P. G.; Green, S.A.; Blough, N. V.; Gagosian, R.B. *Nature* **1990**, *348*, 432-435.
- ²⁶ Coble, P.G.; Schultz, C.A.; Mopper, K. *Marine Chemistry* **1993**, *41*, 173-178.
- ²⁷ Coble, P.G. *Marine Chemistry*, **1996**, *51*, 325-346.
- ²⁸ Reynolds, D. M.; Ahmad, S.R. *Water Research.* **1197**, *31*, 2012 - 2018.
- ²⁹ Determann, S.; Reuter, R.; Wagner, P.; Willkomm, R. *Deep Sea Reserach, Part I* **1994**, *41*, 659-675.
- ³⁰ (a) Mounier, S.; Patel, N.; Quilici, L.; Benaim, J.Y.; Benamou, C. *Water Research* **1999**, *33*, 1523-1533.
- ³¹ Ismaili, M. M.; Belin, C.; Lamotte, M.; Texier, H. *Oceanologica Acta.* **1998**, *21*, 645-654.
- ³² Artinger, R.; Buckau, G.; Geyer, S.; Fritz, P.; Wolf, M.; Kim, J.I. *Applied Geochemistry* **2000**, *15*, 97-116.
- ³³ Miano, T.; Sposito, G.; Martin, J.P. *Geoderma* **1990**, *47*, 349-359.

³⁴ (b) Mounier, S.; Braucher, R.; Benaim, J.Y. *Water Research* **1999**, *33*, 2363-2373.

³⁵ IHSS (<http://www.humicsubstances.org>)

3. Reactivos y equipos

3.1. Reactivos

SR (Fulvic Acid Stándar I), PP (Fulvic Acid Standar II), y PL (Antarctica) Fulvic Acid Reference, HClO_4 (70%, $d=1.67$, Merck), KClO_4 (99% Sigma-Aldrich), HgCl_2 (99.9%, J.T Baker), y NaOH (98.2% J.T. Baker). Agua desionizada ($> 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$, $< 20 \text{ ppb}$ carbono orgánico) fue obtenida por un sistema Millipore.

3.2. Equipos

3.2.1. Espectroscopía UV-visible

Las medidas de absorbancia se realizaron con un espectrofotómetro de doble haz UV-1800 SHIMADZU con ancho de banda entre 0.2 y 4.0 nm de acuerdo al ancho de rendija seleccionado. Para las determinaciones se usaron celdas de cuarzo de 1.0 cm de camino óptico.

3.2.2. Espectroscopía de fluorescencia en estado estacionario

Los espectros de fluorescencia se realizaron con soluciones saturadas en aire a temperatura ambiente con un espectrofluorómetro JOBIN-YVON Spex Fluorolog FL3-11 con LIFETIME TCSPC con ancho de rendija de entrada y de salida de 2 nm. El paso de longitud de onda de barrido ha sido de 1 nm y tiempo de integración en cada paso de 0.3 segundos.

Para obtener las MEE se excitó entre 280 nm y 550 nm y se registró la emisión entre 300 nm y 600 nm.

El equipo consta de una lámpara de Xenón de 450W. Posee 2 tipos de monocromadores, uno optimizado para longitudes de onda cercanas a 330 nm y otro a 550 nm. La emisión es recogida en un arreglo a 90° del haz de excitación y pasa a un detector R928P con tubo fotomultiplicador. (Ver Apéndice II: Estados electrónicamente excitados).

3.2.3. Espectroscopía de fluorescencia resuelta en el tiempo

Se realizaron determinaciones de emisión resuelta en el tiempo utilizando la técnica de fluorimetría en el dominio del tiempo.

Las medidas del tiempo de vida fueron llevadas a cabo mediante un equipo single photon counting correlacionado en el tiempo JOBIN-YVON Spex Fluorolog FL3-11 con LIFETIME TCSPC con excitación LED a 341nm.

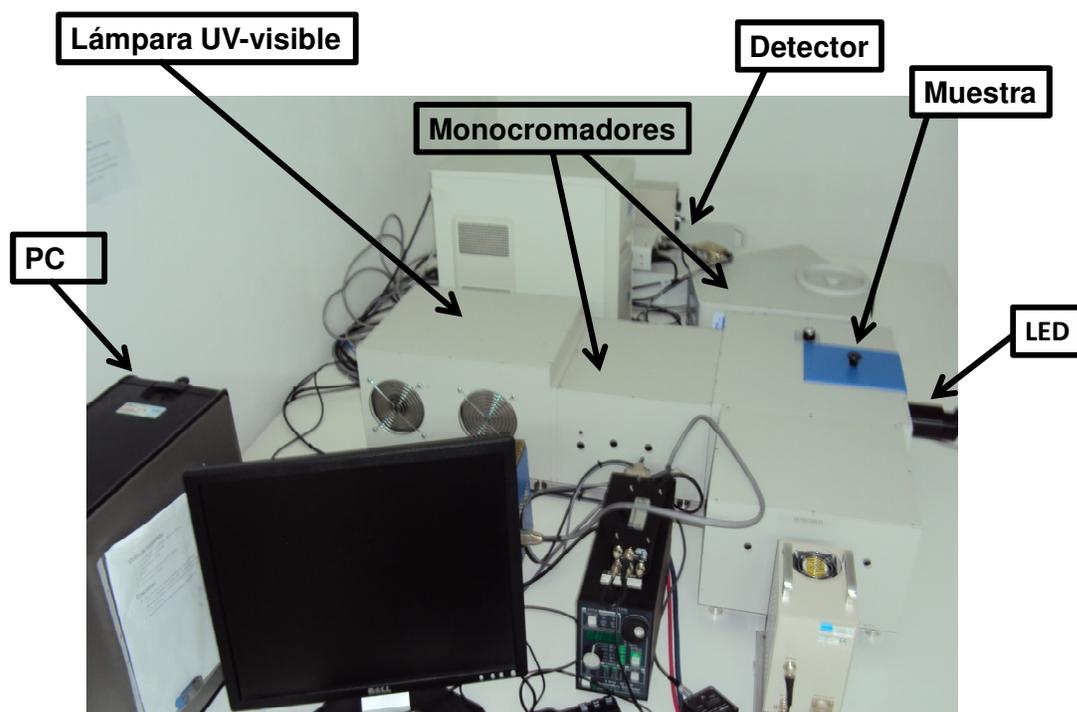


Figura 3.2. Equipo de fluorescencia utilizado JOBIN-YVON Spex Fluorolog FL3-11 con LIFETIME TCSPC

4. Metodología

4.1. Determinación de peso molecular (PM) de los ácidos fúlvicos utilizados

A partir de los espectros de absorción y del porcentaje en masa de carbono (%C) presente en los ácidos fúlvicos podemos estimar su peso molecular (PM).¹

En la Tabla 4.1.1 se muestran los valores de %C para los distintos ácidos fúlvicos empleados en esa Tesis.

Tabla 4.1.1. Porcentajes de carbono y concentraciones de las soluciones de cada AF.

Valores	Ácido fúlvico Suwannee River (SR)	Ácido fúlvico Pahokee Peat (PP)	Ácido fúlvico Pony Lake (PL)
%C ^a	52.44	51.31	52.47
S0(mg/L)	9.3	4.8	14.0

^a Obtenido de datos bibliográficos.²

A partir de los espectros de absorción de las soluciones S0 de los distintos ácidos fúlvicos, donde S0 es la solución de ácido fúlvico, preparada a partir de agua desionizada y llevada a pH=7 se obtuvieron los valores de absorbancia a 280nm (A^{280}). Mediante la siguiente ecuación:

$$\varepsilon = A^{280} / (bxc) \quad \text{ec. (4.1.1)}$$

Donde b es el camino óptico igual a 1cm y c es la concentración de carbono en moles por litro, obtenemos ε . Con los valores de ε obtenidos y aplicando la siguiente ecuación¹ :

$$PM = 3.99 \varepsilon + 490 \quad \text{ec. (4.1.2)}$$

puede obtenerse una estimación de PM de muestras de SH de origen acuático y terrestres en el rango de PM entre 800 y 4100 D.

4.2. Caracterización de las propiedades de asociación entre el Hg^{2+} y los ácidos fúlvicos a través del estudio de matrices de fluorescencia de excitación-emisión (MEE) y de medidas de fluorescencia resueltas en el tiempo

Explicación teórica

Desactivación estacionaria y dinámica

Para obtener datos de constantes de asociación entre el Hg^{2+} y al AF mediante medidas de fluorescencia ³ se plantea un modelo teórico donde la relación metal:sitio activo es 1:1. El equilibrio puede describirse como sigue:



Donde $M = \text{Hg}^{2+}$, $L = \text{AF}$, y $ML = \text{Hg}^{2+}\text{-AF}$.

En este modelo se considera que ocurre la formación de un complejo no fluorescente y que solo L fluoresce. Para una desactivación estática, la dependencia de la intensidad de fluorescencia en presencia del desactivador (en nuestro caso el metal, M) puede derivarse de la constante de estabilidad condicional K_s a un pH constante, que se expresa:

$$K_s = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad \text{ec. (4.2.2)}$$

Donde $[ML]$ es la concentración del complejo, $[L]$ (el sitio activo) es la concentración del fluoróforo que quedó sin complejarse, y $[M]$ es la concentración del metal. Todas las concentraciones corresponden a valores de equilibrio.

Si el complejo es la especie que no fluoresce, entonces la fracción que fluoresce (I/I_0) está dada por la fracción de fluoróforo que no está complejada,

$$f = I/I_0$$

Recordando que la concentración total de fluoróforo, $[L]_0$ está dada por:

$$[L]_0 = [L] + [ML] \quad \text{ec. (4.2.3)}$$

Y reemplazando (4.2.3) en (4.2.2)

$$K_s = \frac{[L]_0 - [L]}{[M][L]} = \frac{[L]_0}{[L][M]} - \frac{1}{[M]} \quad \text{ec. (4.2.4)}$$

Cuando consideramos la proporcionalidad entre la concentración de fluoróforo y la intensidad de fluorescencia y reagrupamos la ec. (4.2.4) obtenemos

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_s [M] \quad \text{ec. (4.2.5)}$$

La ecuación 4.2.5 es la ecuación de Stern-Volmer para la desactivación estática. Notemos que la dependencia de I_0/I con $[M]$ es lineal, lo cual es idéntico a lo observado para la desactivación dinámica (ec. (4.2.6)), excepto que en el caso de la desactivación estática, la constante de desactivación es directamente la constante de estabilidad condicional K_s a un pH constante.

$$\frac{I_0}{I} = 1 + k_q \tau_0 = 1 + K_D [M] \quad \text{ec. (4.2.6)}$$

En esta ecuación I_0 e I son las intensidades de fluorescencia en ausencia y en presencia de desactivador respectivamente, k_q es la constante de velocidad de desactivación bimolecular; τ_0 es el tiempo de vida del fluoróforo en ausencia de desactivador, y $[M]$ es la concentración de desactivador.

Si se sabe que la desactivación es dinámica, la constante de Stern-Volmer será representada como $K_D = k_q \tau_0$. De otra forma la constante se denota en forma general como K_{SV} .

Es importante reconocer que la linealidad de los gráficos de Stern-Volmer no nos asegura que ocurra una desactivación colisional. Tanto la desactivación estática como dinámica si ocurren en forma separada resultan en gráficos de Stern-Volmer lineales (ver ecuaciones (4.2.5) y (4.2.6) y Figura 4.2.1).

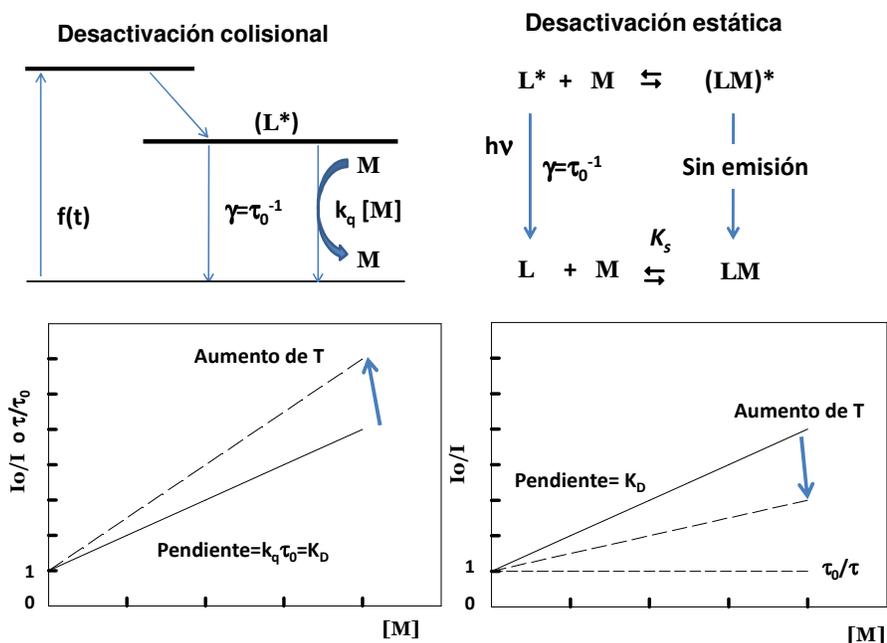


Figura 4.2.1. Comparación entre desactivación colisional o dinámica y desactivación estática.⁴

Las desactivaciones estática y dinámica pueden ser distinguidas por sus diferentes dependencias con la temperatura y viscosidad o preferentemente por las medidas de tiempos de vida.

Mediante medidas de tiempos de vida de fluorescencia puede distinguirse en forma definitiva la desactivación estática de la dinámica. La desactivación estática remueve una fracción de fluoróforo por complejación. El complejo del fluoróforo no fluoresce, y solo es observada la fluorescencia del ligando libre. La fracción del ligando libre excitado es imperturbada, y en consecuencia el tiempo de vida medido es siempre τ_0 . Por lo tanto, para una desactivación estática $\tau_0/\tau = 1$. En contraste, para desactivación dinámica $I_0/I = \tau_0/\tau$.

En los casos en los que existen simultáneamente desactivación estática y dinámica de la fluorescencia se observan desviaciones de la linealidad en los gráficos de Stern-Volmer⁴.

En el caso de moléculas fluorescentes muy grandes, como por ejemplo las proteínas, los residuos del fluoróforo triptofano tienen distintas accesibilidades, y se usa la desactivación para resolver la accesibilidad o inaccesibilidad de un residuo.

Supongamos que existen dos poblaciones de fluoróforos, una de los cuales es accesible (*a*) al desactivador y otra que es inaccesible o muy poco (*b*).

En este caso el gráfico de Stern-Volmer mostrará una curvatura hacia abajo (Figura 4.2.2)

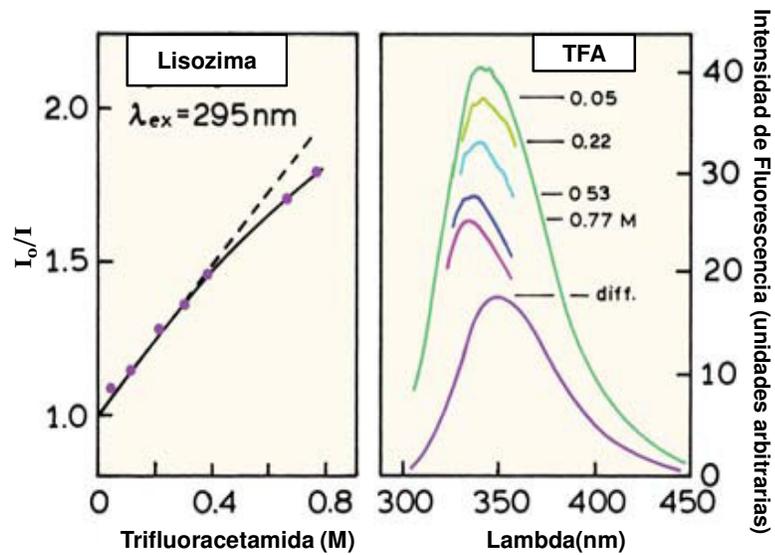


Figura 4.2.2. Desactivación de Lisozima por el agregado de trifluoracetamida (TFA). A la izquierda se muestra el gráfico de Stern-Volmer y a la derecha se muestra cómo cambia el espectro de Lisozima con el aumento de la concentración molar del desactivador TFA.⁴

La fluorescencia total en ausencia del desactivador está dada por

$$I_0 = I_{0a} + I_{0b} \quad \text{ec. (4.2.7)}$$

donde el subíndice 0 indica la fluorescencia en ausencia de desactivador.

En presencia del desactivador la intensidad de la fracción accesible (f_a) decrecerá acorde a la ecuación de Stern-Volmer, mientras la fracción inaccesible o poco accesible no es desactivada. En consecuencia, la intensidad observada es:

$$I = \frac{I_{0a}}{1 + K_a [M]} + I_{0b} \quad \text{ec. (4.2.8)}$$

Donde K_a es la constante de desactivación de Stern-Volmer de la fracción accesible, y $[M]$ es la concentración del desactivador. Restando la ec. (4.2.8) a la ecuación a la ec. (4.2.7) obtenemos

$$\Delta I = I_0 - I = I_{0a} \left(\frac{K_a [M]}{1 + K_a [M]} \right) \quad \text{ec. (4.2.9)}$$

Invirtiendo la ec. (4.2.9) y luego multiplicando por la ec. (4.2.7) obtenemos

$$\frac{I_0}{\Delta I} = \frac{1}{f_a K_a [M]} + \frac{1}{f_a} \quad \text{ec. (4.2.10)}$$

Donde f_a es la fracción de la fluorescencia inicial accesible al desactivador.

$$f_a = \frac{I_{0a}}{I_{0b} + I_{0a}} \quad \text{ec. (4.2.11)}$$

Esta forma modificada de la ecuación de Stern-Volmer (ec. (4.2.10)) permite que f_a y K_a , puedan ser determinadas gráficamente. Graficando $I_0/\Delta I$ versus $1/[M]$, se obtiene f_a de la ordenada al origen y $(f_a K_a)$ de la pendiente.

f_a^{-1} representa la extrapolación a concentración infinita de desactivador ($1/[M] = 0$).

El valor de $(\Delta I)/I_0$ a cada concentración de desactivador, representa la fracción de fluorescencia que fue desactivada, donde $\Delta I = I_0 - I$. A altas concentraciones de desactivador solo los residuos inaccesibles pueden fluorescer.

Ecuación de Ryan-Weber

Esta ecuación se deduce a partir del modelo teórico donde la relación metal:sitio activo es 1:1 dado por el equilibrio representado por la reacción (4.2.1) y tiene en cuenta que la desactivación de ligandos que fluorescen por complejación con un ion metálico puede ser descripta en términos de la fluorescencia individual de cada especie presente.

Consideremos la titulación de una muestra fluorescente por agregado de un metal.

Como el ligando va de la forma no enlazada a la enlazada a lo largo de la titulación, la eficiencia cuántica varía linealmente según la relación:

$$[ML]/C_L = (I_L - I) / (I_L - I_{ML}) \quad \text{ec. (4.2.12)}$$

La cantidad $[ML]/C_L$ es la fracción de ligando total enlazada expresada en términos de la intensidad de fluorescencia I , la intensidad de fluorescencia inicial al comienzo de la titulación es I_L , y la intensidad de fluorescencia cuando todo el ligando esta enlazado I_{ML} .

De la ecuación 4.2.12 la fracción de ligando enlazado puede ser calculada para cada punto experimental en la titulación a partir de medidas de fluorescencia.⁵

El equilibrio simple 1:1 entre el ion metálico y un ligando puede ser expresado en términos de la constante de estabilidad condicional a un cierto pH, dada por la ecuación ec. (4.2.2).

El balance de masa para cada especie está dado por las siguientes ecuaciones:

$$C_M = [M] + [ML] \quad \text{ec. (4.2.13)}$$

$$C_L = [L] + [ML] \quad \text{ec (4.2.14)}$$

Donde C_M es la concentración molar total de ion metálico y C_L es la concentración molar total de ligando.

La fracción de ligando enlazado $\chi_{ML} = ([ML]/C_L)$ puede ser expresada en términos de la constante de estabilidad y de la concentración de ligando libre a partir de la ec. (4.2.2) y ec. (4.2.14):

$$\chi_{ML} = (K_s [M]) / (K_s [M] + 1) \quad \text{ec. (4.2.15)}$$

Reemplazando $[M]$ por $C_M - [ML]$, y luego $[ML] = \chi_{ML} C_L$ la ecuación anterior (4.2.15) puede ser escrita como:

$$\chi_{ML} = (K_s (C_M - \chi_{ML} C_L)) / (K_s (C_M - \chi_{ML} C_L) + 1) \quad \text{ec. (4.2.16)}$$

La ecuación 4.2.16 define la curva de titulación de ion metálico total vs. la fracción de ligando enlazado calculada a partir de las intensidades de fluorescencia en términos de la K_s y C_L , la concentración molar del ligando. Esta ecuación puede ser escrita en forma cuadrática para χ_{ML} :

$$\chi_{ML} = (1 / 2K_s C_L) [(K_s C_L + K_s C_M + 1) - a] \quad \text{ec. (4.2.17)}$$

$$\text{Con } a = \sqrt{(K_s C_L + K_s C_M + 1)^2 - 4K_s^2 C_L C_M}$$

$$\chi_{ML} = (I_L - I) / (I_L - I_{ML}) \quad \text{ec. (4.2.18)}$$

Y que si I_L que es la fluorescencia inicial del ligando antes del agregado de ion metálico se normaliza a 100; reemplazando la ecuación 4.2.18 en 4.2.17, obtenemos:

$$I = \left(\frac{(I_{ML} - 100)}{(2K_s C_L)} \right) [(K_s C_L + K_s C_M + 1) - a] + 100 \quad \text{ec. (4.2.19)}$$

La ecuación 4.2.19 llamada de Ryan–Weber, se puede usar para obtener mediante un análisis de regresión no lineal, los valores de K_s y C_L .⁶ Para ello se gráfica I vs. C_M .

Medidas Experimentales

Experimentos de fluorescencia de estado estacionario: Matrices de fluorescencia de excitación –emisión (MEE)

A partir de la teoría tratamos de relacionar nuestro sistema a alguno de los casos explicados arriba, teniendo en cuenta siempre un modelo teórico donde la relación metal:sitio activo es 1:1 dado por el equilibrio 4.2.1 y donde nuestro desactivador corresponde a Hg^{2+} . Los distintos ligandos utilizados fueron: SR, PP y PL.

Como vemos en la tabla 4.2.1 se prepararon las siguientes soluciones stock, todas con $KClO_4$ 0.1M de manera de controlar la fuerza iónica:

Tabla 4.2.1. Concentraciones de las soluciones stock de cada AF. Donde ppm= mg/L.

HgCl ₂	SR	PP	PL
100 ppm (pH=2)	60.0 ppm	52.0 ppm	56.0 ppm

También se prepararon soluciones de HClO₄ y NaOH de distintas concentraciones para ajustar el pH.

Se prepararon las soluciones de estándar S0 para cada AF de manera de tener un valor de absorbancia de 0.05 a 355 nm a pH=7 obteniéndose las siguientes concentraciones:

Tabla 4.2.2. Concentraciones de las soluciones estándar S0 de cada ácido fúlvico que a 355nm poseen una absorbancia de 0.05. Donde ppm= mg/L.

Estándar	[SR]	[PP]	[PL]
S0	10.0 ppm	4.6 ppm	14.0 ppm

Para cada ácido fúlvico, se preparó a partir de su estándar, un conjunto de soluciones de distintas concentraciones de Hg²⁺; tanto a pH=7; como a pH= 2.

Las soluciones preparadas a pH=7 se muestran en las Tablas 4.2.3, 4.2.4 y 4.2.5 a continuación.

Tabla 4.2.3. Concentraciones de Hg²⁺ para las distintas soluciones de SR a pH=7 a 25°C, para las medidas de MEE.

[SR]=10ppm	[Hg ²⁺]/ppm	[Hg ²⁺]/M
S0	0	0
S1	0.78	3.90x10 ⁻⁶
S2	1.91	9.52x10 ⁻⁶
S3	4.77	2.40x10 ⁻⁵

[SR]=10ppm	[Hg²⁺]/ppm	[Hg²⁺]/M
S4	9.64	4.81x10 ⁻⁵
S5	12.3	6.12x10 ⁻⁵
S6	39.3	1.96x10 ⁻⁴
S7	59.0	2.94x10 ⁻⁴
S8	67.5	3.36x10 ⁻⁴

Tabla 4.2.4. Concentraciones de Hg²⁺ para las distintas soluciones de PP a pH=7 a 25°C, para las medidas de MEE.

[PP]=4.6ppm	[Hg²⁺]/ppm	[Hg²⁺]/M
S0	0	0
S1	0.77	3.86x10 ⁻⁶
S2	1.93	9.62x10 ⁻⁶
S3	9.82	4.90x10 ⁻⁵
S4	14.5	7.24x10 ⁻⁵
S5	19.0	9.47x10 ⁻⁵
S6	38.7	1.93x10 ⁻⁴
S7	57.5	2.87x10 ⁻⁴

[PP]=4.6ppm	[Hg ²⁺]/ppm	[Hg ²⁺]/M
S8	74.3	3.70x10 ⁻⁴

Tabla 4.2.5. Concentraciones de Hg²⁺ para las distintas soluciones de PL a pH=7 a 25°C, para las medidas de MEE.

[PL]=14.1ppm	[Hg ²⁺]/ppm	[Hg ²⁺]/M
S0	0	0
S1	0.775	3.86x10 ⁻⁶
S2	1.95	9.75x10 ⁻⁶
S3	4.82	2.40x10 ⁻⁵
S4	9.55	4.76x10 ⁻⁵
S5	19.3	9.61x10 ⁻⁵
S6	37.7	1.88x10 ⁻⁴
S7	57.5	2.87x10 ⁻⁴
S8	67.5	3.36x10 ⁻⁴

Las soluciones preparadas a pH=2 se muestran en las Tablas 4.2.6, 4.2.7 y 4.2.8 a continuación.

Tabla 4.2.6. Concentraciones de Hg^{2+} para las distintas soluciones de SR a $\text{pH}=2$ a 25°C , para las medidas de MEE.

[SR]=10ppm	[Hg²⁺]/ppm	[Hg²⁺]/M
S0	0	0
S1	0.77	3.84×10^{-6}
S2	1.94	9.67×10^{-6}
S3	4.75	2.37×10^{-5}
S4	9.60	4.80×10^{-5}
S5	12.3	6.12×10^{-5}
S6	39.1	1.95×10^{-4}
S7	56.7	2.83×10^{-4}
S8	68.1	3.40×10^{-4}

Tabla 4.2.7. Concentraciones de Hg^{2+} para las distintas soluciones de PP a $\text{pH}=2$ a 25°C , para las medidas de MEE.

[PP]=4.6ppm	[Hg²⁺]/ppm	[Hg²⁺]/M
S0	0	0
S1	0.77	3.84×10^{-6}

[PP]=4.6ppm	[Hg ²⁺]/ppm	[Hg ²⁺]/M
S2	1.96	9.80x10 ⁻⁶
S3	9.68	4.83x10 ⁻⁵
S4	14.6	7.28x10 ⁻⁵
S5	19.5	9.72x10 ⁻⁵
S6	38.9	1.94x10 ⁻⁴
S7	57.3	2.86x10 ⁻⁴
S8	77.1	3.84x10 ⁻⁴

Tabla 4.2.8. Concentraciones de Hg²⁺ para las distintas soluciones de PL a pH=2 a 25°C, para las medidas de MEE.

[PL]=14.0ppm	[Hg ²⁺]/ppm	[Hg ²⁺]/M
S0	0	0
S1	0.78	3.89x10 ⁻⁶
S2	1.92	9.57x10 ⁻⁶
S3	4.82	2.40x10 ⁻⁵
S4	9.64	4.81x10 ⁻⁵

[PL]=14.0ppm	[Hg²⁺]/ppm	[Hg²⁺]/M
S5	19.3	9.61x10 ⁻⁵
S6	38.9	1.94x10 ⁻⁴
S7	58.7	2.93x10 ⁻⁴
S8	68.1	3.40x10 ⁻⁴

Las soluciones se dejaron agitando a 120 rpm (revoluciones por minuto) y 25°C durante 24 h al resguardo de la luz para luego realizar el estudio de matrices de fluorescencia MEE.

Las matrices se obtuvieron en el intervalo de longitudes de onda de excitación entre 200 nm y 550 nm, recogándose la emisión entre 300 nm y 600 nm.

Para cada ácido fúlvico se obtuvieron varias matrices de excitación-emisión, las cuales fueron simuladas a través de un software para análisis cinético y espectrofotométrico, KINESIM.⁷ El software KINESIM es un programa que combina técnicas de análisis de regresión con métodos matriciales para el análisis de datos bi-lineales. Para una dada matriz de emisión-excitación, el programa permite estimar el número de componentes que contribuyen a la matriz observada. Posteriormente extrae tanto los espectros de excitación como de emisión correspondientes a cada componente empleando el algoritmo para resolución de curvas denominado cuadrados mínimos alternados (MCR-ALS en inglés). Con esta herramienta se pudo discriminar el aporte de cada componente a la emisión para diferentes condiciones experimentales. Mediante este programa puede obtenerse el mínimo número de componentes con emisión de fluorescencia involucradas en la asociación del Hg²⁺ con el

ácido fúlvico correspondiente. Debe tenerse en cuenta que cada componente puede involucrar uno o más fluoróforos.⁸

Experimentos de fluorescencia resueltos en el tiempo

Se realizaron determinaciones de emisión resuelta en el tiempo utilizando la técnica de fluorescencia en el dominio del tiempo, irradiando con un diodo del tipo nanoled a 341 nm para las siguientes soluciones a 25°C y pH=7.

Tabla 4.2.9. Concentraciones de Hg^{2+} para las distintas soluciones de SR a pH=7 a 25°C para las medidas resueltas en el tiempo.

[SR]=10ppm	[Hg²⁺]/ppm	[Hg²⁺]/M
S0	0	0
S1	0.19	9.50×10^{-7}
S2	0.39	1.94×10^{-6}
S3	0.57	2.84×10^{-6}
S4	0.80	4.00×10^{-6}
S5	1.93	9.62×10^{-6}
S6	9.35	4.70×10^{-5}
S7	14.6	7.30×10^{-5}
S8	38.5	1.92×10^{-4}

[SR]=10ppm	[Hg ²⁺]/ppm	[Hg ²⁺]/M
S9	56.9	2.83x10 ⁻⁴

Tabla 4.2.10. Concentraciones de Hg²⁺ para las distintas soluciones de PP a pH=7 a 25°C para las medidas resueltas en el tiempo.

[PP]=4.6ppm	[Hg ²⁺]/ppm	[Hg ²⁺]/M
S0	0	0
S1	0.78	3.8885e-6
S2	1.95	9.72x10 ⁻⁶
S3	9.60	4.78x10 ⁻⁵
S4	14.3	7.13x10 ⁻⁵
S5	19.7	9.80x10 ⁻⁵
S6	38.1	1.90x10 ⁻⁴
S7	56.8	2.84x10 ⁻⁴
S8	76.1	3.79x10 ⁻⁴

Tabla 4.2.11. Concentraciones de Hg^{2+} para las distintas soluciones de PP a $\text{pH}=7$, a 25°C para las medidas resueltas en el tiempo.

[PL]=14ppm	[Hg²⁺]/ppm	[Hg²⁺]/M
S0	0	0
S1	0.20	1.00×10^{-6}
S2	0.40	1.99×10^{-6}
S3	0.80	4.00×10^{-5}
S4	4.82	2.40×10^{-5}
S5	14.5	7.23×10^{-5}
S6	40.1	1.99×10^{-4}
S7	56.7	2.82×10^{-4}
S8	67.4	3.36×10^{-4}

Para los tres ácidos fúlvicos se analizaron las señales de decaimiento en el tiempo a distintas longitudes de onda de emisión, para la longitud de onda de excitación de 341 nm como vemos en la tabla que sigue.

Tabla 4.2.12. Se muestran las distintas longitudes de onda emisión donde se midió el decaimiento de cada AF.

λ excitación= 341 nm	SR	PP	PL
λ de emisión del decaimiento	460 nm	460 nm	450 nm

El espectro resuelto en el tiempo del LED, utilizado para la posterior deconvolución de las señales del LED con la de la muestra; se determinó siguiendo las recomendaciones del fabricante, usando una suspensión de sílice coloidal Ludox (SM-30, 30% SiO₂ en agua a pH=10.2 con un diámetro de partícula medio de 7 nm y un área superficial de 345 m²/g, Sigma-Aldrich).

El ajuste de los decaimientos de luminiscencia resueltos en el tiempo fue realizado optimizando los valores de Chi cuadrado.

¹ Chin, Y.P.; Alken, G.; O'Loughlin, E. *Environ. Sei. Technol.* **1994**, *28*, 1853-1858.

² IHSS (<http://www.humicsubstances.org>)

³ Bai, Y.C.; Wu, F.C.; Liua, C.Q.; Lia, W.; Guoa, J.Y.; Fua, P.Q.; Xing, B.S.; Zheng, J. *Anal. Chim. Acta* **2008**, *616*, 115-121.

⁴ R. Lakowicz, Principles of Fluorescence Spectroscopy, 3rd edn. New York Inc., Springer-Verlag, 2006.

⁵ Seitz, W. R. *Trends Anal. Chem.* **1981**, *1*, 79-83.

⁶ Ryan, D.K.; Weber, J.H. *Anal. Chem.* **1982**, *54*, 986-990.

⁷ García Einschlag, F. S. KINESIM 9.5: Software for Kinetic and Spectrophotometric Analysis. , Argentina, **2005**.

⁸ Wu, J.; Zhang, H.; He, P.J.; Shao, L.M. *Water Res.* **2011**, *45*, 1711-1719.

5. Resultados y discusión

5.1. Determinación de PM de los ácidos fúlvicos utilizados

Mediante el método ya explicado en el Capítulo 4¹ los valores de PM obtenidos se muestran a continuación.

Tabla 5.1.1. Pesos molecular obtenidos.

Ácido Fúlvico	Suwanne River (SR)	Pahokee Peat(PP)	Pony Lake(PL)
PM(gr/mol)	1953	2756	1427

5.2. Caracterización de las propiedades de asociación entre el Hg²⁺ y los ácidos fúlvicos a través del estudio de matrices de fluorescencia de excitación-emisión (MEE) y de medidas de fluorescencia resueltas en el tiempo

Estudio de las matrices de fluorescencia de excitación-emisión (MEE)

A partir del conjunto de soluciones de cada ácido fúlvico con distintas concentraciones de Hg²⁺ (Tablas de la 4.2.3 a la 4.2.8) obtuvimos una serie de matrices a pH=7 y pH=2 a 25° C, en ambos pH las concentraciones de Hg²⁺ fueron las mismas de manera de poder compararlas, y con una absorbancia de 0.05 a 355 nm en ausencia de mercurio. Las matrices obtenidas a cada pH se muestran en las figuras que siguen:

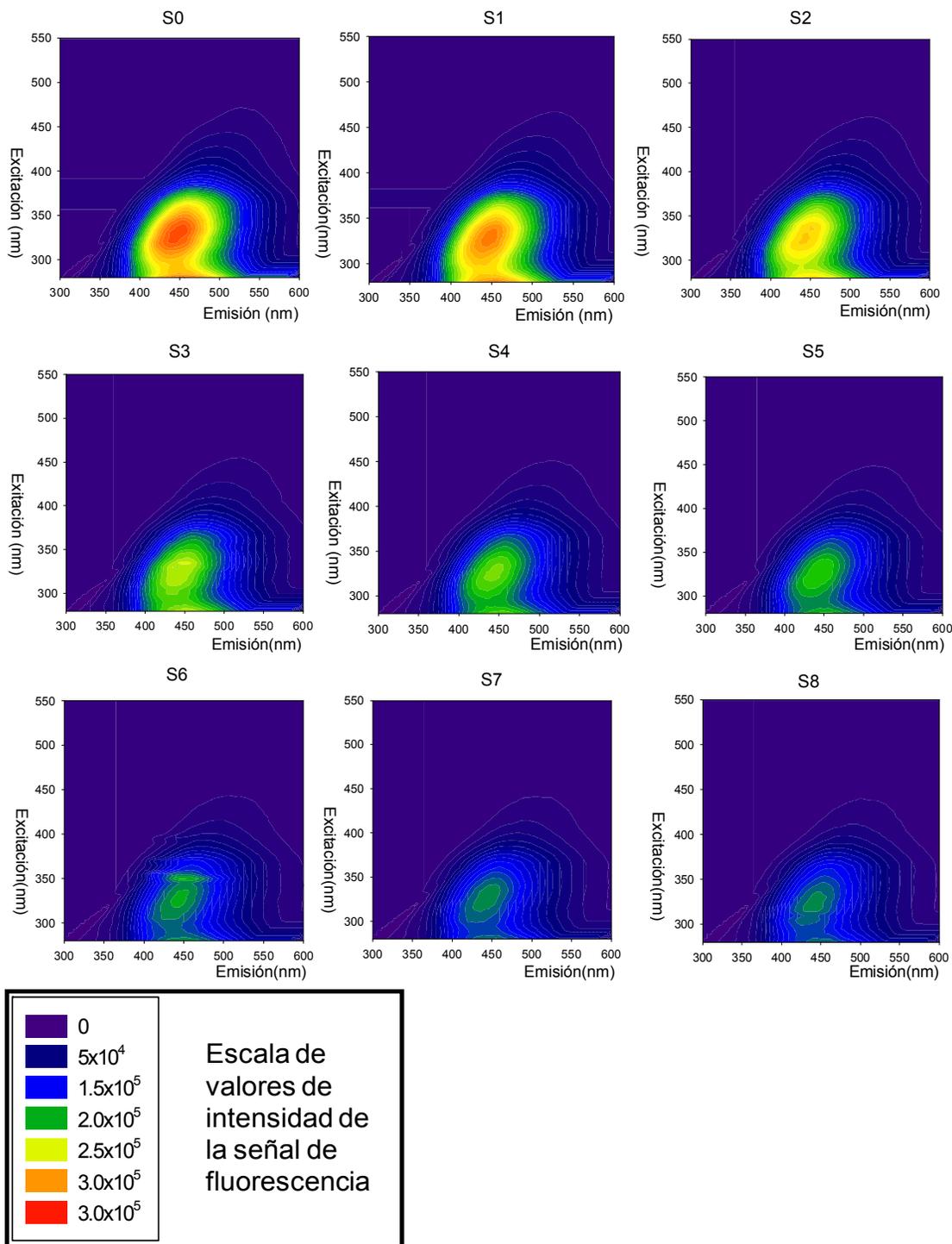


Figura 5.2.1. Matrices de excitación-emisión experimentales para las soluciones de ácido fúlvico Suwannee River (SR): S0, S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7 y S8 a pH=7. Y su escala cromática de la

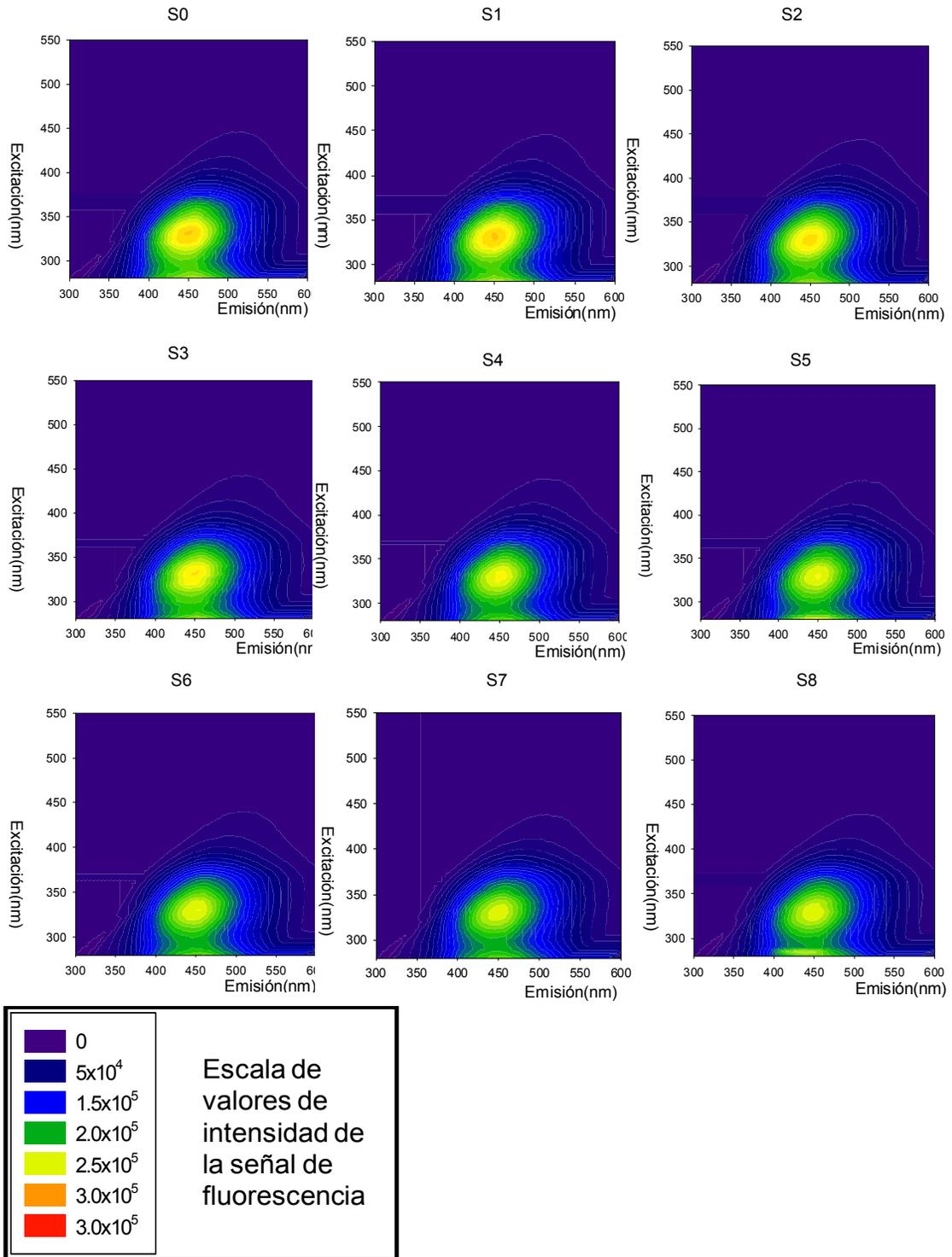


Figura 5.2.2. Matrices de excitación-emisión simuladas para las soluciones de ácido fúlvico Suwannee River (SR): S0, S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7 y S8 a pH=2.

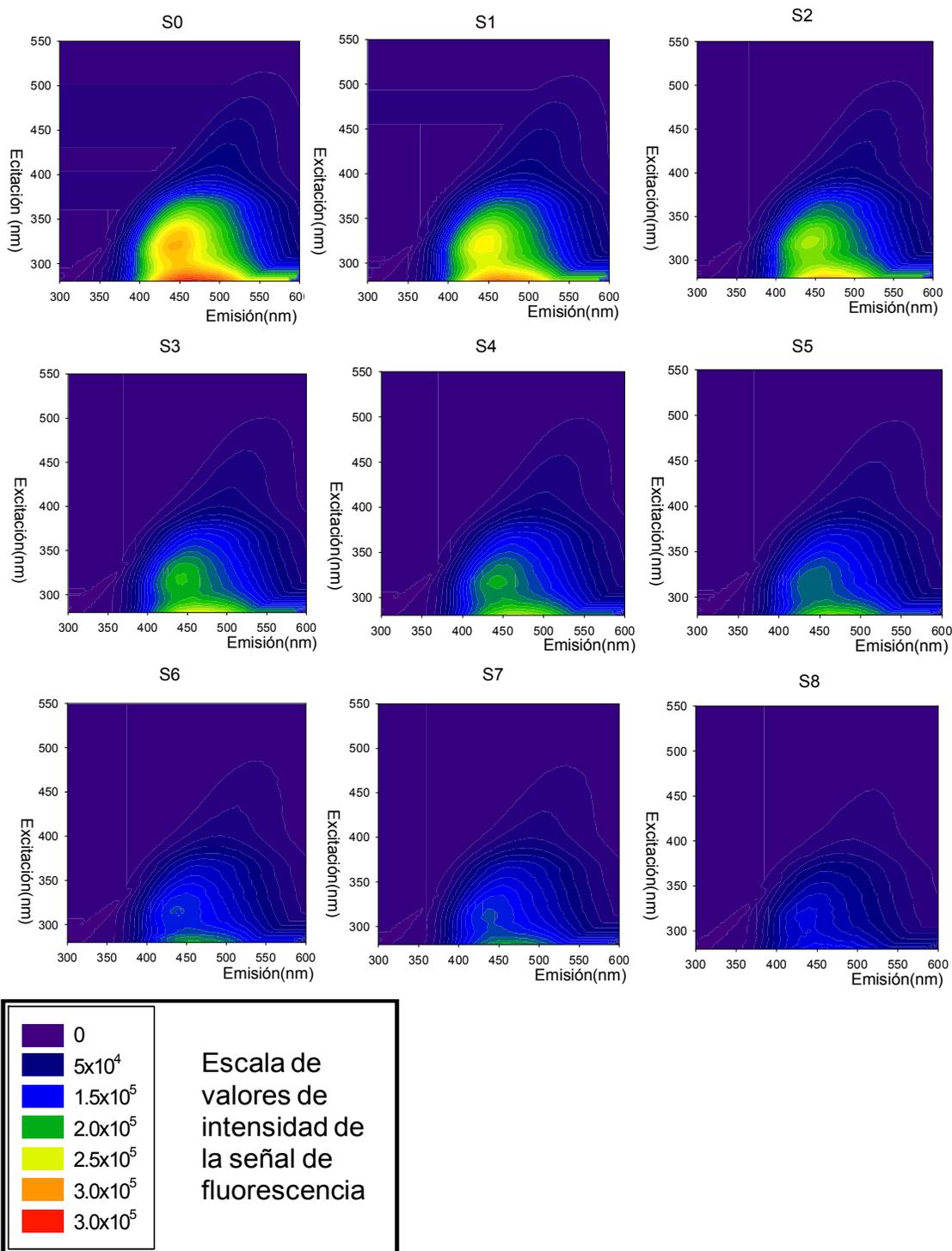


Figura 5.2.3. Matrices de excitación-emisión experimentales para las soluciones de ácido fúlvico Pahokee Peat (PP): S0, S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7 y S8 a pH=7.

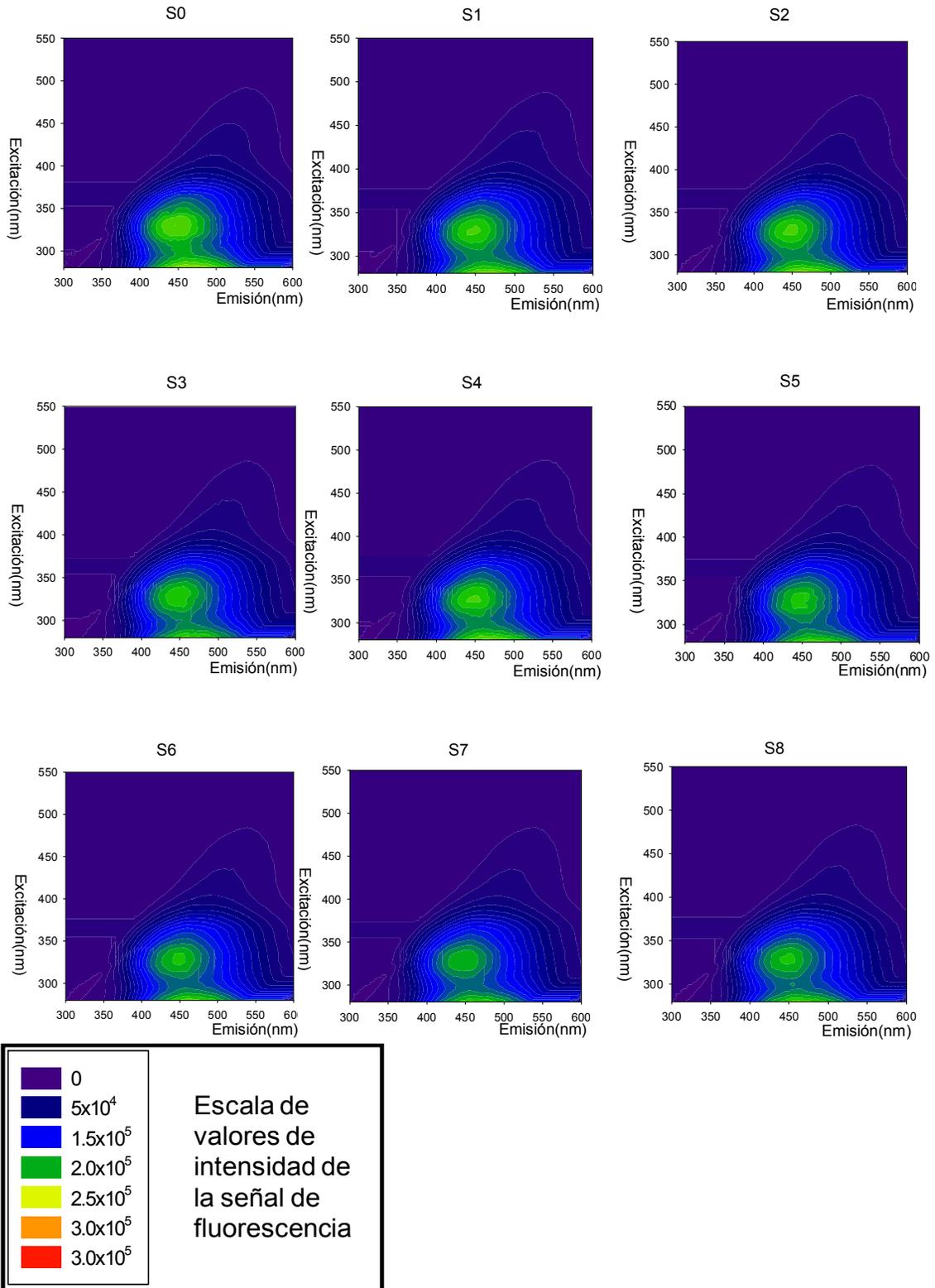


Figura 5.2.4. Matrices de excitación-emisión simuladas para las soluciones de ácido fúlvico Pahokee Peat (PP): S0, S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7 y S8 a pH=2.

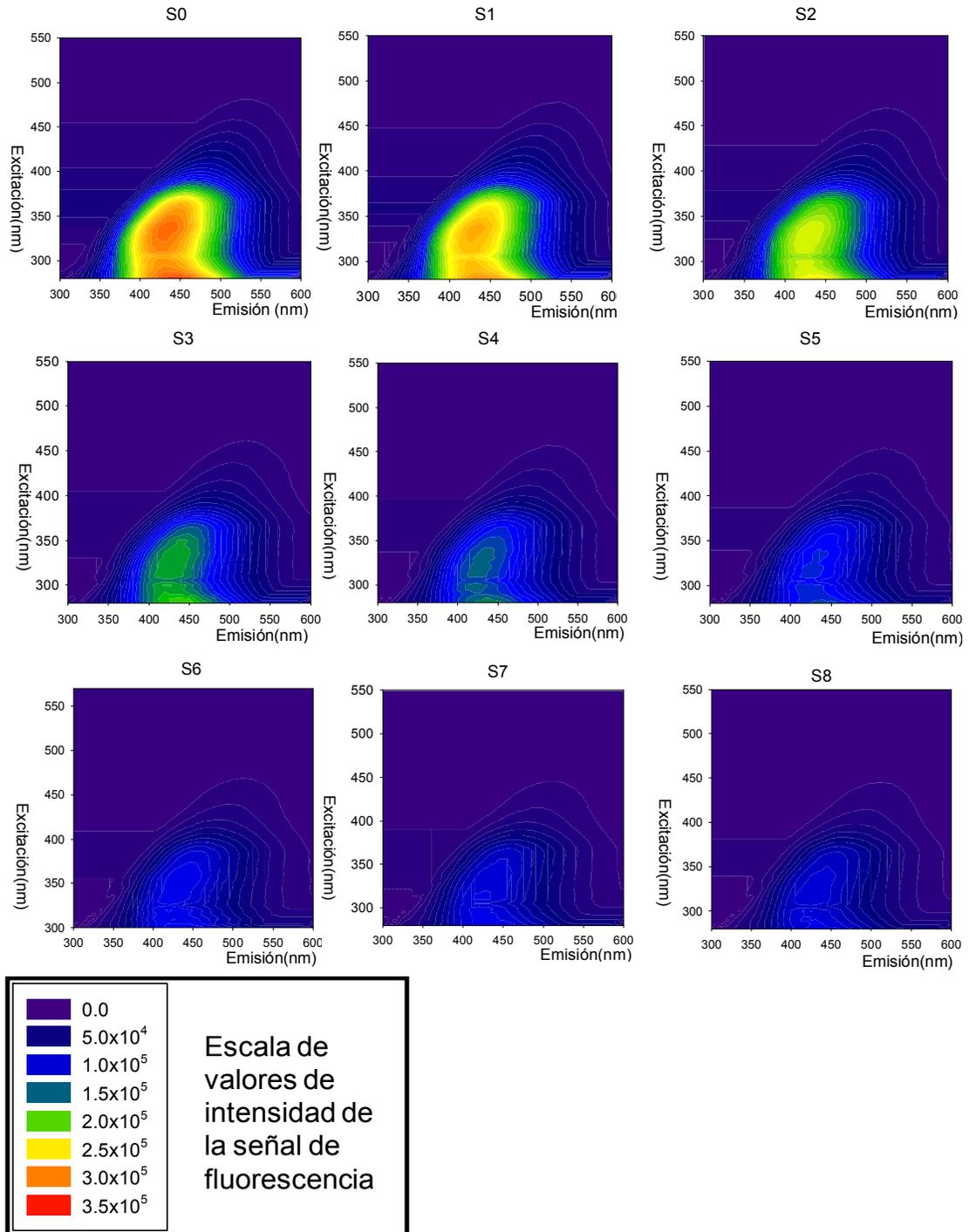


Figura 2.2.5. Matrices de excitación-emisión experimentales para las soluciones de ácido fúlvico Pony Lake (PL): S0, S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7 y S8 a pH=7.

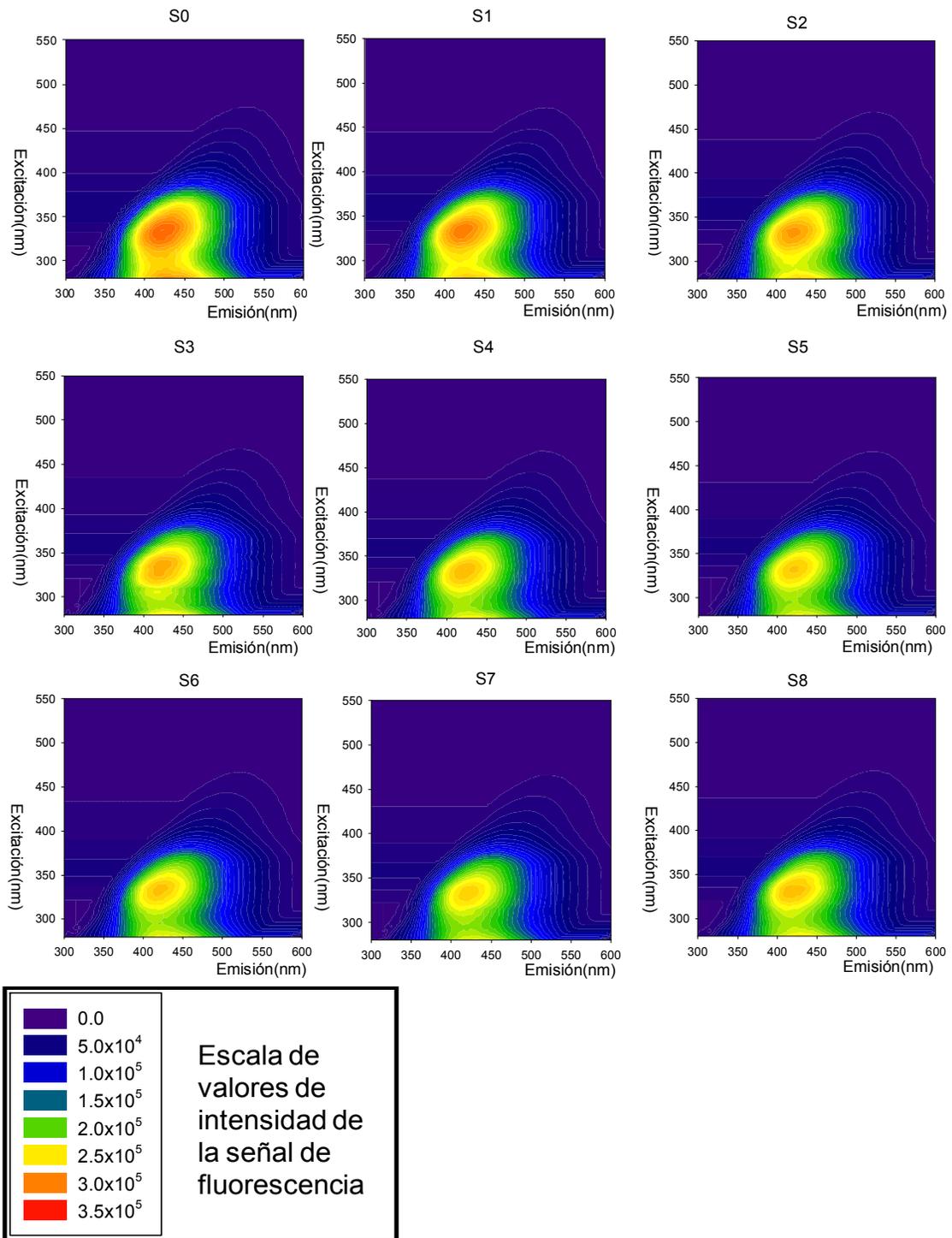


Figura 5.2.6. Matrices de excitación-emisión simuladas para las soluciones de ácido fúlvico Pony Lake (PL): S0, S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7 y S8 a pH=2.

Como vemos en las matrices anteriores para cada ácido fúlvico se ve la diferencia que existe a los dos pH. A pH=7 La intensidad de fluorescencia de las matrices de S0 (sin agregado de mercurio) es mayor que a pH=2. Con el agregado de Hg^{2+} la disminución en la fluorescencia se hace más evidente a pH=7. A pH= 2 para las últimas matrices de las soluciones más concentradas de Hg^{2+} no se observan cambios.

A través del programa KINESIM² se obtuvieron, las matrices simuladas para cada una de las matrices obtenidas experimentalmente mostradas en las Figuras 5.2.1-5.2.6.

Para simular las matrices experimentales en ausencia de Hg^{2+} se necesitan 3 fluoróforos cuyas MEE se muestran en las figuras 5.2.7-5.2.12. Los fluoróforos son:

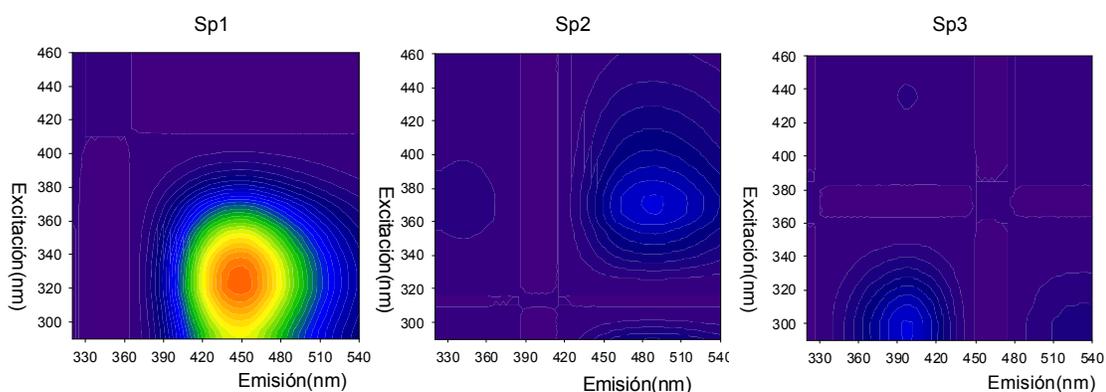


Figura 5.2.7. Matrices simuladas para los tres componentes del [SR]=S0 a pH=7 en ausencia del desactivador Hg^{2+} . La escala de colores de intensidad es igual a la de las matrices experimentales para el SR.

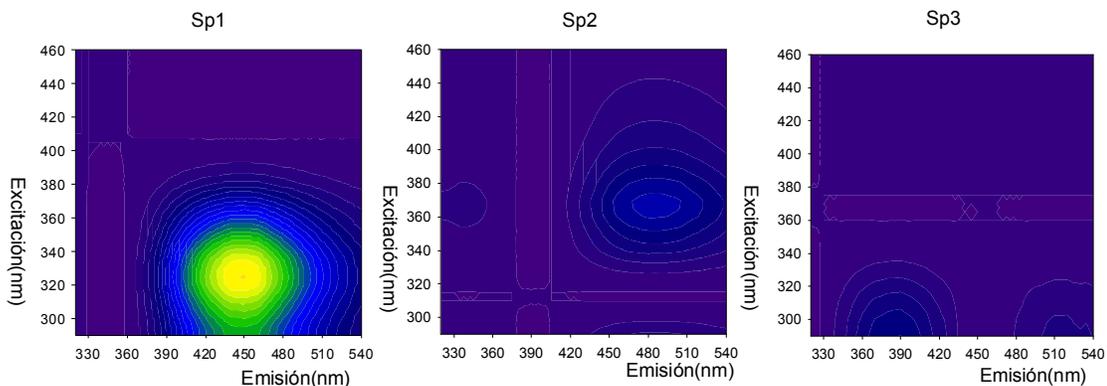


Figura 5.2.8. Matrices simuladas para los tres componentes del [SR]=S0 a pH=2 en ausencia del desactivador Hg^{2+} . La escala de colores de intensidad es igual a la de las matrices experimentales para el SR.

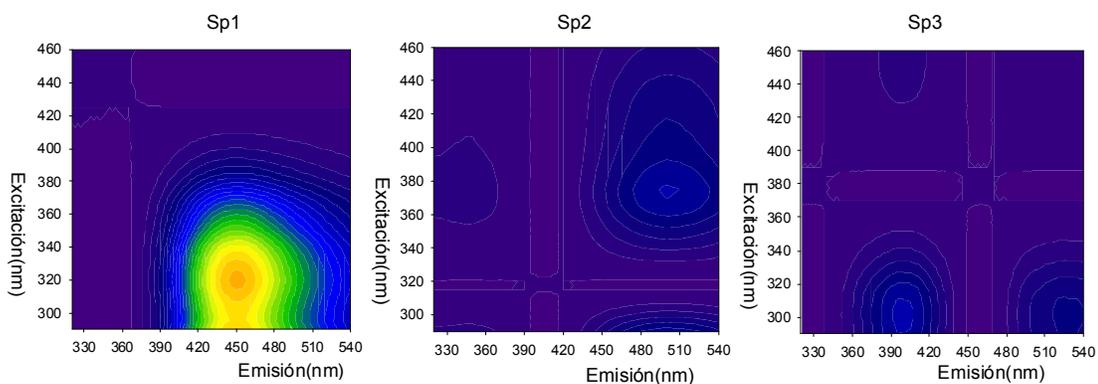


Figura 5.2.9. Matrices simuladas para los tres componentes del [PP]=S0 a pH=7 en ausencia del desactivador Hg^{2+} . La escala de colores de intensidad es igual a la de las matrices experimentales para el PP.

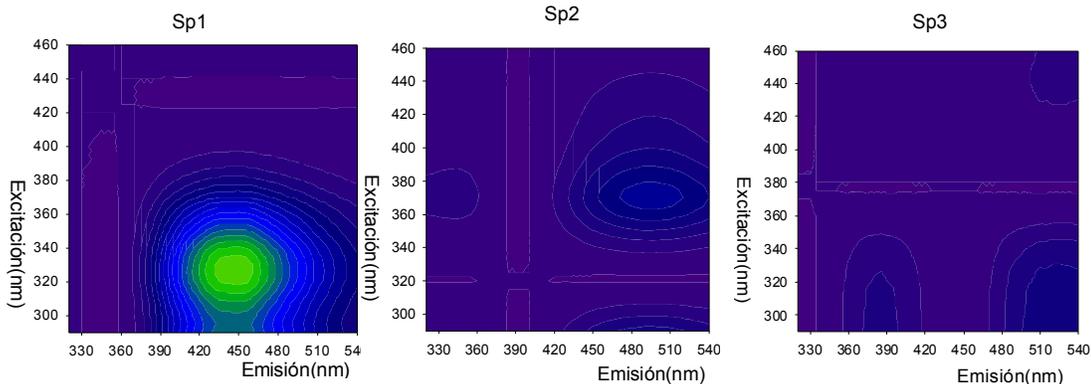


Figura 5.2.10. Matrices simuladas para los tres componentes del [PP]=S0 a pH=2 en ausencia del desactivador Hg^{2+} . La escala de colores de intensidad es igual a la de las matrices experimentales para el PP.

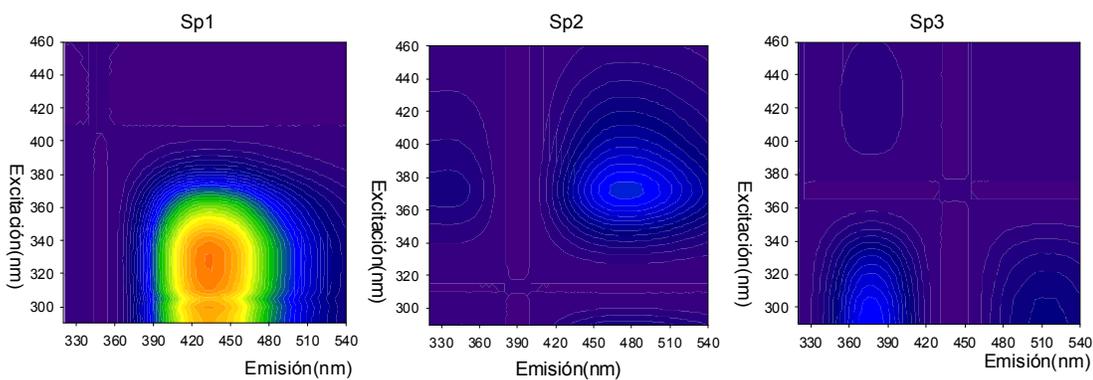


Figura 5.2.11. Matrices simuladas para los tres componentes del [PL]=S0 a pH=7 en ausencia del desactivador Hg^{2+} . La escala de colores de intensidad es igual a la de las matrices experimentales para el PL.

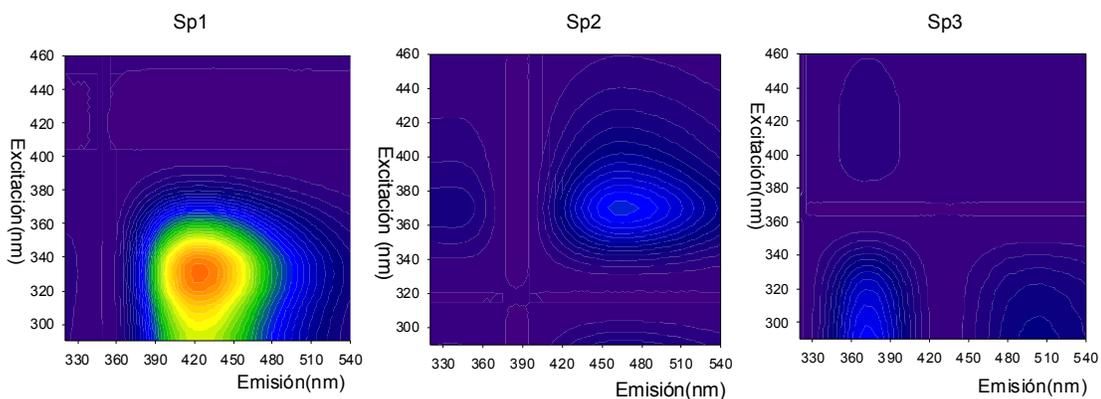


Figura 5.2.12. Matrices simuladas para los tres componentes del [PL]=S0 a pH=2 en ausencia del desactivador Hg^{2+} . La escala de colores de intensidad es igual a la de las matrices experimentales para el PL.

Los tres ácidos fúlvicos parecen contener los mismos grupos de fluoróforos (Sp1, Sp2 y Sp3).

Y como se vio para las matrices experimentales, para los 3 componentes, la fluorescencia es menor a pH=2 que a pH=7. Aunque en el caso del ácido fúlvico PL esta disminución en no es tan marcada, igual se ve una disminución.

La contribución del componente Sp3 es despreciable.

En las figuras que siguen se pueden ver los espectros de excitación y emisión para cada uno de los fluoróforos presentes en cada ácido fúlvico.

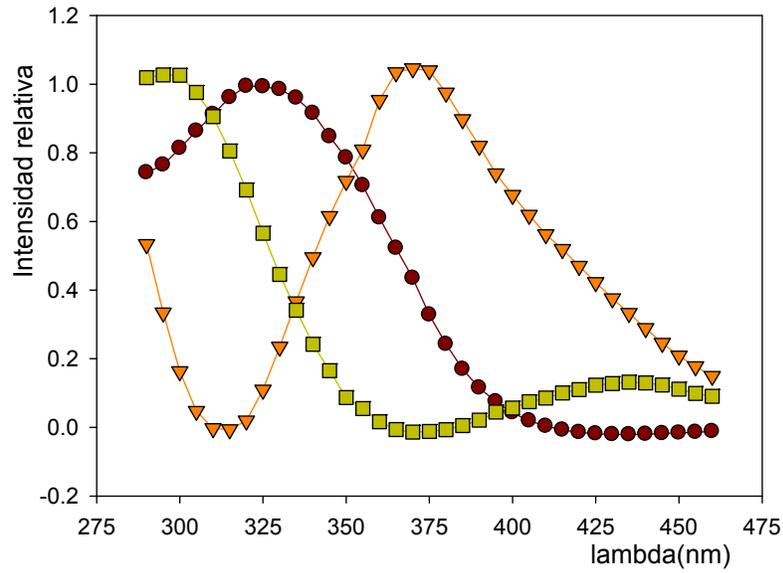


Figura 5.2.13. Espectro de excitación simulado de soluciones de SR a pH=7.

Componentes: Sp1 (●), Sp2 (▼) y Sp3 (■).

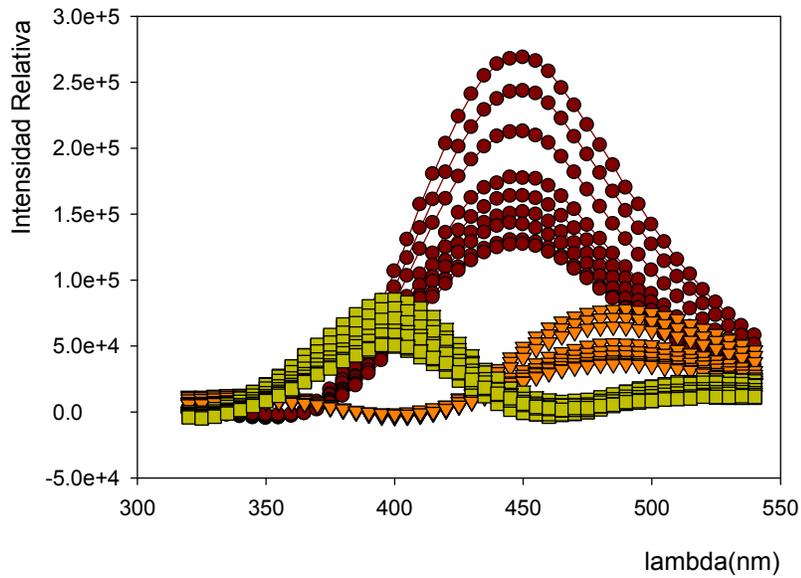


Figura 5.2.14. Espectro de emisión simulado de las soluciones de SR a pH=7 (de arriba hacia abajo): S0, S4, S5, S6, S7, S8, S10, S11 y S12. Componentes: Sp1 (●), Sp2 (▼) y Sp3 (■).

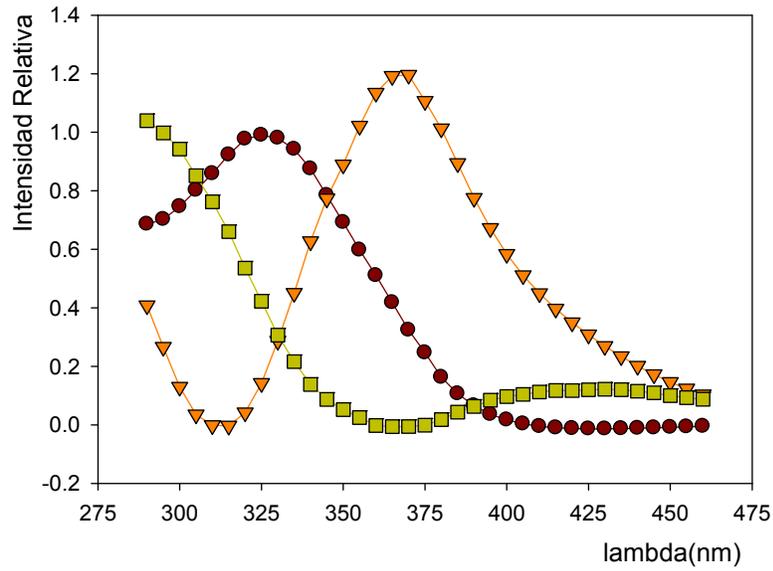


Figura 5.2.15. Espectro de excitación simulado de soluciones de SR a pH=2.

Componentes: Sp1 (●), Sp2 (▼) y Sp3 (■).

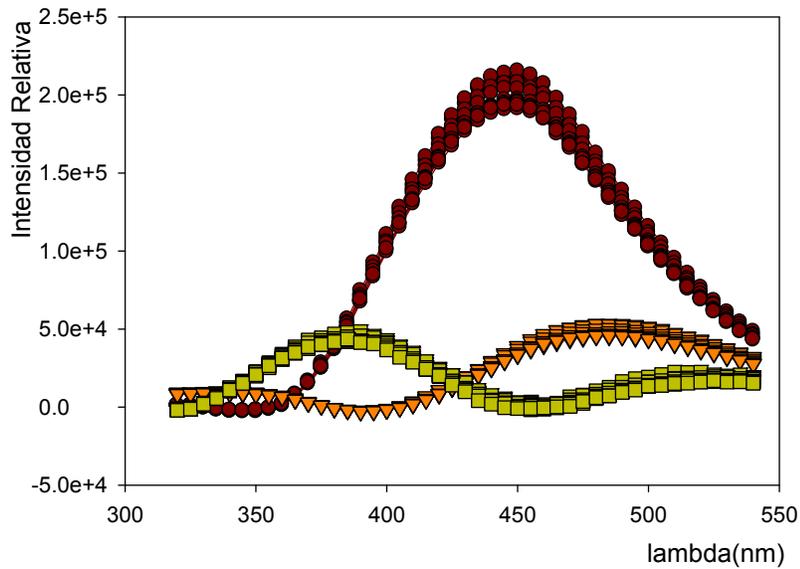


Figura 5.2.16. Espectro de emisión simulado de las soluciones de SR a pH=2 (de arriba hacia abajo): S0, S4, S5, S6, S7, S8, S10, S11 y S12. Componentes: Sp1 (●), Sp2 (▼) y Sp3 (■).

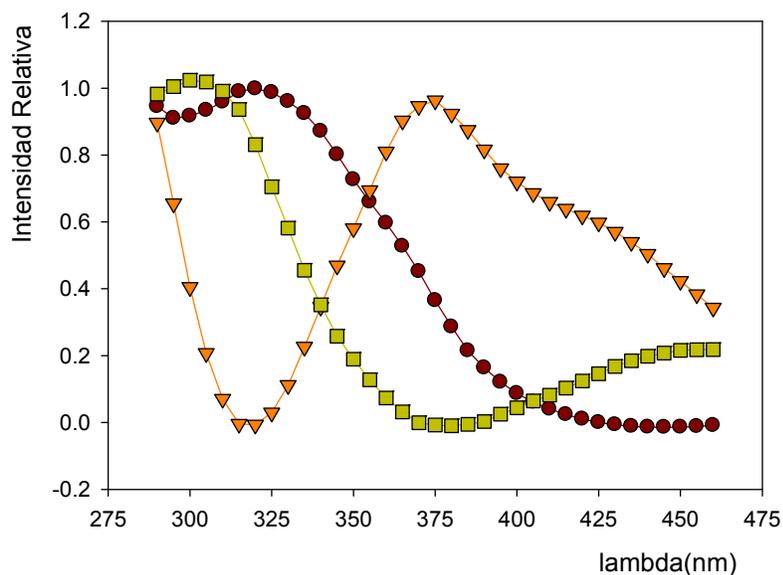


Figura 5.2.17. Espectro de excitación simulado de soluciones de PP a pH=7.

Componentes: Sp1 (●), Sp2 (▼) y Sp3 (■).

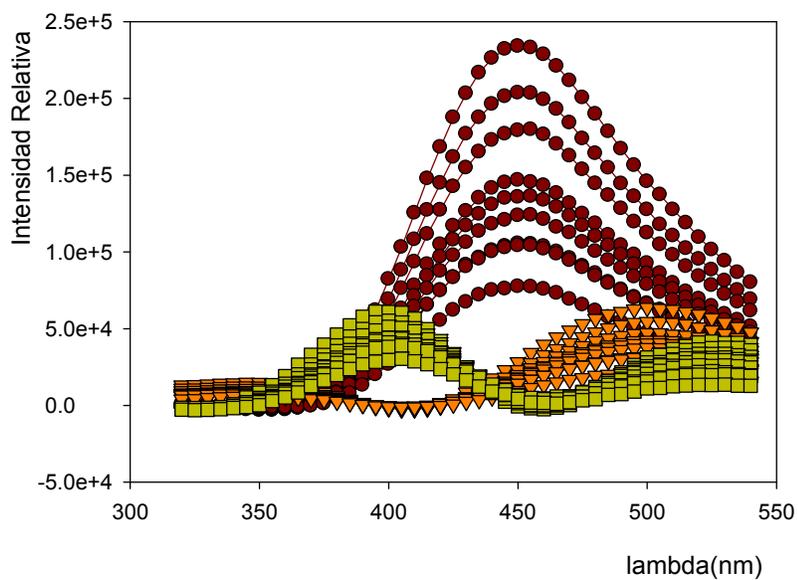


Figura 5.2.18. Espectro de emisión simulado de las soluciones de PP a pH=7 (de arriba hacia abajo): S0, S4, S5, S7, S8, S9, S9', S10 y S11. Componentes: Sp1 (●), Sp2 (▼) y Sp3 (■).

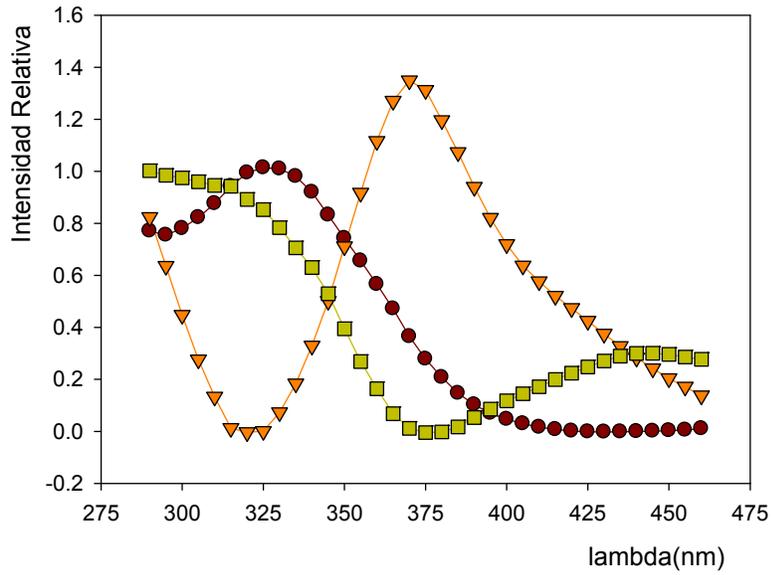


Figura 5.2.19. Espectro de excitación simulado de soluciones de PP a pH=2.
Componentes: Sp1 (●), Sp2 (▼) y Sp3 (■).

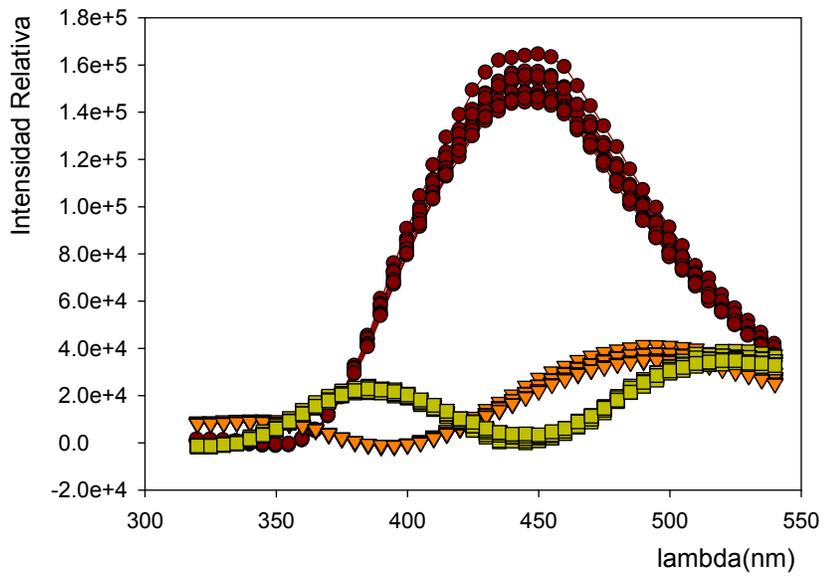


Figura 5.2.20. Espectro de emisión simulado de las soluciones de PP a pH=2 (de arriba hacia abajo): S0, S4, S5, S7, S8, S9, S9', S10 y S11. Componentes: Sp1 (●), Sp2 (▼) y Sp3 (■).

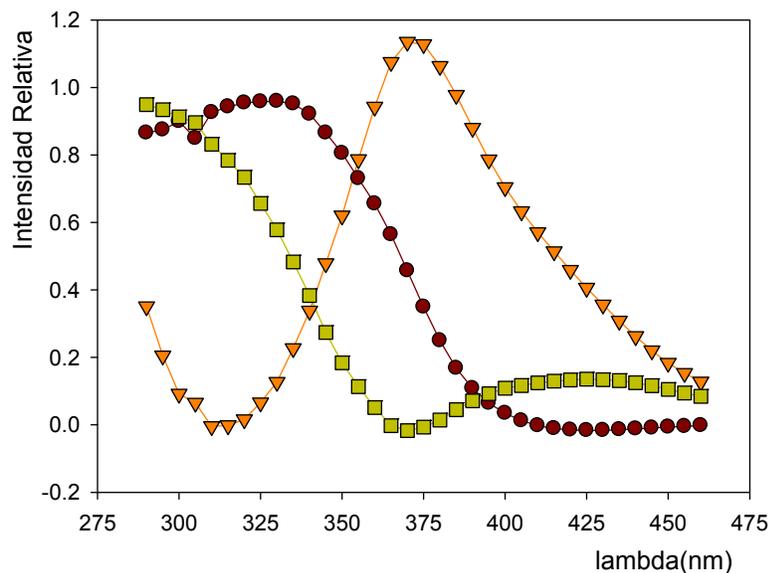


Figura 5.2.21. Espectro de excitación simulado de soluciones de PL a pH=7.

Componentes: Sp1 (●), Sp2 (▼) y Sp3 (■).

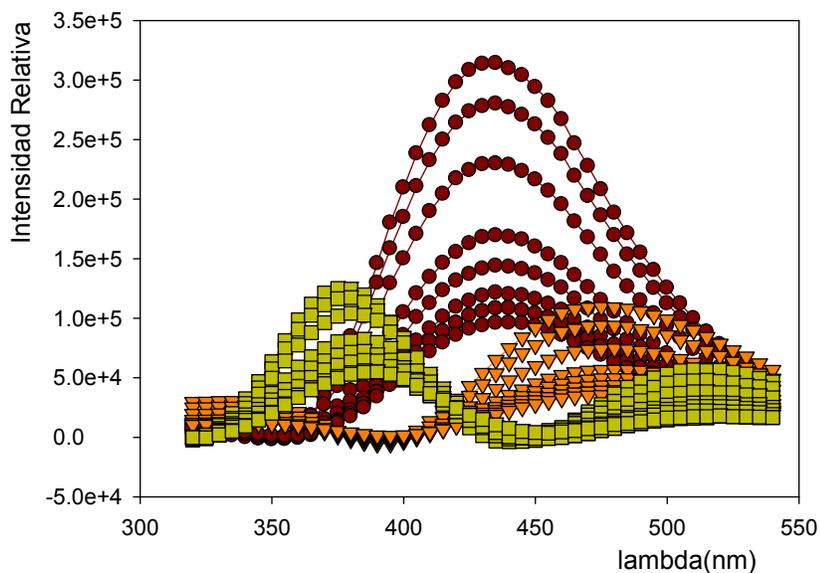


Figura 5.2.22. Espectro de emisión simulado de las soluciones de PL a pH=7 (de arriba hacia abajo): S0, S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7 y S8. Componentes: Sp1 (●), Sp2 (▼) y Sp3 (■).

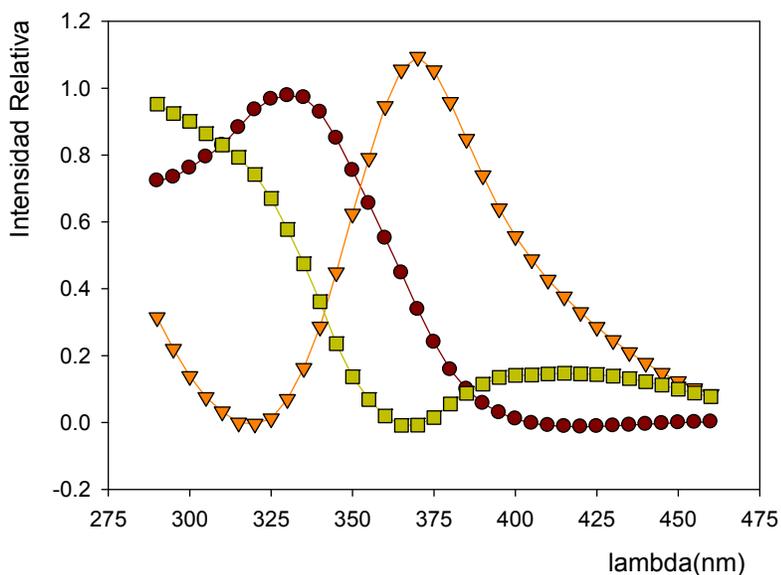


Figura 5.2.23. Espectro de excitación simulado de soluciones de PL a pH=2.

Componentes: Sp1 (●), Sp2 (▼) y Sp3 (■).

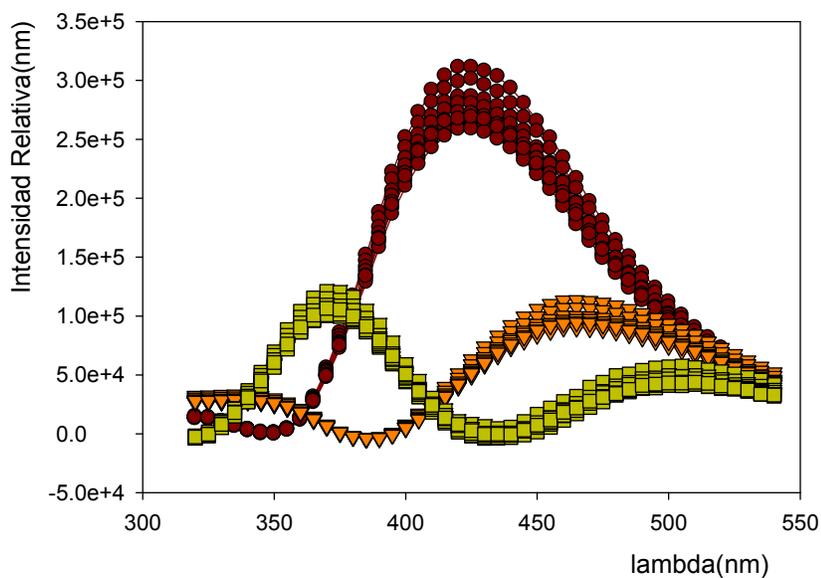


Figura 5.2.24. Espectro de emisión simulado de las soluciones de PL a pH=2 (de arriba hacia abajo): S0, S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7 y S8. Componentes: Sp1 (●), Sp2 (▼) y Sp3 (■).

Los valores de los máximos de excitación y emisión, las intensidades máximas y relativas de cada componente se resumen en las tablas que siguen:

Tabla 5.2.1. Relación de máximos de emisión /excitación para cada componente.

Ácidos fúlvicos	pH	Máximos $\lambda^{exc}(nm)/\lambda^{em}(nm)$		
		Sp1	Sp2	Sp3
SR	7	320/450	370/490	295/395
	2	325/450	370/480	290/390
PP	7	320/450	375/500	300/395
	2	325/450	370/490	290/385
PL	7	330/435	370/475	290/375
	2	330/425	370/465	290/370

Tabla 5.2.2. Intensidades de emisión total máximas (área bajo la curva) e intensidades relativas de emisión de cada componente.

Ácidos fúlvicos	pH	Intensidad total (cuentas)	Intensidades relativas		
			Sp1	Sp2	Sp3
SR	7	115.3 x 10 ⁶	0.6747	0.2234	0.1018
	2	86.09 x 10 ⁶	0.6900	0.2170	0.0931
PP	7	111.2 x 10 ⁶	0.6748	0.2089	0.1163
	2	78.91 x 10 ⁶	0.6507	0.2167	0.1326
PL	7	158.5 x 10 ⁶	0.6108	0.2482	0.1410
	2	147.2 x 10 ⁶	0.5965	0.2467	0.1568

Como puede verse en la tabla anterior, los máximos de excitación y emisión de los distintos componentes Sp1, Sp2 y Sp3; no cambian significativamente de un ácido fúlvico a otro, así como tampoco con el pH.

Se puede apreciar un cambio importante en la intensidad de fluorescencia que disminuye con la disminución de pH sobre todo en los dos primeros ácidos

fúlvicos, SR y PP. En el PL se observa lo mismo, pero el cambio no es tan marcado. Con la disminución del pH, la intensidad total disminuye y la intensidad de los distintos componentes también. Lo que permanece constante es la intensidad relativa de los distintos componentes.

Como se mencionó en la introducción de esta parte de la tesis, en las soluciones acuosas de las SH existen procesos de transferencia de energía. Debido a la existencia de estos procesos no es posible asignar zonas de la MEE, especialmente aquellas correspondientes a mayores longitudes de onda, a grupos químicos determinados. Así, la región de $\lambda^{\text{exc}} < 250 \text{ nm}$ y $\lambda^{\text{em}} > 250 \text{ nm}$ corresponde a los ácidos fúlvicos; y $\lambda^{\text{exc}} > 280 \text{ nm}$ y $\lambda^{\text{em}} > 380 \text{ nm}$ a los ácidos húmicos. Debemos tener en cuenta que esa clasificación ha sido realizada sobre los máximos de la matriz sin dividirla en componentes individuales y que en nuestro caso no fue posible trabajar a $\lambda^{\text{exc}} < 280 \text{ nm}$ por la baja emisión de la lámpara del equipo de trabajo, en esa zona.

Medidas de Emisión de fluorescencia resuelta en el tiempo

A continuación se muestran los gráficos de decaimientos de fluorescencia obtenidos para los ácidos fúlvicos SR, PP y PL a medida que aumenta la concentración de Hg^{2+} .

Se irradió en todos los casos a 341 nm y se registró el decaimiento de la señal de emisión de fluorescencia en el tiempo a distintas longitudes de onda según el ácido fúlvico utilizado.

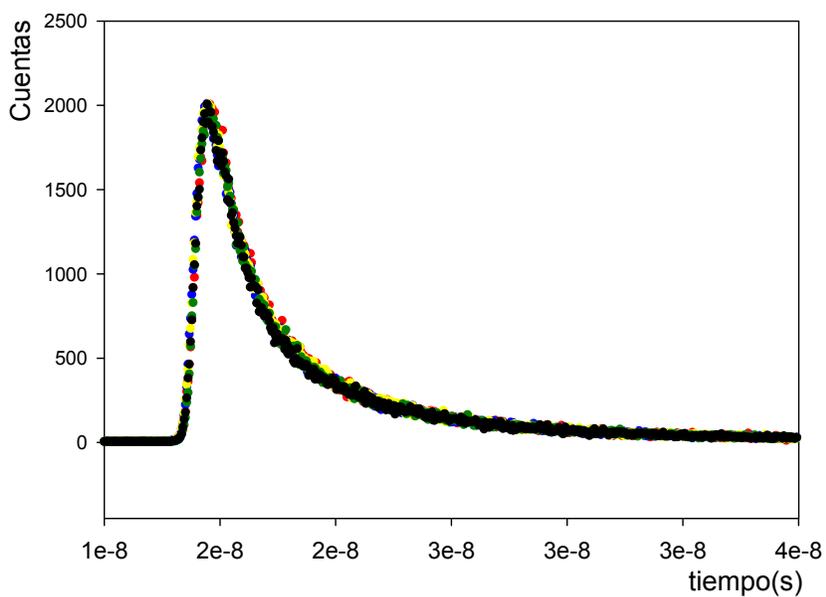


Figura 5.2.25. Decaimiento de la señal de fluorescencia del ácido fúlvico Swanee River a 460 nm, obtenida irradiando a 341 nm, pH=7 y a 25°C para las distintas concentraciones de Hg^{2+} : S0 (rojo), S3 (amarillo), S5 (celeste), S7 (verde) y S9 (negro).

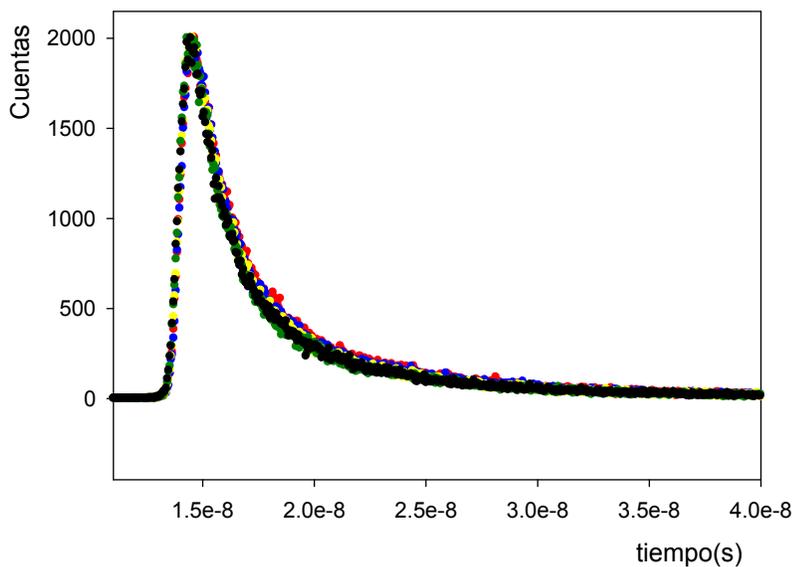


Figura 5.2.26. Decaimiento de la señal de fluorescencia del ácido fúlvico Pahokee Peat a 460 nm, obtenida irradiando a 341 nm, pH=7 y a 25°C para las distintas concentraciones de Hg^{2+} : S0 (rojo), S2 (azul), S4 (amarillo), S7(verde) y S8 (negro).

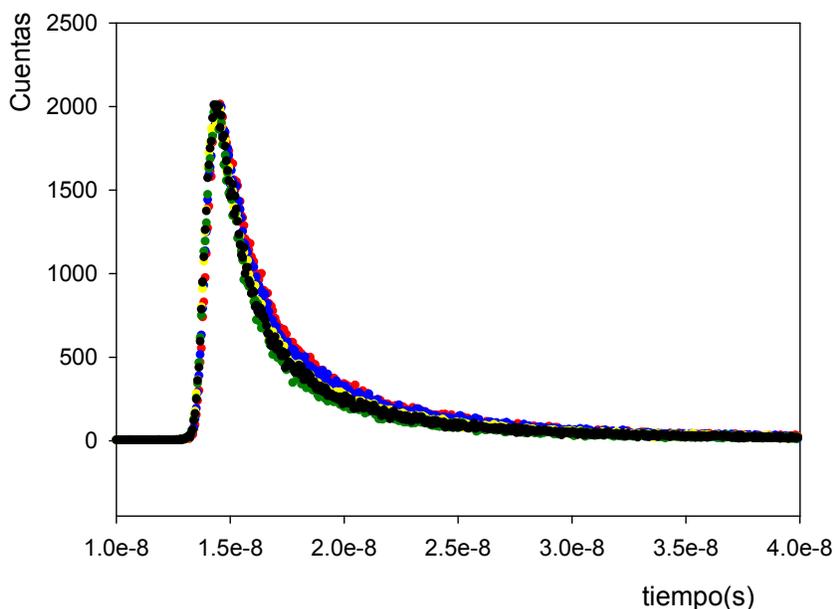


Figura 5.2.27. Decaimiento de la señal de fluorescencia del ácido fúlvico Pony Lake a 450 nm, obtenida irradiando a 341 nm, pH=7 y a 25°C para las distintas concentraciones de Hg^{2+} : S0 (rojo), S3 (azul), S5 (amarillo), S6 (verde) y S7 (negro).

Para los gráficos anteriores de decaimiento, para cada ácido fúlvico y a 25°C, mediante el ajuste que realiza el programa del equipo de fluorescencia, pudimos obtener los parámetros del decaimiento. En todos los casos obtuvimos un comportamiento biexponencial con dos tiempos de vida, τ_1 y τ_2 .

Esos tiempos de vida, para los tres ácidos fúlvicos no varían con la concentración del Hg^{2+} agregado, con lo cual se descarta la desactivación dinámica, obteniéndose en cada caso los τ mostrados en la Tabla 5.2.3.

Tabla 5.2.3. Resultados obtenidos para los 3 ácidos fúlvicos utilizados.

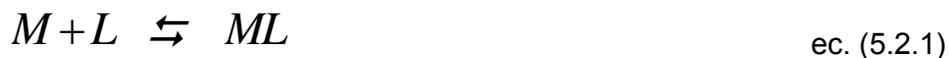
Ácido fúlvico	Tiempo de vida (τ_1)/ns	Factor pre-exponencial A1	Tiempo de vida (τ_2)/ns	Factor pre-exponencial A2
SR	1.6 ± 0.2	$(6.28 \pm 0.03) \times 10^{-2}$	8.1 ± 0.4	$(1.302 \pm 0.01) \times 10^{-2}$
PP	1.4 ± 0.3	$(6.00 \pm 0.03) \times 10^{-2}$	7.2 ± 0.8	$(1.32 \pm 0.01) \times 10^{-2}$
PL	1.3 ± 0.6	$(4.51 \pm 0.01) \times 10^{-2}$	7.2 ± 0.8	$(9.401 \pm 0.005) \times 10^{-2}$

Si bien las MEE mostraron la existencia de tres componentes, debemos tener en cuenta que a la $\lambda^{\text{exc}} = 341$ nm, empleada para obtener los tiempos de vida en las soluciones de los tres ácidos fúlvicos, hay dos componentes mayoritarias Sp1 y Sp2. Esta podría ser una de las razones por las que se observan decaimientos biexponenciales.

Cálculo de constantes de asociación condicional a partir de las medidas de MEE

El hecho de que los tiempos de vida no cambien con el agregado de desactivador, como vemos en las medidas de fluorescencia resuelta en el tiempo, nos está diciendo que se trata de una desactivación estática, y es en base a esto que plantearemos el cálculo de la constante de asociación condicional dependiente de del pH, K_s .

Recordando lo que vimos en la explicación teórica del capítulo anterior (Sección 4.2), y relacionándolo con los datos obtenidos de las simulaciones hechas a partir de las medidas experimentales de MEE, tratamos de calcular las constantes de asociación condicional para los componentes mayoritarios, Sp1 y Sp2 considerando en cada caso siempre la relación 1:1 entre el fluoróforo (en nuestro caso es más correcto hablar de componente) y el desactivador Hg^{2+} dado por:



Donde $M = \text{Hg}^{2+}$, $L = \text{FA}$, y $ML = \text{Hg}^{2+}\text{-FA}$

Consideramos que ocurre la formación de un complejo no fluorescente y que solo L fluoresce, para una desactivación estática, la dependencia de la

intensidad de fluorescencia dependerá de la constante de estabilidad condicional K_s a un pH constante:

$$K_s = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad \text{ec. (5.2.2)}$$

Como los gráficos de $I_0/\Delta I$ vs. $[M]$ no son lineales, tal como esperaríamos para una desactivación estática (ec. (4.2.5)), se empleó la ec. (4.2.10) de Stern-Volmer modificada, para el ajuste de los datos.

El empleo de la ec. (4.2.10) supone desactivación estática y que los ácidos fúlvicos al ser moléculas tan grandes tiene fluoróforos a los cuales el Hg^{2+} tiene acceso (fracción representado por f_a) y tiene otros fluorofóros a los cuales no puede acceder o accede muy poco. Esta suposición se hizo anteriormente en la literatura para la desactivación de la fluorescencia de otras sustancias húmicas por metales como Al^{3+} , Cu^{2+} y Hg^{2+} .^{3,4,5}

Finalmente nuestro sistema se ajustó a la ec. (5.2.10), dando una línea recta para los Sp1 y Sp2 de los 3 ácidos fúlvicos.

El componente Sp3 no pudo ser ajustado por ninguna de las dos ecuaciones anteriores, tanto a pH=7, como a pH=2; debido a que contribuye muy poco a la fluorescencia total.

A continuación se muestran los gráficos obtenidos con el ajuste a la ec. (4.2.10) para los componentes Sp1 y Sp2 para los tres ácidos fúlvicos a pH=7 y a pH=2.

En las Tablas 5.2.4-5.2.6 se presentan los valores de $\log K_s$ y f_a para cada componente obtenido para los distintos AF a pH=2 y 7.

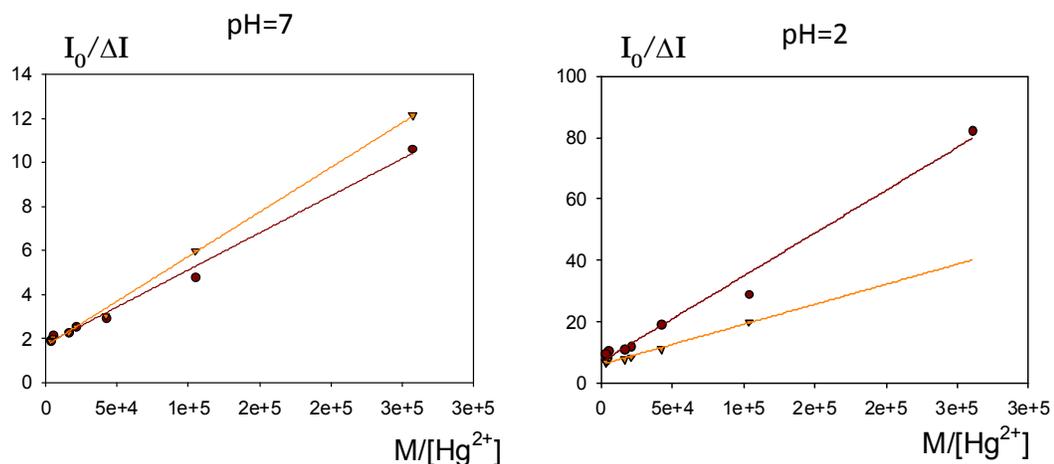


Figura 5.2.28. Gráficos obtenidos de $I_0/(\Delta I)$ vs $1/[\text{Hg}^{2+}]$ para los componentes Sp1 (●) y Sp2 (▲) en el SR a pH=7 y pH=2. De la ordenada al origen se obtiene f_a y de la pendiente K_s .

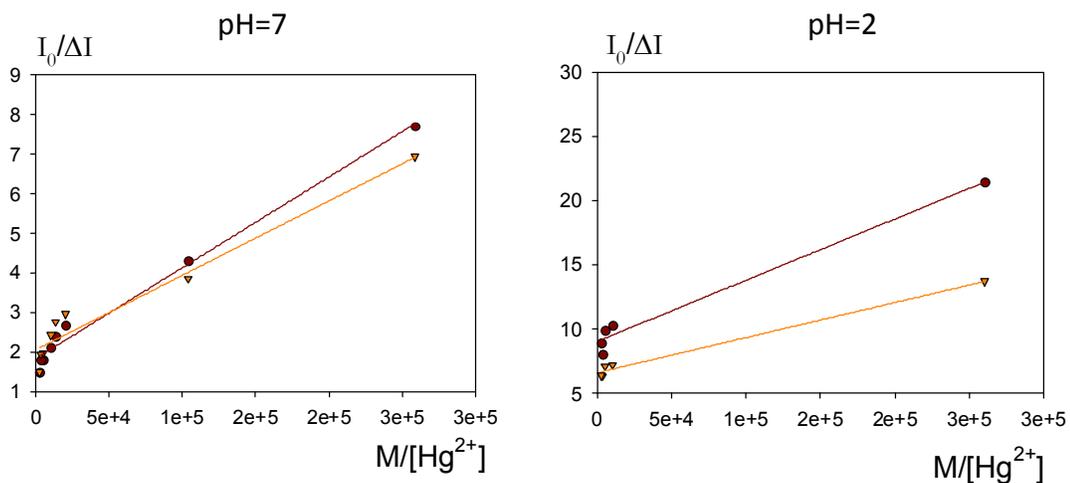


Figura 5.2.29. Gráficos obtenidos de $I_0/(\Delta I)$ vs $1/[\text{Hg}^{2+}]$ para los componentes Sp1 (●) y Sp2 (▲) en el PP a pH=7 y pH=2. De la ordenada al origen se obtiene f_a y de la pendiente K_s .

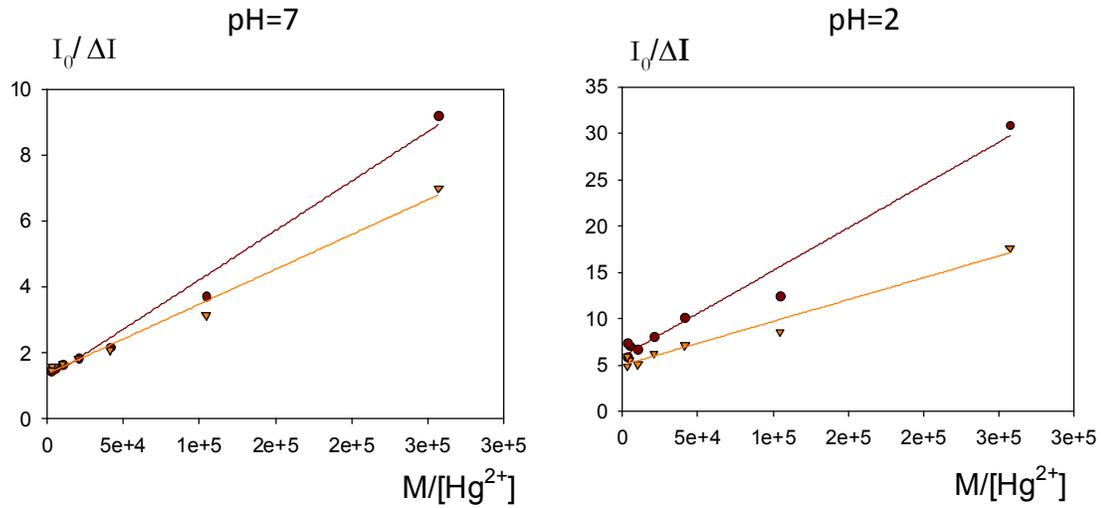


Figura 5.2.30. Gráficos obtenidos de $I_0/(\Delta I)$ vs $1/[Hg^{2+}]$ para los componentes Sp1 (●) y Sp2 (▲) en el PP a pH=7 y pH=2. De la ordenada al origen se obtiene fa y de la pendiente K_s .

Tabla 5.2.4. Valores de fa y $\log K_s$ para los dos componentes del SR a pH=7 y pH=2.

SR	$fa1$	$\log K_{s1}$	$fa2$	$\log K_{s2}$
pH=7	0.59 ± 0.04	4.71 ± 0.04	0.60 ± 0.02	4.61 ± 0.02
pH=2	0.15 ± 0.02	4.4 ± 0.1	0.164 ± 0.005	4.67 ± 0.02

Tabla 5.2.5. Valores de fa y $\log K_s$ para los dos componentes del PP a pH=7 y pH=2.

PP	$fa1$	$\log K_{s1}$	$fa2$	$\log K_{s2}$
pH=7	0.56 ± 0.03	4.90 ± 0.04	0.48 ± 0.05	5.03 ± 0.06
pH=2	0.111 ± 0.005	5.28 ± 0.05	0.152 ± 0.005	5.38 ± 0.03

Tabla 5.2.6. Valores de fa y $\log K_s$ para los dos componentes del PL a pH=7 y pH=2.

PP	$fa1$	$\log K_s1$	$fa2$	$\log K_s2$
pH=7	0.84 \pm 0.07	4.60 \pm 0.06	0.72 \pm 0.05	4.81 \pm 0.04
pH=2	0.17 \pm 0.02	4.80 \pm 0.07	0.20 \pm 0.01	5.02 \pm 0.05

Considerando el equilibrio de ec 5.2.1, que está representado por la K_s de la ec 5.2.2. y considerando la ecuación de Ryan-Weber que ya fue explicada en la sección anterior 4.2, decidimos calcular también por este método las K_s y C_L y comparar los datos con los obtenidos antes con Stern-Volmer modificado. Utilizando la ecuación de Ryan-Weber 4.2.19, se obtuvieron los siguientes gráficos:

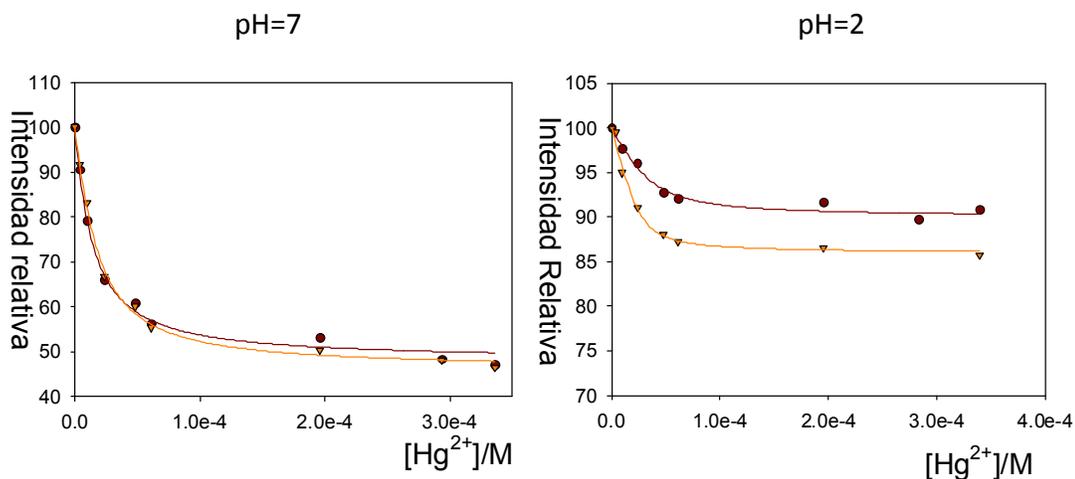


Figura 5.2.31. Gráficos obtenidos de intensidad de fluorescencia relativa vs $[Hg^{2+}]/M$ para los componentes Sp1 (●) y Sp2 (▲) en el SR a pH=7 y pH=2.

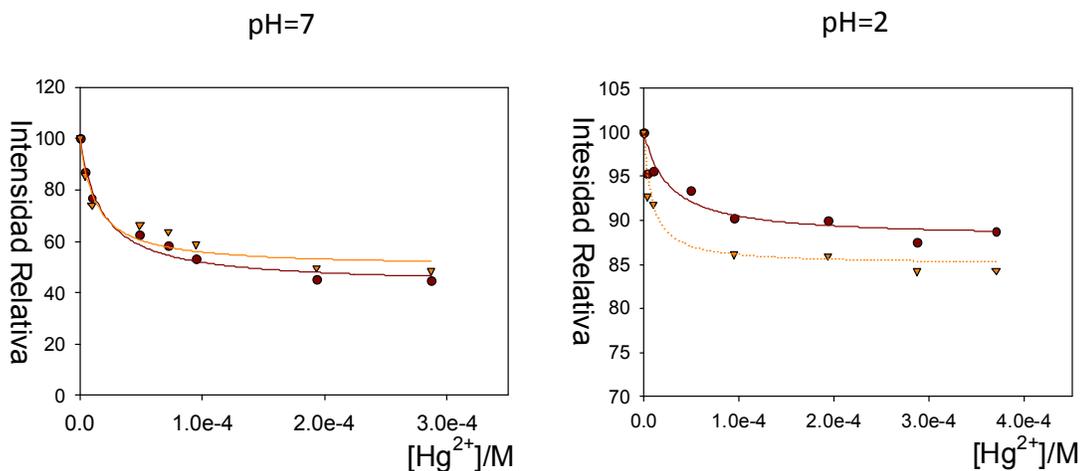


Figura 5.2.32. Gráficos obtenidos de intensidad de fluorescencia relativa vs $[Hg^{2+}]/M$ para los componentes Sp1 (●) y Sp2 (▲) en el PP a pH=7 y pH=2.

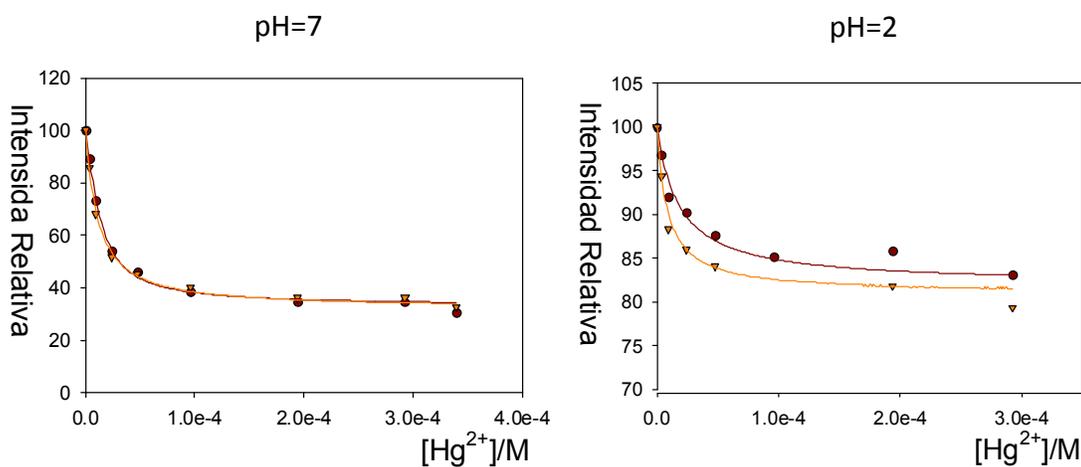


Figura 5.2.33. Gráficos obtenidos de intensidad de fluorescencia relativa vs $[Hg^{2+}]/M$ para los componentes Sp1 (●) y Sp2 (▲) en el PL a pH=7 y pH=2.

De los gráficos pudimos obtener los valores de K_s en todos los caso con errores aceptables, mientras que la mayoría de los valores de C_L tenían errores mayores al 100% por lo que no se presentan en las tablas que siguen.

Valores de C_L con errores muy grandes ya se han visto en otros trabajos anteriores. Sin embargo, estos errores no afectan la calidad de los valores de K_s .⁶

Tabla 5.2.7. Valores de C_L y $\log K_s$ par los dos componentes del SR a pH=7 y pH=2.

SR	$\log K_{s1}$	$C_L(\text{molL}^{-1})$	$\log K_{s2}$	$C_L(\text{molL}^{-1})$
pH=7	4.9 ± 0.1	a	4.92 ± 0.05	$(1.2 \pm 0.3) \times 10^{-5}$
pH=2	4.9 ± 0.2	$(3 \pm 1) \times 10^{-5}$	5.4 ± 0.2	$(2.5 \pm 0.5) \times 10^{-5}$

Tabla 5.2.8. Valores de C_L y $\log K_s$ par los dos componentes del PP a pH=7 y pH=2.

PP	$\log K_{s1}$	$C_L(\text{molL}^{-1})$	$\log K_{s2}$	$C_L(\text{molL}^{-1})$
pH=7	4.74 ± 0.06	a	4.88 ± 0.01	a
pH=2	4.88 ± 0.03	a	5.13 ± 0.02	a

Tabla 5.2.9. Valores de C_L y $\log K_s$ par los dos componentes del PL a pH=7 y pH=2.

PL	$\log K_{s1}$	$C_L(\text{molL}^{-1})$	$\log K_{s2}$	$C_L(\text{molL}^{-1})$
pH=7	5.13 ± 0.08	$(1.3 \pm 0.3) \times 10^{-5}$	4.99 ± 0.06	a
pH=2	4.73 ± 0.07	a	5.06 ± 0.02	a

a representa a los valores con errores >100%

Tanto los datos obtenidos a través de la ecuación de Stern-Volmer (S-V) modificada como los obtenidos a través de la ecuación de Ryan-Weber (R-W) muestran valores de $\log K_s$ similares que están entre 4.4 y 5.4 y coinciden con los valores encontrados en otros estudios publicados para el Hg^{2+} con ácidos fúlvicos específicamente.⁶ También se encontraron valores similares de $\log K_s$ en otros trabajos para la asociación entre el Hg^{2+} y la MOD.^{3,4}

En el caso de S-V el parámetro fa muestra que a pH más bajo la fracción de fluoróforo accesible al desactivador disminuye tanto para el componente 1 como para el componentes 2, lo cual está de acuerdo con los datos experimentales de las MEE, que muestran que la disminución en la

fluorescencia total por el agregado de Hg^{2+} es más evidente a $\text{pH}=7$ que $\text{pH}=2$ (figuras de la 5.2.1 a la 5.2.6). Tal vez debido a que los sitios cargados negativamente o por lo menos que tengan una cierta densidad de carga negativa capaces de enlazar al Hg^{2+} , a $\text{pH}=7$ son más accesibles que a $\text{pH}=2$ donde deben estar protonados.

Como se puede ver en las tablas de la 5.2.4 a la 5.2.9 los valores de $\log K_s$ a $\text{pH}=2$ y $\text{pH}=7$ son muy similares en un método y en el otro. En la interpretación de estos datos debemos tener en cuenta que mediante estos métodos se determinan constantes condicionales, las que dependen de la distribución de las especies presentes en cada condición. Así a $\text{pH}=2$, la especie principal en solución acuosa presente (sin AF) es el HgCl_2 mientras que a $\text{pH}=7$ la contribución de HgCl_2 disminuye y otras especies como $\text{Hg}(\text{OH})_2$ están presentes.

-
- ¹ Chin, Y.P.; Alken, G.; O'Loughlin, E. *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28*, 1853-1858.
- ² García Einschlag, F. S. KINESIM 9.5: Software for Kinetic and Spectrophotometric Analysis. , Argentina, **2005**.
- ³ Lu, X.; Jaffe, R. *Water Res.* **2001**, *35*, 1793-1803
- ⁴ Wu, F.C.; Cai, Y.R.; Evans, R.D.; Dillon, P. *Biogeochemical* **2004**, *71*, 339-351
- ⁵ Ryan, D.K.; Weber, J.H. *Anal. Chem.* **1982**, *54*, 986-990
- ⁶ Bai, Y.C.; Wu, F.C.; Liua, C.Q.; Lia, W.; Guoa, J.Y.; Fua, P.Q.; Xing, B.S.; Zheng, J. *Anal. Chim. Acta* **2008**, *616*, 115-121.

6. Conclusión

Como vimos en el capítulo anterior se observa una disminución de la fluorescencia

al disminuir del pH, tanto para los tres ácidos fúlvicos (Figuras 5.2.1-5.2.6), como para cada uno de sus componentes Sp1, Sp2 y Sp3 (Figuras 5.2.7-5.2.12).

También se ve que a pH=7, el agregado de Hg^{2+} (desactivador) es más eficiente que a pH=2 ya que en este último caso se llega a desactivar una menor proporción de fluoróforo, como se aprecia en las curvas de las figuras 5.2.31-5.2.33 al final de la titulación donde la intensidad relativa alcanza un valor límite.

Con el aumento del agregado de Hg^{2+} se ve el mismo comportamiento de disminución de fluorescencia tanto para los tres ácidos fúlvicos como para cada uno de sus tres componentes. Este comportamiento de la disminución de la fluorescencia con el aumento de la concentración de Hg^{2+} ya fue observado en la literatura para la materia orgánica disuelta MOD.^{1,2} También se ve un comportamiento similar en la asociación de otros metales con ácidos fúlvicos.^{3,4,5}

A su vez los tres ácidos fúlvicos parecen contener los mismos grupos de fluoróforos (Sp1, Sp2 y Sp3) ya que se observan longitudes de onda máximas de emisión y excitación similares. Además esos máximos de excitación/emisión no cambian prácticamente con el pH (ver Tabla 5.2.1).

El componente Sp3 no contribuye apreciablemente a la intensidad de fluorescencia en los tres ácidos fúlvicos (ver Tabla 5.2.2).

Los valores de las constantes de asociación condicionales que obtuvimos son similares a las obtenidas anteriormente en otros trabajos con ácidos fúlvicos y Hg^{2+} .⁴

También se observó que las K_s no variaban con el pH como se esperaba.

Esto podría deberse a que el Hg^{2+} en solución según el pH y el tipo de iones presentes (en nuestro caso particular iones cloruro) forma diferentes especies como por ejemplo: HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{OH})\text{Cl}$, $\text{Hg}(\text{OH})_2$, HgCl_3^- entre otras, según datos bibliográficos.^{6,7} Y a su vez estas especies están en distinta proporción según el pH, con lo cual la disponibilidad de Hg^{2+} en solución dependerá de estos equilibrios. De esta forma, K_s , no solamente dependerá de la cantidad de sitios a los cuales el Hg^{2+} puede acceder (dados por f_a), sino también de las especies presentes.

-
- ¹ Lu, X.; Jaffe, R. *Water Res.* **2001**, *35*, 1793-1803.
- ² F.C. Wu, F.C.; Cai, Y.R.; Evans, R.D.; Dillon, P. *Biogeochemical* **2004**, *71*, 339-351.
- ³ Ryan, D.K.; Weber J.H. *Anal. Chem.* **1982**, *54*, 986-990.
- ⁴ Bai, Y.C.; Wu, F.C.; Liua, C.Q.; Lia, W.; Guoa, J.Y.; Fua, P.Q.; Xing, B.S.; Zheng, J. *Anal. Chim. Acta* **2008**, *616*, 115-121.
- ⁵ da Silva, J.C.G.E.; Machado, A.S.C.A.; Oliveira, C.J.S.; Pinto, M.S.S.D.S. *Talanta* **1998**, *45*, 1155–1165.
- ⁶ Gårdfeldt, K.; Jonsson, M. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4478-4482.
- ⁷ Powell, K. J.; Brown, P. L.; Byrne, R.H.; Gajda, T.; Hefter, G.; Sjöberg, S.; Wanner, H. *Pure Appl. Chem.* **2005**, *77*, 739–800.

Reducción de Hg^{2+} por generación de $\text{CO}_2^{\cdot-}$ a partir de irradiación con luz UV-C

7. Introducción

Varios métodos, biológicos, químicos y físicos han sido usados para la remediación de sitios contaminados. Un método de limpieza in situ de oxidación química (ISCO), es uno, en el cual se inyecta un oxidante fuerte en el sistema. El oxidante reacciona con los contaminantes, produciendo sustancias como dióxido de carbono, agua y en el caso de compuestos que contienen heteroátomos, ácidos inorgánicos. El nuevo y menos explorado compuesto ISCO, es el peroxidisulfato. La oxidación con peroxidisulfato es generalmente llevada a cabo bajo condiciones de activación por calor, acidez, basicidad, luz o por metales para generar radicales $\text{SO}_4^{\cdot-}$.^{1,2,3} La fotólisis de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ es una fuente limpia de radical anión $\text{SO}_4^{\cdot-}$ con una alta independencia de su rendimiento cuántico con el pH, reacción (7.1).^{4,5}



El formiato de sodio fue propuesto como un aditivo para transformar el medio oxidante del peroxidisulfato en uno reductor. El efecto del agregado de iones formiato o ácido fórmico a medios en los que hay presentes radicales ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) da como producto el radical reductor $\text{CO}_2^{\cdot-}$ ($\lambda^{\text{max}} = 235 \text{ nm}$, $\epsilon(235 \text{ nm}) = 3000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) reacción (7.2).^{6, 7, 8, 9}



El radical $\text{CO}_2^{\cdot-}$ tiene un potencial de reducción de $E(\text{CO}_2 / \text{CO}_2^{\cdot-}) \approx -2 \text{ V}$ versus ENH^{10} , y por lo tanto, debe ser capaz de iniciar la reducción de un electrón de HgCl_2 en solución ($E(\text{HgCl}_2 / \text{HgCl}) = -0.47 \text{ V}$ a $[\text{Cl}^-] = 0.05 \text{ M}$).¹¹

Empleamos aquí la técnica de láser flash fotólisis ($\lambda^{\text{exc}} = 266 \text{ nm}$) y preparamos soluciones de peroxidisulfato saturadas en argón, a $\text{pH}=1-2$, en presencia de ácido fórmico para investigar el mecanismo de reducción de HgCl_2 mediante el radical $\text{CO}_2^{\cdot-}$.

Por otra parte, cálculos teóricos, incluyendo efectos del solvente, se realizaron en el marco de la teoría del funcional de la densidad para varias especies químicas de Hg^+ y Hg^{2+} para ayudar en el modelado de la reacción de reducción de HgCl_2 por $\text{CO}_2^{\cdot-}$.

- ¹ House, D. A. *Chem. Rev.* **1962**, *62*, 185-203.
- ² Anipsitakis, G. P.; Dionysiou, D. D. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 4790-4797.
- ³ Mora, V. C.; Rosso, J. A.; Le Roux, G. C.; Mártire, D. O.; Gonzalez, M. C. *Chemosphere* **2009**, *75*, 1405-1409.
- ⁴ McElroy, W. J.; Waygood, S. J. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1990**, *86*, 2557-2564.
- ⁵ Alegre, M. L.; Geronés, M.; Rosso, J. A.; Bertolotti, S. G.; Braun, A. M.; Mártire, D. O.; Gonzalez, M. C. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 3117-3125.
- ⁶ Neta, P.; Simic, M.; Hayon, E. *J. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 4207-4213.
- ⁷ Wine, P.H.; Tang, Y.; Thorn, R.P. *J. Geophys. Res., D, Atmos.* **1989**, *94* (D1), 1085-1094.
- ⁸ Rosso, J. A.; Bertolotti, S. G.; Braun, A. M.; Mártire, D. O.; Gonzalez, M. C. *J. Phys. Org. Chem.* **2001**, *14*, 300-309.
- ⁹ David Gara, P.; Bucharsky, E.; Wörner, M.; Braun, A. M.; Mártire, D.O.; Gonzalez, M. C. *Inorganica Chimica Acta* **2007**, *360*, 1209–1216.
- ¹⁰ Wardman, P. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1989**, *18*, 1637-1755
- ¹¹ Gårdfeldt, K.; Jonsson, M. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4478-4482.

8. Reactivos y equipos

8.1. Reactivos

Los reactivos empleados fueron $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (99.0%, Merck), NaHCOO (99%, Mallinckrod), HCOOH (88%, $d=1.20$, J.T. Baker), HClO_4 (70%, $d=1.67$, Merck), NaOH (98.2% J.T. Baker), CHCl_3 (99.95%, J.T. Baker), HgCl_2 (99.9%, J.T. Baker), Na_2HPO_4 (99.96%, J.T. Baker), KBr (99.5%, J.T. Baker), K_2CO_3 (100%, J.T. Baker), HNO_3 (65%, $d=1.39$, Anedra) H_2SO_4 (98.3%, $d=1.84$, J.T. Baker), KMnO_4 (99.9%, Anedra), Na_2SO_4 (99.9%, Anedra), cloruro de metil viológeno [MVCl_2] (98%, Aldrich), clorhidrato de hidroxilamina (98%, Fluka) y ditizona (99%, Fluka). El agua desionizada ($> 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$, $< 20 \text{ ppb}$ de Carbono orgánico) fue obtenida por un sistema Milipore.

8.2. Equipos

8.2.1. Termostato

La temperatura de las soluciones fue controlada con un termostato Grant GD 1200 ($\pm 1\text{K}$).

8.2.2. Espectroscopía UV-visible

Las medidas de absorbancia se realizaron con un espectrofotómetro de doble haz UV-1800 SHIMADZU con ancho de banda entre 0.2 y 4.0 nm de acuerdo con el ancho de rendija seleccionado. Para las determinaciones se usaron celdas de cuarzo de 1,0 cm de camino óptico.

8.2.3. Láser Flash Fotólisis (LFF)

Los experimentos de LFF fueron desarrollados con un láser Litronn (2ns FWHM y 6 mJ por pulso a 266nm). Se utilizó una lámpara de análisis de arco de Xe de 150W, cuyo haz de luz se hizo pasar primero través de la celda de análisis y luego por el monocromador (PTI 1695) y fue colectado por un

fotomultiplicador 1P28 PMT. La celda de cuarzo empleada tenía un camino óptico fue de 10mm.¹ Se utilizó un osciloscopio Agilent Infiniium. Cada señal de decaimiento fue obtenida a partir del promedio de 64 pulsos, tomados a 500 MHz por el osciloscopio.

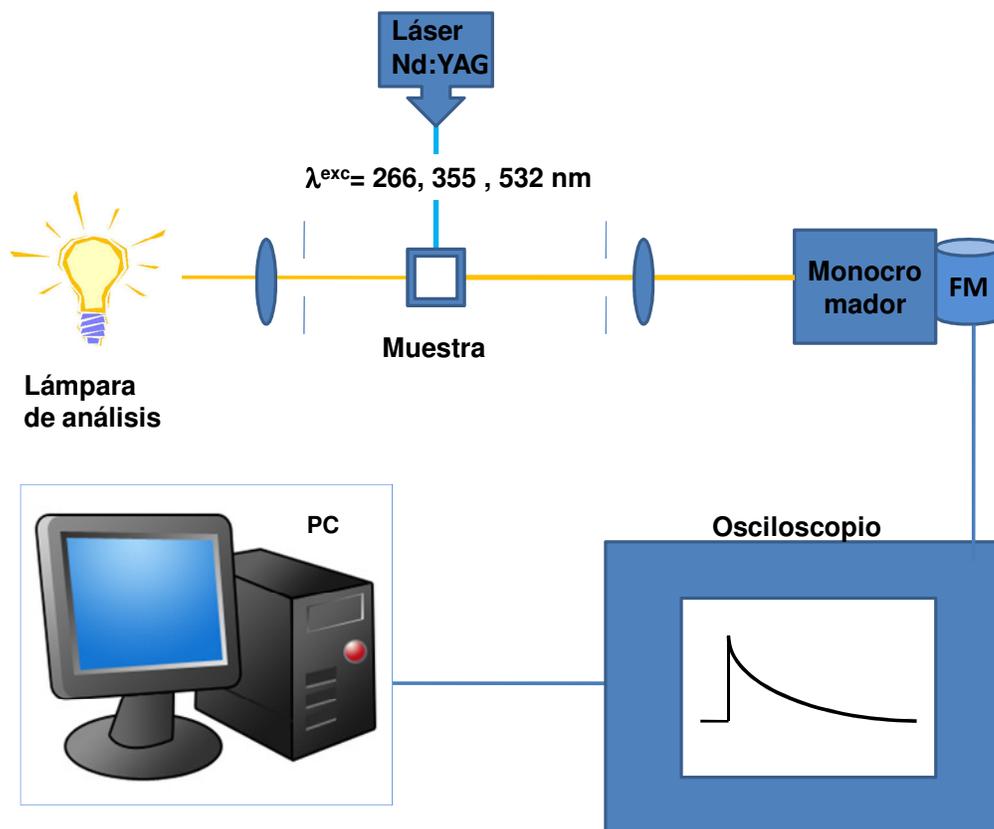


Figura 8.2.3. Esquema del equipo de LFF

En el Apéndice II se explica la transformación de la señal eléctrica obtenida en el osciloscopio a absorbancia.

8.2.4. Irradiación prolongada para la determinación de mercurio.

En algunos experimentos se irradiaron las soluciones por excitación con el cuarto armónico de un láser Litron (2ns FWHM y 6 mJ por pulso a 266nm) en una celda de cuarzo para fluorescencia de 1 cm de camino óptico.

En otros experimentos de irradiación continua se utilizó una lámpara de mercurio HPK de 125 W en un reactor de vidrio de 750 mL provisto de una camisa de cuarzo. El flujo fotónico de la lámpara de mercurio obtenido mediante una actinometría con ferrioxalato ² fue de 2.61×10^{-4} mol/s a una temperatura controlada de 23°C.

¹ Caregnato, P.; David Gara, P. M.; Bosio, G. N.; Gonzalez, M. C.; Russo, N.; Michelini, M. C.; Mártire, D. O. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 1188-1194.

² Kuhn, H. J.; Braslavsky, S. E.; Schmidt, R. *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76*, 2105–2146.

9. Metodología

9.1. Experimentos de Láser Flash Fotólisis (LFF)

Los experimentos de LFF se hicieron con el equipo que se describió en la sección 8.2.3. Las absorbancias de las soluciones fueron de 0.5 a 266 nm y menos del 1% de la luz incidente fue absorbida por HgCl_2 , HCOOH , y metil viológeno, lo cual garantiza que la fotólisis de estas sustancias es despreciable bajo nuestras condiciones experimentales ya que el rendimiento cuántico del peroxidisulfato es casi 1.

Las soluciones a medir fueron preparadas en el momento del experimento para evitar pérdidas durante el almacenamiento y luego saturadas en argón (por burbujeo durante 15 minutos) teniendo siempre la misma composición: 5×10^{-2} M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 0.4 M NaCOOH o HCOOH , 1×10^{-4} M MVCl_2 a $\text{pH} = 2$. Solo fue variándose la concentración de Hg^{2+} como se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 9.1.1. Valores variables de la $[\text{Hg}^{2+}]$ para cada solución a analizar.

Solución	S0	S1	S2	S3	S4	S5
$[\text{Hg}^{2+}]/\text{M}$	0	7.7×10^{-5}	3.8×10^{-5}	1.9×10^{-5}	9.5×10^{-6}	3.8×10^{-6}

Todas las soluciones se llevaron a pH con soluciones de NaOH y HClO_4 .

Luego fueron irradiadas con un láser a 266 nm en una celda de cuarzo para fluorescencia de 1 cm de camino óptico.

Los experimentos para cada conjunto de soluciones dado por la Tabla 9.1.1 se llevaron a cabo a cuatro temperaturas distintas: 18.7°C , 27.5°C , 30.0°C y 35.0°C .

Debido a la alta absorbancia de las soluciones por debajo de 300 nm, la detección directa de $\text{CO}_2^{\cdot -}$ ($\lambda^{\text{max}} = 235$ nm, $\epsilon(235 \text{ nm}) = 3000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) y de Hg^+ no fue posible¹. Por lo tanto como el radical $\text{CO}_2^{\cdot -}$ puede reducir al metil

viológeno (MV^{2+}) al radical MV^+ (λ^{\max} de absorción= 393 nm), el MV^{2+} fue empleado como sonda.² Las medidas de absorción del radical MV^+ generado durante la fotólisis, se registraron a 390 nm.³

9.2. Experimentos de irradiación prolongada

Las soluciones acuosas saturadas en argón de la siguiente composición: 5×10^{-2} M $Na_2S_2O_8$, 0.4 M $NaCOOH$ o $HCOOH$, y 1×10^{-4} M Hg^{2+} (pH = 1 o 2) fueron irradiadas con un láser a 266 nm en una celda de cuarzo para fluorescencia de 1 cm de camino óptico o con una lámpara de mercurio HPK de 125 W en un reactor de vidrio de 750 mL provisto de una camisa de cuarzo. Tanto las soluciones contenidas en la celda como en el reactor fueron continuamente burbujeadas con argón durante su irradiación.

Las soluciones irradiadas con el láser se prepararon con agua desionizada.

Para comprobar la posibilidad de la aplicación del método para el agua de consumo, otro grupo de soluciones se preparó con agua de consumo proveniente de aguas subterráneas y fueron irradiadas con la lámpara.

El análisis fisicoquímico del agua de consumo proveniente de Manuel B. Gonnet (La Plata, Provincia de Buenos Aires) empleada para este experimento se muestra en la tabla siguiente:

Tabla 9.2.1. Resultados del análisis físico químico del agua de consumo.

Parámetros	Resultados	Unidades	Límite de Detección	Método
Mercurio	<0.0002	mg/L	0.0002	EPA SW 846 M 7470 EAA Vapor Frío
pH	7.4	U de pH	0.1	SM M 4500H-B- Potenciometrico
Conductividad	1948	μ homs/cm	1	SM M 2510B
Turbiedad	<3	NTU	3	SM M 2130B- Nefelométrico

Parámetros	Resultados	Unidades	Límite de Detección	Método
Olor	Inodoro	-	-	SM 2150-B-Organoléptico
Aspecto	Límpido	-	-	SM 2110
Dureza	214	mg de CaCO ₃ /L	1	SM M 2340C-Titulométrico EDTA
Alcalinidad Total	537	mg de CaCO ₃ /L	1	SM M 2320B-Titulométrico
Calcio	46	mg/L	1	SM M 3500Ca-D-Titulométrico
Magnesio	24	mg/L	1	SM M 3500Mg-E-Titulométrico
Sodio	249	mg/L	1	SM M 3500Na-D-Fotometría de llama
Potasio	13	mg/L	1	SM M 3500K D Fotometría de llama
Carbonatos	No contiene	mg/L	1	SM M 2310B-Titulométrico
Cloruros	84	mg/L	1	SM M 4500Cl-B-Titulométrico
Sulfatos	83	mg/L	1	SM M 4500SO ₄ -E-Turbidimétrico
Nitratos	34.2	mg/L	0.5	SM M 4500NO ₃ -E-Espectrofotometría UV Vis
Nitritos	0.014	mg/L	0.005	SM M 4500NO ₂ -B-Espectrofotometría UV Vis
Fluoruros	0.55	mg/L	0.03	SM M 4500F-D-Espectrofotométrico
Arsénico	0.02	mg/L	0.01	SM M 3500As-C-Espectrofotométrico
Amonio	0.2	mg/L	0.0002	SM M 4500NH ₃ -C-Espectrofotométrico

Los tiempos de fotólisis fueron menores a 3 horas. Luego las soluciones irradiadas fueron centrifugadas a 5000 rpm durante 45 minutos. El ion Hg²⁺ fue cuantificado en el sobrenadante por el método colorimétrico de la ditizona (EPA 3500-Hg C, longitud de onda de detección del complejo = 492 nm). El

análisis del mercurio total fue por absorción atómica con la técnica de vapor frío (EPA SW 846 M 7470 EAA Cold Vapor) con un equipo Varian Spectraa-55.

9.3. Metodología teórica

Para obtener una visión sobre el rol del radical $\text{CO}_2^{\cdot-}$ en la reducción por un proceso de un electrón del HgCl_2 en solución, varios complejos formados por el Hg^{2+} y Hg^+ con H_2O y Cl^- fueron investigados. En particular, las especies $\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_m^{2+}$ ($m = 1-6$), HgCl_m^{2-m} ($m = 1-5$), $\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{O})_m^{2+}$ ($m = 2, 4$), y $\text{Hg}_2\text{Cl}_m^{2-m}$ ($m = 2, 4$) fueron estudiadas en detalle usando el funcional híbrido de intercambio y correlación B3LYP^{4,5} en el marco de la teoría del funcional de la densidad (DFT, density functional theory).^{6,7,8} El conjunto de bases cc-pVTZ-PP^{9,10} fue usado para el mercurio, mientras que el conjunto cc-pVTZ¹¹ para resto de los átomos. El complejo HgCl de Hg^+ fue estudiado para poner a prueba algunas sugerencias encontradas en la literatura.¹² Se consideraron para los complejos de Hg^{2+} diferentes geometrías de partida y las optimizaciones fueron llevadas a cabo sin restricciones geométricas independientemente de la simetría de partida de cada complejo.

Por otro lado se investigó tanto la reacción de reducción de un electrón entre el radical $\text{CO}_2^{\cdot-}$ y el MV^{2+} para dar $\text{MV}^{\cdot+}$ y CO_2 ; como la reacción entre $\text{MV}^{\cdot+}$ y HgCl_2 para dar HgCl y MV^{2+} en solución.

Para optimizar tanto el radical como el catión metil viológeno se varió el ángulo de unión de 0° a 180° cada 15° , entre los 2 anillos aromáticos presentes, tanto en el radical como en el catión metil viológeno. La optimización de las geometrías de las moléculas radical $\text{MV}^{\cdot+}$, MV^{2+} , CO_2 , $\text{CO}_2^{\cdot-}$ y H_2O y la energía electrónica total del anión Cl^- fueron obtenidas con el mismo nivel de teoría descrito para el mercurio. Para validar la metodología anterior referida al mercurio, algunas distancias de enlace optimizadas por nosotros, fueron

comparadas con valores experimentales y calculadas de otras fuentes. La comparación se muestra en la tabla 9.3.1

Tabla 9.3.1. Comparación de algunas distancias de enlace seleccionadas en Å, de HgCl_2 , Hg_2Cl_2 y $\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Los datos de otras fuentes son tanto experimentales como calculados.

	Otras fuentes	Calculados
HgCl_2	2.252 – lineal (gas) ^a 2.38 – sólido ^b	2.286 – lineal (acuoso)
Hg_2Cl_2	2.53 (Hg-Hg) ^b 2.43 (Hg-Cl) ^b	2.58 (Hg-Hg) (acuoso) 2.44 (Hg-Cl) (acuoso)
$\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	2.37 (Hg-O) (acuoso) ^c	2.39 (Hg-O) (acuoso)

^a Tomado de la 85th edición de the CRC Handbook of Chemistry and Physics.

^b AF Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th edición, Oxford Science Publications (1984)

^c Chillemi et al., *J Am Chem Soc* 129 (2007) 5430.

Los autovalores de la matriz Hessiana de la energía electrónica total respecto a las coordenadas nucleares fueron usados para determinar la corrección de la energía del punto cero (EPC) para las energías electrónicas y la correspondiente corrección para las energías térmicas para obtener una energía de Gibbs estimada acorde a la ec. (9.3.1).

$$G = E_0 + \Delta E_{0 \rightarrow 298} + PV - TS \quad \text{ec. (9.3.1)}$$

Dónde $\Delta E_{0 \rightarrow 298}$ es la corrección térmica para la energía electrónica, incluyendo la EPC para ir de 0 a 298 K. Las funciones G pueden ser usadas para obtener energías estándar de Gibbs de reacciones.

Los efectos de solvente (agua) se tuvieron en cuenta en el marco del formalismo de la ecuación integral para el modelo del Polarizable Continuo.¹³

Todos los cálculos fueron llevados a cabo con el paquete GAUSSIAN03.¹⁴

-
- ¹ Ershov, B. G. *Russ. Chem. Rev.* **1997**, *66*, 93-105.
- ² Das, T. N.; Ghanty, T. K.; Pal, H. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 5998-6006
- ³ Watanabe, T. y Honda, K. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 2617-2619.
- ⁴ Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098-3100.
- ⁵ Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789.
- ⁶ Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864-B871.
- ⁷ Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133-A1138.
- ⁸ Parr, R. G.; Yang, W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*: Oxford University Press: Oxford, 1989.
- ⁹ Peterson, K. A.; Puzzarini, C. *Theor. Chem. Acc.* **2005**, *114*, 283-296.
- ¹⁰ Figen, D.; Rauhut, G.; M. Dolg, M.; Stoll, H. *Chem. Phys.* **2005**, *311*, 227-244
- ¹¹ Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007-1023.
- ¹² Gårdfeldt, K.; Jonsson, M. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4478-4482.
- ¹³ Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999-3093.
- ¹⁴ Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.;

Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A. Gaussian 03, Revision D.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004.

10. Resultados y discusión

10.1. Experimentos de Láser Flash Fotólisis (LFF): Reacción del radical anión dióxido de carbono con Hg^{2+}

El radical $\text{CO}_2^{\cdot-}$ presenta un máximo de absorción a 235 nm $\epsilon(235 \text{ nm}) = 3000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.¹ Debido a su potencial redox $E(\text{CO}_2/\text{CO}_2^{\cdot-}) = -2\text{V}$ vs ENH^2 , su oxidación frente a diferentes sustratos ha sido investigada.

Como se mencionó anteriormente nuestra hipótesis es que el radical $\text{CO}_2^{\cdot-}$ es capaz de reducir el Hg^{2+} en solución acuosa. Para comprobarlo, realizamos experimentos de LFF con soluciones de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ en presencia de HCOOH y HgCl_2 en atmósfera inerte.

La existencia de la reacción entre el radical $\text{CO}_2^{\cdot-}$ y Hg^{2+} (reacción 1 en la Tabla 10.1.1) fue verificada por un método competitivo³ empleando el MVCl_2 como sonda.

Se sabe que el MV^{2+} reacciona con el radical $\text{CO}_2^{\cdot-}$ (reacción 2 en la Tabla 10.1.1) con una velocidad cercana al límite de la difusional ($k_2 = (6.3 \pm 0.7) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)^{4,5}, y el radical reducido $\text{MV}^{\cdot+}$ muestra una alta absorción en el UV y en el visible.⁶

Tabla 10.1.1. Reacciones propuestas.

Reacciones	
$\text{CO}_2^{\cdot-} + \text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Hg}^{\cdot+} + \text{CO}_2$	(1)
$\text{CO}_2^{\cdot-} + \text{MV}^{2+} \rightarrow \text{MV}^{\cdot+} + \text{CO}_2$	(2)
$2 \text{HgCl} \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2$	(3)

Reacciones	
$MV^{\cdot+} + MV^{\cdot+} \rightarrow (MV)_2^{2+}$	(4)
$MV^{\cdot+} + HgCl_2 \rightarrow MV^{2+} + HgCl + Cl^-$	(5)
$MV^{2+} + HgCl + Cl^- \rightarrow MV^{\cdot+} + HgCl_2$	(-5)

Bajo las condiciones experimentales empleadas en los experimentos de LFF ($[Cl^-]_{total} \approx 4 \times 10^{-4} M$), en agua, el complejo soluble $HgCl_2$ es la principal especie de Hg^{2+} en solución (constante de estabilidad = $10^{13.2}$).⁷ Los complejos de Hg^{2+} con cloruro presentan constantes de estabilidad mucho mayores que con los ácidos carboxílicos. Por lo tanto, en nuestras condiciones la formación de complejos de Hg^{2+} con el ligando formiato es despreciable.⁸

El radical $MV^{\cdot+}$ formado en los experimentos realizados con soluciones $5 \times 10^{-2} M$ de $Na_2S_2O_8$, $0.4 M$ de $HCOOH$ y $1 \times 10^{-4} M$ de MV^{2+} a $pH=2$ y diferentes concentraciones de Hg^{2+} en atmósfera de Ar, fue monitoreado a $390 nm$. En ausencia de Hg^{2+} , el $MV^{\cdot+}$ decae según una ley de velocidad de segundo orden, debido a la recombinación del radical (reacción (4) en Tabla 10.1.1) ver Figura 10.1.1

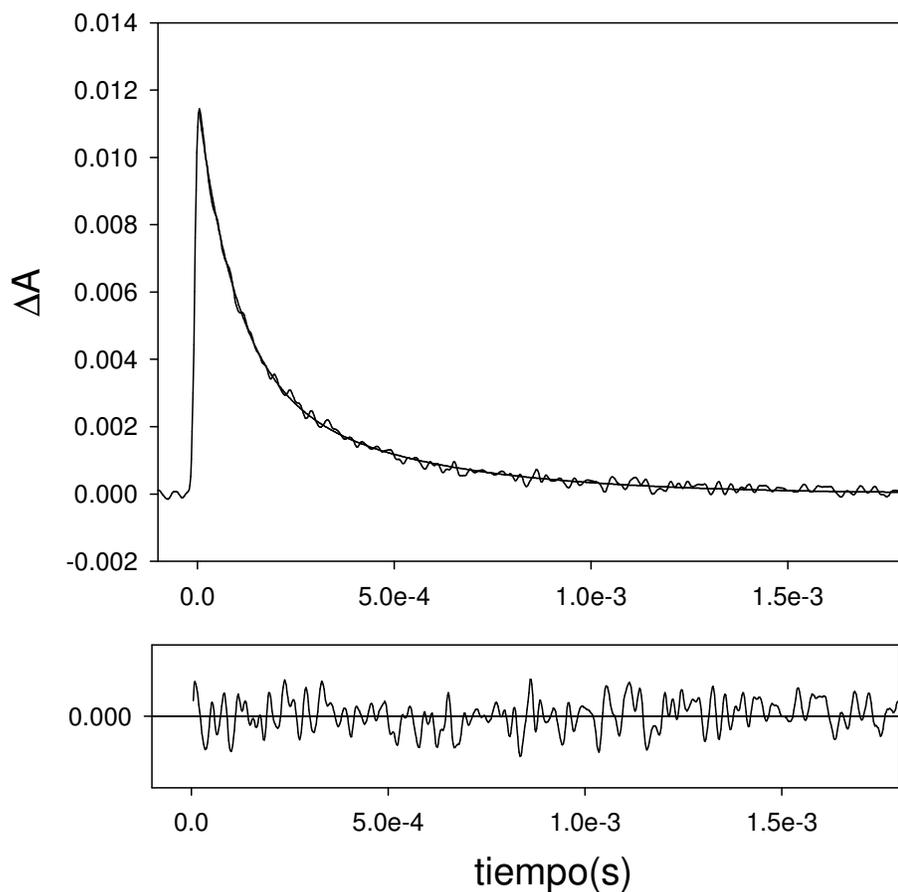


Figura 10.1.1. Decaimiento típico de la traza MV^+ ($T = 291.7$ K) obtenida a 390 nm en atmósfera de Ar, a partir de soluciones de $Na_2S_2O_8$ 5×10^{-2} M a $pH = 2$, con $HCOOH$ 0.4 M, MV^{2+} 1×10^{-4} M en ausencia de $HgCl_2$. La línea continua del gráfico, muestra el ajuste de la señal experimental a un decaimiento de segundo orden. El correspondiente residuo se muestra debajo.

Las trazas típicas de MV^+ en presencia de diferentes cantidades de Hg^{2+} son mostradas en la Figura 10.1.2 (recuadro).

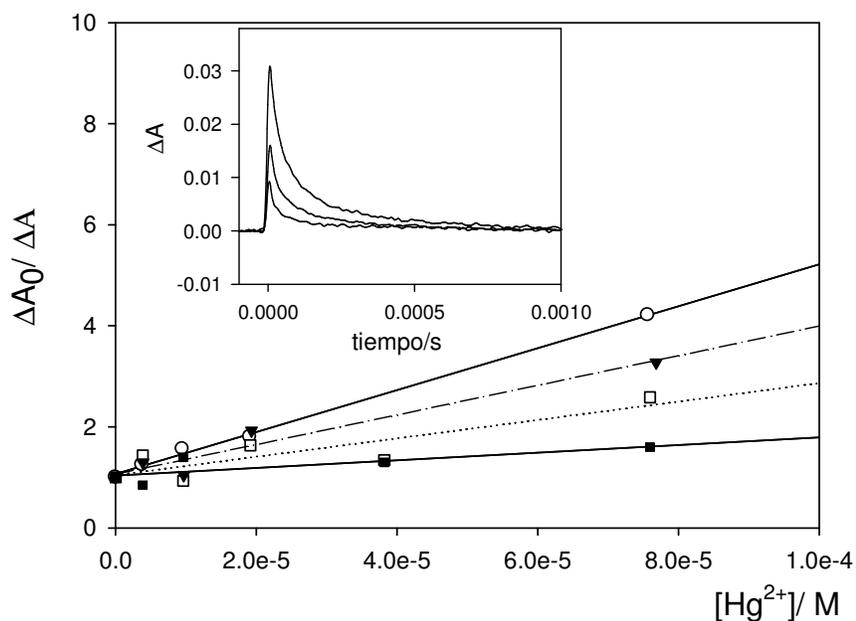


Figura 10.1.2. Gráficos de $\Delta A_0/\Delta A$ vs. $[\text{Hg}^{2+}]$ obtenidos a diferentes temperaturas: 291.7 K (○); 300.5 K (▼); 303.0 K (□); and 308.0 K (■). Recuadro: Decaimiento de las trazas MV^+ ($T = 300.5$ K) obtenidas a 390 nm en atmósfera de Ar, soluciones de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 5×10^{-2} M a $\text{pH} = 2$ con HCOOH 0.4 M, MV^{2+} 1×10^{-4} M y diferentes concentraciones de HgCl_2 , 0 (traza superior), 1.9×10^{-5} M (traza del medio), y 7.7×10^{-5} M (traza inferior).

El cambio de absorbancia ΔA que es la medida de absorbancia medida desde la base hasta el máximo de la señal de absorbancia a las distintas concentraciones de Hg^{2+} ; decrece con el incremento de la concentración inicial de Hg^{2+} , $[\text{Hg}^{2+}]$, como se muestra en los gráficos lineales $\Delta A_0/\Delta A$ vs. $[\text{Hg}^{2+}]$ obtenidos en el rango de 291.7 K- 308.0 K (Figura 10.1.1). Dónde ΔA_0 es el valor de ΔA medido para $[\text{Hg}^{2+}] = 0$.

Si consideramos un mecanismo de competición³ entre las reacciones (1) y (2) de la Tabla 10.1.1, el decrecimiento de ΔA vs. $[\text{Hg}^{2+}]$ está dado por la ec. (10.1.1).

$$\frac{\Delta A_0}{\Delta A} = 1 + \frac{k_1[\text{Hg}^{2+}]}{k_2[\text{MV}^{2+}]} \quad \text{ec. (10.1.1)}$$

De acuerdo con la ec. (10.1.1) la pendiente de los gráficos lineales de $\Delta A_0/\Delta A$ vs. $[\text{Hg}^{2+}]$ es igual a $k_1/(k_2[\text{MV}^{2+}])$. Los valores de k_1/k_2 obtenidos de estos gráficos, se listan en la Tabla 10.1.2.

Tabla 10.1.2. Valores de k_1/k_2 y k_5 obtenidos a distintas temperaturas.

T(K)	k_1/k_2 ^(a)	$k_5/ \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ^(a)
291.7	4.2 ± 0.1	$(4 \pm 2) \times 10^7$
300.5	2.9 ± 0.4	$(6 \pm 2) \times 10^7$
303.0	1.8 ± 0.5	$(16 \pm 3) \times 10^7$
308.0	0.8 ± 0.3	$(21 \pm 2) \times 10^7$

(a) La barra de error representa el error en las pendientes de los correspondientes gráficos lineales.

De la pendiente del gráfico lineal de $\ln \{k_1/(k_2[\text{MV}^{2+}])\}$ vs $(1/T)$ se obtiene el valor de $(E_2-E_1)/R = (9 \pm 3) \times 10^3$ K, lo que significa que E_2 es (75 ± 25) kJ mol⁻¹ mayor que E_1 . Donde E_2 es la energía de activación de la reacción 2.

En presencia de Hg^{2+} , se observó que la velocidad de decaimiento del MV^{+} aumentó, y las trazas obtenidas se ajustaron a una ley de velocidad de orden mixto de pseudo primer orden y segundo orden (ec. (10.1.2)).

$$\Delta A(t) = \frac{k_{\text{first}}}{b \times \exp(k_{\text{first}} \times t) - c} \quad \text{ec. (10.1.2)}$$

$\Delta A(t)$ es la absorbancia dependiente del tiempo, $c = 2 k_4 / \epsilon l$, donde ϵ es el coeficiente de absorción y $l = 1$ cm es el camino óptico; $b = c + k_{\text{first}} / \Delta A_0$ con k_{first} : constante de velocidad de decaimiento de pseudo primer orden, dependiente de $[\text{Hg}^{2+}]$. Para los ajustes de los datos obtenidos en presencia de Hg^{2+} , el parámetro de segundo orden, c , para cada experimento fue fijado y tomado igual al valor obtenido experimentalmente en ausencia de Hg^{2+} a la misma temperatura.

Dentro del error experimental, $k_4 = (1.5 \pm 0.2) \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ no presenta dependencia con la temperatura en el rango de 291.7 a 308.0 K. El hecho de que k_4 permanezca constante indica una baja energía de activación para la reacción (4) en la Tabla 10.1.1. Se publicó previamente una estimación de la constante de velocidad de dimerización $k_4 = 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a temperatura ambiente obtenida a través de medidas electroquímicas.⁹ Sin embargo, si ese fuera el valor de k_4 a temperatura ambiente, nosotros no podríamos detectar la componente de segundo orden para el decaimiento de MV^+ .

La dependencia lineal de k_{first} con $[\text{Hg}^{2+}]$ (Figura 10.1.3) apoya la existencia de una reacción entre MV^+ y Hg^{2+} . La reducción de HgCl_2 , la principal especie de Hg^{2+} presente en nuestras condiciones experimentales, por el MV^+ es termodinámicamente factible y está bien documentada en literatura.¹⁰

Por lo dicho antes, de los gráficos lineales de k_{first} vs. $[\text{Hg}^{2+}]$ pudimos obtener valores de la constante de velocidad k_5 a cada temperatura de trabajo. Ver Tabla 10.1.1, reacción (5)

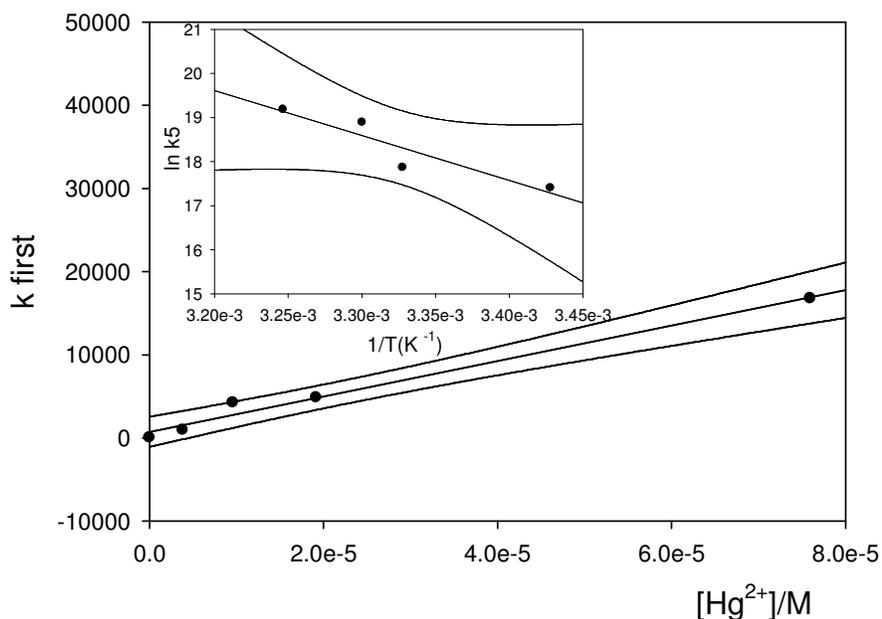


Figura 10.1.3. Gráfico de k_{first} vs. $[\text{Hg}^{2+}]$ obtenido a 308.0 K. Recuadro: Gráfico de $\ln k_5$ vs. $1/T$. Se muestra el intervalo de confianza del 95%.

La ordenada al origen de la gráfica que se muestra en la Figura 10.1.3 es, dentro del error experimental, igual a cero, como es de esperar, ya que en ausencia de mercurio, el ion radical $\text{MV}^{\cdot+}$ decae por una cinética de segundo orden.

La reducción de un electrón de HgCl_2 se espera que resulte en la formación de HgCl y cloruro, como fue publicado para la reducción del HgCl_2 por el electrón solvatado.¹¹ La posterior dimerización de HgCl (reacción (3) en la Tabla 10.1.1, donde $2k_3 = (8.0 \pm 0.5) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$)¹¹ produce Hg_2Cl_2 . La extremadamente baja solubilidad de este último producto ($K_{\text{ps}} = 5 \times 10^{-20}$)¹² asegura su remoción de la solución y en consecuencia, esta especie no se involucra en posteriores reacciones rédox.

Se propuso en la bibliografía que la reducción de HgCl_2 por MV^+ puede interpretarse mediante el proceso reversible $\text{MV}^+ + \text{HgCl}_2 \rightleftharpoons \text{MV}^{2+} + \text{HgCl} + \text{Cl}^-$ con una constante de equilibrio $K_5 = 2.5$ para $[\text{Cl}^-] = 0.05 \text{ M}$.¹³ Sin embargo, la velocidad de la reacción inversa (-5) debería ser muy baja en nuestras condiciones experimentales debido a la rápida remoción de HgCl como Hg_2Cl_2 .

De la pendiente del gráfico lineal de Arrhenius de $\ln k_5$ vs. T^{-1} (ver recuadro de la Figura 10.1.3) se obtuvo la energía de activación, $E_5 = (85 \pm 23) \text{ kJmol}^{-1}$.

10.2. Determinación de mercurio en soluciones irradiadas en forma prolongada

Se encontró, que la concentración Hg^{2+} en soluciones saturadas en Ar que contienen $5 \times 10^{-2} \text{ M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 0.4 M de HCOOH , y $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ de Hg^{2+} (a pH = 1 ó 2) decrece con el incremento del tiempo de irradiación ($\lambda^{\text{exc}} = 266 \text{ nm}$), como puede verse en la Figura 10.1.4 (recuadro). Después de 1 hora de irradiación de las soluciones, la concentración de Hg^{2+} decreció a aproximadamente $1.3 \times 10^{-5} \text{ M}$ (2.6 ppm). Los resultados dentro del error experimental, fueron independientes de si el pH era 1 ó 2. Por otra parte soluciones preparadas con agua desionizada o con agua de consumo dieron resultados similares.

La concentración remanente de mercurio en solución, $[\text{Hg}]_{\text{TOTAL}}$, medida por absorción atómica después de la precipitación de Hg_2Cl_2 (ver parte Experimental), disminuye con el tiempo de irradiación, como se muestra en la Figura 10.1.4. Se observó un decrecimiento del 99.8 % (de $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ a $2.5 \times 10^{-7} \text{ M}$) luego de irradiar durante 1 hora.

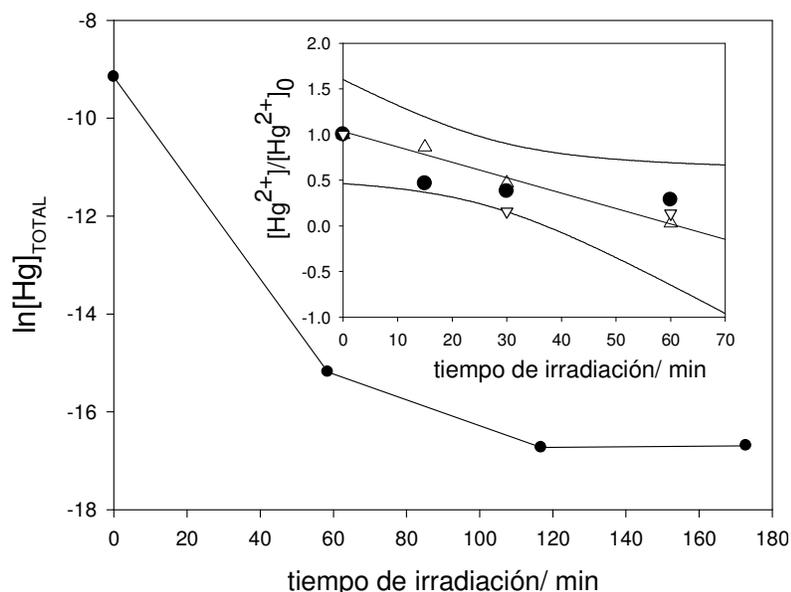


Figura 10.2.1. Disminución del $[\text{Hg}]_{\text{TOTAL}}$ irradiando con lámpara de mercurio HPK a $\text{pH} = 2$ en solución acuosa de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 5×10^{-2} M, HCOOH 0.4 M, y Hg^{2+} 1×10^{-4} M. Recuadro: Decaimiento relativo de la concentración de Hg^{2+} bajo irradiación ($\lambda^{\text{exc}} = 266$ nm) en solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 5×10^{-2} M, HCOOH 0.4 M, y Hg^{2+} 1×10^{-4} M a: $\text{pH} = 2$ (Δ), $\text{pH} = 1$ (\bullet), y $\text{pH} = 2$ (∇ , solución preparada con agua de consumo). Se muestra el intervalo de confianza del 99%.

10.3. Cálculos teóricos

Desde la Figura 10.3.1 a la 10.3.15 se muestran las geometrías más estables obtenidas luego de la optimización en fase acuosa para las especies $\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$ ($n = 1-6$), HgCl_n^{2-n} ($n = 1-5$), $\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$, $\text{Hg}_2\text{Cl}_m^{2-m}$ ($m = 2, 4$) y HgCl^+ . Cabe mencionar que aunque varias geometrías de partida fueron consideradas, la geometría del complejo $\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ no pudo ser optimizada. Fue observado en todos los casos, que dos de las cuatro moléculas de agua, unidas a cada ion Hg^+ tienden a alejarse de este. Por lo que al final, se obtiene después del ciclo de optimización la especie $\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ (Figura 10.3.12).

En las figuras, las esferas de color gris, verde, rojo y blanco representan mercurio, cloro, oxígeno e hidrógeno respectivamente.

Para una mejor descripción a continuación de cada figura, también se muestra la tabla correspondiente con las longitudes de enlace, y ángulos obtenidos. Na, Nb y Nc hacen referencia a una matriz de conectividad.

(Tablas 10.3.1 a 10.3.12). Ver en el Apéndice I las coordenadas x, y, z de cada geometría optimizada.

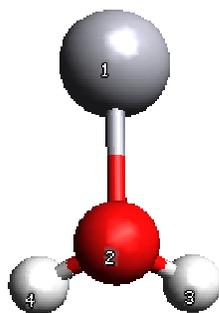


Figura 10.3.1. Geometría del $\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ optimizada en fase acuosa.

Tabla 10.3.1. Enlaces y ángulos obtenidos para la molécula $\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ acuosa.

Nº de átomo	Símbolo	Na	Nb	Nc	Enlace(Å)	Ángulo	Diedro
1	Hg						
2	O	1			2.123776		
3	H	2	1		1.060606	106.079960	
4	H	2	1	3	1.059986	105.931006	-110.265424

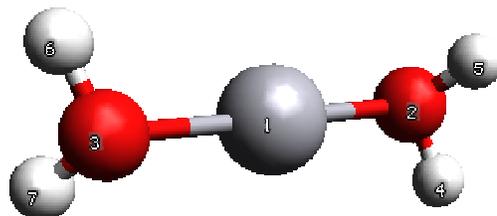


Figura 10.3.2. Geometría del $\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ optimizada en fase acuosa.

Tabla 10.3.2. Enlaces y ángulos obtenidos para la molécula $\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ acuosa.

Nº de átomo	Símbolo	Na	Nb	Nc	Enlace(Å)	Ángulo	Diedro
1	Hg						
2	O	1			2.103253		
3	O	1	2		2.102159	179.435437	
4	H	2	1	3	1.004706	108.836735	136.960593
5	H	2	1	3	1.004755	108.855396	22.283294
6	H	3	1	2	1.004500	109.086377	45.791003
7	H	3	1	2	1.004448	109.208041	160.903505

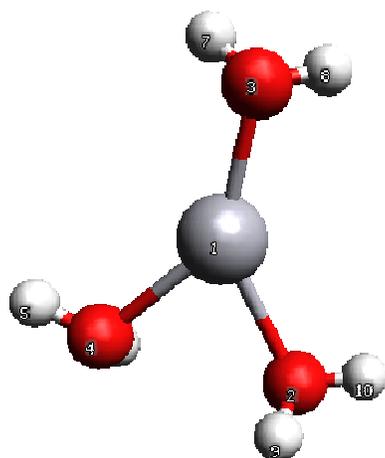


Figura 10.3.3. Geometría del $\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_3^{2+}$ optimizada en fase acuosa.

Tabla 10.3.3. Enlaces y ángulos obtenidos para la molécula $\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_3^{2+}$ acuosa.

Nº de átomo	Símbolo	Na	Nb	Nc	Enlace(Å)	Ángulo	Diedro
1	Hg						
2	O	1			2.298787		
3	O	1	2		2.172700	140.996725	
4	H	1	3	2	2.283023	143.693083	176.271781
5	H	4	1	3	0.987562	110.549197	-0.729119
6	H	4	1	3	0.987924	108.331158	114.096500
7	H	3	1	4	0.992569	109.0925	-36.324888
8	H	3	1	4	0.992522	109.204316	-151.463041
9	H	2	1	3	0.987613	108.375520	105.878630
10	H	2	1	3	0.987150	110.078550	-8.572392

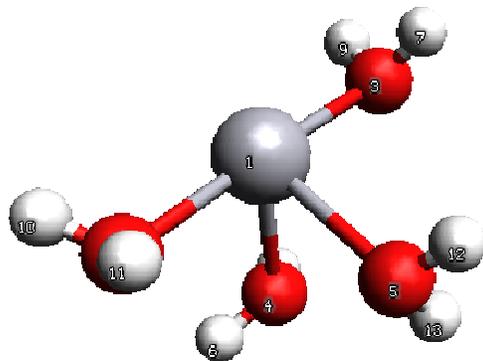


Figura 10.3.4. Geometría del $\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ optimizada en fase acuosa.

Tabla 10.3.4. Enlaces y ángulos obtenidos para la molécula $\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ acuosa.

Nº de átomo	Símbolo	Na	Nb	Nc	Enlace(Å)	Ángulo	Diedro
1	Hg						
2	O	1			2.222470		
3	O	1	2		2.218133	177.578677	
4	O	1	3	2	2.457600	89.578677	
5	O	1	3	4	2.458359	94.482337	-25.873373
6	H	4	1	3	0.974268	113.690956	-164.411245
7	H	3	1	2	0.980947	111.146365	-124.911189
8	H	4	1	3	0.974547	114.579418	-43.584801
9	H	3	1	2	0.981091	111.355075	117.578885
10	H	2	1	3	0.980484	111.876668	-136.959246

Nº de átomo	Símbolo	Na	Nb	Nc	Enlace(Å)	Ángulo	Diedro
11	H	2	1	3	0.980094	111.091363	105.151923
12	H	5	1	3	0.974129	115.656428	62.936968
13	H	5	1	3	0.973661	112.030448	-57.967841

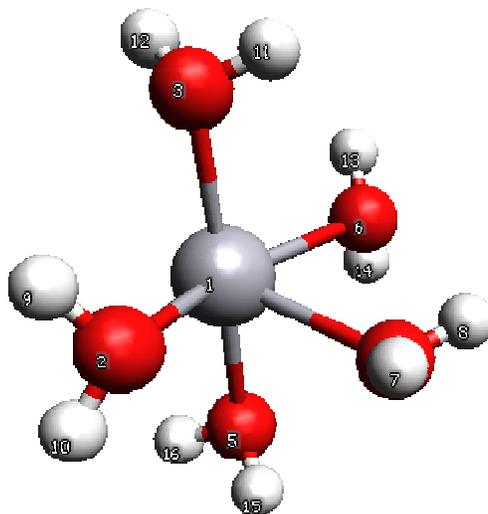


Figura 10.3.5. Geometría del $\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ optimizada en fase acuosa.

Tabla 10.3.5. Enlaces y ángulos obtenidos para la molécula $\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ acuosa

Nº de átomo	Símbolo	Na	Nb	Nc	Enlace(Å)	Ángulo	Diedro
1	Hg						
2	O	1			2.388536		
3	O	1	2		2.319380	81.764554	
4	O	1	3	2	2.455402	103.459677	-75.914147
5	O	1	3	2	2.313464	173.424205	126.456328
6	O	1	5	4	2.396070	85.336504	79.927393
7	H	4	1	5	0.973427	114.957302	-129.340503
8	H	4	1	5	0.973193	115.050845	107.709639
9	H	2	1	5	0.975601	111.906772	-140.425335
10	H	2	1	5	0.976235	114.412824	-20.986281
11	H	3	1	5	0.9777791	113.345888	-121.184749
12	H	3	1	5	0.977471	113.072937	-0.716383
13	H	6	1	5	0.976134	114.612285	137.463036
14	H	6	1	5	0.975652	112.657292	17.402400
15	H	5	1	3	0.977114	112.507497	-161.602891
16	H	5	1	3	0.977554	113.523600	-41.419155

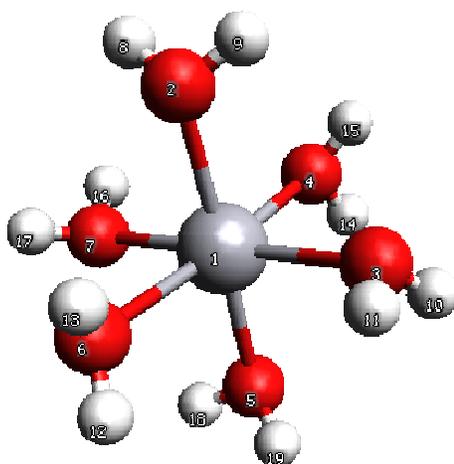


Figura 10.3.6. Geometría del $\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ optimizada en fase acuosa.

Tabla 10.3.6. Enlaces y ángulos obtenidos para la molécula $\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ acuosa.

Nº de átomo	Símbolo	Na	Nb	Nc	Enlace(Å)	Ángulo	Diedro
1	Hg						
2	O	1			2.388623		
3	O	1	2		2.397111	85.77144	
4	O	1	2	3	2.391786	94.742949	-91.082303
5	O	1	2	3	2.388144	177.891600	126.312866
6	O	1	5	4	2.392650	93.255878	173.102962
7	O	1	5	4	2.402267	83.012802	86.334032
8	H	2	1	5	0.975540	115.104633	-70.872198
9	H	2	1	5	0.975351	114.402699	166.565454
10	H	3	1	5	0.975588	114.478053	34.828208

Nº de átomo	Símbolo	Na	Nb	Nc	Enlace(Å)	Ángulo	Diedro
11	H	3	1	5	0.975740	115.120238	-87.587266
12	H	6	1	5	0.975533	114.934589	27.644227
13	H	6	1	5	0.975081	114.566833	150.216351
14	H	4	1	5	0.975265	113.432648	-20.850880
15	H	4	1	5	0.975540	115.626944	-142.998368
16	H	7	1	5	0.974760	114.811159	-114.839460
17	H	7	1	5	0.9775021	115.169513	122.042109
18	H	5	1	2	0.975649	115.958258	34.921759
19	H	5	1	2	0.975649	115.958258	-86.408797



Figura 10.3.7. Geometría del HgCl^+ optimizada en fase acuosa.

Tabla 10.3.7. Enlace obtenido para la molécula HgCl^+ acuosa.

Nº de átomo	Símbolo	Na	Nb	Nc	Enlace(Å)	Ángulo	Diedro
1	Hg						
2	Cl	1			2.330650		



Figura 10.3.8. Geometría del HgCl_2 optimizada en fase acuosa.

Tabla 10.3.8. Enlaces y ángulos obtenidos para la molécula HgCl_2 acuosa.

Nº de átomo	Símbolo	Na	Nb	Nc	Enlace(Å)	Ángulo	Diedro
1	Hg						
2	Cl	1			2.285831		
3	Cl	1	2		2.285811	180.000	

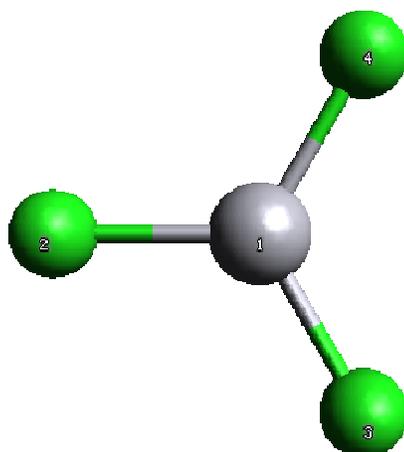


Figura 10.3.9. Geometría del HgCl_3^- optimizada en fase acuosa.

Tabla 10.3.9. Enlaces y ángulos obtenidos para la molécula HgCl_3^- acuosa.

Nº de átomo	Símbolo	Na	Nb	Nc	Enlace(Å)	Ángulo	Diedro
1	Hg						
2	Cl	1			2.473474		
3	Cl	1	2		2.473474	120	
4	Cl	1	3	2	1.1473	120	180

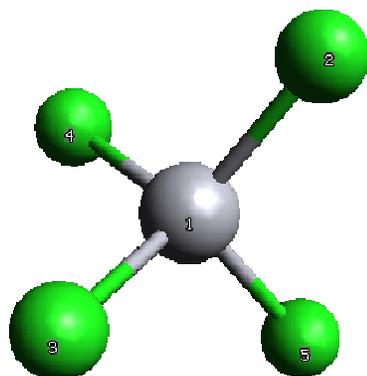


Figura 10.3.10. Geometría del HgCl_4^{2-} optimizada en fase acuosa.

Tabla 10.3.10. Enlaces y ángulos obtenidos para la molécula HgCl_4^{2-} acuosa.

Nº de átomo	Símbolo	Na	Nb	Nc	Enlace(Å)	Ángulo	Diedro
1	Hg						
2	Cl	1			2.562741		
3	Cl	1	2		2.562777	109.510352	
4	Cl	1	2	3	2.562543	109.540089	119.935821
5	Cl	1	4	3	2.562863	109.546251	120.02605

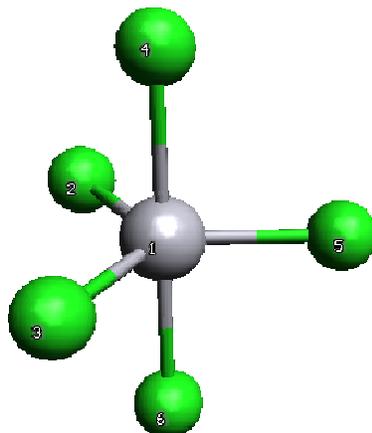


Figura 10.3.11. Geometría del HgCl_5^{3-} optimizada en fase acuosa.

Tabla 10.3.11. Enlaces y ángulos obtenidos para la molécula HgCl_5^{3-} acuosa.

Nº de átomo	Símbolo	Na	Nb	Nc	Enlace(Å)	Ángulo	Diedro
1	Hg						
2	Cl	1			2.608805		
3	Cl	1	2		2.608804	119.999995	
4	Cl	1	3	2	2.834778	90.0000	90.0000
5	Cl	1	3	4	2.608804	120.0000	90.0000
6	Cl	1	3	4	2.834778	90.0000	-180.0000

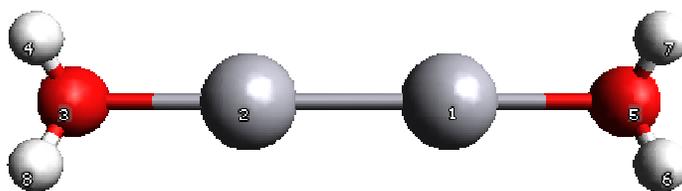


Figura 10.3.12. Geometría del $\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ optimizada en fase acuosa.

Tabla 10.3.12. Enlaces y ángulos obtenidos para la molécula $\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ acuosa.

Nº de átomo	Símbolo	Na	Nb	Nc	Enlace(Å)	Ángulo	Diedro
1	Hg						
2	Hg	1			2.560244		
3	O	2	1		2.253275	178.951494	
4	H	3	2	1	0.987492	109.426752	-109.617525
5	O	1	2	3	2.253275	178.951489	-25.697832
6	H	5	1	2	0.987492	109.426425	-109.616051
7	H	5	1	2	0.987497	109.441419	135.413374
8	H	3	2	1	0.987498	109.441484	135.411855



Figura 10.3.13. Geometría del Hg_2Cl_2 optimizada en fase acuosa.

Tabla 10.3.13. Enlaces y ángulos obtenidos para la molécula Hg_2Cl_2 acuosa.

Nº de átomo	Símbolo	Na	Nb	Nc	Enlace(Å)	Ángulo	Diedro
1	Hg						
2	Hg	1			2.584880		
3	Cl	1	2		2.436705	180	
4	Cl	3	1		7.458290	0	

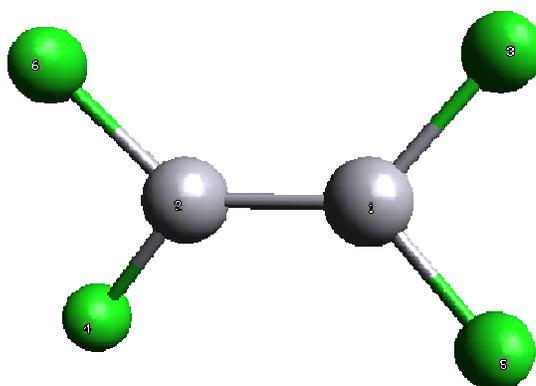

Figura 10.3.14. Geometría del $\text{Hg}_2\text{Cl}_4^{2-}$ optimizada en fase acuosa.

Tabla 10.3.14. Enlaces y ángulos obtenidos para la molécula $\text{Hg}_2\text{Cl}_4^{2-}$ acuosa.

Nº de átomo	Símbolo	Na	Nb	Nc	Enlace(Å)	Ángulo	Diedro
1	Hg						
2	Hg	1			2.643790		

3	Cl	1	2		2.632959	131.236874	
Nº de átomo	Símbolo	Na	Nb	Nc	Enlace(Å)	Ángulo	Diedro
4	Cl	2	1	3	2.633124	131.267978	158.302392
5	Cl	1	2	4	2.632592	131.366072	-21.687958
6	Cl	2	1	5	2.632395	131.355012	158.388388

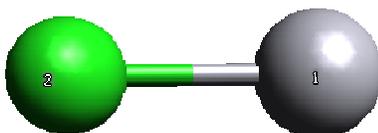


Figura 10.3.15. Geometría del HgCl optimizada en fase acuosa.

Tabla 10.3.15. Enlace obtenido para la molécula HgCl acuosa.

Nº de átomo	Símbolo	Na	Nb	Nc	Enlace(Å)	Ángulo	Diedro
1	Hg						
2	Cl	1			2.577001		

Se calcularon varias energías estándar de Gibbs para reforzar los resultados con argumentos termodinámicos que indican que Hg_2Cl_2 , HgCl_2 y $\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ son las especies más estables en cada grupo. Siendo el $\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ el único complejo acuoso de Hg^+ presentado, ya que al $\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ no fue posible

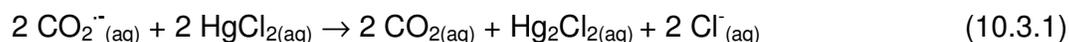
optimizarlo. La Tabla 10.3.16, muestra una lista de las energías estándar para las reacciones seleccionadas.

Tabla 10.3.16. Energías estándar de Gibbs en kJ mol^{-1} para reacciones de complejos acuosos y clorados de Hg^{2+} y Hg^+ en solución acuosa.

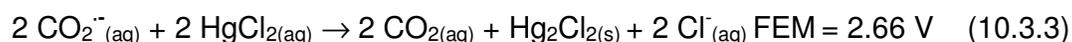
Reacciones	ΔG_r^0
$\text{HgCl}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{HgCl}_2$	-116
$\text{HgCl}_3^- \rightarrow \text{HgCl}_2 + \text{Cl}^-$	-21
$\text{HgCl}_4^{-2} \rightarrow \text{HgCl}_2 + 2 \text{Cl}^-$	-41
$\text{HgCl}_5^{-3} \rightarrow \text{HgCl}_2 + 3 \text{Cl}^-$	-128
$\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$	-24
$\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_3^{2+} \rightarrow \text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	-41
$\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+} \rightarrow \text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	-149
$\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+} \rightarrow \text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	-169
$\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} \rightarrow \text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	-173
$\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+} + 2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{HgCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	-92
$\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{O})_2^{2+} + 2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	-57
$\text{Hg}_2\text{Cl}_4^{2-} \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{Cl}^-$	-80
$2 \text{HgCl} \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2$	-168

Se puede ver desde las primeras filas en la tabla que de acuerdo a las reacciones donde las moléculas de agua o los iones cloruro son intercambiados, HgCl_2 y $\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ son los complejos más estables de Hg^{2+} . Sin embargo el HgCl_2 es aproximadamente 92 kJ mol^{-1} más estable que $\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ si se considera intercambio de dos moléculas de agua y dos iones

cloruro. Las últimas filas en la Tabla 10.3.16 claramente muestran que el Hg_2Cl_2 es más estable que $\text{Hg}_2\text{Cl}_4^{2-}$ y $\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ por 80 y 57 kJ mol^{-1} , respectivamente, de acuerdo a las correspondientes reacciones. Por otra parte el HgCl exhibe una fuerte tendencia a dimerizarse a Hg_2Cl_2 , ver la última fila en la Tabla 10.3.16. Por lo tanto, los resultados anteriores indican claramente que la reducción de Hg^{2+} a Hg^+ por el radical anión dióxido de carbono debe proceder por un proceso de dos electrones de acuerdo a:

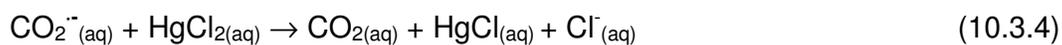


La energía estándar de Gibbs para la reacción anterior es $-464.44 \text{ kJ mol}^{-1}$, lo que equivale a un valor para la fuerza electromotriz de 2.41 V. Este valor se correlaciona muy bien con los datos de FEM (fuerza electromotriz) de literatura obtenidos para los procesos de dos electrones mostrados en las reacciones (10.3.2) y (10.3.3).¹⁰



En los procesos anteriores, se consideró un potencial de reducción de -2 V para $E(\text{CO}_2/\text{CO}_2^{\cdot-})$, acorde con la referencia 2. En el caso del $E(\text{HgCl}_2/\text{Hg}_2\text{Cl}_2)$ tanto para HgCl_2 sólido como acuoso, se usaron valores encontrados en la referencia 12.

Cabe mencionar que para la reacción de un electrón:



se obtiene en el presente Trabajo de Tesis una energía estándar de Gibbs de $-148.19 \text{ kJ mol}^{-1}$ y una FEM de 1.54 V , en excelente acuerdo con el valor aceptado de 1.53 V , que puede ser deducido de los potenciales de reducción dados en las referencias 2 y 13.

A fin de validar los resultados anteriores de las energías estándar de Gibbs de las reacciones, se seleccionaron algunas especies a las que se les calcularon las energías de Gibbs estándar de formación que se muestran en la Tabla 10.3.17. Estas energías fueron calculadas de acuerdo a bibliografía,¹⁴ en donde varios valores involucran estados estándar para los elementos que son tomados de la literatura. Los valores experimentales fueron tomados de la 85ta edición del CRC Handbook of Chemistry and Physics.

Tabla 10.3.17. Energías estándar de Gibbs de formación.

Especie optimizada	ΔG_f^0 (kJ/mol)	
	Calculado	Experimental
HgCl ₂	-177.7	-178.6 ^a
Hg ₂ Cl ₂	-185.1	-210.7 ^a
HgCl ₅ ³⁻	-1645	-
CO ₂	-396.2	-394.4
CO ₂ ^{·-}	-610.9	-
Cl ⁻	-535.4	-541

^a Corresponde al estado sólido.

Para el caso del radical metil viológeno y el catión metil viológeno las geometrías de las moléculas obtenidas se muestran en las dos figuras que siguen (Figura 10.3. 16 y 10.3.17) donde las esferas de color gris, azul y blanco representan carbono, nitrógeno e hidrógeno respectivamente. Para una mejor descripción a continuación de cada figura, también se muestra la tabla correspondiente con las longitudes de enlace, y ángulos obtenidos. Ver en el Apéndice I las coordenadas x, y, z de cada geometría optimizada.

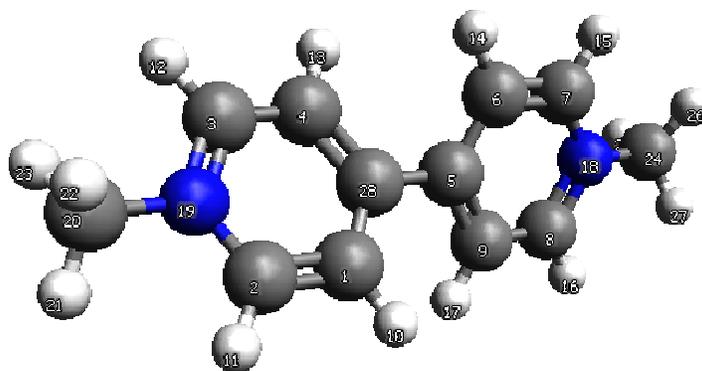


Figura 10.3.16. Geometría del MV^{2+} optimizada en fase acuosa.

Tabla 10.3.18. Enlaces y ángulos obtenidos para la molécula MV^{2+} acuosa.

Nº de átomo	Símbolo	Na	Nb	Nc	Enlace(Å)	Ángulo	Diedro
1	C						
2	C	1			1.375920		
3	C	2	1		2.341698	91.116188	
4	C	3	2	1	1.375889	91.111513	-0.308401
5	C	4	3	2	2.511732	150.295603	0.662528

Nº de átomo	Símbolo	Na	Nb	Nc	Enlace(Å)	Ángulo	Diedro
6	C	5	4	3	1.396482	97.011599	-149.557119
7	C	6	5	4	1.375888	119.835857	-163.611210
8	C	7	6	5	2.341703	91.116145	0.283761
9	C	8	7	6	1.375917	91.111372	-0.308442
10	H	1	2	3	1.084543	118.231275	179.143294
11	H	2	1	4	1.085149	122.304425	-179.671983
12	H	3	2	1	1.085134	146.583171	179.063423
13	H	4	3	2	1.08555	118.229345	178.91529
14	H	6	5	4	1.084554	121.916192	17.905697
15	H	7	6	5	1.085135	122.300728	-179.309084
16	H	8	7	6	1.085148	146.581472	179.458394
17	H	9	8	7	1.084544	118.229476	179.141701
18	N	8	7	6	1.347050	29.636760	179.906026
19	N	2	1	4	1.347049	120.752753	0.301268
20	C	19	2	1	1.478086	119.626714	-178.430622
21	H	20	19	2	1.085861	108.858639	-30.770847
22	H	20	19	2	1.088842	108.960347	89.234333
23	H	20	19	2	1.085887	108.850630	-150.779001
24	C	18	8	7	1.478087	119.626860	-178.177654
25	H	24	18	8	1.088842	108.960259	89.237441
26	H	24	18	8	1.085887	108.850843	-150.775898
27	H	24	18	8	1.085861	108.858536	-30.767680
28	C	1	2	19	1.396447	119.835502	0.373030

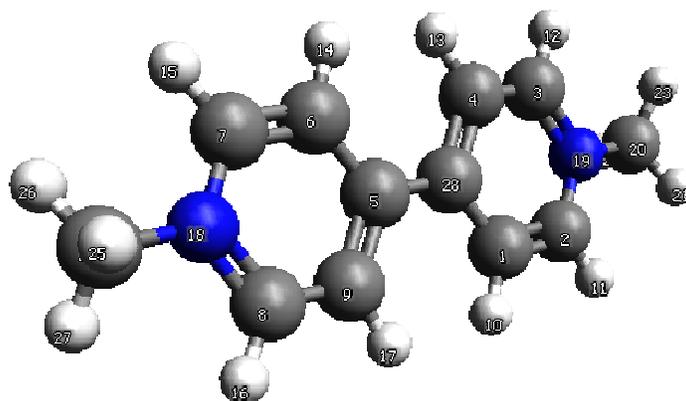


Figura 10.3.17. Geometría del MV⁺ optimizada en fase acuosa.

Tabla 10.3.19. Enlaces y ángulos obtenidos para la molécula MV⁺ acuosa.

Nº de átomo	Símbolo	Na	Nb	Nc	Enlace(Å)	Ángulo	Diedro
1	C						
2	C	1			1.360417		
3	C	2	1		2.351471	91.103009	
4	C	3	2	1	1.360435	91.102323	0.003086
5	C	4	3	2	2.504265	150.215693	-0.068985
6	C	5	4	3	1.427486	93.968150	-179.904821
7	C	6	5	4	1.360434	121.547471	-179.945679
8	C	7	6	5	2.351471	91.102607	-0.070188
9	C	8	7	6	1.360417	91.102727	0.002740
10	H	1	2	3	1.081743	116.904544	-179.755835

Nº de átomo	Símbolo	Na	Nb	Nc	Enlace(Å)	Ángulo	Diedro
11	H	2	1	4	1.083648	122.129510	179.945407
12	H	3	2	1	1.083644	146.769715	179.919742
13	H	4	3	2	1.081742	116.904036	179.757790
14	H	6	5	4	1.081741	121.548100	0.234243
15	H	7	6	5	1.083645	122.127828	179.983515
16	H	8	7	6	1.083648	146.767590	-179.915126
17	H	9	8	7	1.081743	116.904405	-179.755583
18	N	7	6	5	1.365721	121.686867	-0.294599
19	N	3	2	1	1.365721	30.584975	179.627574
20	C	19	3	2	1.463781	120.544099	176.402269
21	H	20	19	3	1.087241	109.294732	151.326219
22	H	20	19	3	1.090930	110.486241	-88.386255
23	H	20	19	3	1.087214	109.288999	31.900161
24	C	18	7	6	1.463781	120.543961	176.843079
25	H	24	18	7	1.090930	110.486225	-88.383282
26	H	24	18	7	1.087213	109.289051	31.903256
27	H	24	18	7	1.087241	109.294656	151.329281
28	C	5	4	3	1.426847	28.681983	0.000000

Finalmente a partir de las optimizaciones obtenidas podemos calcular los valores de las energías estándar de Gibbs para las reacciones que se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 10.3.20. Energías estándar de Gibbs en kJ mol^{-1} para reacciones del MV^+ y el MV^{2+} .

Reacción	ΔG_r^0
$\text{HgCl}_2 + \text{MV}^+ \rightarrow \text{HgCl} + \text{Cl}^- + \text{MV}^{+2}$	28.5
$\text{CO}_2^{\cdot-} + \text{MV}^{+2} \rightarrow \text{MV}^+ + \text{CO}_2$	-180.0

Estos datos obtenidos a través de los cálculos computacionales pueden compararse con los resultados experimentales. Para la primera reacción mostrada en la Tabla 10.3.20, se propuso un proceso reversible.¹³ La reversibilidad corresponde a valores de ΔG_r^0 entre -50 y $+50 \text{ kJ mol}^{-1}$, en concordancia con el determinado en forma teórica.^{15,16,17}

Como se verá en el capítulo 15 a partir de datos experimentales es posible estimar un valor de $-144.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ para la segunda reacción de la Tabla 10.3.20, también en buen acuerdo con el calculado.

-
- ¹ Neta, P.; Simic, M.; Hayon, E. *J. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 4207-4213.
- ² Wardman, P. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1989**, *18*, 1637-1755
- ³ Kozicki, M.; Filipczak, K.; Rosiak, J. *Radiat. Phys. Chem.*, **2003**, *68*, 827–835.
- ⁴ Tachikawa, T.; Tojo, S.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *Langmuir* **2004**, *20*, 9441-9444.
- ⁵ Das, T. N.; Ghanty, T. K.; Pal, H. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 5998-6006.
- ⁶ Das, T. N.; Ghanty, T. K.; Pal, H. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 5998-6006
- ⁷ Powell, K. J.; Brown, P. L.; Byrne, R.H.; Gajda, T.; Hefter, G.; Sjöberg, S.; Wanner, H. *Pure Appl. Chem.* **2005**, *77*, 739–800.
- ⁸ Lin Si; Ariya, P. A. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 5150–5155.
- ⁹ Tam, K. Y.; Wang, R. L.; Lee, C. W.; Compton, R. G. *Electroanalysis* **1997**, *9*, 219-224.
- ¹⁰ CRC Handbook of Chemistry and Physics, 72nd Edition; CRC Press: Boca Raton, FL, 1991-1992, CRC Press.
- ¹¹ Nazhat, N. B.; Asmus, K. D. *J. Phys. Chem.* **1973**, *77*, 614-620.
- ¹² Pokrovskiy, O. S. *Geochemistry International* **1996**, *33*, 83-97.
- ¹³ Gårdfeldt, K.; Jonsson, M. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4478-4482.
- ¹⁴ Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Redfern, P. C.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 1063.
- ¹⁵ Girault, J. P.; Dana, G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1977**, *2*, 993-994.
- ¹⁶ Ruiz, G.; Rodríguez Nieto, F.; Wolcan, E.; Féliz, M. R. *J. Photochem. Photobiol. A* **1997**, *107*, 47-54.
- ¹⁷ Mártire, D. O.; Gonzalez, M. C. *J. Phys. Org. Chem.* **2000**, *13*, 208-212.

11. Conclusión

Los resultados descritos en la Figura 10.2.1 muestran que la concentración de Hg^{2+} o mercurio total disminuye drásticamente por irradiación con un láser ($\lambda^{\text{exc}} = 266 \text{ nm}$) o con una lámpara de mercurio.

Si el método propuesto en este trabajo es empleado en presencia de iones cloruro, aún en el caso en que las concentraciones sean bajas como en nuestros experimentos (0.4 mM para los experimentos desarrollados con agua desionizada y 2.8 mM para los experimentos desarrollados con agua de consumo) la reducción de Hg^{2+} generará $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$, (Tabla 10.1.2 reacción (5)). El valor bajo del K_{ps} para Hg_2Cl_2 permite la eliminación de Hg^{2+} por centrifugación o decantación.

La reducción vía $\text{CO}_2^{\cdot-}$ podría ser aplicable a otros iones metálicos. Por ejemplo, los potenciales redox estándar $E^0(\text{Pu}^{5+}/\text{Pu}^{4+}) = 1.1 \text{ V}$ y $E^0(\text{Pu}^{4+} / \text{Pu}^{3+}) = 1.01 \text{ V}$ vs. ENH, nos indican que el mismo procedimiento propuesto aquí para Hg^{2+} podría emplearse para reducir Pu^{5+} a $\text{Pu}^{3+}/\text{Pu}^{4+}$. La ventaja de reducir Pu^{5+} , está basado en el hecho de que Pu^{3+} y Pu^{4+} son más fuertemente adsorbidos sobre partículas orgánicas que Pu^{5+} .¹ Por esta razón la reducción por $\text{CO}_2^{\cdot-}$ seguida del tratamiento con partículas orgánicas podría ser utilizada para eliminar Pu de las aguas.

Los cálculos teóricos muestran que tanto HgCl_2 como Hg_2Cl_2 deberían involucrar una reacción redox de dos electrones con el radical anión dióxido de carbono, un proceso caracterizado por una FEM de 2.41 V. Este resultado está de acuerdo con conclusiones obtenidas experimentalmente observando el sólido Hg_2Cl_2 luego de la irradiación de soluciones acuosas de Hg^{2+} en presencia de peroxidisulfato y ácido fórmico. Por otra parte, los cálculos predicen que la reducción de un electrón de HgCl_2 a HgCl por el radical anión dióxido de carbono debería proceder con una FEM de 1.54 V.

¹ Reilly, S. D.; Runde, W.; Neu M. P. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2007**, *71*, 2672–2679.

Reducción de Hg^{2+} por generación de $\text{CO}_2^{\cdot -}$ a partir de irradiación con luz UV-A.

12. Introducción

Se sabe que la presencia de materia orgánica disuelta puede favorecer significativamente la fotorreducción de Hg^{2+} .¹ En particular, en sistemas como el hielo; el ácido oxálico, la benzofenona, y los AH favorecen esa reducción de mercurio en presencia de la luz.²

Los compuestos orgánicos favorecen la fotorreactividad del mercurio frente a la luz solar, mediante mecanismos que involucra la formación de iones complejos.³ Los enlaces mercurio-ligando típicamente tienen energías correspondientes al UV-VIS y la transferencia de energía dentro del complejo puede llevar a reacciones de oxido-reducción.⁴

Experimentos con derivados de la benzofenona muestran un corrimiento de la longitud de onda de absorción de las especies de Hg^{2+} debido a la formación de complejos. Adicionalmente, es bien conocido que la benzofenona no complejada irradiada por debajo de 360 nm forma eficientemente estados excitados triplete con lo cual puede inducir fotorreducciones por transferencia de energía.⁵ Por ello, la reducción del metal en presencia de benzofenona podría ocurrir a través de ambos mecanismos.

En referencia a la fotorreducción a través de estados tripletes excitados, se ha estudiado la interacción de los tripletes de quinonas y benzofenonas pero en presencia del ion formiato para generar el radical $\text{CO}_2^{\cdot-}$.⁶

Las quinonas absorben en la región UV-A del espectro electromagnético comprendida entre los 320 nm y 400 nm (ver Figura 12.1), a diferencia del ion $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ cuya absorción tiene lugar en la región UV-C (entre 200 y 290 nm).

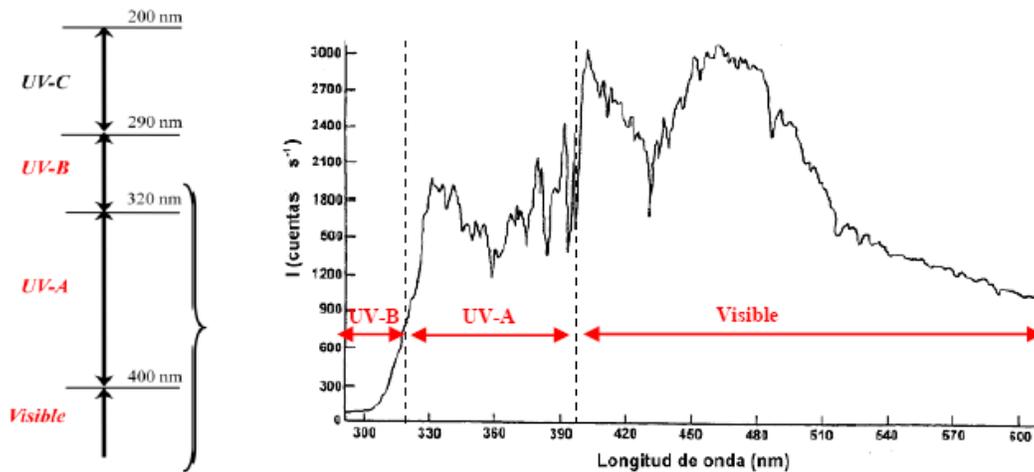


Figura 12.1. Espectro de la radiación solar que alcanza la superficie terrestre.⁷

Dado que, como puede apreciarse en la Figura 12.1, la radiación UV-A constituye la mayor parte de la radiación solar UV que alcanza la superficie terrestre, para la generación de estados excitados de quinonas es posible el empleo de luz solar.

En el desarrollo de un método fotoquímico de tratamiento de aguas debe tenerse en cuenta el costo de la radiación empleada. De ser posible la fuente a utilizar debe ser la radiación solar, y por ello la fotólisis de quinonas como potencial método de tratamiento de aguas sería ventajosa respecto de la fotólisis de $S_2O_8^{2-}$ para generar $CO_2^{\cdot-}$.

Como ya dijimos más arriba, la generación del radical $CO_2^{\cdot-}$ a partir de la irradiación UV-A de varias quinonas entre las que se encuentra la 1,4-naftoquinona (NQ) (ver Figura 12.2) fue informada en la literatura.⁶

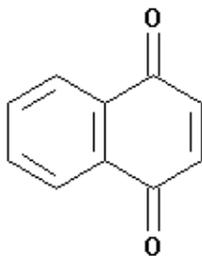


Figura 12.2. Estructura de la 1,4-naftoquinona (NQ)

Por lo mencionado anteriormente, en esta tercera parte de la Tesis se realiza un estudio mecanístico mediante la técnica de láser flash fotólisis a 355 nm de la reducción de Hg^{2+} inducida por la fotólisis de 1,4-naftoquinona (NQ).⁶ Par este estudio, irradiamos a 355 nm soluciones acuosas que contienen 1,4-naftoquinona (NQ) en ausencia de oxígeno para generar el estado triplete (^3NQ). El ^3NQ en presencia de ion formiato y pH ácido genera la especie reducida NQH^\cdot y CO_2^\cdot como vemos en las reacciones que siguen.



El Hg^{2+} presente en la solución es reducido por el CO_2^\cdot para generar Hg^+ , que en presencia de iones Cl^- precipita como Hg_2Cl_2 . En este método fotoquímico también se utilizó el radical MV^+ como sonda.

Debido a la complejidad del sistema se simularon los perfiles de las especies involucradas y se compararon con las trazas experimentales, con el fin de obtener información más detallada de las reacciones presentes.

Por otro lado, es importante tener en cuenta que las sustancias húmicas, uno de los principales componentes de la materia orgánica disuelta, contienen

quinonas en su composición y su irradiación en la región UV-A del espectro podría potencialmente emplearse para la generación del radical $\text{CO}_2^{\cdot-}$. De esta forma, debido a que las aguas de desecho habitualmente contienen materia orgánica disuelta, podría evitarse la incorporación de quinonas en la aplicación de este método. Por ello, en este capítulo también se investigó la reducción de Hg^{2+} fotoinducida por ácidos fúlvicos (cuya fluorescencia se estudió en los capítulos 2-6 de esta tesis).

- ¹ Zhang, H. *Photochemical redox reactions of mercury. Struct. Bond.* **2006**, *120*, 37–79.
- ² Bartels-Rausch, T.; Krysztofiak, G.; Bernhard, A.; Schläppi, M.; Schwikowski, M.; Ammann, M. *Chemosphere* 2011, *82*, 199–203.
- ³ Ravichandran, M. *Chemosphere* **2004**, *55*, 319–331.
- ⁴ Billing, R. *Coord. Chem. Rev.* 1997, *159*, 257–270.
- ⁵ Vogler, A.; Adamson, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5943–5945.
- ⁶ Loeff, I.; Coldstein, S.; Treinin, A.; Linschitz, H.J. *Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4423-4430.
- ⁷ F. P. Gasparro, *Sunscreens: The Molecules and Their Photochemistry*, In *Sunscreen Photobiology*, New York: Springer-Verlag (1997).

13. Reactivos y equipos

13.1. Reactivos

1,4-naftoquinona (NQ) (97%, Sigma-Aldrich), HCOOH 96% (Tedia, $d=1.20 \text{ gmL}^{-1}$); HClO₄ (70%, $d=1.67$, Merck) y HgCl₂ (99.9%, J.T Baker), cloruro de metil viológeno [MVCl₂] (98%, Sigma-Aldrich), ácido fúlvico comercial PP (Fulvic Acid Standar II) provisto por IHSS. El agua desionizada ($> 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$, $< 20 \text{ ppb}$ carbono orgánico) fue obtenida por un sistema Millipore. Argón 4.0.

13.2. Equipos

13.2.1. Láser Flash Fotólisis (LFF)

Experimentos de LFF fueron llevados a cabo excitando a 355 nm con un láser de Nd:YAG (Spectron SL 400), con un ancho de pulso de $\sim 18 \text{ ns}$. La detección comprende un monocromador PTI acoplado a un tubo fotomultiplicador Hamamatsu R666 unido a un osciloscopio digital (HP54504). Ver Figura 8.2.3.

13.2.2. Espectroscopía UV-visible

Las medidas de absorbancia se realizaron con un espectrofotómetro de doble haz UV-1800 SHIMADZU con ancho de banda entre 0,2 y 4,0 nm de acuerdo con el ancho de rendija seleccionado. Para las determinaciones se usaron celdas de cuarzo de 1,0 cm de camino óptico.

13.2.3. Irradiación para la determinación de mercurio

Fue utilizado un láser de Nd:YAG (Continuum) a 355nm con un ancho de pulso entre 4 y 6 ns, y una energía de pulso de aproximadamente 15 mJ.

13.2.4. Determinación de mercurio total

Por absorción atómica con un equipo Varian Spectraa-55.

14. Metodología

14.1. Experimentos de Láser Flash-Fotólisis (LFF)

Las soluciones de absorbancia 0.5 a 355 nm presentaron menos del 1% de luz incidente absorbida por HgCl_2 , HCOOH , y cloruro de metil viológeno.

Se emplearon las siguientes soluciones de trabajo:

- Para el estudio del estado triplete de NQ se preparó una solución de NQ a $\text{pH}=2$, se la burbujeó con argón durante 30' y luego se la irradió con el láser a 355 nm. Se realizó el espectro del triplete de la NQ entre 350 nm y 440 nm en una escala de tiempo de 0.5 $\mu\text{s}/\text{div}$.
- Para el estudio de la reacción de los tripletes de NQ con ácido fórmico se preparó una solución con NQ y HCOOH , llevando $\text{pH}=2$, se la burbujeó con argón durante 30' y luego se la irradió a 355nm, registrándose las trazas entre 350 nm y 630 nm a distintas escalas de tiempo (0.5 $\mu\text{s}/\text{div}$, 2 $\mu\text{s}/\text{div}$, y 10 $\mu\text{s}/\text{div}$)
- Para el estudio de la reacción del radical $\text{CO}_2^{\cdot-}$ con MV^{2+} se preparó una solución con NQ, HCOOH , y MVCl_2 a $\text{pH}=2$, se la burbujeó con argón durante 30' y luego se la irradió a 355 nm, registrándose el espectro entre 340 nm y 660 nm en una sola escala de tiempo (10 $\mu\text{s}/\text{div}$).
- Para el estudio de la reacción del radical $\text{CO}_2^{\cdot-}$ con HgCl_2 se prepararon una serie de soluciones que contenían NQ, HCOOH , MVCl_2 y distintas concentraciones molares de HgCl_2 , tal como se indica en la Tabla 14.1.1 Se prepararon a $\text{pH}=2$, se las burbujeó con argón durante 30' y luego se las irradió a 355 nm, registrándose las señales a 390 nm, 600 nm y 630 nm en una sola escala de tiempo (10 $\mu\text{s}/\text{div}$).

Tabla 14.1.1. Concentraciones de Hg^{2+} en las soluciones preparadas para estudiar la reacción de CO_2^- con HgCl_2 mediante flash-fotólisis.

Muestra	S0	S1	S2	S3	S4	S5
$[\text{Hg}^{2+}]/\text{M}$	0	2×10^{-4}	5×10^{-4}	1×10^{-3}	2×10^{-3}	5×10^{-3}

Las soluciones de HgCl_2 fueron preparadas en el momento de manera de evitar su descomposición antes de la irradiación.

Las experiencias fueron llevadas a cabo a temperatura ambiente (25°C).

El pH de todas las soluciones se ajustó a 2 mediante el agregado de HClO_4 .

Luego fueron burbujeadas en forma continua en argón 4.0 antes y durante la irradiación.

Las concentraciones de NQ, HCOOH , MVCl_2 empleadas fueron las siguientes:

$$[\text{NQ}] = 2.5 \times 10^{-4} \text{M}, [\text{HCOOH}] = 0.4 \text{M}, [\text{MVCl}_2] = 1 \times 10^{-4} \text{M}$$

14.2, Experimentos de irradiación prolongada

- Se prepararon 50 mL de solución con NQ $2.5 \times 10^{-4} \text{M}$, HCOOH 0.4M y Hg^{2+}

$3.8 \times 10^{-3} \text{M}$ a $\text{pH}=2$. Esta se separó en 5 fracciones de las cuales una se tomó como blanco, y a las otras cuatro se las burbujeeó con argón durante 15', para luego irradiarlas en una celda de cuarzo de 1cm de camino óptico; durante distintos tiempos (15', 30', 45' y 1h 30') a 355nm. Durante la irradiación el burbujeo fue continuo.

- Se prepararon 50 mL de solución de ácido fúlvico comercial, Pahokee Peat de 50 ppm (se preparó esta concentración para tener una absorbancia de 0.48 a 355 nm), HCOOH 0.4M y $1.31 \times 10^{-4} \text{M}$ de Hg^{2+} a $\text{pH}=2$. Esta se separó en 5 fracciones de las cuales una se tomó como blanco, y a las otras cuatro se las burbujeeó con argón durante 15', para luego irradiarlas en una

celda de cuarzo de 1cm de camino óptico; durante distintos tiempos (15', 30', 45' y 1h 30') a 355 nm. Durante la irradiación el burbujeo fue continuo.

- Se prepararon 50 mL de solución de ácido fúlvico comercial, PP de 50 ppm (se preparó esta concentración para tener una absorbancia de 0.48 a 355 nm) y $1.66 \times 10^{-4} \text{M}$ de Hg^{2+} a $\text{pH}=2$. Esta se separó en 5 fracciones de las cuales una se tomó como blanco, y a las otras cuatro se las burbujeó en argón durante 15', para luego irradiarlas en una celda de cuarzo de 1cm de camino óptico durante distintos tiempos (15', 30', 45' y 1h 30') a 355 nm. Durante la irradiación el burbujeo fue continuo.

Al terminar la irradiación, a cada fracción se la centrifugó durante 20 minutos a 7000 rpm, para luego separar el líquido sobrenadante, y analizar el mercurio total presente por absorción atómica (EPA SW 846 M 7470 EAA Vapor Frío) con un equipo Varian Spectraa-55.

14.3. Simulación computacional

El programa computacional utilizado está basado en la formulación del balance de componentes en términos de un sistema de ecuaciones diferenciales algebraicas (DAE), por el método de Runge Kutta para simular las trazas obtenidas por laser flash fotólisis.¹ El método, fue validado por comparación con resultados obtenidos de simulaciones de DAE con una version modificada de 17 rutinas LSODI basadas en el método de Gear Stiff.²

¹ Ruiz, A. E.; Caregnato, P.; Arce, V. B.; Schiavoni, M. M.; Mora, V.C.; M. C. Gonzalez, M. C.; Allegretti, P.E.; Mártire, D. O. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 7623-7628.

² Dunker, A. M. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 2385-2393.

15. Resultados y discusión

15.1. Experimentos resueltos en el tiempo

Detección del triplete de 1,4-naftoquinona (³NQ)

Para detectar el triplete se realizaron experimentos de LFF ($\lambda^{\text{exc}}=355$ nm) con soluciones acuosas (pH=2) 2.5×10^{-4} M de NQ saturadas con Ar. Se tomaron señales de absorción en el intervalo de longitudes de onda entre 350 y 630 nm en una sola escala de tiempo de 0.5 $\mu\text{s}/\text{div}$. Se obtuvieron en todos los casos decaimientos monoexponenciales correspondientes con la siguiente ecuación:

$$y = y_0 + a^{-bt} \quad \text{ec. (15.1.1)}$$

El valor de b obtenido fue $(7.7 \pm 0.3) \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ independiente de la longitud de onda.

A continuación se muestran algunas de las trazas obtenidas a 360 nm, 370 nm, 375 nm, 380 nm y 390 nm para el ³NQ a pH=2 para una solución saturada en Ar de concentración inicial de NQ 2.5×10^{-4} M. La escala de tiempo fue de 0.5 $\mu\text{s}/\text{div}$.

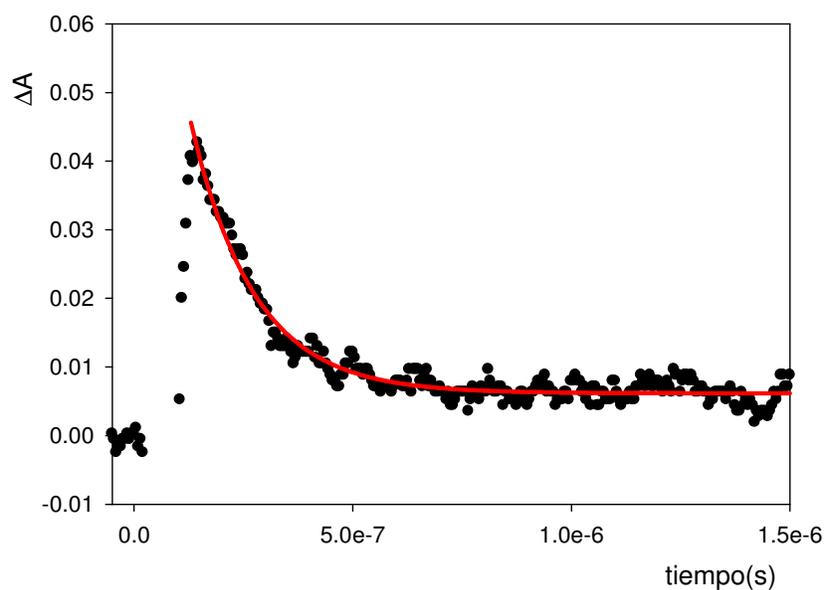


Figura 15.1.1. La señal en negro muestra el decaimiento obtenido experimentalmente del ³NQ a 360 nm a pH=2, y la línea en rojo es el ajuste monoexponencial.

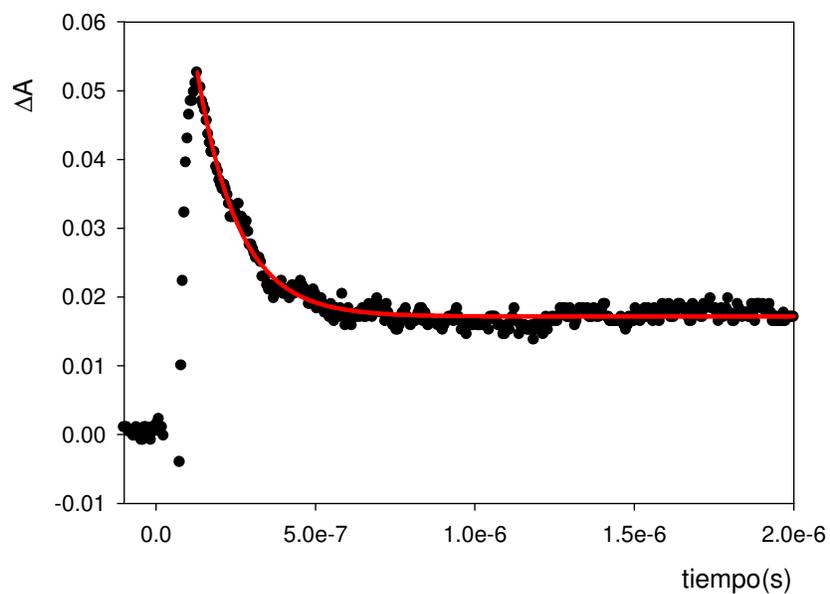


Figura 15.1.2. La señal en negro muestra el decaimiento obtenido experimentalmente del ³NQ a 370 nm a pH=2 y la línea en rojo es el ajuste monoexponencial.

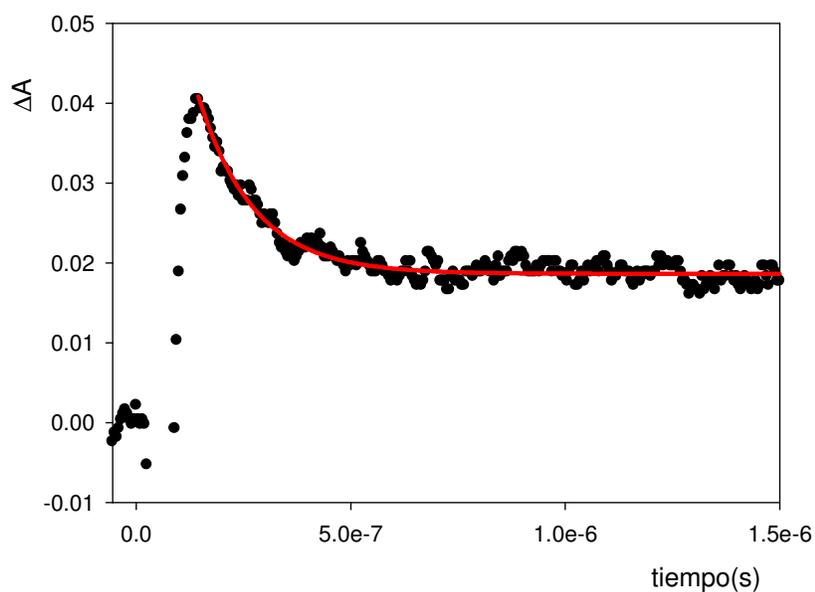


Figura 15.1.3. La señal en negro muestra el decaimiento obtenido experimentalmente del ³NQ a 375 nm a pH=2 y la línea en rojo es el ajuste monoexponencial obtenido.

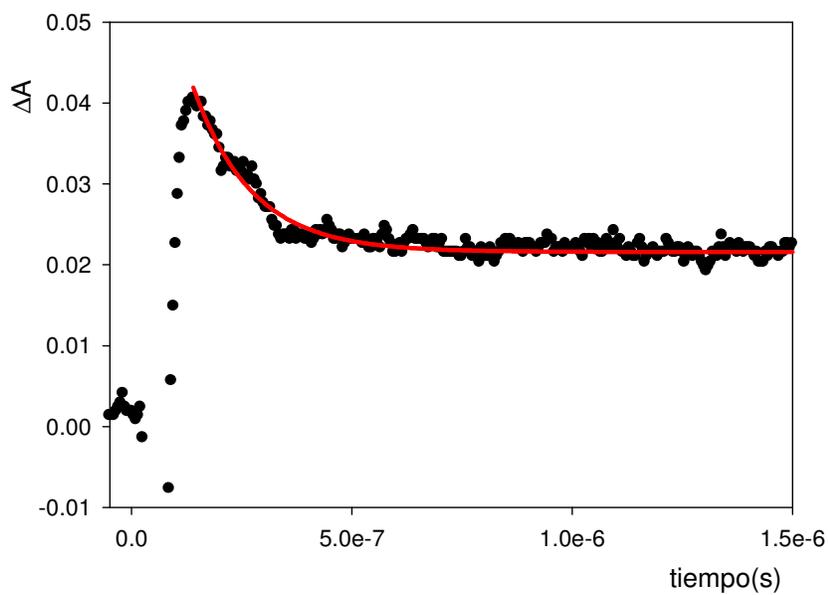


Figura 25.1.4. La señal en negro muestra el decaimiento obtenido experimentalmente del ³NQ a 380 nm a pH=2 y la línea en rojo es el ajuste monoexponencial.

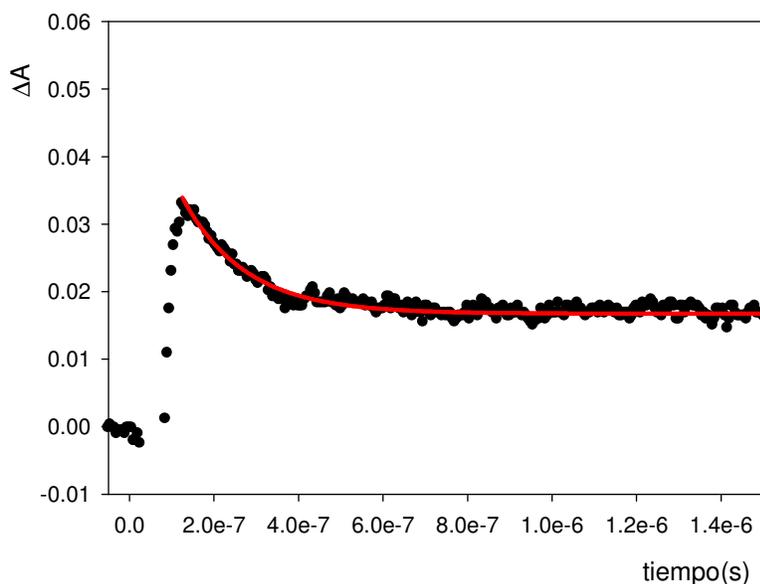


Figura 15.1.5. La señal en negro muestra el decaimiento obtenido experimentalmente del ^3NQ a 390 nm a pH=2 y la línea en rojo es el ajuste monoexponencial.

Para el ^3NQ se obtuvo el espectro a $t=0$ (ver figura 15.1.10). En la misma figura también se compara con el espectro del ^3NQ obtenido de literatura.¹

Estudio de la reacción de ^3NQ con ácido fórmico

Se realizaron experimentos de láser flash fotólisis ($\lambda^{\text{exc}}=355$ nm) con una solución acuosa (pH=2) de NQ (2.5×10^{-4} M) saturada con Ar en presencia de ácido fórmico 0.4 M. Se obtuvieron señales en el intervalo de longitudes de onda de 350 y 630 nm a distintas escalas de tiempo (0.5 $\mu\text{s}/\text{div}$, 2 $\mu\text{s}/\text{div}$, y 10 $\mu\text{s}/\text{div}$). A cada escala de tiempo se obtuvieron diferentes tipos de cinéticas. Las señales obtenidas a 350 nm, 360 nm, 370 nm, 390 nm, 410 nm y 430 nm para cada traza se muestran a continuación en las Figuras 15.1.6-15.8.

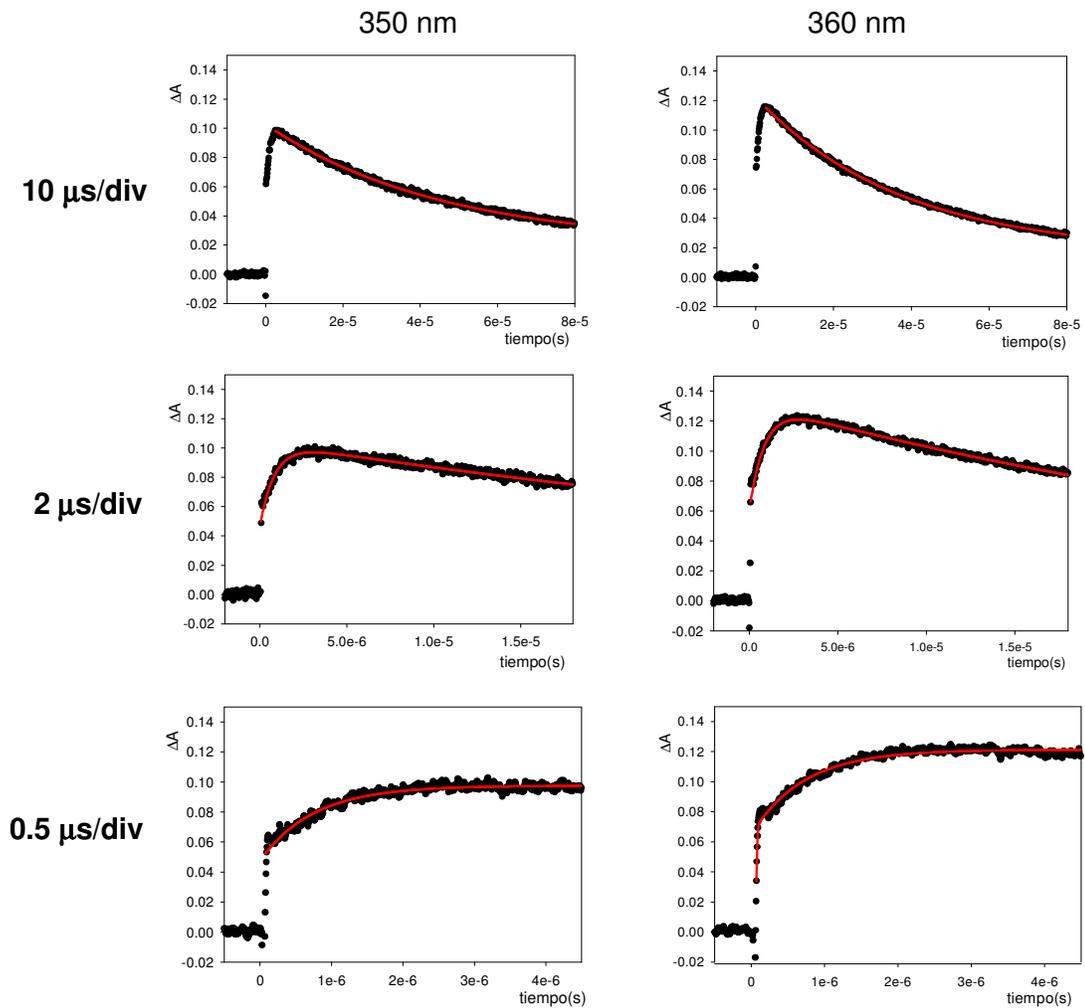


Figura 15.1.6. La señal en negro muestra el decaimiento obtenido experimentalmente para la mezcla NQ + HCOOH a pH=2 y la línea en rojo es el ajuste.

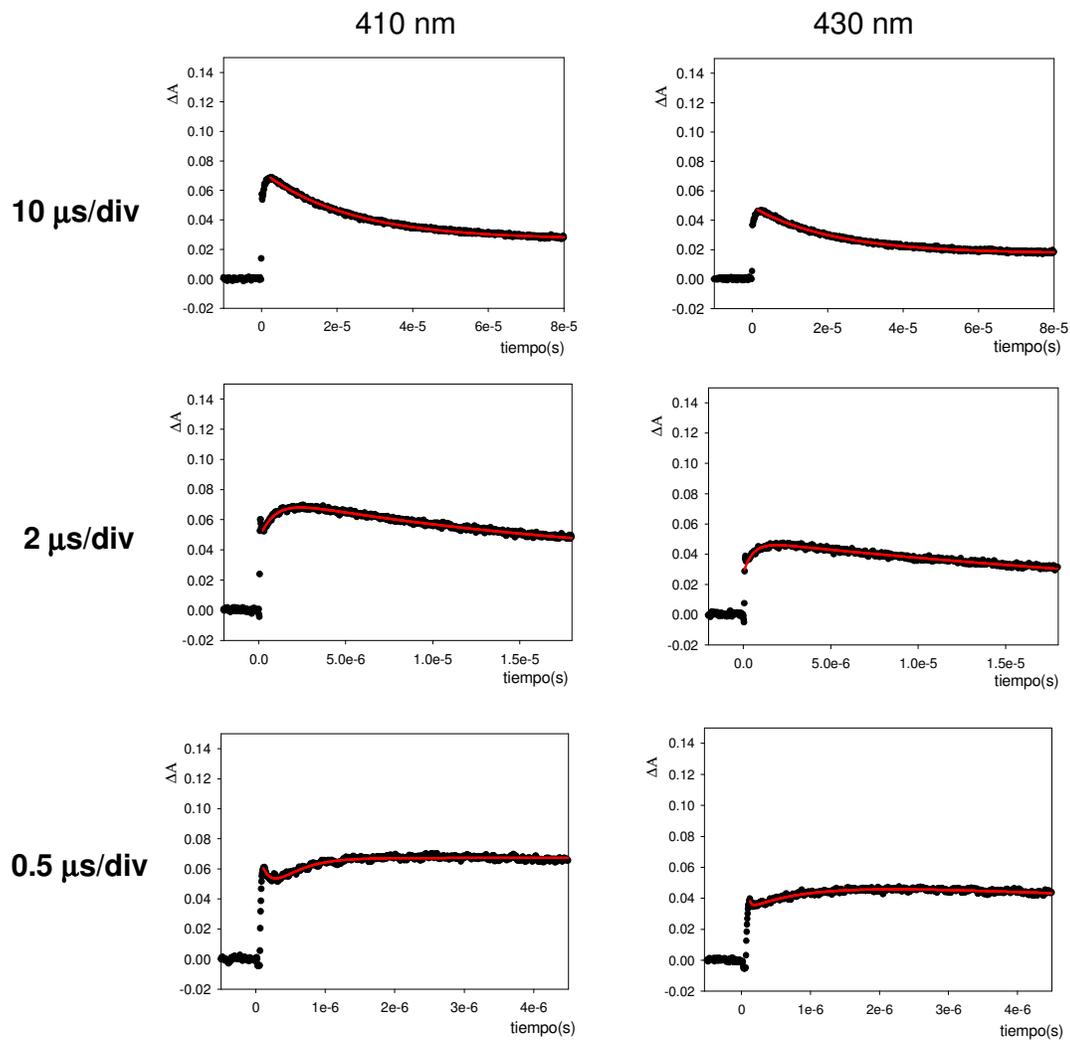


Figura 15.1.7. La señal en negro muestra el decaimiento obtenido experimentalmente para la mezcla NQ + HCOOH a pH=2 y la línea en rojo es el ajuste.

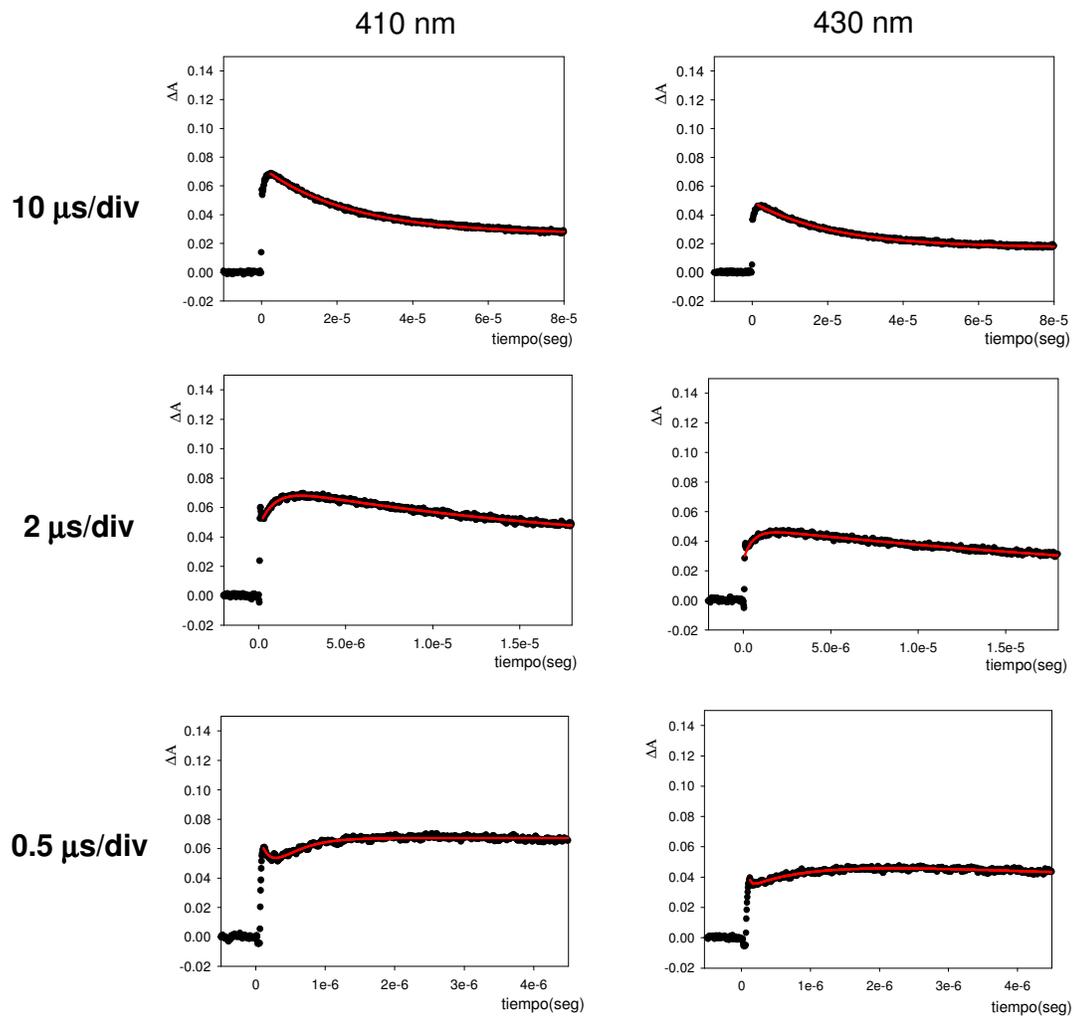


Figura 15.1.8. La señal en negro muestra el decaimiento obtenido experimentalmente para la mezcla NQ + HCOOH a pH=2 y la línea en rojo es el ajuste.

Las ecuaciones de ajuste de las trazas a distintas longitudes de onda se muestran en la Tabla 15.1.1

Tabla 15.1.1. Ecuaciones de ajuste utilizadas en cada caso de las figuras anteriores.

λ nm	0.5 μ s/div	2 μ s/div	10 μ s/div
350 360 370	$y = y_0 + ae^{-bt}$	$y = ae^{-bt} + ce^{-dt}$	$y = y_0 + ae^{-bt}$
390	$y = ae^{-bt} + ce^{-dt} + ge^{-ht}$		$y = y_0 + ae^{-bt}$
410	$y = ae^{-bt} + ce^{-dt} + ge^{-ht}$	$y = y_0 + ae^{-bt} + ce^{-dt}$	$y = y_0 + ae^{-bt}$
430	$y = y_0 + ae^{-bt} + ce^{-dt} + ge^{-ht}$	$y = ae^{-bt} + ce^{-dt}$	$y = y_0 + ae^{-bt}$

Los espectros de absorción experimentales a distintos tiempos se muestran en la Figura 15.1.9.

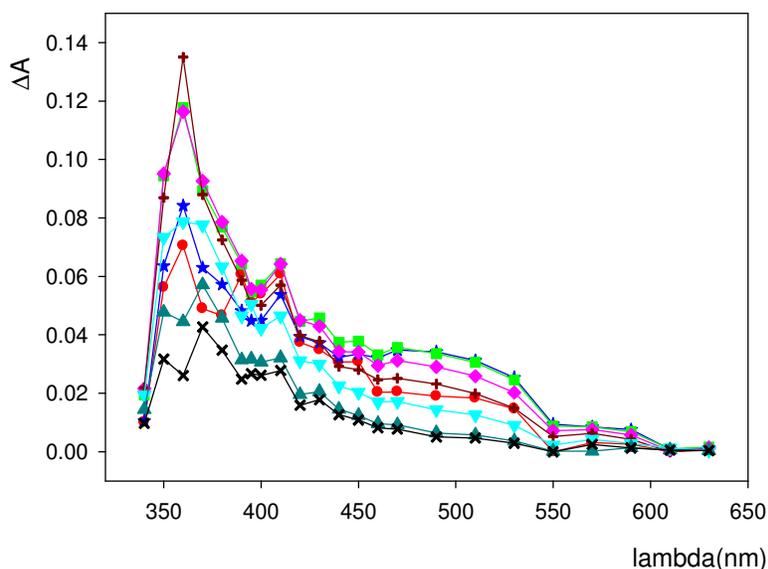


Figura 15.1.9. Espectros de absorción obtenidos a distintos tiempos para la mezcla NQ+HCOOH a pH=2. En la figura se muestra un símbolo para cada tiempo en el cual se gráfico la absorbancia: ● (a 0.1 μs), ★ (0.3 μs), ■ (2 μs), ◆ (5 μs), + (10 μs), ▼ (20 μs), ▲ (50 μs) y × (100 μs).

Es de esperar que ${}^3\text{NQ}$ reaccione con HCOOH mediante una reacción de transferencia de un electrón desde HCOOH a ${}^3\text{NQ}$, de acuerdo a lo publicado en la referencia 1 en para soluciones acuosas de pH=7. En nuestras condiciones de pH, luego de la transferencia de carga la especie NQ^- debe protonarse para generar el radical NQH^\cdot cuyo pKa es de 4.1², tal como se indica en la reacción (1) de la Tabla 15.1.2 que se muestra a continuación. Si este proceso es muy rápido, puede suponerse válido para k_1 el valor publicado para pH=7 ($3 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, Tabla 15.1.2). Así, el valor del tiempo de vida del triplete esperado en nuestras condiciones resulta $< 1 \text{ ns}$. Por esto, la especie que contribuye a la traza mostrada en las Figuras 15.1.6 a 15.1.8 en la escala de tiempo de 10 μs/div es el radical NQH^\cdot , ya que el otro producto de reacción, el radical $\text{CO}_2^{\cdot-}$, no absorbe en el intervalo de longitudes de onda de estudio. El espectro del NQH^\cdot , se obtuvo a partir de la absorbancia de las trazas

extrapolado tiempo cero (ver Figura 15.1.10 gráfico de la izquierda) y también a distintos tiempos (ver Figura 15.1.9).

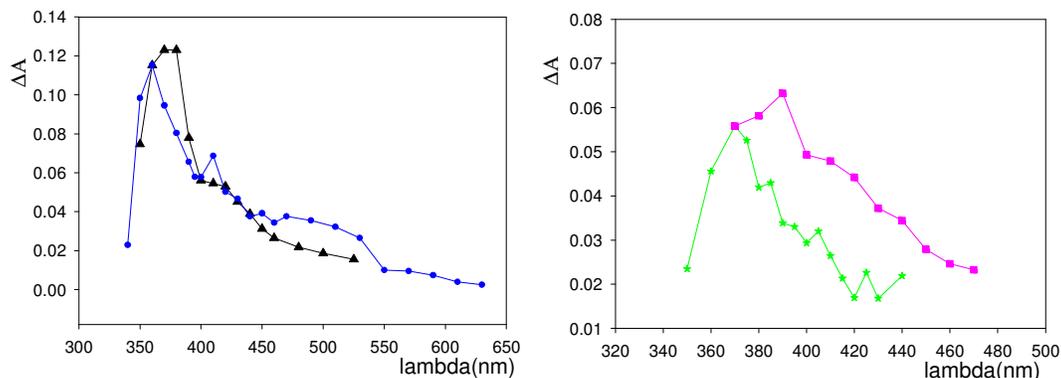


Figura 15.1.10. En el gráfico de la izquierda se muestra el espectro de NQH^\bullet obtenido en esta tesis por irradiación de soluciones de acuosas de NQ 2.5×10^{-4} M y ácido fórmico (0.4 M) saturadas con Ar (●) y el espectro de NQH^\bullet de bibliografía² normalizado (▲). Ambos espectros fueron obtenidos por extrapolación a $t=0$ y $\text{pH}=2$. En el gráfico de la derecha se muestra el espectro de ^3NQ obtenido en esta tesis por irradiación de soluciones de acuosas de NQ 2.5×10^{-4} M, saturadas con Argón a $\text{pH}=2$ (★) y el espectro de bibliografía¹ normalizado obtenido de a $\text{pH}=7$ (■).

Estudio de la reacción de $\text{CO}_2^{\bullet-}$ con MV^{2+}

Como ya se verificó la generación del radical $\text{CO}_2^{\bullet-}$ mediante la detección de la especie NQH^\bullet , se procedió a realizar experimentos de láser flash-fotólisis con soluciones acuosas ($\text{pH}=2$) de NQ (2.5×10^{-4} M) saturada con Ar en presencia de ácido fórmico 0.4 M y MVCl_2 1×10^{-4} M (solución S0) como sonda. La señal obtenida a 390 nm (ver Figura 15.1.11) se espera que tenga contribución de MV^+ formado a partir de la reacción (2) de la Tabla 5.1.2 ya que a esta longitud el radical MV^+ presenta un máximo de absorción con un coeficiente de absorción molar de $4.21 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.³ Como se ve en la Figura 15.1.11 la traza presenta un decaimiento rápido y otro más lento. Este último es similar al

obtenido para el radical NQH[•] en ausencia de MV²⁺, por lo que es de esperar que el primero esté asociado con el decaimiento de la especie MV^{•+}. Es decir, que la señal tendría contribuciones de MV^{•+} junto con el radical NQH[•].

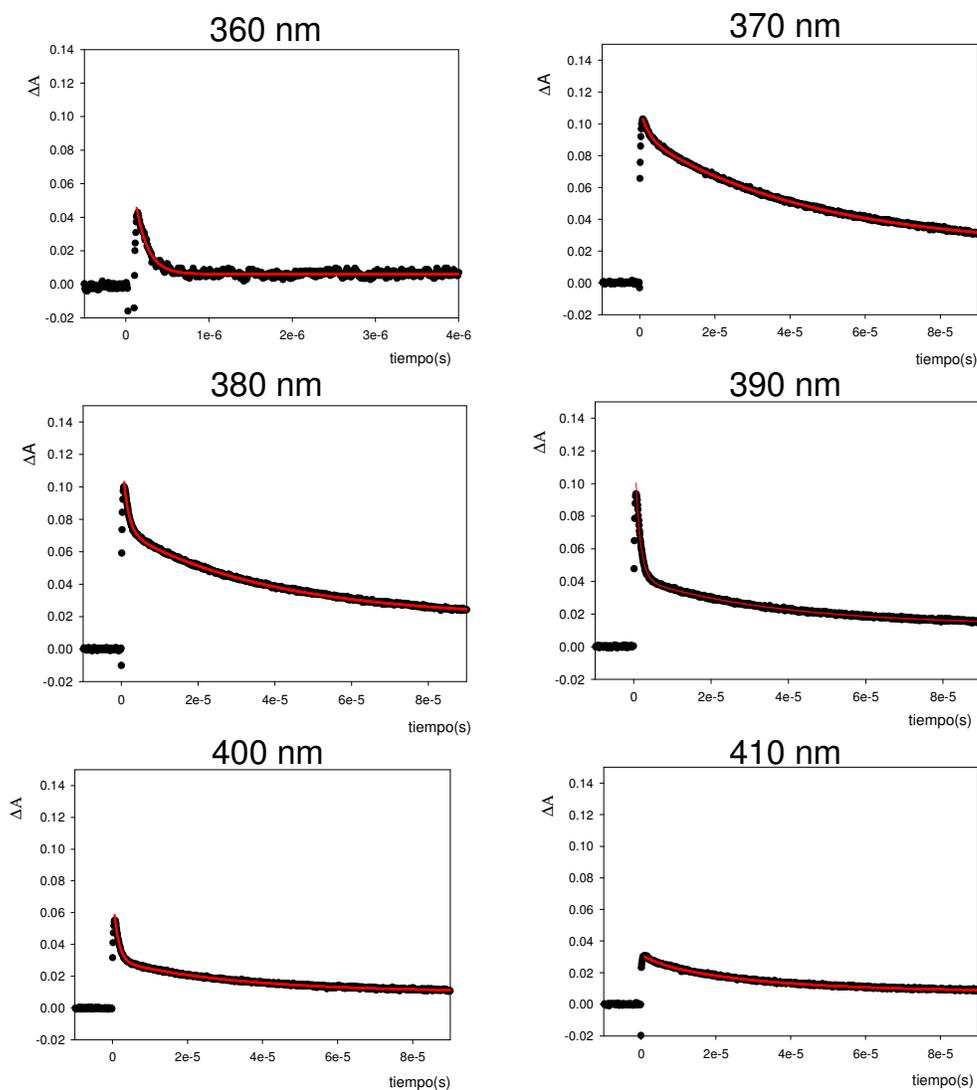


Figura 15.1.11. La señal en negro muestra el decaimiento obtenido experimentalmente de la mezcla de NQ, HCOOH y MVCl₂ a pH=2 saturada en Ar a distintas longitudes de onda, con una escala de 10 μ s/div. La línea en rojo es el ajuste.

Como puede apreciarse en la Figura 15.1.11 la absorción de la especie MV^+ a longitudes de onda menores o iguales a 360 nm deja de verse. Para posibilitar una mejor comparación entre la señal obtenida a $\lambda=390$ nm con la mezcla $NQ+HCOOH$ y $NQ+HCOOH+MVCl_2$ en la Figura 15.1.12, se muestran juntas.

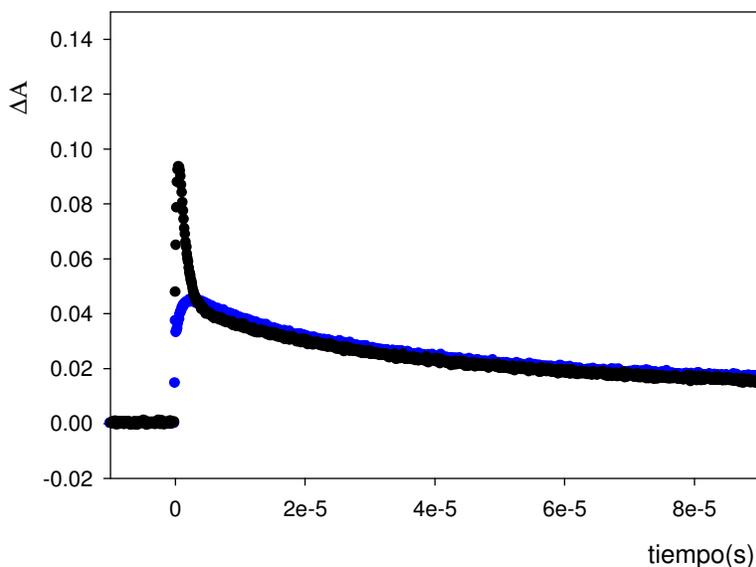


Figura 15.1.12. Comparación de las trazas obtenidas a $\lambda=390$ nm por irradiación de soluciones acuosas ($pH=2$) saturadas en Ar con 2.5×10^{-4} M de NQ en presencia de ácido fórmico 0.4 M sin $MVCl_2$ (traza inferior menor amplitud) y con 1×10^{-4} M $MVCl_2$ (traza superior mayor amplitud). Escala de tiempo de $10 \mu s/div$.

Por lo expuesto se postula el mecanismo de reacción propuesto en la Tabla 15.1.2 Como se trata de un mecanismo de reacción complejo, se realizaron simulaciones cinéticas de las trazas experimentales empleando las constantes de velocidad que se listan en la Tabla 15.1.2. Para las constantes de velocidad de las reacciones (1), (2), (3), (5), (7), (10) y (11) se usaron valores publicados en la literatura.^{1,4} Para las constantes de velocidad de las reacciones (4), (8), y (9) las constantes que resultaron en un mejor ajuste de los datos experimentales son las que se muestran en la Tabla 15.1.2. Las constantes de

velocidad de las reacciones (6) y (12) fueron obtenidas a partir un ajuste de orden mixto del decaimiento de la traza experimental medida en ausencia de $MVCl_2$. En la Tabla 15.1.2 también se muestra el $\Delta_{ET}G^0$ calculado para cada reacción.

Tabla 15.1.2. Mecanismo de reacción propuesto para interpretar los resultados obtenidos en ausencia de $HgCl_2$.

	Reacción	Cte. de Velocidad	$\Delta_{ET}G^0/kJmol^{-1}$
(1)	${}^3NQ + HCO_2^- \rightarrow CO_2^{\cdot-} + NQH^{\cdot}$	$k_1=3 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	-145.4
(2)	$MV^{2+} + CO_2^{\cdot-} \rightarrow CO_2 + MV^{\cdot+}$	$k_2=6.3 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	-144.6
(3)	$MV^{\cdot+} + MV^{\cdot+} \rightarrow (MV)_2^{2+}$	$k_3=1.5 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	--
(4)	$NQH^{\cdot} + MV^{\cdot+} \rightarrow MV^{2+} + NQ^{2-} + H^+$	$k_4=5 \times 10^{10} \pm 1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	-129.7
(5)	${}^3NQ + H^+ + CO_2^{\cdot-} \rightarrow CO_2 + NQH^{\cdot}$	$k_5=4 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	-444.0
(6)	$NQH^{\cdot} + NQH^{\cdot} \rightarrow NQ^{2-} + NQ + 2H^+$	$k_6=7.3 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	-12.6
(7)	${}^3NQ + Cl^- + H^+ \rightarrow NQH^{\cdot} + Cl^{\cdot}$	$k_7=1.7 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	-5.0
(8)	$NQ + MV^{\cdot+} + H^+ \rightarrow MV^{2+} + NQH^{\cdot}$	$k_8=4.0 \times 10^9 \pm 0.8 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	-60.2
(9)	${}^3NQ + MV^{\cdot+} + H^+ \rightarrow MV^{2+} + NQH^{\cdot}$	$k_9=1 \times 10^9 \pm 0.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	-29.9
(10)	$NQ + CO_2^{\cdot-} + H^+ \rightarrow CO_2 + NQH^{\cdot}$	$k_{10}=4 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	-20.5

	Reacción	Cte. de Velocidad	$\Delta_{ET}G^\circ/\text{kJmol}^{-1}$
(11)	${}^3\text{NQ} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{P}$	$k_{11}=5.5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$	--
(12)	$\text{NQH}^\cdot + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{P}'$	$k_{12}=1.7 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$	--

A las constantes ajustadas en las simulaciones, que son las correspondientes a las reacciones 4, 8 y 9 se les hizo un análisis de sensibilidad de manera de ver entre qué valores podemos variarlas sin afectar la cinética de la traza simulada. Para ello se varió cada constante en forma individual un 20 %, manteniendo el resto de las otras constantes de velocidad, fijas.

Para los cálculos de $\Delta_{ET}G^\circ$ para la transferencia de un electrón fotoinducida entre un aceptor (A) y un donador (D)⁵ (donde cualquiera de los dos puede ser la molécula electrónicamente excitada) con cualquier tipo de carga, $z(\text{A})$ y $z(\text{D})$, el cambio en la energía de Gibbs puede ser aproximada como se muestra en la ecuación 15.1.2 (la notación es para el caso que D y A sean especies neutras):

$$\Delta_{ET}G^\circ = N_A \left\{ e \left[E^\circ(D^+ / D) - e \times E^\circ(A^\cdot / A) \right] + w(D^+ A^\cdot) - w(DA) \right\} - \Delta E_{o,o} \quad \text{ec.}$$

(15.1.2)

Donde e es la carga elemental, N_A es la constante de Avogadro, $E^\circ(D^+/D)/V$ es el potencial estándar del electrodo del donador, resultado del electrón transferido, $E^\circ(A/A^\cdot)/V$ es el potencial estándar del electrodo del aceptor (ambos relativos al mismo electrodo de referencia) y $\Delta E_{o,o}/\text{Jmol}^{-1}$ es la energía electrónica vibracional del punto cero de la especie. $w(D^+ A^\cdot)$ y $w(DA)$ son los

términos del trabajo electrostático que tiene en cuenta el efecto de la atracción Coulómbica en los productos y los reactivos.

Para el cálculo de $w(D^+ A^-)$ y $w(DA)$ fue tomado un valor de 0.7 nm para la distancia de separación de las cargas⁶ y una constante dieléctrica de 80 para el agua. Los potenciales redox empleados en los cálculos se dan en la Tabla 15.1.3 y se incluye el del mercurio cuyas reacciones se verán en la siguiente sección.

El valor $\Delta E_{o,o}$ de 239.25 kJ/mol y el del pKa de la especie NQH[·] empleados fueron tomados de bibliografía.^{2,7}

Tabla 15.1.3. Potenciales redox empleados en los cálculos.

Par Redox	E^o/V vs. ENH
CO ₂ ^{·-} ,H ⁺ /HCO ₂ ⁻	1.070 ⁸
CO ₂ /CO ₂ ^{·-}	-2 ⁸
NQ/NQ ^{·-}	-0.122 ¹
MV ²⁺ /MV ^{·+}	-0.45 ⁹
NQ ^{·-} /NQ ²⁻	1.06 ¹⁰
NQ/NQ ²⁻	0.47 ¹¹
HgCl ₂ /HgCl	-0.47 ⁹

A partir de la simulación se obtuvieron los perfiles de concentración de las siguientes especies: ³NQ, NQH[·], MV^{·+}, y NQ²⁻. Teniendo en cuenta estos perfiles de concentración y los valores de coeficientes de absorción molar que

figuran en la Tabla 15.1.4 se simuló la traza experimental obtenida a 390 nm para las especies anteriores.

Tabla 15.1.4. Valores de los coeficientes de absorción molar a 390 nm (ϵ^{390}) empleados para la simulación.

Especie	$\epsilon^{390} / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$
${}^3\text{NQ}$	3000
NQH^{\cdot}	3200
$\text{MV}^{\cdot+}$	42100
NQ^{2-}	2000

Los ϵ^{390} de las especies ${}^3\text{NQ}$, NQH^{\cdot} y NQ^{2-} se ajustaron de manera de obtener perfiles de absorbancia simulados similares a los experimentales.

Mientras que el valor de ϵ^{390} para el $\text{MV}^{\cdot+}$ fue sacada de bibliografía.³ Para la especie NQH^{\cdot} el valor de ϵ^{390} empleado en las simulaciones resulta del orden al encontrado en la literatura a pH=7 ($4000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).² La Figura 15.1.13 muestra la contribución de los perfiles de absorción de ${}^3\text{NQ}$, NQH^{\cdot} , $\text{MV}^{\cdot+}$, y NQ^{2-} a la traza simulada.

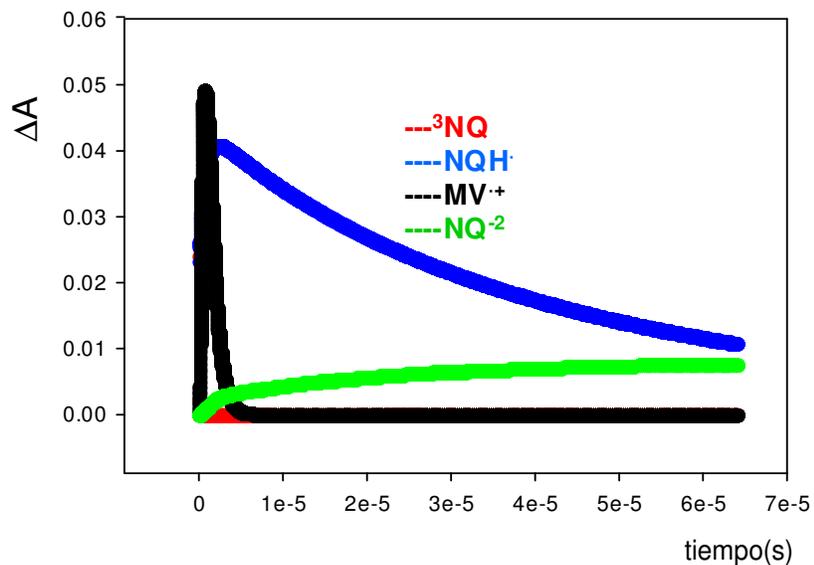


Figura 15.1.13, Perfiles de absorción de las especies: ${}^3\text{NQ}$, $\text{NQH}\cdot$, $\text{MV}\cdot+$, y NQ^{2-} obtenidos a partir del perfil de concentraciones simuladas y de considerar los valores de ϵ^{390} que se muestran en la Tabla 15.1.4.

Finalmente sumando los perfiles de concentración de cada especie a cada tiempo multiplicados por los correspondientes coeficientes de absorción (Tabla 15.1.4) obtenemos la traza simulada. La comparación entre la traza simulada y la experimental en ausencia de mercurio se muestra en la Figura 15.1.14.

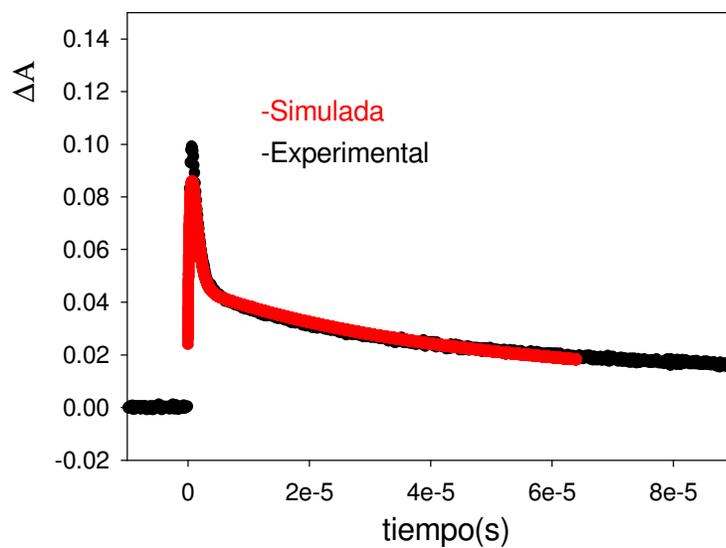


Figura 15.1.14. Traza simulada y traza experimental para la solución S0 a 390 nm.

Estudio de la reacción de CO_2^- con HgCl_2

Para la cuarta etapa experimental donde agregamos cantidades crecientes de Hg^{2+} se obtuvo el siguiente gráfico experimental:

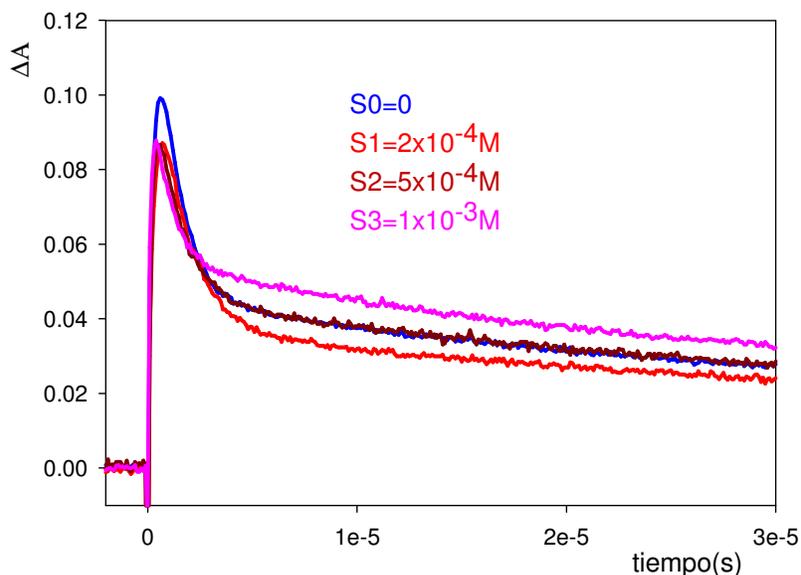


Figura 15.1.15. Trazas a 390 nm correspondientes a la irradiación a 355 nm de una mezcla de 0.4 M HCOOH, 1×10^{-4} M MVCl₂, NQ 2.5×10^{-4} M y a distintas concentraciones de Hg²⁺ a pH=2, saturadas en argón.

Para esta etapa se plantearon las mismas reacciones que para la tercera, con el agregado de las reacciones en las que participa el Hg²⁺ (ver Tabla 15.1.5)

Tabla 15.1.5. Reacciones del mercurio propuestas.

	Reacción	Cte. de velocidad	$\Delta_{ET}G^{\circ}/\text{kJmol}^{-1}$
(13)	$\text{Hg}^{2+} + \text{CO}_2^{\cdot-} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Hg}^+$	$k_1 = 1.8 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	-147.6
(14)	$\text{Hg}^{2+} + \text{MV}^{\cdot+} \rightarrow \text{MV}^{2+} + \text{Hg}^+$	$k_2 = 6 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	1.9
(15)	$\text{NQ} + \text{HgCl} + \text{Cl}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HgCl}_2 + \text{NQH}^{\cdot}$	-----	-57.2
(16)	${}^3\text{NQ} + \text{HgCl} + \text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{HgCl}_2 + \text{NQH}^{\cdot}$	-----	-296

Para las reacciones (13) y (14) se usaron los valores de las constantes de velocidad obtenidos anteriormente en el capítulo 10 de esta tesis.⁴

Considerando diferentes concentraciones iniciales de Hg^{2+} : $S1=2 \times 10^{-4}\text{M}$, $S2=5 \times 10^{-4}\text{M}$ y $S3=1 \times 10^{-3}\text{M}$; se hicieron simulaciones teniendo en cuenta la reacción (15) directa e indirecta y variando la constante de velocidad de 1×10^6 a 1×10^{10} y no se observaron diferencias con las simulaciones llevadas a cabo solo con las 14 primeras reacciones; por lo que la reacción (15) fue descartada. En cuanto a la reacción (16), ésta también se descartó, ya que el ${}^3\text{NQ}$ desaparece antes de poder reaccionar con el Hg^+ , que se forma posteriormente como se muestra en la siguiente figura obtenida a partir de la simulación teniendo en cuenta las reacciones con mercurio.

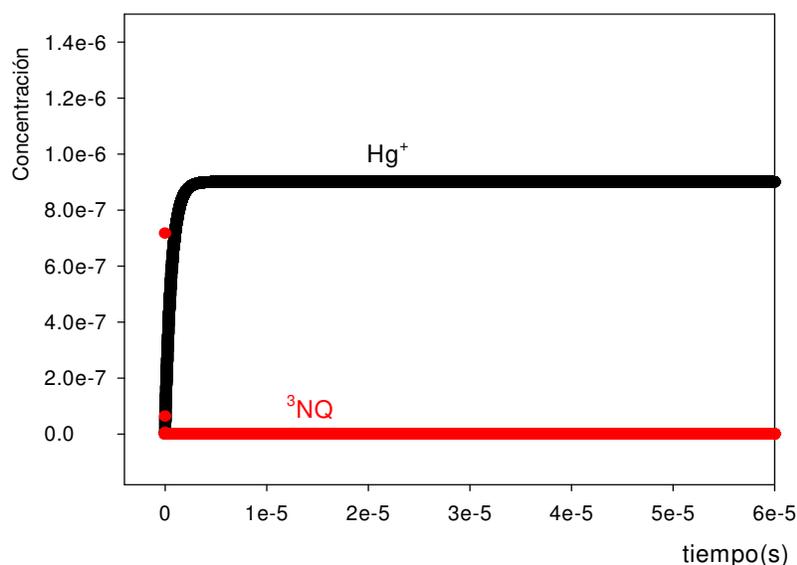


Figura 15.1.16. Perfiles de concentraciones molares de ${}^3\text{NQ}$ y Hg^+ en función del tiempo obtenidos de las simulaciones con mercurio.

Finalmente del total de las 16 reacciones planteadas, solo se tuvieron en cuenta las 14 primeras descartándose las reacciones (15) y (16). Debido a lo expuesto antes, las simulaciones obtenidas considerando las 14 reacciones de las Tablas 15.1.2 y 15.1.5, a las 3 concentraciones de Hg^{2+} se muestran en las tres figuras que siguen

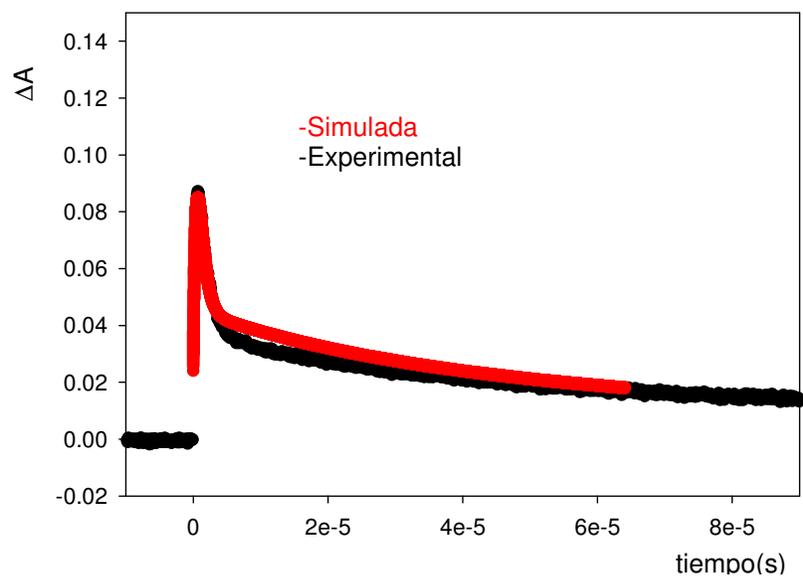


Figura 15.1.17. Traza simulada y traza experimental para la solución S1 a 390 nm.

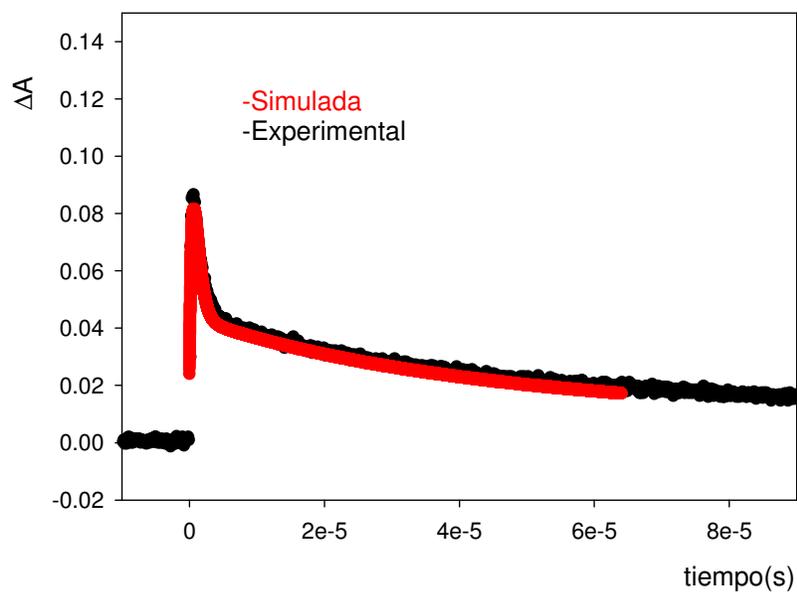


Figura 15.1.18, Traza simulada y traza experimental para la solución S2 a 390 nm.

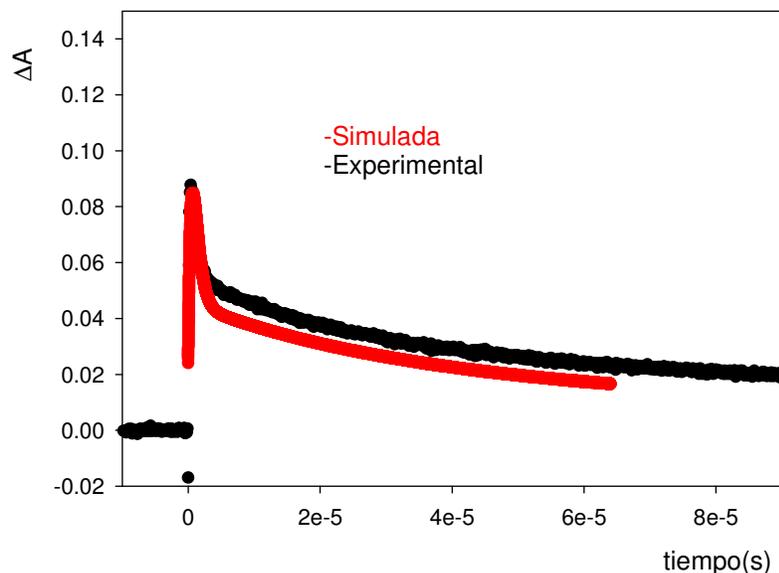
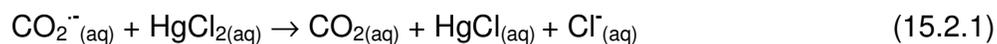


Figura 15.1.19. Traza simulada y traza experimental para la solución S3 a 390 nm.

Dada la complejidad del mecanismo consideramos buena la concordancia entre las trazas simuladas y las experimentales, con lo que queda demostrado que la reducción de Hg^{2+} fotoinducida con luz UV-A por NQ en presencia de ácido fórmico tiene lugar.

15.2. Experimentos de irradiación prolongada

Durante la irradiación a 355 nm de una solución acuosa (pH=2) de NQ (2.5×10^{-4} M) saturada con Ar en presencia de ácido fórmico 0.4 M y HgCl_2 (3.8×10^{-3} M) se observa la formación de un precipitado que de acuerdo al mecanismo propuesto se debe a las reacciones (15.2.1) y (15.2.2).



La evolución de la concentración de Hg total por irradiación se muestra en la Figura 15.2.1.

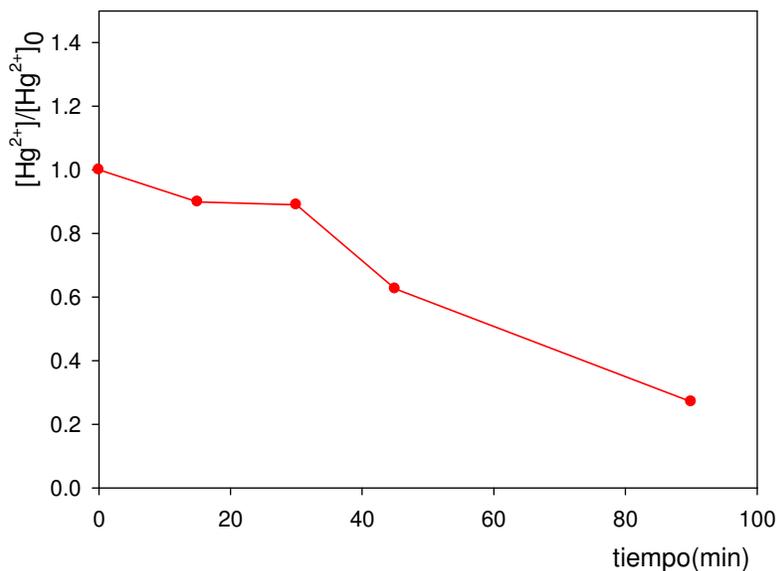


Figura 15.2.1. Disminución relativa de la concentración de Hg total como resultado de la irradiación a 355 nm a distintos tiempos a partir de condiciones iniciales idénticas. La concentración inicial de mercurio fue 3.8 mM.

Estos resultados son de potencial interés en el tratamiento de aguas, ya que indican que la irradiación en condiciones anaeróbicas de soluciones de NQ con luz UV-A, que forma parte de la radiación solar, resulta en la fotorreducción de $HgCl_2$ produciendo la precipitación de Hg_2Cl_2 , que puede ser fácilmente eliminado por filtración de las soluciones.

Dado que existen quinonas en las sustancias húmicas, uno de los principales componentes de la materia orgánica disuelta y que su irradiación en la región UV-A del espectro podría potencialmente emplearse para la generación del radical $CO_2^{\cdot-}$, se hicieron pruebas con el ácido fúlvico PP en presencia y en ausencia de $HCOOH$ (tal como se explica en el capítulo 14.2) y se vieron los siguientes resultados:

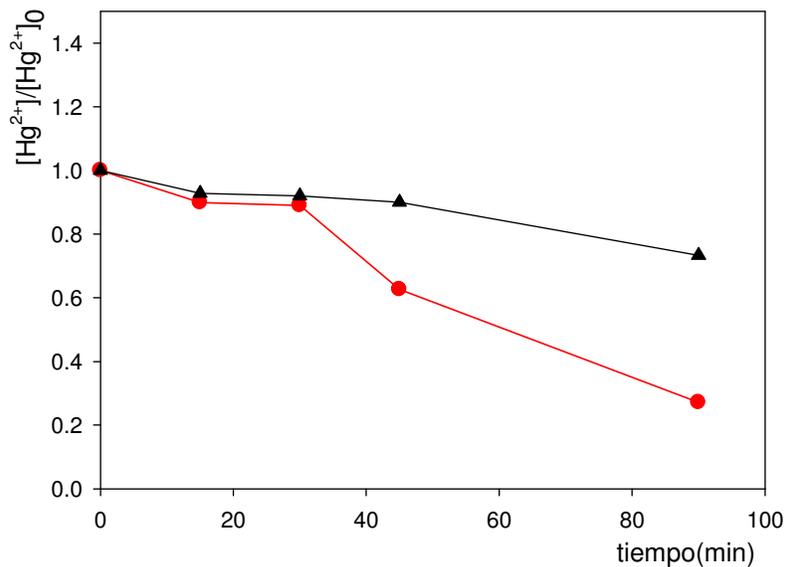


Figura 15.2.2. Disminución relativa de la concentración de Hg total con el tiempo de irradiación. Donde (▲) es el experimento correspondiente a ácido fúlvico 50 ppm + Hg^{2+} 1.66×10^{-4} M y (●) es el experimento correspondiente a ácido fúlvico 50 ppm + Hg^{2+} 1.31×10^{-4} M + HCOOH 0.4 M.

En ambos experimentos antes de irradiar a 355 nm se burbujeó en Ar durante 15 minutos.

Como se ve en la figura hay una disminución de la concentración de mercurio total por irradiación de la solución que no contiene HCOOH, lo que está de acuerdo con la fotorreducción de Hg^{2+} por sustancias húmicas.^{12,13,14} Sin embargo, la disminución de la concentración de mercurio total es mayor en presencia de HCOOH, lo que está de acuerdo con un mecanismo similar al estudiado en este capítulo mediado por el radical $CO_2^{\cdot-}$.

-
- ¹ Loeff, I.; Coldstein, S.; Treinin, A.; Linschitz, H. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4423-4430.
- ² Patel, K.B; Willson, R. L. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1973**, *69*, 814-825
- ³ Watanabe, T. y Honda, K. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 2617-2619.
- ⁴ Berkovic, A. M.; Gonzalez, M. C.; Russo, N.; Michelini, M.; Pis Diez, R.; Mártire, D. O. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 12845–12850
- ⁵ Braslavsky, S. E. *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79*, 293–465.
- ⁶ Bertolotti, S. G.; Previtali, C. M. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1997**, *103*, 115.
- ⁷ Yang Song, Y.; Buettner, G.R. *Radical Biology & Medicine* **2010**, *49*, 919–962.
- ⁸ Wardman, P. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1989**, *18*, 1637-1755.
- ⁹ Gårdfeldt, K. y Jonsson, M. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4478-4482.
- ¹⁰ El valor $E_0(\text{NQ}^-/\text{NQ}^{2-}) = 1.06 \text{ V}$ es obtenido de $E_0(\text{NQ}/\text{NQ}^{2-}) = 0,47 \text{ V}$ (ref. 11) y $E_0(\text{NQ}/\text{NQ}^-) = -0.12 \text{ V}$ vs. NHE (ref. 8)
- ¹¹ Johnsson Wass, J. R. T., Ahlberg, E.; Panas, I. y Schiffrin., D. J. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 2005-2020.
- ¹² Xiao, Z.F.; Stromberg, D.; Lindqvist, O. *Water, Air, and Soil Pollution* **1995**, *80*, 789-798.
- ¹³ Costa, M.; Liss, P. *The Science of the Total Environment* **2000**, *261*, 125-135.
- ¹⁴ Rocha, J.C.; Sargentini, E.; Zara, L.F.; Rosa, A.H.; dos Santos, A.; Burba, P. *Talanta* **2003**, *61*, 699-707.

12. Conclusión

El mecanismo de la fotorreducción de HgCl_2 propuesto por la 1,4-naftoquinona en presencia de ácido fórmico fue investigado por medio de láser flash fotólisis y la simulación computacional de sus trazas.

Fue demostrado aquí que la irradiación con UV-A en condiciones anaeróbicas de soluciones de 1,4-naftoquinona en presencia de ácido fórmico resulta en la fotorreducción de HgCl_2 seguida por la posterior precipitación de Hg_2Cl_2 el cual puede ser fácilmente eliminado por filtración.

Estos resultados son de potencial interés para el desarrollo de técnicas de tratamiento de aguas contaminadas con HgCl_2 .

El exitoso remplazo de 1,4-naftoquinona con ácido fúlvico comercial como compuesto modelo de la materia orgánica disuelta, muestra que el método podría ser aplicado a aguas con contenido de la materia orgánica sin la adición de quinonas.

17. Conclusiones Generales

En la primera parte los resultados de las constantes de asociación obtenidas entre el Hg^{2+} y los ácidos Swanee River, Pahokee Peat y Pony Lake mediante la ecuación de Stern-Volmer modificada por accesibilidad de sitios y la ecuación de Ryan-Weber fueron similares a las publicadas en la bibliografía para otros ácidos fúlvicos con Hg^{2+} .¹ Estos resultados validan la metodología empleada en esta Tesis que involucra la medida de matrices de excitación-emisión de fluorescencia combinada con el programa KINESIM para el estudio de la asociación de metales con sustancias húmicas.

En la segunda y tercera parte de esta tesis, se estudiaron los mecanismos de reducción de HgCl_2 en fase acuosa a través de la generación de $\text{CO}_2^{\cdot -}$ de dos formas diferentes: por irradiación de soluciones de NaS_2O_8 con luz UV-C y de 1,4-naftoquinona con luz UV-A (comprendida dentro de la radiación solar que llega a la superficie terrestre), en ambos casos en presencia de HCOOH . En los dos sistemas pudo eliminarse el Hg^{2+} por reducción y posterior precipitación como Hg_2Cl_2 .

Los cálculos teóricos realizados mediante la Teoría del Funcional de la Densidad en medio acuoso por un lado, dieron valores de ΔG° en muy buen acuerdo con datos de literatura y por otro, permitieron proponer como proceso más favorable a la siguiente reacción de reducción de dos electrones:



¹ Bai, Y.C.; Wu, F.C.; Liua, C.Q.; Lia, W.; Guoa, J.Y.; Fua, P.Q.; Xing, B.S.; Zheng, J. *Anal. Chim. Acta* **2008**, *616*, 115-121.

Apéndice I

Tablas de las geometrías obtenidas para las moléculas optimizadas a través de los cálculos computacionales.

Tabla 1. Coordenadas de la geometría del $\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ optimizada en fase acuosa en Å.

X	Y	Z
-0.604970	-0.001283	0.166979
0.265704	0.003427	-1.931591
-0.272331	0.835123	-2.310650
-0.257876	-0.837268	-2.309302

Tabla 2. Coordenadas de la geometría del $\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ optimizada en fase acuosa en Å.

X	Y	Z
0.000018	0.001567	-0.000521
-2.100367	-0.008618	-0.000521
2.099085	-0.008523	0.113002
-2.453824	0.803531	0.364411
-2.448592	-0.796923	0.406731
2.451890	-0.797922	-0.398270
2.459325	0.803113	-0.356454

Tabla 3. Coordenadas de la geometría del $\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_3^{2+}$ optimizada en fase acuosa en Å.

X	Y	Z
0.128895	-0.007757	-0.006084
-1.672701	1.417555	0.077156
2.300075	0.018030	-0.083154
-1.697378	-1.3771448	-0.047189
-1.421247	-2.320446	-0.143205
-2.144194	-1.325671	0.832413
2.651514	-0.774947	0.399413
2.635127	0.807672	0.416152
-2.107835	1.421448	-0.809423
-1.364899	2.345030	0.216848

Tabla 4. Coordenadas de la geometría del $\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ optimizada en fase acuosa en Å.

X	Y	Z
0.125020	-0.084406	-0.759372
-2.078002	-0.052349	-1.043329
2.310730	-0.128553	-0.384091
-0.244332	-1.433573	1.261303
-0.319040	1.675739	0.898406
-1.131856	-1.832633	1.308740
2.746803	0.675889	-0.737603

X	Y	Z
0.374253	-2.178767	1.369839
2.736792	-0.883933	-0.842797
-2.354311	-0.576312	-1.925004
-2.400183	0.858872	-1.207961
0.099527	2.537322	0.721196
-0.021894	1.421093	1.789964

Tabla 5. Coordenadas de la geometría del $\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ optimizada en fase acuosa en Å.

X	Y	Z
-0.028267	0.034075	-0.232565
-1.833374	-1.474095	0.182304
-1.727050	1.599098	-0.021942
0.416625	-0.641995	2.085624
1.720980	-1.413490	-0.676196
1.680290	1.604891	0.362854
-0.365291	-0.937238	2.584622
0.838092	0.038169	2.639562
-2.670436	-1.154984	-0.204081
-1.705778	-2.367939	-0.188906
-1.639855	2.160936	0.773552
-1.776678	2.214891	-0.779429
1.530063	2.512314	0.035969

X	Y	Z
2.558129	1.353681	0.019068
1.683306	-2.223762	-0.131410
1.750045	-1.717313	-1.604882

Tabla 6. Coordenadas de la geometría del $\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ optimizada en fase acuosa en Å.

X	Y	Z
0.012143	-0.100778	0.013168
2.394626	-0.040931	-0.155308
0.226154	2.374930	0.106644
-0.019253	-0.161249	2.400010
-2.374019	-0.029416	0.108639
0.053656	-0.147588	-2.375207
-0.261121	-2.397410	0.027339
2.812386	-0.900996	0.038195
2.847363	0.605114	0.418246
-0.442680	2.819384	0.660624
0.190573	2.828150	-0.756718
-0.726815	0.229963	-2.822404
0.825761	0.277508	-2.792257
-0.862173	0.128505	2.795827
0.674788	0.343637	2.863773
0.093408	-2.845029	0.817341

X	Y	Z
0.126572	-2.863724	-0.736147
-2.743948	-0.875001	-0.206401
-2.827420	0.664934	-0.405362

Tabla 7. Coordenadas de la geometría del HgCl^+ optimizada en fase acuosa en Å.

X	Y	Z
0.000000	0.000000	0.408464
0.000000	0.000000	-1.922186

Tabla 8. Coordenadas de la geometría del HgCl_2 optimizada en fase acuosa en Å.

X	Y	Z
0.000000	0.000000	0.000003
0.000000	0.000000	-2.285828
0.000000	0.000000	2.285814

Tabla 9. Coordenadas de la geometría del HgCl_3^- optimizada en fase acuosa en Å.

X	Y	Z
0.000000	0.000000	0.000000
0.000000	2.473474	0.000000
-2.142091	-1.236737	0.000000
2.142091	-1.236737	0.000000

Tabla 10. Coordenadas de la geometría del HgCl_4^{2-} optimizada en fase acuosa en Å.

X	Y	Z
0.000173	-0.000031	-0.000002
0.000360	-1.481686	2.091012
-2.091958	1.480109	-0.000014
2.090098	1.482818	0.000091
0.000255	-1.481795	-2.091088

Tabla 11. Coordenadas de la geometría del HgCl_5^{3-} optimizada en fase acuosa en Å.

X	Y	Z
0.000000	0.000000	0.000000
0.000000	2.608805	0.000000
-2.259291	-1.304402	0.000000
0.000000	0.000000	0.000000
2.2592910	-1.304402	0.000000
0.000000	0.000000	-2.834778

Tabla 12. Coordenadas de la geometría del $\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ optimizada en fase acuosa en Å.

X	Y	Z
-1.280121	-0.001671	-0.006525
1.280121	0.001671	-0.006225

X	Y	Z
3.533029	0.004557	-0.046725
3.868164	-0.791194	0.447267
-3.533029	0.004558	-0.046725
-3.868158	0.791197	0.447266
-3.872768	-0.779326	0.448506
3.872769	0.779329	0.448504

Tabla 13. Coordenadas de la geometría del Hg_2Cl_2 optimizada en fase acuosa en Å.

X	Y	Z
0.000000	0.000000	1.292440
0.000000	0.000000	-1.292440
0.000000	0.000000	3.729145
0.000000	0.000000	-3.729145

Tabla 14. Coordenadas de la geometría del $\text{Hg}_2\text{Cl}_4^{2-}$ optimizada en fase acuosa en Å.

X	Y	Z
-0.000263	-0.001022	1.322007
-0.000871	0.000548	-1.321783
0.371769	1.942623	3.058695
0.371931	-1.942088	-3.059741
-0.371375	-1.942674	3.060692
-0.370931	1.942612	-3.059870

Tabla 15. Coordenadas de la geometría del HgCl optimizada en fase acuosa en Å.

X	Y	Z
0.000000	0.000000	0.451639
0.000000	0.000000	-2.125362

Tabla 16. Coordenadas de la geometría del MV^{2+} optimizada en fase acuosa en Å.

X	Y	Z
1.458405	1.138734	-0.371085
-2.834038	1.113071	-0.359676
-2.832078	-1.108368	0.381104
-1.456463	-1.135793	0.379593
0.739205	0.001099	-0.001431
1.456498	-1.135816	-0.379742
2.8302081	-1.108318	-0.381109
2.834035	1.113121	0.359687
1.458402	1.138707	0.370950
-0.964928	2.049966	-0.691037
-3.432479	1.971407	-0.647211
-3.428831	-1.964612	0.678170
-0.961156	-2.045886	0.700002
0.961213	-2.045933	-0.700159
3.428874	-1.964563	-0.678094

X	Y	Z
3.432465	1.971458	0.647299
0.964870	2.049916	0.690886
3.499163	0.003084	-0.014434
-4.976894	-0.008410	-0.015770
-5.339779	0.996015	0.180542
-5.308052	-0.339107	-0.998903
-5.338167	-0.691270	0.74738
4.976891	-0.008444	0.016029
5.307907	-0.339232	0.999179
5.338237	-0.691259	-0.747085
5.339842	0.995982	-0.180157
-0.739201	0.001112	0.001240

Tabla 17. Coordenadas de la geometría del MV^{+} optimizada en fase acuosa en Å.

X	Y	Z
1.483541	-1.201882	0.010757
2.843680	-1.175695	0.019130
2.843685	1.175776	0.018585
1.483527	1.201949	0.010273
-0.713410	0.000035	-0.004362
-1.483526	1.201951	-0.010280
-2.843683	1.175773	-0.018590

X	Y	Z
-2.843681	-1.175698	-0.019126
-1.483542	-1.201880	-0.010763
1.012688	-2.175773	0.012193
3.437542	-2.082116	0.023845
3.437513	2.082217	0.022865
1.012676	2.175840	0.011250
-3.437130	2.082213	-0.022869
-3.437542	-2.082120	-0.023838
-1.012688	-2.175770	-0.012203
-3.538527	0.000059	-0.027652
3.538527	0.000061	0.027655
5.001053	-0.000176	-0.032942
5.381428	-0.884262	0.472825
5.340226	-0.004326	-1.069799
5.381309	0.887953	0.465722
-5.001053	-0.000172	0.032956
-5.340218	-0.004265	1.069816
-5.381312	0.887929	-0.465755
-5.381432	-0.884286	-0.472759
0.713410	0.000034	0.004354

Apéndice II

Análisis de trazas de flash-fotólisis

En la Figura 1 se muestra un diagrama de Jablonski¹ en el que se representan las transiciones triplete-triplete habitualmente detectadas con la técnica de LFF y una traza cinética típica obtenida en los experimentos de LFF.

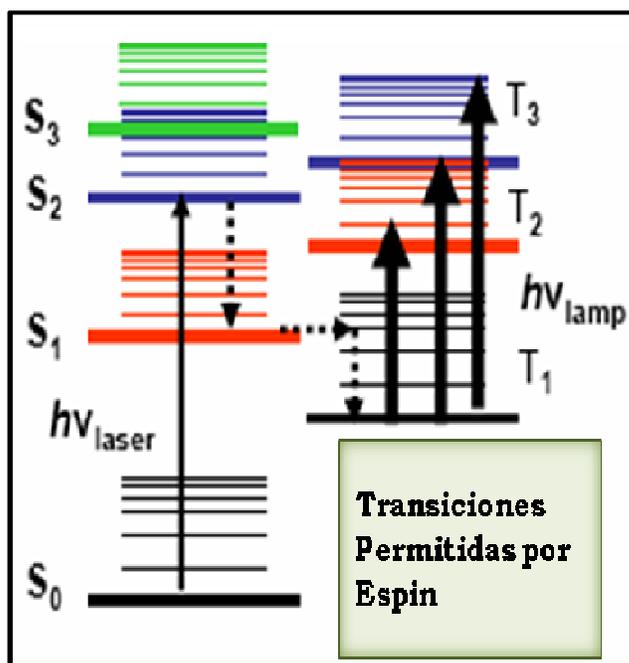


Figura 1. Diagrama de Jablonski

En la Figura 2 se muestra una traza cinética típica obtenida en los experimentos de fotólisis flash.

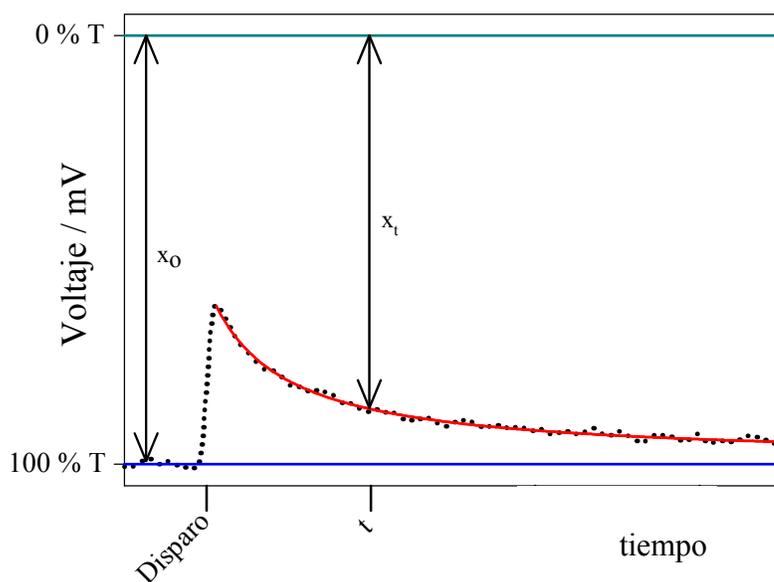


Figura 2. Traza típica obtenida con el equipo de flash fotólisis convencional o láser.

Al analizar los resultados experimentales debemos asegurarnos que se trata del decaimiento de una única especie. Esto puede verificarse si la cinética de decaimiento de la especie transiente es la misma para todas las longitudes de onda donde se estudia el proceso.

La respuesta detectada en el osciloscopio x es proporcional a la intensidad de la luz transmitida $I = K x$, donde la constante K depende de la sensibilidad del detector y la señal x está expresada en mV. Combinando esta ecuación con la ley de Lambert Beer se obtiene:

$$\Delta A_t = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{x_0}{x_t}\right) = \epsilon_\lambda l c_t \quad \text{ec. 1}$$

Donde ΔA_t es el cambio de la absorbancia al tiempo t producido por el pulso de luz, I_0 es la intensidad de luz inicial, I es la intensidad de luz al tiempo t , ϵ_λ es el coeficiente de extinción molar de la especie transiente a la longitud de onda λ , c_t es su concentración molar al tiempo t , y l la longitud de la celda en

centímetros. Para ajustar el valor de x_0 se toma el promedio de los valores medidos antes del pulso del láser, \hat{x}_0 .

$$\Delta A_t = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{\hat{x}_0}{x_t}\right) = \epsilon_\lambda l c_t \quad \text{ec. 2}$$

Estados electrónicamente excitados

Una molécula puede ser excitada por la absorción de un fotón y regresar al estado fundamental en un lapso de tiempo muy corto, con emisión de fluorescencia o fosforescencia, dependiendo de la naturaleza de los estados excitados. Una molécula presenta un estado energético de carácter singlete cuando sus dos electrones más externos se encuentran apareados, en el estado energético triplete los dos electrones más externos se encuentran desapareados o paralelos. Los estados fundamentales de las moléculas orgánicas son estados singlete (S_0).

Los procesos que ocurren cuando una molécula orgánica absorbe un fotón se representan con los diagramas de Jablonski (ver Figura 1).

La absorción de un fotón produce la excitación de la molécula por ejemplo a un nivel vibracional excitado del estado electrónico S_1 , tal como se muestra en el diagrama de Jablonski. Una vez absorbido el fotón, la molécula tiende a relajarse rápidamente a un estado vibracional menor dentro de su estado excitado (S_1). Este fenómeno normalmente tiene lugar en picosegundos (10^{-12} s), por lo que los consiguientes caminos de relajación van a provenir del menor estado vibracional de S_1 .

Existen dos modos de desexcitación del estado S_1 :

- Fluorescencia: proceso radiativo, que implica la emisión de radiación electromagnética desde el estado electrónicamente excitado hacia otro de igual

multiplicidad; por ejemplo desde S_1 hacia el estado electrónico fundamental S_0 .

- Procesos no radiativos, en los que la población del estado inicialmente excitado se transfiere a otro estado sin que le acompañe ninguna emisión. La desactivación **no radiativa** puede ser por **relajación vibracional** (en el mismo nivel electrónico) o por transferencia de energía debido a colisiones con las moléculas del solvente, por **conversión interna (IC)** que es la transición entre dos niveles vibracionales isoenergéticos de diferentes estados electrónicos de la misma multiplicidad o por procesos de **entrecruzamiento de sistemas (ISC)**, la transición entre dos niveles vibracionales isoenergéticos de estados electrónicos de diferente multiplicidad. En el diagrama se muestra la conversión interna desde S_2 hacia S_1 y el entrecruzamiento de sistemas desde S_1 hacia el triplete T_1 . Y la relajación vibracional en T_1 .

El estado triplete T_1 de mayor tiempo de vida que los estados singletes excitados puede decaer al estado fundamental por fosforescencia (proceso radiativo en el que la multiplicidad de espín del estado que emite es diferente a la del estado inferior) o por procesos bimoleculares (no mostrados en el diagrama).

¹R. Lakowicz, Principles of Fluorescence Spectroscopy, 3rd edn. New York Inc., Springer-Verlag, 2006.