

---

## REMOCIÓN DE CONTAMINANTES METÁLICOS

Xavier Domènech, Marta I. Litter y Héctor D. Mansilla

### 1. INTRODUCCIÓN

La contaminación causada por la presencia de metales pesados es, en la actualidad, uno de los problemas ambientales más importantes. En este sentido, las actividades antrópicas ocasionan la introducción de varios centenares de miles de millones de toneladas por año de metales pesados en el medio terrestre (y esto excluye la atmósfera). Por otra parte, la toxicidad total anual de los metales movilizados por el hombre excede la toxicidad total de los residuos radiactivos y orgánicos generados cada año [1]. Muchas especies metálicas son conocidas por sus efectos nocivos sobre la salud, y forman parte de la lista de contaminantes prioritarios de la Agencia de Protección Ambiental de los EE.UU. (US EPA) [2] como el cromo, mercurio, cobre, níquel, cadmio y otros.

Los metales están presentes en la superficie o en el interior de nuestro planeta como trazas, adsorbidos en el suelo, sedimentos y en partículas en suspensión, o disueltos como sales en sistemas acuosos naturales (ríos, lagos, océanos y aguas subterráneas). Aparecen también en barros y efluentes de proceso de diversas industrias, como la hidrometalúrgica, y de operaciones de lavado, enjuague y tratamientos superficiales en el metalizado de superficies o la fotografía. Además de la gran preocupación ambiental, la acumulación de metales en efluentes representa pérdidas significativas en materias primas. A diferencia del caso de la destrucción de contaminantes orgánicos, la posibilidad de recuperación y reciclado de los metales ha sido un motor poderoso en los desarrollos de los procedimientos descritos en este capítulo.

Desde los inicios de la fotocatalisis heterogénea, la fototransformación y el fotodepósito de metales – principalmente los más nobles, caros y tóxicos – fue visualizada como una de las potenciales aplicaciones más útiles de la técnica. Los tratamientos fotocatalíticos pueden convertir las especies iónicas en su forma sólida metálica y depositarlas sobre la superficie del semiconductor, o bien transformarlas en otras especies solubles [3-4]. Al final del proceso, la especie metálica puede ser extraída de la suspensión por procedimientos mecánicos o químicos. El fotodepósito de metales en la superficie del semiconductor está relacionado, además, con aplicaciones tales como el almacenamiento de energía luminosa, el desarrollo de sistemas de imágenes fotográficas, la prevención de la corrosión de semiconductores y, especialmente, la preparación de semiconductores modificados (este tema será tratado en el [Capítulo 7](#)). Por otra parte, la presencia de iones metálicos de transición puede afectar también la eficiencia de las oxidaciones fotocatalíticas de materia orgánica, especialmente en el caso de los iones hierro y cobre [5] (ver [Capítulo 5](#)). La formación de fotodepósitos de metales es una reacción catódica y, como tal, puede ser complementaria con la oxidación anódica de materia orgánica. Es más, el electrodo de reducción no necesariamente debe ser el fotoánodo, y el tratamiento de metales se puede lograr muchas veces con celdas

fotoelectroquímicas. Por este motivo, se recomienda consultar el [Capítulo 6](#) cada vez que aparezcan conceptos vinculados en este capítulo.

## 2. FUNDAMENTOS CINÉTICOS Y TERMODINÁMICOS

A pH 0, el límite inferior de la banda de conducción y el superior de la banda de valencia del TiO<sub>2</sub> Degussa P-25 se encuentran respectivamente a -0.3 y +2.9 V vs. ENH [6], y estas posiciones definen el rango de las reacciones anódicas y catódicas termodinámicamente permitidas (ver [Capítulos 5 y 8](#)). El aceptor de electrones en las fotooxidaciones de compuestos orgánicos es generalmente oxígeno; sin embargo, el aceptor puede ser también una especie iónica metálica con un potencial redox conveniente:



Como la posición de la banda plana ( $U_{fb}$ ) disminuye 59 mV por unidad de pH (ver [Capítulos 4 y 8](#)), la fuerza impulsora de las reacciones redox heterogéneas, como la (1a), puede variarse controlando el pH. Esta característica es especialmente importante en procesos en los que intervienen iones metálicos.

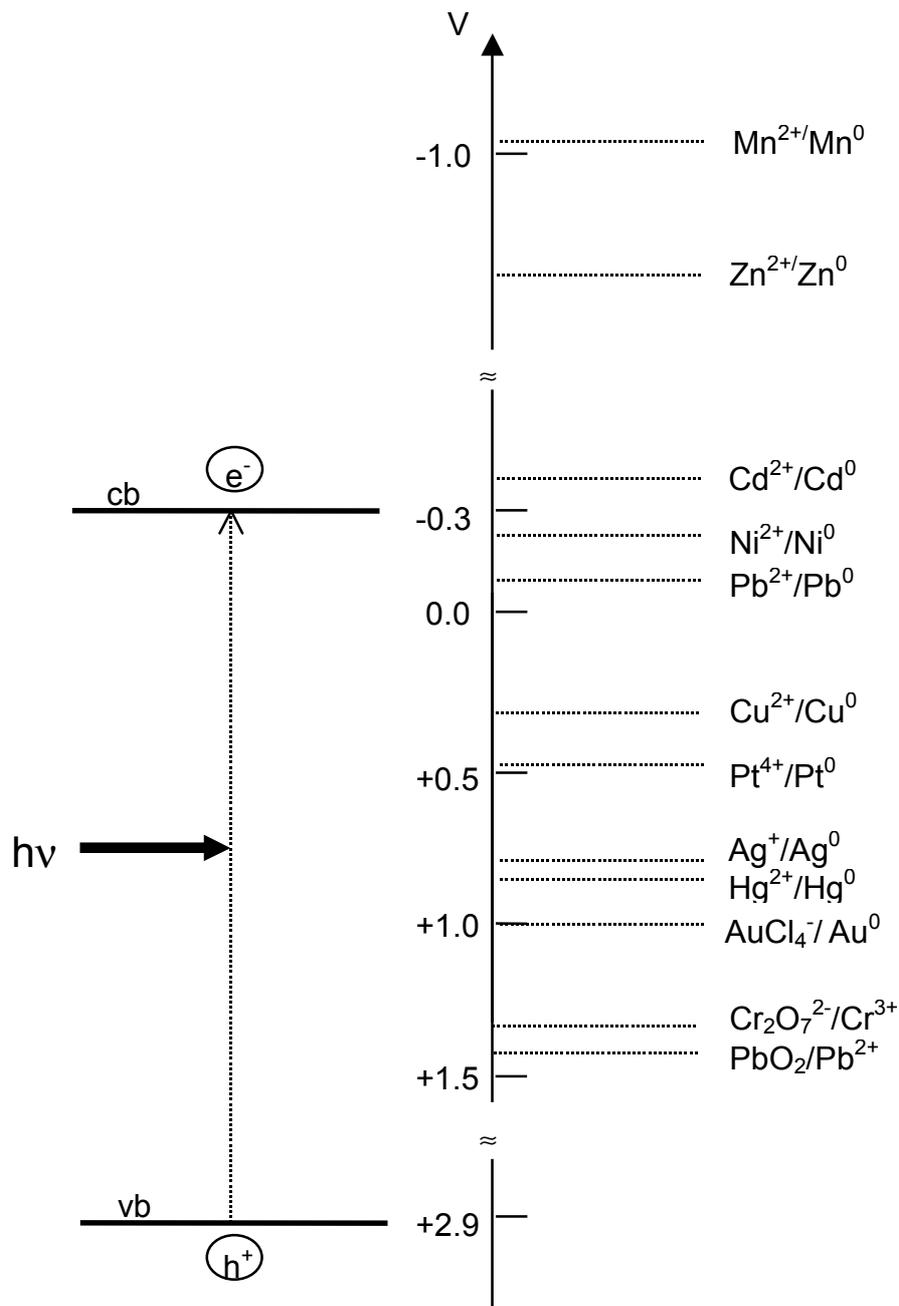
De acuerdo con Lin y Rajeshwar [7], son posibles tres tipos de mecanismos para la remoción fotocatalítica de los iones metálicos: i) la reducción directa de los iones por los electrones fotogenerados; ii) la reducción indirecta por intermediarios generados a partir de compuestos orgánicos oxidados por huecos; iii) la remoción oxidativa de metales como Pb<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> o Tl<sup>+</sup>. Además de la posición del nivel redox de las especies con relación a los correspondientes niveles de las bandas de conducción y de valencia, la especiación y el grado de adsorción o hidrólisis de las especies metálicas involucradas también son importantes para determinar la naturaleza del proceso y el destino final del contaminante.

El camino de reducción directa es el más simple; para ello, la energía del  $e_{bc}^-$  debe ser más negativa que la correspondiente al potencial del par  $M^{n+}/M$  (véase Figura 1 y [Capítulos 4 y 8](#)). En la práctica, se encuentra que sólo los iones metálicos con potenciales más positivos que unos 0,4 V pueden ser reducidos sobre TiO<sub>2</sub> [8-11]. Como se observa en la Figura 1, y como se mencionara en el [Capítulo 3](#), son reducibles, entre otros, Au(III), Hg(II) y Cr(VI), en el rango correcto de pH. Debe advertirse sin embargo, que en general las reducciones al metal libre son multielectrónicas, y las reacciones intermedias de un electrón pueden ser desfavorables aun cuando la global sea exergónica. También deben tenerse en cuenta los factores cinéticos, no incluidos en la Figura 1, que se discuten en el [Capítulo 5](#).

En ausencia de compuestos orgánicos, la reacción conjugada es la oxidación del agua, un proceso muy lento:



Se puede aumentar la eficiencia en la reducción del metal con agentes reductores (reductores de sacrificio), debido a un efecto sinérgico entre la oxidación de los mismos y la reducción de los iones metálicos [10]. Es así que en presencia de ácido salicílico y ausencia de aire, se pueden reducir los iones Cr(VI), Au(III), Hg(II), Pd(II), Pt(IV) y Ag(I) pero no Cu(II), Cd(II) y Ni(II) [10-11]. También se puede depositar Rh e Ir sobre TiO<sub>2</sub> [12].



**Figura 1.** Posiciones de los potenciales redox vs. ENH de varios pares metálicos con relación a los niveles de energía de las bandas de conducción y valencia del  $\text{TiO}_2$  Degussa P-25 a pH 0.

El segundo mecanismo de reducción fue sugerido para explicar el comportamiento de soluciones de Pt, Ag y Au sobre un electrodo de  $\text{TiO}_2$  iluminado y polarizado anódicamente [13]. Como el depósito de metal ocurre solamente en presencia de alcoholes (metanol, etanol o 2-propanol), se estima que no tiene lugar la reducción directa por reacción con  $e_{bc}^-$ , y se propuso una reducción indirecta a través de un catión radical  $\alpha$ -alcohol producido por ataque de  $\text{HO}^\bullet$ :



### 3. COMPORTAMIENTO FOTOCATALÍTICO DE IONES METÁLICOS DE TRANSICIÓN

#### 3.1. Cromo

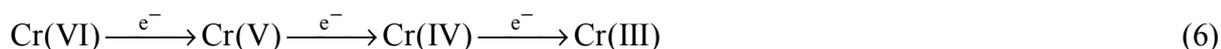
El cromo (VI) es un contaminante frecuente en aguas residuales industriales provenientes de procesos como galvanoplastia, tintura de cueros o manufactura de pinturas. Debido a sus propiedades carcinogénicas y mutagénicas, su concentración en agua potable ha sido regulada en muchos países; por ejemplo, el límite permisible en Suecia y Alemania es de 0,05 ppm [2]. El tratamiento convencional de eliminación del Cr(VI) es su reducción a Cr(III); esta especie es menos tóxica y menos móvil en el medio ambiente. La reducción se lleva a cabo generalmente con tiosulfato de sodio, sulfato ferroso, metabisulfito de sodio o dióxido de azufre; luego, se puede precipitar el Cr(III) alcalinizando el medio.

Las reacciones netas de reducción de Cr(VI), en soluciones ácidas y neutras son, respectivamente:

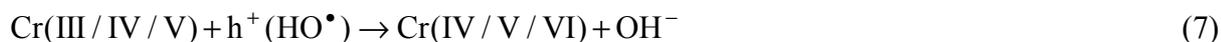


A pH 0, la reacción (4) es termodinámicamente posible ( $\Delta G_{298}^0 = -115,8 \text{ kJ}$ ), si bien el dicromato es cinéticamente estable en soluciones acuosas ácidas, debido al elevado sobrepotencial de la reacción de oxidación del agua. La literatura documenta ampliamente la efectividad del procedimiento fotocatalítico con semiconductores ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Pt/TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{WO}_3$ ) para la reducción de Cr(VI) [8-11, 14-29].

Se ha propuesto que el mecanismo de la reducción fotocatalítica del Cr(VI) incluye etapas sucesivas de transferencia de un electrón al cromo, con formación de las especies intermediarias Cr(V) y Cr(IV), y del producto final estable Cr(III) [30-34]:



Como la oxidación conjugada del agua es muy lenta, el Cr(III) que se deposita sobre la superficie de la partícula, puede ser reoxidado por los huecos acumulados [34]:



La reducción de Cr(VI) se acelera enormemente por adición de EDTA y de otros atrapadores de huecos que puedan competir con la reoxidación, (ecuación (7)), incluyendo al ion amonio [8-11, 30-36]. Estudios recientes mediante espectroscopía EPR indicaron la formación de especies de Cr(V) libre y complejada con EDTA [37], así como evidencias espectroscópicas UV-visible de las mismas [38]. Un proceso similar ocurre en el caso de la reacción en presencia de ácido oxálico. Estos resultados avalarían el mecanismo propuesto en pasos de un electrón.

La reacción fotocatalítica procede con más facilidad a pH bajo, porque la reacción neta consume protones (véanse ecuaciones (4) y (5)), pero el uso de condiciones neutras o alcalinas permite la precipitación e inmovilización del Cr(III) como hidróxido, evitando pasos de separación; de operar en estas condiciones, un tratamiento ácido o fuertemente básico después del proceso fotocatalítico permite separar fácilmente el Cr(III) del catalizador [26]. Domènech y Muñoz [20] indican que el porcentaje de Cr(VI) eliminado aumenta en presencia

de especies frecuentemente encontradas en residuos, como Zn(II), Cd(II), Ni(II), Ca(II), acetato, fosfato, sulfuro o amoníaco.

Los estudios del efecto del oxígeno en el sistema fotocatalítico han arrojado resultados controvertidos. En algunos casos, se ha informado un efecto perjudicial del O<sub>2</sub> [17, 19, 26], en otros no se ha observado ningún efecto particular [22, 28, 35], y en otros se encontró una mejoría del proceso [16, 18, 30]. Un trabajo reciente informa que la presencia de O<sub>2</sub> no parece ejercer ninguna influencia, porque se han encontrado comportamientos similares de catalizadores puros y platinizados. Conceptualmente, el oxígeno podría: a) podría secuestrar los e<sub>bc</sub><sup>-</sup>, formando ion superóxido y compitiendo con el Cr(VI), con un resultado negativo para la reducción de éste; b) podría mediar en el pasaje de los e<sub>bc</sub><sup>-</sup> desde la banda de conducción hacia el Cr(VI), ayudando a su reducción y contribuyendo a disminuir la recombinación; c) podría no competir con el Cr(VI), siendo éste el atrapador de electrones más importante. Los resultados experimentales sugieren que la transferencia de electrones al ion metálico, desde la banda de conducción o desde el Pt, es rápida, y no requeriría la mediación del oxígeno ni sería inhibida por él. El proceso limitante de la velocidad de reacción sería el proceso oxidativo [34].

La presencia de ácidos húmicos acelera la reducción de Cr(VI) sobre partículas de ZnO bajo luz UV-visible. Se ha interpretado que este resultado sugiere la existencia de dos caminos de reacción: 1) como antes, un camino fotocatalítico, acelerado por los donores de electrones, y 2) excitación por luz visible de los ácidos húmicos, seguida de transferencia de electrones a la banda de conducción, los cuales a su vez reducen el Cr(VI) [39].

### 3.2. Metales nobles y plata

El uso extendido de metales del grupo del platino (Pt, Pd, Rh, Ru, Ir y Os) en aplicaciones recientes, como convertidores catalíticos de escapes de automotores y en fármacos inhibidores de cáncer ha aumentado, al mismo tiempo, la preocupación por la contaminación ambiental provocada por estas especies metálicas. En su estado de oxidación cero, las toxicidades de estos elementos son bajas, pero las formas solubles (como los cloruros) son extremadamente tóxicas a niveles tan bajos como 1 ppb. Los convertidores catalíticos, por otra parte, han introducido problemas tales como la emisión a la atmósfera de partículas de metales nobles de tamaño adecuado para llegar a los pulmones [4].

El depósito fotoquímico de metales nobles y, en los años 70, la fotorreducción con TiO<sub>2</sub> de iones de metales nobles encontró gran interés en procesos fotográficos (véanse, por ejemplo, las referencias [40-42]).

#### *Plata*

Los efluentes de procesos fotográficos y las aguas residuales de joyería contienen grandes cantidades de plata disuelta. Si bien no se conocen en detalle los efectos tóxicos de la plata, se sabe que es un bactericida efectivo y que, consecuentemente, puede dañar organismos vivos. Los niveles máximos permitidos en aguas municipales de los EE.UU., están en el intervalo 0,05-5,0 ppm [2]. Para evitar problemas de contaminación y para recuperar la plata, se han desarrollado diversas metodologías de separación de los efluentes que la contienen. El depósito fotocatalítico de plata metálica ha sido ampliamente usado en la recuperación de este metal, principalmente de efluentes residuales fotográficos. También cabe señalar que la fotocatalisis se ha utilizado en la preparación de semiconductores modificados y como base de procesos para la obtención de imágenes fotográficas.

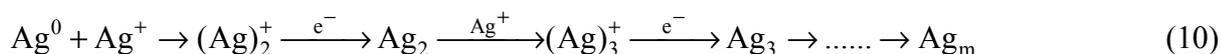
En realidad, se conoce desde la década de los años 20 que la plata se fotodeposita sobre semiconductores por irradiación de sales de  $\text{Ag}^+$  con luz UV [43-51], en algunos casos con liberación simultánea de oxígeno en una relación molar  $\text{Ag}/\text{O}_2$  cercana a 4, de acuerdo con la estequiometría de la reacción (8):



Cuando se establecieron las bases del comportamiento fotocatalítico de los semiconductores, se atribuyó la formación de depósitos de plata a la transferencia de electrones de la banda de conducción a iones  $\text{Ag}^+$  adsorbidos [46-48]. Se encontró que la velocidad aumentaba con el pH (relacionándose este hecho a una mayor adsorción), y que variaba según la sal de partida en el orden  $\text{ClO}_4^- < \text{NO}_3^- \approx \text{SO}_4^{2-} < \text{F}^- \approx \text{PO}_4^{3-}$  [52-58].

Recientemente, se ha publicado un método conveniente para la remoción de plata en el procesamiento de residuos fotográficos, mediante la fotocatalisis con  $\text{TiO}_2$  (luz UV o solar). La plata disuelta es reducida a  $\text{Ag}(0)$ , mientras que el tiosulfato, reactivo químico predominante en el fijador, tiene dos efectos opuestos: 1) es el reductor de sacrificio, que atrapa los huecos, aumentando la velocidad de reducción de la plata; 2) a altas concentraciones, compleja al ion  $\text{Ag}^+$ , estabilizándolo e impidiendo la fotocatalisis. Al final del proceso, la plata metálica es separada del  $\text{TiO}_2$  por sonicación [59].

Los primeros estudios de la década del 60 informaron evidencias de la formación de plata metálica [43], y los estudios subsiguientes centraron la atención en la morfología de los depósitos. Se identificaron esferoides de unos 20 Å de diámetro, que presentaban el espectro de absorción característico de la plata coloidal. La formación de estas partículas podía producirse de acuerdo a dos caminos: a) agregación de átomos de plata, ecuación (9), y b) secuencia de procesos alternantes, de agregado de iones  $\text{Ag}^+$  a las partículas, y de captura electrónica, ecuación (10). En este caso, la partícula de  $\text{Ag}(0)$  se genera como en el proceso de formación de la imagen latente en la fotografía con haluro de plata [60].



El tipo y tamaño de las partículas de plata dependen de la naturaleza del  $\text{TiO}_2$ : estudios de TEM revelaron partículas de 2-8 nm homogéneamente distribuidas en el caso de P-25, mientras que un fotocatalizador de BDH produjo partículas mayores y aglomeradas, de tamaños y formas diferentes. La plata metálica no pudo ser detectada sobre rutilo porque la dispersión de la plata sobre esta fase es muy pobre [61-62].

Los procesos primarios del depósito fotocatalítico de plata sobre nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  fueron analizados recientemente mediante experimentos de fotólisis de pulsos láser resueltos en el rango de los picosegundos [63]. En la misma escala de tiempo, se observaron estados superficiales de fotoelectrones atrapados en la superficie (probablemente  $\text{Ti(III)}$ ) y depósitos de plata. Se infirió que el paso determinante de la velocidad de formación del depósito coloidal es una transferencia de un electrón de esfera interna de  $\text{Ti(III)}$  a  $\text{Ag}^+$ ; las partículas crecen de acuerdo con la secuencia alternante de agregación y reducción propuesta en la ecuación (10).

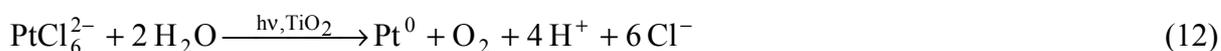
## Platino

La producción de platino origina efluentes acuosos que contienen pequeñas cantidades del metal; su recuperación es de enorme interés económico y ambiental. El platino soluble es tóxico, y la inhalación de las partículas metálicas, pequeñas y finamente divididas, pueden ser muy peligrosas. Se han usado varias técnicas de recuperación: precipitación, extracción por solventes, intercambio iónico o reducción. El parámetro crítico para la elección del método lo constituyen los costos económicos asociados. En este sentido, el depósito fotocatalítico puede ser un método alternativo menos caro y más simple; el metal reducido mediante esta técnica es separado del fotocatalizador con agua regia. Otra alternativa es el uso directo del producto Pt/TiO<sub>2</sub> como catalizador.

La ecuación (11) describe la reducción de PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> sobre TiO<sub>2</sub>:



El proceso conjugado es la oxidación del agua por huecos, y la reacción redox global es:



La reacción (12) es termodinámicamente posible, y la fotocatalisis es adecuada, por lo menos en su reacción catódica, ya que  $E^{\circ}_{\text{PtCl}_6^{2-}/\text{Pt}^0} = 0.691 \text{ V}$ . En cambio, la reacción anódica es difícil en ausencia de un atrapador de huecos más eficiente que el agua.

La adición de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> a suspensiones acuosas desgasadas de TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub> o SrTiO<sub>3</sub> da lugar al depósito irreversible de Pt(0) sobre las partículas, sin reoxidación del metal; la reacción es acelerada por el acetato [64-66]. El depósito fotosintético de Pt (y también de Pd) sobre monocristales de TiO<sub>2</sub> es un proceso de oxidación fotoasistido en el electrodo iluminado y un proceso de reducción en el electrodo no iluminado [67-68]; estos resultados son similares a los del fotodepósito de cobre [69] (véase más adelante). Sin embargo, también se observa un depósito de 10% de metales nobles sobre superficies iluminadas; este hecho sugiere que la reducción en esas zonas es ayudada por estados superficiales y grietas. Los mejores resultados para depositar Pt con TiO<sub>2</sub> a partir de PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> se obtuvieron en soluciones ácidas, baja intensidad de luz, alta fuerza iónica, bajo contenido de O<sub>2</sub> y temperaturas mayores que la ambiente [70]. Sin embargo, la velocidad de fotodepósito era dependiente de la naturaleza del semiconductor: por ejemplo, sobre CdS, el depósito era mayor a altas intensidades de luz. Por otra parte, la velocidad de depósito del metal no dependía de la naturaleza de la sal de platino, excepto que era menor en el caso de compuestos no iónicos como la platino-dinitrodiamina [12].

No se conoce todavía con exactitud el estado de oxidación del platino en el depósito, y los resultados dependen de la presencia de atrapadores de huecos y de la naturaleza del semiconductor. Sobre TiO<sub>2</sub> y en presencia de acetato, en algunos casos se identificó la formación de Pt metálico [66, 71], mientras que otros estudios [72-73] indicaron la formación de una mezcla de compuestos de Pt(II) y Pt(IV). El estado cerovalente sólo se ha observado con exceso de acetato pero, aún en este caso, parte del Pt depositado tiende a repartirse en estados di- y tetravalente, como óxidos, hidróxidos u óxidos clorados. En ausencia de acetato [12], se originan pequeños cristalitos iniciales (1 nm) de Pt(0) que forman grandes aglomerados cuyo tamaño crece al aumentar los contenidos del metal y tiempos de iluminación. Tanto la composición como la cantidad de los fotodepósitos dependen del grado de hidrólisis del PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>. Si el pH es bajo, o la concentración de cloruro es elevada (es decir, en condiciones en las cuales la hidrólisis no es importante), no se observan fotodepósitos. En medios básicos, los productos de la fotocatalisis son PtO<sub>2</sub> y Pt(OH)<sub>2</sub> y, en medios menos

básicos o ácidos, sólo se forma  $\text{Pt}(\text{OH})_2$  [74]. En presencia de ácido acético, se deposita  $\text{Pt}(0)$ , probablemente a través de un mecanismo indirecto a partir de radicales libres fuertemente reductores [75]. Sobre  $\text{Pt}/\text{CdS}$ , a baja concentración de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  y a pH 2.3, se produce  $\text{PtS}$ , mientras que a pH 13 el depósito consiste en  $\text{PtO}_2$  y  $\text{Pt}(\text{OH})_2$  [76-77].

Si existen depósitos de plata metálica sobre el dióxido de titanio, la totalidad de los fotodepositos de Pt se orientan sobre la plata, con un mecanismo similar al propuesto por las ecuaciones (9) ó (10) [60, 62].

Se ha descrito recientemente un método para la recuperación de  $\text{PtCl}_6^{2-}$  a bajas concentraciones que usa condiciones similares a las de los procesos hidrometalúrgicos (bajo pH y alta concentración de cloruro), en un sistema de flujo continuo con recirculación a través de una columna iluminada que contiene el fotocatalizador, con metanol como reductor de sacrificio. Con este método, se ha obtenido una esponja de  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$ , fácilmente separable por centrifugación, de la cual el Pt fue recuperado casi cuantitativamente por disolución con agua regia o ácido clorhídrico clorado [78].

### Paladio

La formación de fotodepositos UV de Pd sobre capas delgadas de  $\text{TiO}_2$  se interpretó tempranamente como un proceso fotoelectroquímico [79]. Al avanzar en la interpretación del fenómeno, se concluyó que la nucleación de Pd en cúmulos<sup>1</sup> nanométricos requiere de una concentración crítica de electrones elevada, que se logra mediante iluminación prolongada; de ese modo, se forman granos de Pd sobre la superficie. La fuerza impulsora de la fotonucleación es la remoción de huecos, que ocurre en los sitios superficiales desnudos del  $\text{TiO}_2$  [80]. Como se dijo anteriormente [67-68], la formación de depósitos de Pt y Pd sobre monocristales de  $\text{TiO}_2$  ocurre preferentemente en la oscuridad, si bien las grietas superficiales también pueden ser sitios selectivos de reducción.

La adición de  $\text{PdCl}_2$  a suspensiones acuosas desgasadas de  $\text{TiO}_2$  da lugar al depósito irreversible de  $\text{Pd}(0)$  [64-65, 81-82], sin que se registre evolución de hidrógeno. La velocidad aumenta en presencia de metanol [83] y otros aceptores de huecos. Se ha propuesto que la formación de fotodepositos en ácido acético glacial está acoplada con la oxidación fotoasistida del ácido [84]:



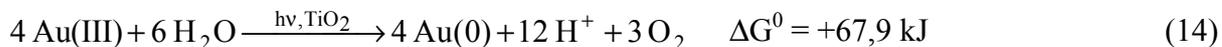
El oxígeno compite con la reducción, especialmente en medio ácido [85]. La reacción no ocurre a pH 0 y es máxima en el rango 3-5, con formación de precipitados de oxo- o hidroxocompuestos a  $\text{pH} > 7$  [85-86]. En presencia de 2-propanol, bajo argón, se ha encontrado la formación de un material que parecía contener cantidades apreciables de  $\text{Pd}(\text{II})$  [87]. Un trabajo reciente menciona la preparación de membranas basadas en Pd por depósito fotocatalítico [88].

### Oro

El oro es un material de importancia económica extrema en varias aplicaciones industriales y ampliamente usado en la manufactura de joyería y metalizado. Se investigan constantemente métodos para su recuperación, y la fotocatalisis parece ser una excelente técnica para este propósito.

<sup>1</sup> Hemos traducido el término inglés *cluster* por su equivalente español más próximo, *cúmulo*.

En trabajos iniciales, se informó que el oro se deposita rápidamente por iluminación de cloruros acuosos ( $E^{\circ}_{\text{AuCl}_4^-/\text{Au}^0} = +1,0 \text{ V}$ ) en presencia de  $\text{TiO}_2$  (luz UV) o  $\text{WO}_3$  (luz visible) en medio ácido [89]. No se trata en realidad de un proceso fotocatalítico, ya que la reacción neta (14) es endoenergética, y se vuelve posible bajo iluminación en presencia de un semiconductor:



Según este estudio, el oxígeno no afecta a la velocidad de depósito. La reacción es fuertemente dependiente del pH (el intervalo óptimo está entre 5 y 6), por los complejos procesos hidrolíticos del oro. A pH 0 la fotorreducción ocurre sólo en presencia de metanol.

El uso de la técnica EXAFS permitió establecer que, al igual que en el caso de la plata (ecuaciones (9) y (10)), el mecanismo consta de dos etapas, de nucleación y de crecimiento de los cristallitos metálicos [90].

Se ha usado también un catalizador de  $\text{TiO}_2$  inmovilizado, soportado sobre esferas de vidrio, bastante activo para la fotorreducción y la recuperación de oro [91].

### **Rodio**

La obtención de fotocatalizadores de Rh/CdS por irradiación UV o visible de soluciones de cloruro de rodio bajo argón involucra la formación de Rh(0) sobre la superficie de CdS [92-93]. Se ha ensayado este proceso como método de recuperación de rodio, lográndose la reducción total al estado metálico a partir de soluciones acuosas de cloruro de rodio a pH 0 en dispersiones de  $\text{TiO}_2$  con luz solar simulada [85] en ausencia de oxígeno y en presencia de metanol (o etanol [86]). En contraste con el caso del oro, y más marcadamente que en el caso del paladio, el oxígeno interfiere en la reacción. La cantidad de Rh eliminado aumenta con el pH, debido a la lenta hidrólisis de  $\text{Rh}^{3+}(\text{ac})$  a  $\text{Rh}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . La fotorreducción es más lenta que en el caso del Au(III), lo cual sugiere algún tipo de barrera cinética; sin embargo, este efecto puede aprovecharse para la recuperación selectiva (véase más adelante). La formación de depósitos alcanza su máxima velocidad a pH 1,87; a pH mayores que 3,1, el Rh es estable con respecto a la reducción y permanece en solución.

### **3.3. Hierro, mercurio, cobre y uranio**

#### **Hierro**

El hierro no es especialmente tóxico y generalmente no se controla su presencia en efluentes, salvo por los efectos indeseables de turbiedad ocasionada por precipitados de óxidos o hidróxidos. La insolubilidad de éstos se suele aprovechar para eliminar el hierro, por agregado de álcalis, cuando la situación lo requiere. El efecto principal de la presencia de iones Fe(II) o Fe(III) en un sistema fotocatalítico es la aceleración o inhibición de las reacciones de oxidación. Para este tópico se recomienda consultar el [Capítulo 5](#), la referencia [5] y las referencias allí indicadas.

#### **Mercurio**

El mercurio (II) es un componente frecuente de aguas residuales industriales. Es tóxico a concentraciones mayores que 0,005 ppm, y no puede ser degradado bio- o químicamente. La contaminación de aguas con mercurio fue responsable de un desastre ecológico de proporciones en Minamata, Japón. En Suecia y Alemania la cantidad permisible en agua potable es 0,001 ppm [2]. Los compuestos de mercurio se usan principalmente como plaguicidas agrícolas; también se usan en la industria cloro-álcali, en pinturas, como

catalizadores, en componentes eléctricos, cosméticos, termómetros, manómetros, baterías, materiales dentales, etc. La toxicidad de los compuestos orgánicos, como el metil- o fenilmercurio, es considerablemente mayor que la de las especies inorgánicas. Los tratamientos comunes de remoción se basan en la precipitación como sulfuro, el intercambio iónico, la adsorción, la coagulación y la reducción. El potencial redox  $E^{\circ}_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^0} = +0,80 \text{ V}$  permite la reducción fotocatalítica del ion  $\text{Hg}^{2+}$  con  $\text{TiO}_2$ , y el metal puede recuperarse por tratamiento con agua regia. También se ha propuesto un proceso de recuperación del mercurio metálico de la superficie del catalizador por evaporación [94].

Ya en 1978, se informó que el mercurio se deposita en distintas formas sobre un electrodo de  $\text{TiO}_2$ . Las soluciones concentradas de  $\text{HgCl}_2$  originaban depósitos de calomel, mientras que las soluciones diluidas ( $\leq 10^{-4} \text{ M}$ ) originaban Hg metálico, el cual también se obtenía con soluciones de nitrato de cualquier concentración. La reacción se acelera por platinización del  $\text{TiO}_2$  [95] y ocurre también sobre otros catalizadores en polvo como  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{WO}_3$  puro y modificado [9-11, 16, 96-100]. El depósito en ausencia de oxígeno es parcial [16, 97-101], y sólo se completa en presencia de un reductor [102]. También se alcanzó una alta eficiencia de remoción con iluminación solar [16, 96, 98, 100].

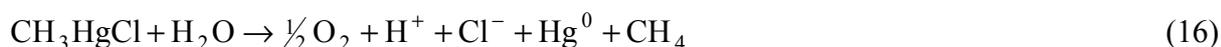
La transformación fotocatalítica de  $\text{Hg(II)}$  depende fuertemente de la naturaleza de la sal mercúrica y del pH. La remoción de  $\text{HgCl}_2$  es muy eficiente a pH 4.6, y va acompañada con una disminución del pH, de acuerdo con la estequiometría de la ecuación (15) [99]. Tanto a pH 0 como a pH 7, los huecos reoxidan y redisuelven el mercurio; la adición de un atrapador de huecos como el metanol ocasiona el depósito completo de  $\text{Hg(II)}$  sin redisolución [4, 99].



En el caso del nitrato mercúrico, la máxima velocidad de remoción tiene lugar a pH alcalino (10,3 – 11,2) [101]. Resultados recientes [103] con  $\text{Hg(NO}_3)_2$ ,  $\text{Hg(ClO}_4)_2$  y  $\text{HgCl}_2$  confirman la máxima reducción a pH 11, pero el cloruro también se deposita bien a pH 7. Según el material de partida, se obtienen distintos depósitos, tales como Hg, calomel u óxidos/hidróxidos de mercurio. Se informa también que, como en el caso del  $\text{Cr(VI)}$ , el oxígeno no inhibe esencialmente la velocidad de reacción. La obtención de calomel indicaría igualmente pasos de reducción de un electrón.

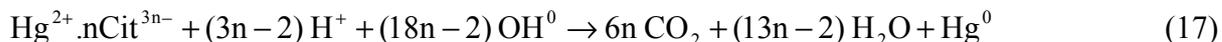
Se ha investigado la transformación de otras formas inorgánicas y orgánicas de mercurio (II). El dicianomercurio (II) y el ion tetracianomercuriato (II), contaminantes altamente tóxicos provenientes de procesos de cianuración de metales preciosos, se eliminaron en más de un 99% por degradación sobre  $\text{TiO}_2$  en soluciones alcalinas, con formación de depósitos de Hg y  $\text{HgO}$  y oxidación simultánea de cianuro a nitrato y  $\text{CO}_2$  [104].

La fotorreducción y el depósito de mercurio a partir de soluciones de cloruro de metilmercurio(II) sólo es posible en presencia de metanol y ausencia de oxígeno, de acuerdo con la siguiente estequiometría [4, 99]:



Se ha logrado también la mineralización completa del colorante mercurocromo (mercromina) por oxidación fotocatalítica sobre  $\text{TiO}_2$  en soluciones oxigenadas y en presencia de citrato, con formación de depósitos de mercurio metálico [105]. Se ha propuesto que, en este caso, la reacción ocurre por ataque de  $h_{\text{bv}}^+$  o  $\text{HO}^\bullet$  sobre el complejo citrato- $\text{Hg}^{2+}$ , con formación de  $\text{O}_2^{\bullet-}$  por transferencia de electrones al oxígeno (y no al  $\text{Hg}^{2+}$ ), sugiriéndose que

esta ruta sería común en la mayoría de las fotocatalisis de compuestos organomercurícos covalentes [106].



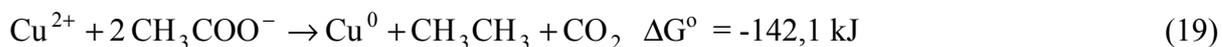
También es posible llevar a cabo la mineralización del cloruro de fenilmercurio, un plaguicida agrícola, por fotocatalisis con  $\text{TiO}_2$  con inmovilización simultánea de Hg sobre el catalizador [11].

### Cobre

El cobre está presente como trazas en aguas naturales; también suele estar presente en aguas residuales provenientes de industrias como la electrónica, construcción, maquinaria industrial, transporte, suministros militares y galvanoplastia. Es tóxico en concentraciones mayores a 100 ppm. En Suecia, el límite permisible para agua potable es 0,05 ppm [2]. La remoción de cobre se lleva a cabo usualmente por electrólisis, intercambio iónico, adsorción sobre carbón activado, precipitación química, ósmosis inversa o extracción por solventes, pero algunos de estos métodos no son efectivos para bajas concentraciones. Se ha propuesto que el depósito fotocatalítico de cobre sobre partículas de  $\text{TiO}_2$  sería una técnica eficiente y de bajo costo [17, 107-110]. En el proceso fotocatalítico, el oxígeno es generalmente perjudicial, porque su reducción a agua, a peróxido de hidrógeno o incluso a radical superóxido por los electrones de la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$  está favorecida termodinámicamente [111].

El trabajo pionero de Wrighton et al. [69] informa la medición de excelentes fotocorrientes con depósitos de cobre por irradiación de electrodos de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SrTiO}_3$  en una solución acuosa de  $\text{CuSO}_4$ . Aun bajo condiciones de circuito abierto, el depósito de  $\text{Cu}(0)$  ocurre en las áreas oscuras del fotoelectrodo junto con la producción de oxígeno en las zonas iluminadas.

También se ha informado un método efectivo para la remoción y depósito de cobre en concentraciones aun menores a 10 ppm (en ausencia de oxígeno), resultando ser éste un procedimiento valioso para preparar materiales modificados de  $\text{Cu}/\text{TiO}_2$ . En este procedimiento se provoca la reducción de  $\text{CuSO}_4$  a  $\text{Cu}(0)$  por iluminación de suspensiones acuosas de polvos de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{WO}_3$  en condiciones anaerobias, tanto en presencia como en ausencia de acetato [112]. En ausencia del atrapador de huecos, el depósito ocurre en el modo fotosintético, ecuación (18) mientras que en presencia de acetato, la reacción es fotocatalítica (ecuación (19)):



En este caso, no son posibles reacciones de tipo foto-Fenton (véase [Capítulo 1](#) y ref. 5) porque el cobre está depositado y no en solución. Los rendimientos de depósito de cobre fueron más altos en el último caso porque, en el modo fotosintético, la reacción inversa es espontánea y un cortocircuito conduce a la reoxidación del cobre. En presencia del atrapador, la reacción inversa es menos probable porque la oxidación de acetato compite más favorablemente que la del agua con la reoxidación del cobre [64]. Como hecho notable, el depósito se observaba sólo con algunos donores como formiato, oxalato, ácido cítrico, EDTA, etc., y no con otros como terbutanol, acetato o propionato, pero no se ha podido establecer una correlación clara entre el depósito del cobre y las propiedades fisicoquímicas de los atrapadores. Sin embargo, el depósito es siempre efectivo en presencia de pequeñas cantidades de metanol, aun en mezclas que contienen otras sustancias orgánicas, sugiriendo

que el agregado de metanol sería conveniente para tratar mezclas residuales de compuestos orgánicos y cobre donde el depósito del cobre es lenta [110].

Con respecto a la naturaleza del depósito, se han obtenido resultados controvertidos y dependientes de la presencia de oxígeno. En algunos casos, la remoción del Cu(II) fue exitosa [64, 66, 112-114], pero en otros se observó una reproducibilidad pobre [107] o incluso la ausencia de depósitos [12]. Se interpretó que la fotorreducción llega sólo a Cu(I), y no al estado metálico, aun en presencia de ácido acético o bajo atmósfera reductora. Sobre ZnO, tanto en suspensiones oxigenadas como desoxigenadas de tampón acetato, se ha observado fotorreducción de Cu(II) con alto rendimiento, aunque con disminución de la velocidad a largos tiempos de irradiación debido al efecto apantallante de los depósitos de cobre [107]. Se ha informado también el depósito fotoelectroquímico de especies de cobre sobre partículas de TiO<sub>2</sub> en oxígeno en presencia de donores como EDTA y 2,2',2''-nitrioloetanol (TEA). En suspensiones neutras y alcalinas, se forma Cu(0) ó Cu<sub>2</sub>O, pero a pH 5 el Cu metálico se forma sólo en presencia de EDTA; se propone la participación del complejo Cu<sup>2+</sup>-EDTA, que se reduce por electrones de la banda de conducción a Cu<sub>2</sub>O ó Cu. Como una interesante aplicación de este sistema, se obtuvo el depósito de especies de cobre sobre las partes irradiadas de una placa de alúmina recubierta con un sol de TiO<sub>2</sub> a partir de una solución de baño de cobreado químico que contenía EDTA [108]. Se propone que la formación de una mezcla de Cu<sub>2</sub>O y Cu(0) a partir de soluciones oxigenadas de fenol [113] o formiato [115], se debe a una reducción y reoxidación continua (ecuaciones 20 y 21) seguida por una reducción más pronunciada de Cu<sup>2+</sup> a Cu(0) o desproporción de Cu<sup>+</sup> (ecuación (22)):



No puede excluirse tampoco el camino por el cual los iones Cu<sup>2+</sup> actúan meramente como trampas de electrones:



Se ha propuesto un método de metalizado de Cu por fotodepósito sobre películas y partículas de TiO<sub>2</sub> en una solución de tartrato de cobre alcalino, útil para la fabricación de componentes microelectrónicos [113]. Estudios espectroscópicos sugieren que la fotorreducción inicial forma pequeñas partículas de Cu<sub>2</sub>O, mientras que las partículas de Cu se observan sólo a tiempos de iluminación largos y/o altas intensidades; nunca se forma CuO. Otros trabajos informan resultados diferentes en ausencia de aire: la reducción genera Cu<sup>+</sup> y no se forma CuO; la reoxidación espontánea tiene lugar posteriormente, por exposición al aire [109, 116]. En estos casos, no se obtiene cobre metálico, ni siquiera en presencia de ácido acético o hidrógeno. Una consecuencia útil de este comportamiento es la posibilidad potencial de separación simultánea de metales nobles y comunes, tal como se describirá más adelante.

Basándose en estas propiedades, se ha diseñado un procedimiento cíclico para corrientes residuales mixtas de compuestos orgánicos y sales de cobre, como las generadas por los baños de cobreado químico [109, 117]. Un primer paso fotocatalítico reductivo con TiO<sub>2</sub>, en ausencia de O<sub>2</sub>, con formiato, produciría una mezcla de Cu(I) y Cu(0), al que seguiría un paso oxidativo, concentrador de volumen, efectuado en la oscuridad y en presencia de oxígeno. Los compuestos orgánicos serían luego mineralizados por un nuevo paso fotocatalítico.

Se ha analizado la eficiencia de tres técnicas diferentes: electrodiálisis, coulombimetría y fotocatalisis en el tratamiento de efluentes y lodos provenientes de la industria del metalizado. Si bien las técnicas son muy diferentes y no se puede realizar una comparación absoluta, la eficiencia del procedimiento fotocatalítico con  $\text{TiO}_2$  (luz UV o solar) en presencia de donores de electrones ( $\text{HCOOH}$ , EDTA o ácido acético), resulta satisfactoria, con un tiempo de depósito razonable: 57-76 % en pocas horas [118].

Recientemente, se ha preparado por sol-gel un fotocatalizador flotante útil para el fotodepósito de Cu, que es una dispersión de nanocristales de  $\text{TiO}_2$  en grafito exfoliado y un aglomerante de silicato. El material es reciclable, regenerable y es posible “pelar” el cobre de la superficie del material para obtener Cu metálico puro. Esta técnica podría extenderse a otros metales tales como Au, Pt, Pd y Ag [119].

### **Uranio**

Generalmente, el uranio se elimina de efluentes acuosos por adsorción sobre superficies de óxidos, reducción biológica o precipitación. El uranilo ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) no puede reducirse fotocatalíticamente al estado elemental, aun a pH 14, pero sí a estados de oxidación menores ( $\text{U}^{4+}$ ,  $\text{UO}_2^+$ ,  $\text{U}^{3+}$ ), dependiendo del pH. Después de la fotorreducción de soluciones de uranilo a pH 6 en suspensiones o sobre electrodos de  $\text{TiO}_2$  iluminados en presencia de reductores de sacrificio (2-propanol, acetato o formiato), la reoxidación conduce a un óxido gris oscuro de estequiometría cercana a  $\text{U}_3\text{O}_8$ , que se deposita sobre el catalizador. Se ha postulado que la complejación de uranilo con los atrapadores de huecos es esencial en el proceso [120]. Los iones uranilo también pueden eliminarse en presencia de EDTA; hay una influencia notable de la relación U:EDTA y del pH de la solución. La velocidad es máxima a pH 2,14; la reoxidación del sobrenadante a U(VI); es importante en estas condiciones, pero despreciable en medios neutros y básicos. Se proponen dos tratamientos posibles: 1) a pH 7, para alcanzar un compromiso entre la velocidad de reducción y la remoción de U adsorbido por adsorción; 2) a pH variable, realizando la reducción en medio ácido y aumentando luego el pH del medio para adsorber el U reducido, con posterior centrifugación [121].

## **3.4. Iones metálicos oxidables**

### **Níquel**

La toxicidad del níquel es importante; las regulaciones alemanas exigen concentraciones menores de 0,05 ppm para agua potable [2]. Las tecnologías de remediación más usuales incluyen adsorción sobre carbón activado, biomasa u óxidos metálicos, así como retención por intercambio iónico [7].

El Ni(II) ( $E^\circ = -0,23 \text{ V vs. ENH}$ ) y, en general, los metales con potenciales redox relativamente negativos no pueden ser reducidos directamente por los electrones de la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$  a pH < 7 a través de los tres mecanismos mencionados en la [Sección 2](#) [7]. La ruta oxidativa tampoco es posible porque el níquel no tiene estados de oxidación más altos accesibles [75]. Es posible, en cambio, una reacción fotoinducida a través de una especie oxidable que produzca un intermediario fuertemente reductor (véase más abajo).

Se han obtenido resultados contradictorios. Así por ejemplo, se informa sobre la ausencia de depósitos de níquel sobre Degussa P-25, un fenómeno que está de acuerdo con los datos del potencial redox del níquel [12]. Por el contrario, y en contradicción con lo anterior, se informa la producción de un depósito de NiO a partir de una solución acuosa de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  atribuida a la reducción fotocatalítica sobre  $\text{SrTiO}_3$ , seguida de reoxidación [122]. La observación de un depósito en el caso del uso de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  [123] sólo pudo

ser explicado por el efecto de cuantización (ver [Capítulo 4](#)), que provoca un aumento en el  $U_{fb}$  del material de alrededor de 0.6 V con respecto al de la anatasa. Esto reforzaría la hipótesis de que el níquel no puede reducirse termodinámicamente sobre partículas micrométricas de  $TiO_2$ .

Por otra parte, en presencia de oxalato, etanol o metanol, pudo observarse la reducción del níquel en solución [75]. En estos casos, se ha postulado que el proceso tiene lugar por una reacción indirecta que comienza por la oxidación del agente de sacrificio por huecos, con formación de, por ejemplo,  $CO_2$  y  $CO_2^{\bullet-}$  cuando el compuesto es oxalato:



El  $CO_2^{\bullet-}$  es un fuerte reductor ( $E^0 \cong -1.9$  V) y podría reducir Ni(II) a una especie de Ni(I), la cual a su vez se reduciría a Ni metálico, por acción de otro  $CO_2^{\bullet-}$ , de un electrón de la banda de conducción, o por desproporción a Ni(II) y Ni(0).

Otro trabajo propone que son posibles ambos mecanismos, el directo y el indirecto. En ausencia de atrapadores de huecos, ocurriría la ruta reductiva directa que es cinéticamente lenta porque el camino anódico es la oxidación del agua. El efecto deletéreo del oxígeno confirma que la reacción es mediada por electrones. La adición de formiato causa una aceleración de la velocidad de eliminación de Ni(II), que ocurriría por la ruta indirecta. La detección de NiO por XPS después de la reacción, indicaría la posibilidad de ataque de huecos sobre las islas de níquel inicialmente formadas [7].

### ***Plomo, talio, manganeso y cadmio***

El plomo se utiliza en insecticidas, baterías, pinturas, aleaciones, tuberías de agua, acabado de metales, fertilizantes, pesticidas, pinturas y contenedores de alimentos. Está presente en aguas residuales municipales y de la minería y refinerías, de la manufactura química y de industrias misceláneas. Sus compuestos se han usado extensamente en aditivos de gasolina pero, como es sabido, esta aplicación ha sido prohibida en la mayoría de los países debido a las peligrosas consecuencias ambientales. La concentración en el aire de la Ciudad de Buenos Aires ha bajado fuertemente como consecuencia del reemplazo de las gasolinas que lo contenían. El límite permisible de plomo en agua potable en Suecia y Alemania es de 0,04-0,05 ppm [2].

El cadmio no existe libre en la naturaleza. Se usa en galvanoplastia, aleaciones, pinturas, insecticidas, baterías y como absorbedor de neutrones en reactores nucleares. Es muy tóxico y puede entrar al cuerpo humano a través de alimentos contaminados con residuos de fertilizantes. El nivel recomendado en agua potable se sitúa por debajo de 5 ppb y está incluido en la lista de contaminantes prioritarios de la US EPA, junto con el plomo y el talio [2]. Su presencia en suelos y sedimentos aumenta la posible contaminación de aguas. Un estudio reciente informa niveles superiores a los niveles guías en el acuífero Puelche, que alimenta de agua potable a una vasta región de la pampa argentina [124].

El manganeso es muy común en la naturaleza, pero su presencia como Mn(II) disuelto en cuerpos de agua indica un importante grado de contaminación por materia orgánica (muy bajos niveles de oxígeno disuelto). El Mn(II) puede oxidarse en dichas aguas a  $MnO_2$  a través de procesos fotocatalíticos naturales en presencia de partículas semiconductoras tales como  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$  o  $ZnO$ . La presencia de  $MnO_2$  en suministros de agua no es recomendable debido a la posible formación de precipitados oscuros no deseables.

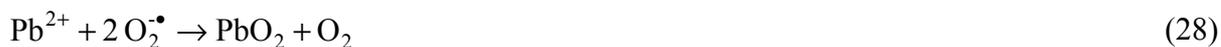
El talio se usa en aleaciones, como rodenticida, en ventanas de IR y materiales electrónicos; es extremadamente tóxico.

Como ya se dijo, la ruta directa reductiva en sistemas fotocatalíticos con  $\text{TiO}_2$  para metales con valores negativos de  $E^\circ$  relativamente altos, tales como el plomo ( $E^\circ_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0} = -0,126 \text{ V}$ ) o el manganeso ( $E^\circ_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^0} = -1,026 \text{ V}$ ), está prohibida o es muy difícil. En contraste, es posible la ruta oxidativa a través del ataque por huecos, debido a la existencia en estas especies metálicas de estados estables de oxidación más altos, que además forman óxidos poco solubles en agua.

La irradiación de electrodos semiconductores sumergidos en soluciones conteniendo plomo y talio bajo polarización anódica conduce al depósito de los respectivos óxidos sobre las áreas iluminadas, de acuerdo con la ecuación (25) [40-41].



El tratamiento de soluciones de  $\text{Pb}^{2+}$  puede hacerse con  $\text{TiO}_2$  puro o  $\text{TiO}_2$  platinizado; el proceso (favorecido en aire) es más eficiente en el segundo caso. Según el catalizador empleado, se forma  $\text{PbO}$  o  $\text{PbO}_2$ , respectivamente [97, 125-126]. Aunque el valor del potencial  $E^\circ_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}} = +1,46 \text{ V}$ , es suficientemente positivo para la oxidación del  $\text{Pb(II)}$  sobre  $\text{TiO}_2$ , la ausencia de oxidación sobre el semiconductor puro se ha atribuido al alto sobrepotencial para la reducción conjugada de oxígeno. La carga de Pt sobre el dióxido de titanio disminuiría este sobrepotencial [126]. Otra interpretación propone la reducción de  $\text{Pb(II)}$  a  $\text{Pb(0)}$  sobre las islas de platino, con la oxidación del agua como proceso conjugado [125], y la oxidación posterior a  $\text{PbO}_2$  por los huecos de la banda de valencia o por reacción con  $\text{O}_2^{\bullet}$ :



Este proceso no se observa en atmósfera de argón, o con  $\text{TiO}_2$  puro aun en presencia de oxígeno. El  $\text{TI}^+$ , se transforma en  $\text{TI}_2\text{O}_3$ ; también se transforman  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ , especialmente a bajas concentraciones, con un orden de velocidad  $\text{Pb}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{TI}^+ > \text{Co}^{2+}$  [97].

La fotocatalisis heterogénea de nitrobenzeno en agua a pH 6 en presencia de bajas concentraciones de  $\text{Pb(NO}_3)_2$  conduce a la degradación del compuesto orgánico y a la remoción simultánea de plomo como  $\text{PbO}_2$ . La ausencia de eliminación a pH ácido se atribuye a la repulsión electrostática entre la superficie positiva del  $\text{TiO}_2$  y el  $\text{Pb}^{2+}$  [127].

La reducción de  $\text{Pb}^{2+}$  a plomo metálico que, como hemos visto, no es posible sobre  $\text{TiO}_2$  puro [97, 125], puede tener lugar usando un catalizador modificado, formado por nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  complejadas superficialmente con cisteína. De esta forma cambian las propiedades redox del semiconductor y aumenta la adsorción de iones metálicos. Se ha propuesto que también sería posible la reducción de  $\text{Cd(II)}$  en presencia de complejantes adecuados [128-130]. El tratamiento fotocatalítico directo de complejos de plomo parece ser un método promisorio para la recuperación del metal [131]. Trabajos recientes proponen la eliminación de  $\text{Pb(II)}$  [132-133] y de  $\text{Cd(II)}$  [134] de soluciones con EDTA por fotocatalisis heterogénea sobre  $\text{TiO}_2$  y posterior adsorción en medio alcalino. Se indica la formación de depósitos de  $\text{PbO}_2$  a pH 6 en aire [135]. Recientemente, se ha informado que un sistema fotocatalítico formado por un papel recubierto con oxalato de calcio y pintado con una suspensión de anatasa es capaz de eliminar metales pesados ( $\text{Pb}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Ag}$  y en menor extensión  $\text{Cd}$  y  $\text{Cu}$ ) bajo irradiación solar [136].

El  $\text{TiO}_2$  es un eficiente fotocatalizador para la fotooxidación de  $\text{Mn(II)}$  a  $\text{MnO}_2$  [97, 137]. La velocidad de oxidación aumenta con el pH en el intervalo 3-7, debido a la mayor adsorción de las especies catiónicas sobre el semiconductor.

Para la reducción fotocatalítica de iones metálicos no directamente reducibles como  $\text{Zn(II)}$  y  $\text{Cd(II)}$  se ha propuesto una metodología que emplea iones formiato como anclas superficiales secuestrantes del ion metálico sobre la superficie de las partículas de  $\text{TiO}_2$ . La subsiguiente iluminación de las suspensiones produciría la fotorreducción de estos iones por un mecanismo indirecto [138].

#### 4. TRATAMIENTO DE MEZCLAS

La separación de metales a partir de mezclas en efluentes residuales tiene gran importancia económica. En el caso de mezclas de metales del grupo del platino, los métodos convencionales involucran pasos complicados y costosos, como extracción por solventes, intercambio iónico, precipitación, cristalización o destilación. Las tecnologías fotocatalíticas pueden ser de valiosa ayuda para la recuperación selectiva de metales nobles presentes en residuos industriales junto con otros metales preciosos o comunes, o con otras especies químicas. Los parámetros importantes para la separación selectiva son el pH, la presencia de oxígeno y la presencia de atrapadores de huecos. Una vez depositados, los metales nobles pueden ser fácilmente separados por centrifugación y posterior disolución selectiva en mezclas de  $\text{HCl/HNO}_3$ .

Una técnica fotocatalítica para extraer plata de baños electrolíticos y baños fotográficos fijadores se basa en la irradiación sobre  $\text{TiO}_2$ , en reactor abierto, de soluciones equimolares de  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Cu}^{2+}$  en presencia de tiosulfato. Después de la irradiación, la plata se reduce cuantitativamente y se extrae en forma selectiva, mientras que el cobre permanece inalterado; en el proceso, el tiosulfato se oxida a sulfato [60].

Kriek y otros [86] proponen un procedimiento fotocatalítico con  $\text{TiO}_2$  para la separación y/o recuperación de Rh, Pd y Pt de soluciones acuosas, especialmente en bajas concentraciones. El procedimiento usa etanol o azúcar como reductor de sacrificio. La separación de Rh y Pd se realiza a pH 3,1 por reducción fotocatalítica selectiva, que mantiene Rh(III) en solución (véase [Sección 3.2](#)) y reduce el Pd(II). La separación de Pt(IV) de Pd y Rh se efectúa a pH 11,8; con ello, el Pt permanece en solución mientras que los otros dos se adsorben completamente sobre el semiconductor. También se puede remover selectivamente por fotocátalisis el Pd en presencia de Rh a pH 3,1.

Borgarello y otros lograron la separación de Au de Pt y Rh en soluciones de los respectivos cloruros a pH 7,39 mediante fotocátalisis con  $\text{TiO}_2$  en aire. El Pt es el primero en ser reducido y separado de Au y Rh; luego se reduce el oro, mientras que el Rh permanece en solución, empezando a precipitar al dejar en reposo la solución. En otro experimento, se trató otra mezcla con metanol, Au, Pt y Rh a pH 0. El Au se redujo y depositó sobre el semiconductor en primer lugar, mientras que el Pt y Rh permanecieron en solución. El Pt fue separado entonces del Rh a pH 2,7 en aire [85].

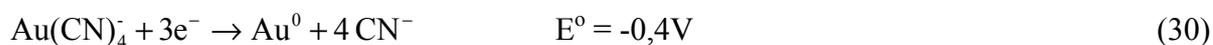
Otra aplicación exitosa de la fotocátalisis fue la recuperación de oro de una aleación que contenía, además, Cu, Ni y Zn. Se usó metanol como agente de sacrificio. Después de la irradiación, se observó la ausencia de oro en el sobrenadante, que seguía conteniendo casi toda la cantidad inicial de los otros metales. El tratamiento del depósito sobre el catalizador con  $\text{HCl/HNO}_3$  permitió la recuperación cuantitativa del oro, con trazas insignificantes de los otros elementos [89].

El depósito selectivo de metales sobre diferentes superficies de un electrodo semiconductor permite su separación. Como ya se mencionó, las zonas iluminadas del fotocatalizador son generalmente sitios de oxidación, mientras que las oscuras lo son de reducción [69, 112]. En base a este fenómeno, se logró fotodepositar simultáneamente óxido de rutenio sobre la superficie iluminada (principalmente) y Pt metálico sobre la superficie oscura de monocristales bien pulidos de  $\text{TiO}_2$  sumergidos en soluciones acuosas conteniendo  $\text{RuCl}_3$  y  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  [139]. Se observó una selectividad similar en el fotodepósito simultáneo de dióxido de plomo y  $\text{Pd}(0)$  sobre monocristales de  $\text{TiO}_2$  a partir de soluciones de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  [139]. Sobre las áreas iluminadas, se formaron películas marrones de  $\beta\text{-PbO}_2$ , mientras que un depósito de una aleación de  $\text{Pd}(0)$  y  $\text{Pd}_3\text{Pb}$  cubrió la superficie oscura. Este último compuesto se formaría de acuerdo con la siguiente reacción:



Un procedimiento para la destoxificación total de efluentes de la molienda de metales preciosos con cianuro usa luz solar simulada y  $\text{TiO}_2$  [140]. En el método, se estabilizaron como precipitados cantidades relativamente altas de metales como Fe, Cu y Zn, mientras que decrecieron apreciablemente los niveles de Hg. También se logró, con eficiencias relativamente altas, recuperar cobre a partir de cianuro de cobre acuoso a pH 13 por irradiación con UV/ $\text{TiO}_2$ . El rendimiento de un proceso similar con ZnO como fotocatalizador es notablemente inferior [141].

La reducción fotoquímica de oro (III) en soluciones de cianuro es importante, debido a la utilización industrial de baños de cianuro en la separación y recuperación del metal. Sin embargo, la reducción del complejo  $\text{Au}(\text{CN})_4^-$  es menos favorable que la del complejo de cloruro, por lo cual el sistema es difícil de tratar:



La adición de metanol es muy eficiente a pH bajo para acelerar la reducción de  $\text{Au}(\text{CN})_4^-$  [89, 99, 142]. El proceso se mejora mediante una fotooxidación secuencial: una primera etapa, que usa UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  para la oxidación de  $\text{CN}^-$  a  $\text{OCN}^-$ , es seguida por otra de depósito fotocatalítico con  $\text{TiO}_2$  de partículas coloidales de  $\text{Au}(0)$  en presencia de metanol [142]. El metal se recupera por disolución en  $\text{HCl-HNO}_3$ . Con este procedimiento, se trataron con éxito dos muestras industriales reales que contenían cianuro, oro, cobre, plata y zinc en diferentes concentraciones.

La presencia de quelatos orgánicos en medios acuosos ocasiona la movilización de metales tóxicos por formación de complejos solubles, que de otra manera estarían fijos en suelos y sedimentos; de allí que se busca sustituir los complejantes no biodegradables más importantes, como el EDTA, por otros que son biodegradables, como el ácido nitrilotriacético (NTA). La fotocatalisis es una herramienta conceptualmente adecuada para lograr la fotooxidación del complejante, la destrucción del complejo y la captura del metal por precipitación y/o adsorción. Se han propuesto métodos fotocatalíticos para la eliminación simultánea del complejante y del metal en aguas que contienen complejos metal-EDTA ( $\text{Mn}(\text{II})$ ,  $\text{Fe}(\text{III})$ ,  $\text{Co}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$ ,  $\text{Cu}(\text{II})$  y  $\text{Zn}(\text{II})$ ) [143]. La eliminación de las partes orgánica y metálica procede en estos casos a diferentes velocidades, dependiendo del metal. El complejo de  $\text{Mn}(\text{II})$  es el más difícil de degradar; la eliminación del metal sigue el orden  $\text{Fe}(\text{III}) > \text{Cu}(\text{II}) > \text{Zn}(\text{II}) > \text{Mn}(\text{II}) > \text{Ni}(\text{II}) > \text{Co}(\text{II})$ . Un trabajo similar [144] indica que la reactividad a pH 4 sigue el orden  $\text{Cu}(\text{II}) > \text{Pb}(\text{II}) > \text{Ni}(\text{II}) \approx \text{Cd}(\text{II}) \approx \text{Zn}(\text{II}) > \text{Cr}(\text{III})$ . La oxidación de complejos poco reactivos como el de  $\text{Ni}(\text{II})$  podría mejorarse por agregado de  $\text{H}_2\text{O}_2$  o  $\text{Cu}(\text{II})$ . Como se indicó anteriormente, se ha propuesto la eliminación de  $\text{Pb}(\text{II})$  y  $\text{Cd}(\text{II})$  en

soluciones conteniendo EDTA por fotocatalisis heterogénea sobre TiO<sub>2</sub> y adsorción a pH alcalino [132-134]; un procedimiento similar ha sido propuesto para el uranio [121].

Recientemente, se ha descrito el diseño de una celda fotoelectroquímica para la oxidación de contaminantes orgánicos combinada con la recuperación de metales de aguas residuales [145]. El ánodo consiste en un electrodo de TiO<sub>2</sub> nanoparticulado inmovilizado sobre una aleación de Ti-6Al-4V, y el cátodo es un alambre de cobre. El compartimiento anódico contiene oxalato y el catódico una solución de sulfato de cobre. Con este diseño se logró recuperar alrededor de 97% del cobre en solución después de 120 minutos de someter la muestra a irradiación UV.

Finalmente, se informa la utilización de placas de vidrio con depósitos de TiO<sub>2</sub> para la eliminación de metales, mercurio, plomo, cobre y cadmio, o sus mezclas, con un acoplamiento voltamétrico para la medición rutinaria de concentraciones *in situ* [146].

## 5. CONCLUSIONES

La remoción de metales por la técnica fotocatalítica es un procedimiento valioso que puede aún mejorarse mucho. Para garantizar el éxito del método, deben tenerse en cuenta factores como el pH, la especiación del ion metálico, la presencia de oxígeno y la naturaleza del semiconductor. La adición de compuestos orgánicos de sacrificio (sustancias fácilmente oxidables como metanol, EDTA o ácido cítrico) brinda una posibilidad de mejora sustancial del rendimiento del proceso; los efectos sinérgicos mejoran sensiblemente la recuperación del metal en la mayoría de los casos. Ciertamente, no todos los compuestos orgánicos pueden cumplir este papel: deben ser baratos, inocuos, fácilmente degradables y no deben introducir subproductos peligrosos. En el tratamiento de mezclas, es importante un cuidadoso conocimiento de la composición para establecer las condiciones experimentales para llevar a cabo la separación selectiva.

## AGRADECIMIENTOS

A la Sra. María Cristina Skrzywanek y todo el personal del Centro de Documentación del Centro Atómico Constituyentes de la CNEA por valiosa ayuda en la obtención de los materiales bibliográficos. Este trabajo es parte del proyecto CNEA-CAC-UAQ #95-Q-03-05. M.I.L. agradece a la Red CYTED VIII-G, al CONICET y a la ANPCYT (Argentina) por fondos para esta investigación. M.I.L. es miembro de CONICET.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1]. J.O. Nriagu y J.M. Pacian, *Nature*, **333**, 134-139 (1988).
- [2]. C. Baird, "Environmental Chemistry", 1-557. Editorial Freeman and Co., New York, EEUU, 1998.
- [3]. D.F. Ollis, E. Pelizzetti y N. Serpone, *Environ. Sci. Technol.* **25**, 1523-1529 (1991).
- [4]. N. Serpone, E. Borgarello y E. Pelizzetti, "Photocatalysis and Environment", 527-565. M. Schiavello Editor, Editorial Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holanda, 1988.
- [5]. M.I. Litter, *Appl. Catal. B: Environ.*, **23**, 89-114 (1999).
- [6]. S.T. Martin, H. Herrmann y M.R. Hoffmann, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **90**, 3323-3323 (1994).
- [7]. W.-Y. Lin y K. Rajeshwar, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2751-2756 (1997).
- [8]. M.R. Prairie, L.R. Evans y S.L. Martínez, *Chem. Oxid.*, **2**, 428-441 (1992).
- [9]. M.R. Prairie y B.M. Stange, *AIChE Symp. Ser.*, **89**, 460-465 (1993).
- [10]. M.R. Prairie, L.R. Evans, B.M. Stange y S.L. Martínez, *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 1776-1782 (1993).

- [11]. M.R. Prairie, B.M. Stange y L.R. Evans, "Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air", 353-363. D.F. Ollis y H. Al-Ekabi Editores, Editorial Elsevier Sci. Publish. B.V., Amsterdam, Holanda, 1993.
- [12]. J.M. Herrmann, J. Disdier y P. Pichat, *J. Phys. Chem.*, **90**, 6028-6034 (1986).
- [13]. R. Baba, R. Konda, A. Fujishima y K. Honda, *Chem. Lett.*, 1307-1310 (1986).
- [14]. M. Miyake, H. Yoneyama y H. Tamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 1492-1496 (1977).
- [15]. H. Yoneyama, Y. Yamashita y H. Tamura, *Nature*, **282**, 817-818 (1979).
- [16]. J. Domènech, M. Andrés y J. Muñoz, *Tecnología del Agua*, **29**, 35-42 (1986).
- [17]. J. Domènech y J. Muñoz, *J. Chem. Res. (S)*, 106-107 (1987).
- [18]. J. Domènech y J. Muñoz, *Electrochim. Acta*, **32**, 1383-1386 (1987).
- [19]. J. Muñoz y X. Domènech, *J. Appl. Electrochem.*, **20**, 518-521 (1990).
- [20]. X. Domènech y J. Muñoz, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **47**, 101-107 (1990).
- [21]. Y. Xu y X. Chen, *Chem. & Ind.*, 497-498 (1990).
- [22]. M.A. Aguado, J. Giménez y S. Cervera-March, *Chem. Eng. Comm.*, **104**, 71-85 (1991).
- [23]. J. Sabaté, M.A. Anderson, M.A. Aguado, J. Giménez, S. Cervera-March y C.G. Hill, Jr., *J. Molec. Catal.*, **71**, 57-68 (1992).
- [24]. S. Wang, Z. Wang y Q. Zhuang, *Appl. Catal. B: Environ.*, **1**, 257-270 (1992).
- [25]. M.A. Aguado, J. Giménez, R. Simarro y S. Cervera-March, *Sol. Energy*, **49**, 47-52 (1992).
- [26]. W.Y. Lin, C. Wei y K. Rajeshwar, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 2477-2482 (1993).
- [27]. X. Domènech, "Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air", 337-351. D. F. Ollis y H. Al-Ekabi, Editores, Editorial Elsevier Sci. Publish. B.V., Amsterdam, Holanda, 1993.
- [28]. J. Giménez, M.A. Aguado y S. Cervera-March, *J. Molec. Catal.*, **105**, 67-78 (1996).
- [29]. L.B. Khalil, W.E. Mourad y M.W. Rophael, *Appl. Catal. B: Environ.*, **17**, 267-273 (1998).
- [30]. J.A. Navío, G. Colón, M. Trillas, J. Peral, X. Domènech, J.J. Testa, J. Padrón, D. Rodríguez y M.I. Litter, *Appl. Catal. B: Environ.*, **16**, 187-196 (1998).
- [31]. J.A. Navío, J.J. Testa, P. Djedjeian, J.R. Padrón, D. Rodríguez, y M.I. Litter, *Appl. Catal. A: General*, **178**, 191-203 (1998).
- [32]. S. Botta, J.A. Navío, M.C. Hidalgo, G.M. Restrepo, y M.I. Litter, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **129**, 89-99 (1999).
- [33]. E. San Román, J.A. Navío y M.I. Litter, *J. Adv. Oxid. Technol.*, **3**, 261-269 (1998).
- [34]. U. Siemon, D. Bahnemann, J.J. Testa, D. Rodríguez, N. Bruno y M.I. Litter, *J. Adv. Oxid. Technol.*, en prensa (2000).
- [35]. H. Fu, G. Lu y S. Li, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **114**, 81-88 (1998).
- [36]. C.R. Chenthamarakshan y K. Rajeshwar, *Langmuir*, **16**, 2715-2721 (2000).
- [37]. J.J. Testa, M.A. Grela y M.I. Litter, *Langmuir*, **17**, 3515-3517 (2001).
- [38]. J.J. Testa, D. Batistoni y M.I. Litter, *XII Congreso Argentino de Fisicoquímica*, 23-27 abril 2001, San Martín de los Andes, Argentina; resultados no publicados.
- [39]. E. Selli, A. De Giorgi y G. Bidoglio, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 598-604 (1996).
- [40]. T. Inoue, A. Fujishima y K. Honda, *Chem. Lett.*, 1197-1200 (1978).
- [41]. T. Inoue, A. Fujishima y K. Honda, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1582-1588 (1980).
- [42]. G.L. McLeod, *Photogr. Sci. Eng.*, **13**, 93-94 (1969).
- [43]. G.A. Korsunovskii, *Russ. J. Phys. Chem.*, **39**, 1139-1142 (1965).
- [44]. W.C. Clark y A.G. Vondjidis, *J. Catal.*, **4**, 691-696 (1965).
- [45]. P.D. Fleischauer, H.K. Alan Kan y J.R. Shepherd, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 283-285 (1972).
- [46]. H. Hada, H. Tanemura y Y. Yonezawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 3154-3160 (1978).
- [47]. H. Hada, Y. Yonezawa, M. Ishino y H. Tanemura, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **78**, 2677-2684 (1982).
- [48]. H. Hada, Y. Yonezawa y M. Saikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 2010-2014 (1982).
- [49]. Y. Oosawa y M. Grätzel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1629-1630 (1984).
- [50]. Y. Oosawa y M. Grätzel, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **84**, 197-205 (1988).
- [51]. W. Erbs, J. DeSilvestro, E. Borgarello y M. Grätzel, *J. Phys. Chem.*, **88**, 4001-4006 (1984).
- [52]. S. Nishimoto, B. Ohtani, H. Shirai y T. Kagiya, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 661-665 (1986).
- [53]. S. Nishimoto, B. Ohtani, H. Kajiwara y T. Kagiya, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **81**, 61-68 (1985).
- [54]. B. Ohtani, M. Kakimoto, H. Miyadzu, S. Nishimoto y T. Kagiya, *J. Phys. Chem.*, **92**, 5773-5777 (1988).
- [55]. S. Nishimoto, B. Ohtani, H. Kajiwara y T. Kagiya, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **79**, 2685-2694 (1983).
- [56]. B. Ohtani, Y. Okugawa, S. Nishimoto y T. Kagiya, *J. Phys. Chem.*, **91**, 3550-3555 (1987).
- [57]. B. Ohtani, S. Zhang, J. Handa, H. Kajiwara, S. Nishimoto y T. Kagiya, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **64**, 223-230 (1992).
- [58]. B. Ohtani y S. Nishimoto, *J. Phys. Chem.*, **97**, 920-926 (1993).

- [59]. M. Huang, E. Tso, A.K. Datye, M.R. Prairie y B.M. Stange, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 3084-3088 (1996).
- [60]. J.M. Herrmann, J. Disdier y P. Pichat, *J. Catal.*, **113**, 72-81 (1988).
- [61]. A. Sclafani, M.N. Mozzanega y P. Pichat, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **59**, 181-189 (1991).
- [62]. A. Sclafani y J.M. Herrmann, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **113**, 181-188 (1998).
- [63]. M.R.V. Sahyun y N. Serpone, *Langmuir*, **13**, 5082-5088 (1997).
- [64]. M.D. Ward y A.J. Bard, *J. Phys. Chem.*, **86**, 3599-3605 (1982).
- [65]. W.W. Dunn y A.J. Bard, *Nouv. J. Chem.*, **5**, 651-655 (1981).
- [66]. B. Kraeutler y A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 4317-4318 (1978).
- [67]. H. Yoneyama, N. Nishimura y H. Tamura, *J. Phys. Chem.*, **85**, 268-272 (1981).
- [68]. H. Yoneyama, H. Shiotani, N. Nishimura y H. Tamura, *Chem. Lett.*, 157-160, (1981).
- [69]. M.S. Wrighton, P.T. Wolczanski y A.B. Ellis, *J. Solid State Chem.*, **22**, 17-29 (1977).
- [70]. J.S. Curran, J. Domènech, N. Jaffrezic-Renault y R. Philippe, *J. Phys. Chem.*, **89**, 957-963 (1985).
- [71]. S. Sato y K. Kunimatsu, *J. Phys. Chem.*, **88**, 175-177 (1984).
- [72]. M. Koudelka, J. Sánchez y J. Augustynski, *J. Phys. Chem.*, **86**, 4277-4280 (1982).
- [73]. C. Sungbom, M. Kawai y K. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 871-872 (1984).
- [74]. C. Xi, Z. Chen, Q. Li y Z. Jin, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **87**, 249-255 (1995).
- [75]. F. Forouzan, T.C. Richards y A.J. Bard, *J. Phys. Chem.*, **100**, 18123-18127 (1996).
- [76]. Q. Li, Z. Chen, X. Zheng y Z. Jin, *J. Phys. Chem.*, **96**, 5959-5962 (1992).
- [77]. Z. Jin, Z. Chen, Q. Li, C. Xi y X. Zheng, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **81**, 177-182 (1994).
- [78]. T.N. Angelidis, M. Koutlemani y I. Poullos, *Appl. Catal. B: Environ.*, **16**, 347-357 (1998).
- [79]. F. Möllers, H.J. Tolle y R. Memming, *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 1160-1167 (1974).
- [80]. J.W.M. Jacobs, *J. Phys. Chem.*, **90**, 6507-6517 (1986).
- [81]. J. Papp, H.S. Shen, R. Kershaw, K. Dwight y A. Wold, *Chem. Mater.*, **5**, 284-288 (1993).
- [82]. H. Yoneyama, Y. Takao, H. Tamura y A.J. Bard, *J. Phys. Chem.*, **87**, 1417-1422 (1983).
- [83]. J.R. White y E.J.M. O'Sullivan, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1133-1137 (1987).
- [84]. C.M. Wang, A. Heller y H. Gerischer, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5230-5234 (1992).
- [85]. E. Borgarello, N. Serpone, G. Emo, R. Harris, E. Pelizzetti y C. Minero, *Inorg. Chem.*, **25**, 4499-4503 (1986).
- [86]. R.J. Kriek, W.J. Engelbrecht y J.J. Cruywagen, *J. South Afr. Inst. Min. and Metall.*, March/April 75-81 (1995).
- [87]. B. Ohtani, M. Kakimoto, S. Nishimoto y T. Kagiya, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **70**, 265-272 (1993).
- [88]. L.Q. Wu, N. Xu y J. Shi, *AIChE Journal*, **46**, 1075-1083 (2000).
- [89]. E. Borgarello, R. Harris y N. Serpone, *Nouv. J. Chim.*, **9**, 743-747 (1985).
- [90]. A. Fernández, A. Caballero, A.R. González-Elipe, J.M. Herrmann, H. Dexpert y F. Villain, *J. Phys. Chem.*, **99**, 3303-3309 (1995).
- [91]. N. Serpone, E. Borgarello, R. Harris, P. Cahill y M. Borgarello, *Solar Energy Mater.*, **14**, 121-127 (1986).
- [92]. Y.M. Tricot y J.H. Fendler, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2475-2476 (1984).
- [93]. E. Borgarello, N. Serpone, E. Pelizzetti y M. Barbeni, *J. Photochem.*, **33**, 35-48 (1986).
- [94]. L.D. Lau, R. Rodríguez, S. Henery y D. Manuel, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 670-675 (1998).
- [95]. P. Clechet, C. Martelet, J.R. Martin y R. Olier, *C.R. Acad. Sci., Paris, Ser. B*, **287**, 405-407 (1978).
- [96]. J. Domènech y M. Andrés, *New. J. Chem.*, **11**, 443-447 (1987).
- [97]. K. Tanaka, K. Harada y S. Murata, *Sol. Energy*, **36**, 159-161 (1986).
- [98]. J. Domènech y M. Andrés, *Gazz. Chim. Ital.*, **117**, 495-498 (1987).
- [99]. N. Serpone, Y.K. Ah-You, T.P. Tran, R. Harris, E. Pelizzetti y H. Hidaka, *Sol. Energy*, **39**, 491-498 (1987).
- [100]. Z.H. Wang y Q.X. Zhuang, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **75**, 105-111 (1993).
- [101]. M.A. Aguado, S. Cervera-March y J. Giménez, *Chem. Eng. Sci.*, **50**, 1561-1569 (1995).
- [102]. K. Tennakone, *Sol. Energy Mater.*, **10**, 235-238 (1984).
- [103]. S. Botta, N. Bruno, D. Rodríguez y M.I. Litter, resultados no publicados.
- [104]. W.S. Rader, L. Solujic, E.B. Milosavljevic, J.L. Hendrix y J.H. Nelson, *J. Solar Energy Engng.*, **116**, 125-129 (1994).
- [105]. K. Tennakone, C.T.K. Thamini-mulle, S. Senadeera, A.R. Kumarasinghe, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **70**, 193-195 (1993).
- [106]. K. Tennakone y U.S. Ketipearachchi, *Appl. Catal. B: Environ.*, **5**, 343-349 (1995).
- [107]. J. Domènech y A. Prieto, *Electrochim. Acta*, **31**, 1317-1320 (1986).
- [108]. S. Morishita, *Chem. Lett.*, 1979-1982 (1992).
- [109]. N.S. Foster, R.D. Noble y C.A. Koval, *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 350-356 (1993).
- [110]. N.S. Foster, A.N. Lancaster, R.D. Noble y C.A. Koval, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 3865-3871 (1995).

- [111]. J.W. Pavlik y S. Tantayanon, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6755-6757 (1981).
- [112]. H. Reiche, W.W. Dunn y A.J. Bard, *J. Phys. Chem.*, **83**, 2248-2251 (1979).
- [113]. V. Brezová, A. Blazková, E. Borsová, M. Ceppan y R. Fiala, *J. Mol. Catal.*, **98**, 109-116 (1995).
- [114]. J.W.M. Jacobs, F.W.H. Kampers, J.M.G. Rikken, C.W.T. Bulle-Lieuwma y D.C. Koningsberger, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 2914-2923 (1989).
- [115]. M. Bideau, B. Claudel, L. Faure y M. Rachimoallah, *Chem. Eng. Commun.*, **93**, 167-179 (1990).
- [116]. Y.Y. Wang y C.C. Wan, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **79**, 203-211 (1994).
- [117]. N.S. Foster, G.N. Brown, R.D. Noble y C.A. Koval, "Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air"; 365-373. D. F. Ollis y H. Al-Ekabi Editores, Editorial Elsevier Sci. Publish. B.V., Amsterdam, Holanda, 1993.
- [118]. G. Ramachandraiah, S.K.Thampy, P.K. Narayanan, D.K. Chauhan, N. Nageswara Rao y V.K. Indusekhar, *Separation Sci. and Technol.*, **31**, 523-532 (1996).
- [119]. K. Ramanathan, D. Avnir, A. Modestov y O. Lev, *Chem. Mater.*, **9**, 2533-2540 (1997).
- [120]. R. Amadelli, A. Maldotti, S. Sostero y V. Carassiti, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **87**, 3267-3273 (1991).
- [121]. C. Cerrillos y D.F. Ollis, *J. Adv. Oxid. Technol.*, **3**, 167-173 (1998).
- [122]. R.P.S. Suri, J. Liu, D.W. Hand, J.C. Crittenden, D.L. Perram y M.E. Mullins, *Water Environ. Res.*, **65**, 665-673 (1993).
- [123]. S. Morishita y K. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 843-846 (1994).
- [124]. Banco Mundial, Informe No. 20729-AR, Gestión de Recursos Hídricos: Elementos de Política para su desarrollo sustentable en el Siglo XXI, Vol. 1, 2000.
- [125]. D. Lawless, A. Res, R. Harris y N. Serpone, *Chem. Ind. (Milan)*, **72**, 139-146 (1990).
- [126]. J. Torres y S. Cervera-March, *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 3857-3862 (1992).
- [127]. C. Maillard-Dupuy, C. Guillard y P. Pichat, *New J. Chem.*, **18**, 941-948 (1994).
- [128]. T. Rajh, A.E. Ostafin, O.I. Micic, D.M. Tiede y M.C. Thurnauer, *J. Phys. Chem.*, **100**, 4538-4545 (1996).
- [129]. T. Rajh, D.M. Tiede y M.C. Thurnauer, *J. Non-Cryst. Solids*, **205-207**, 815-820 (1996).
- [130]. M.C. Thurnauer, T. Rajh y D.M. Tiede, *Acta Chem. Scand.*, **51**, 610-618 (1997).
- [131]. L. Borrell-Damián y D.F. Ollis, *J. Adv. Oxid. Technol.*, **4**, 125-137 (1999).
- [132]. M.S. Vohra y A.P. Davis, *J. Colloid Interface Sci.*, **198**, 18-26 (1998).
- [133]. M.S. Vohra y A.P. Davis, *Water Res.*, **34**, 952-964 (2000).
- [134]. A.P. Davis y D.L. Green, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 609-617 (1999).
- [135]. T. Madden, A.K. Datye, M. Fulton, M.R. Prairie y B.M. Stange, *Proceedings of ASME Conference*, 71-78 (1996).
- [136]. K. Tennakone y K.G.U. Wijayantha, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **113**, 89-92 (1998).
- [137]. A. Lozano, J. García, X. Domènech y J. Casado, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **69**, 237-240 (1992).
- [138]. C.R. Chenthamarakshan y K. Rajeshwar, *Electrochem. Commun.*, **2**, 527-530 (2000).
- [139]. T. Kobayashi, Y. Taniguchi, H. Yoneyama y H. Tamura, *J. Phys. Chem.*, **87**, 768-775 (1983).
- [140]. W.S. Rader, L. Solujic, E.B. Milosavljevic, J.L. Hendrix y J.H. Nelson, *Environ. Pollut.*, **90**, 331-334 (1995).
- [141]. J. Peral y X. Domènech, *J. Chem. Biotechnol.*, **53**, 93-96 (1992).
- [142]. N. Serpone, E. Borgarello, M. Barbeni, E. Pelizzetti, P. Pichat, J.M. Herrmann y M.A. Fox, *J. Photochem.*, **36**, 373-388 (1987).
- [143]. S. Kagaya, Y. Bitoh y K. Hasegawa, *Chem. Lett.*, 155-156 (1997).
- [144]. T. Madden, A.K. Datye, M. Fulton, M.R. Prairie, S.A. Majumdar y B.M. Stange, *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 3475-3481 (1997).
- [145]. J.A. Byrne, B.R. Eggins, W. Byers y N.M.D. Brown, *Appl. Catal. B: Environ.*, **20**, L85-L89 (1999).
- [146]. A. Hilmi, J.H.T. Luong y A.L. Nguyen, *Chemosphere*, **38**, 865-874 (1999).