



UNSAM
UNIVERSIDAD
NACIONAL DE
SAN MARTÍN



Remoción de metales por fotocatálisis heterogénea

Dra. Marta I. Litter
Comisión Nacional de Energía Atómica-UNSAM
Buenos Aires, Argentina

Metales en la Tierra

En suelos



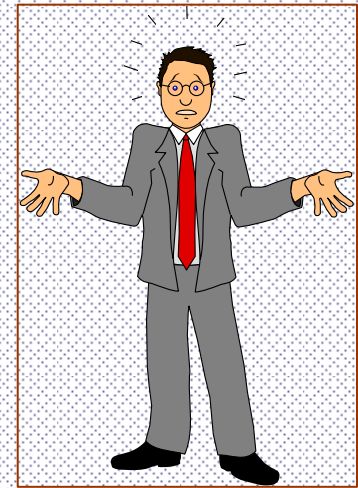
- ❖ **Sedimentos**
- ❖ **Partículas en suspensión**

En aguas



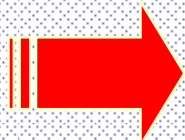
- ❖ **Ríos**
- ❖ **Lagos**
- ❖ **Océanos**
- ❖ **Aguas subterráneas**

Actividades del hombre

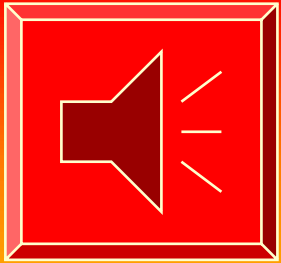


- Hidrometalurgia
- Metalizado de superficies
- Fotografía

- En barras
- En efluentes
 - ❖lavados
 - ❖enjuagues
 - ❖tratamientos superficiales



¡Miles de millones de Tons./año!



- **Efectos nocivos sobre la salud**
- **Contaminantes prioritarios (US EPA)**

- **Cromo**
- **Mercurio**
- **Cobre**
- **Níquel**
- **Cadmio**
- **Arsénico**

Pérdidas económicas muy significativas



Perturbación del equilibrio geológico



tiempos de vida infinitos

Métodos de tratamiento de metales

- no fácilmente biodegradados
- precipitan como hidróxidos
- tratamientos comunes:
 - ✓ electrólisis
 - ✓ oxidación química
 - ✓ quelación
- métodos químicos: severas restricciones o prohibitivos

Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAOs)

Involucran especies radicales muy reactivas como:



Radicales hidroxilo: HO•

✓ Atacan virtualmente a todos los compuestos orgánicos a una velocidad muy alta.

Pero: algunas TAOs promueven también procesos reductivos.

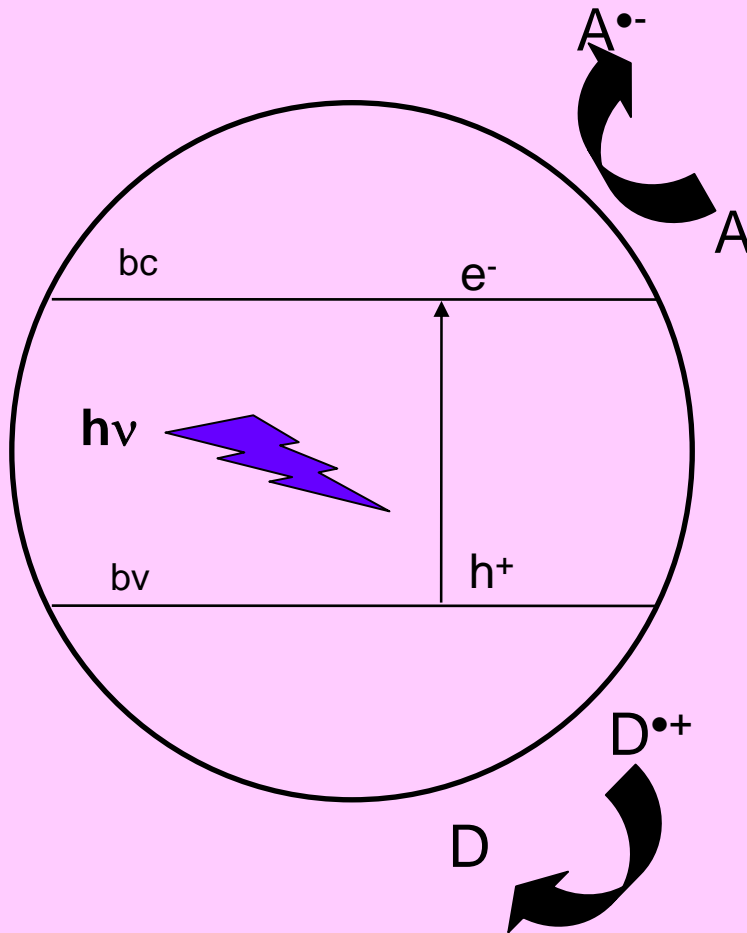
Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAOs)

- Fotólisis directa
- Fotólisis UVV del agua*
- H₂O₂/ozono
- UV/H₂O₂
- UV/ozono
- (foto)-Fenton y relacionadas*
- Fotocatálisis heterogénea*
- Radiólisis
- Electrolisis indirecta
- Hierro cerovalente*
- Otras tecnologías mas sofisticadas

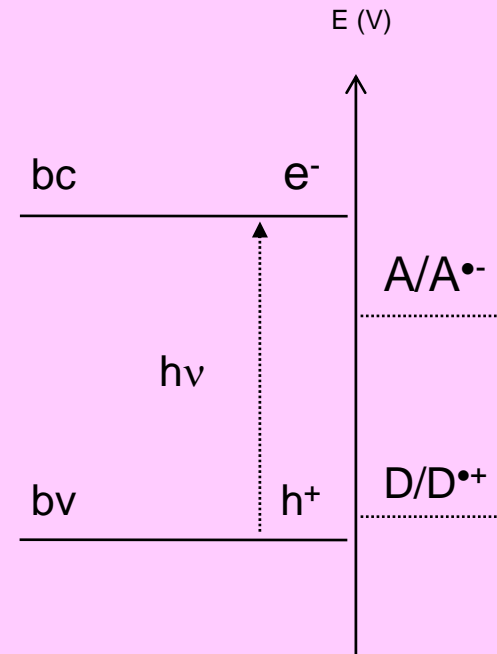


* pueden inducir reducciones

FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA



Partícula de TiO_2

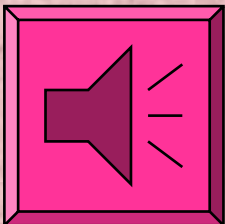
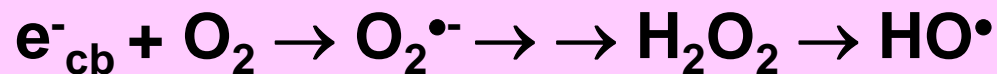
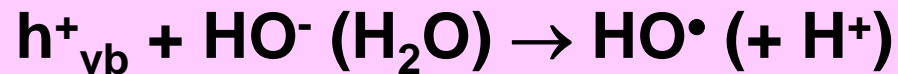
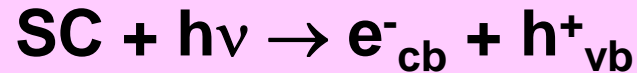


D: H_2O (genera $\text{HO}\cdot$), sustratos oxidables

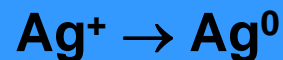
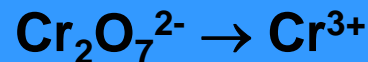
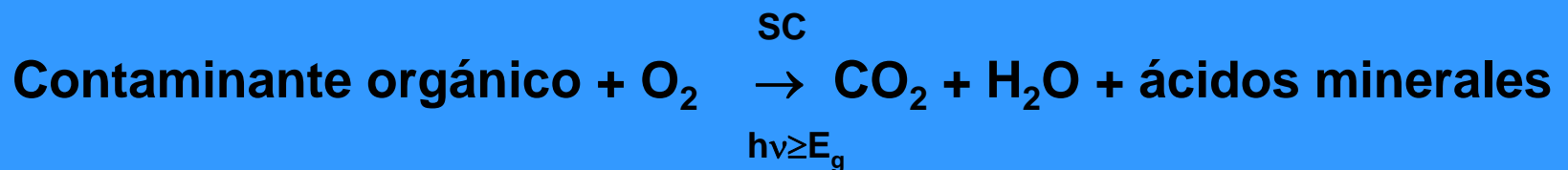
A: generalmente O_2

pero también una especie M^{z+}

MECANISMO DE LA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA



**Doble acción de la fotocatalisis:
Puede oxidar y reducir al mismo tiempo**

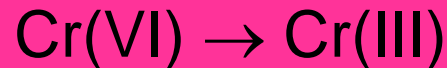


Generalmente existe un efecto sinérgico entre el proceso oxidativo y el reductivo.

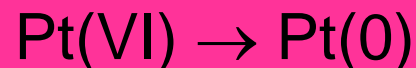
Transformación de iones metálicos

Dos utilidades:

1) Transformación en especies menos tóxicas



2) Deposición y recuperación (para metales nobles)



Métodos mecánicos o químicos para la recuperación

Fotodeposición de iones metálicos

Otras aplicaciones:

- ❖ Almacenamiento de energía luminosa.
- ❖ Imágenes fotográficas.
- ❖ Prevención de la corrosión de semiconductores.
- ❖ Preparación de semiconductores modificados.

**Fundamentos
termodinámicos y cinéticos**

Tipos de mecanismos

- 1) Reducción directa**
- 2) Reducción indirecta**
- 3) Oxidación**

Factores importantes

- **potenciales de pares y niveles de electrón y hueco**
- **pH**
- **especiación (equilibrios protolíticos)**
- **adsorción**
- **hidrólisis**
- **factores cinéticos**

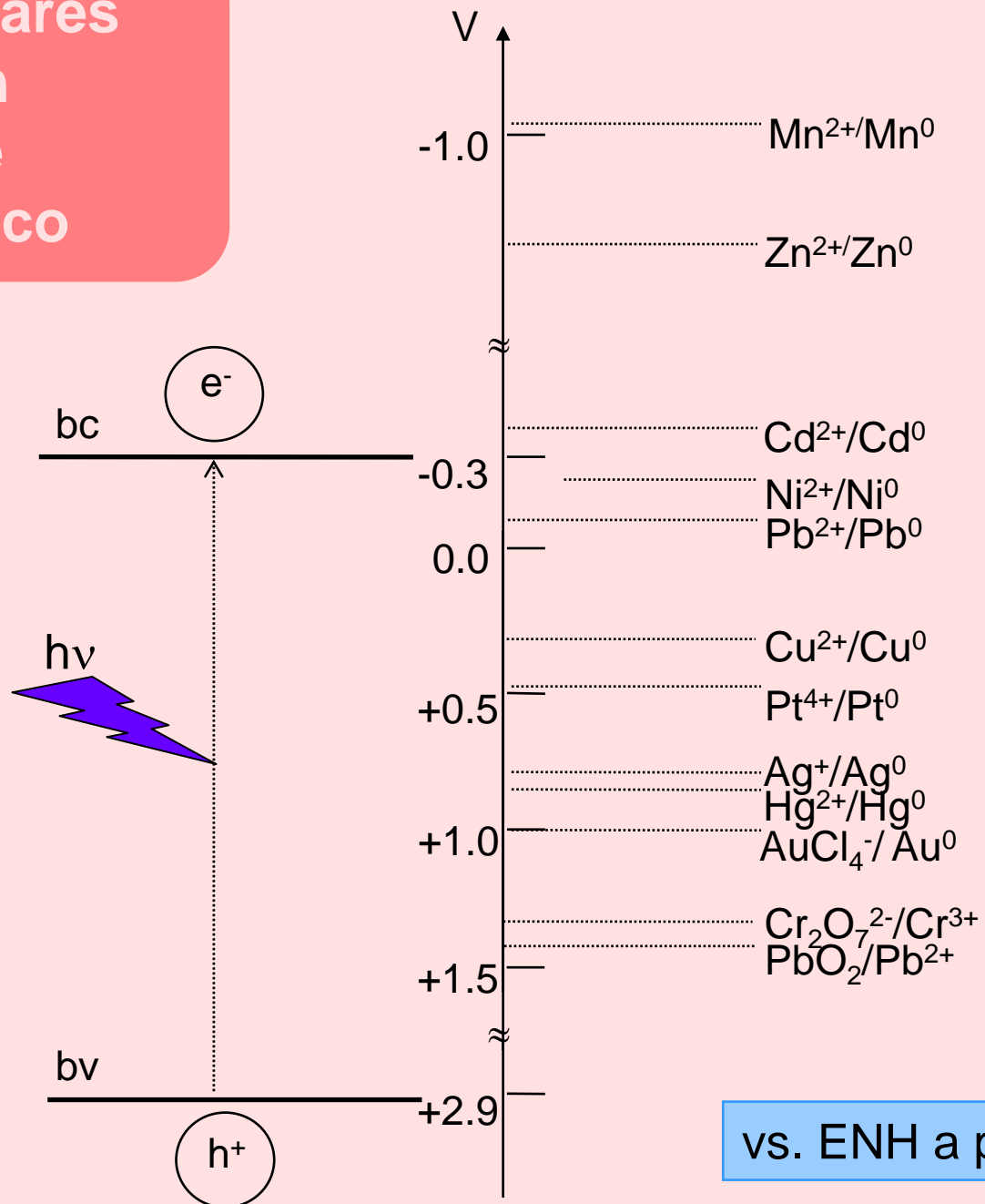
Reducción
directa



Potenciales de pares con relación a niveles de electrón y hueco

Parámetro más importante:

determina la capacidad termodinámica del sistema fotocatalítico para reducir u oxidar la especie metálica



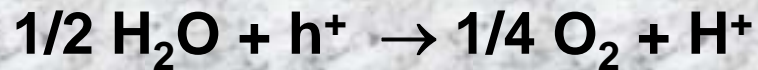
vs. ENH a pH 0

Reducción directa



- La energía del e^-_{bc} debe ser más negativa que la correspondiente al potencial del par M^{z+}/M .
- Las reacciones son en general multielectrónicas pero las reacciones intermedias de un electrón pueden ser desfavorables aun cuando la global sea exoergónica.

Reacción anódica conjugada:



¡Muy lenta!



Reducción directa

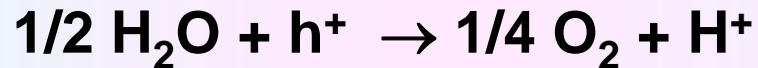


- Fuerza impulsora de la reacción de reducción disminuye con la disminución de la concentración.
- Pero la mayoría de los metales pueden ser reducidos hasta concentraciones por debajo de 10^{-12} M (al menos a pH 3, rango de las reacciones fotocatalíticas).

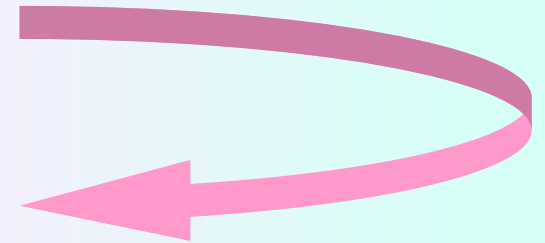
Reducción directa



Reacción anódica conjugada:



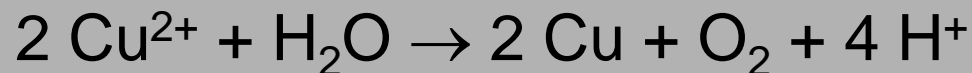
¡Muy lenta!



Efecto de donores

Generalmente: efecto sinérgico de un donador de electrones

El agregado de un compuesto orgánico puede cambiar la naturaleza de la reacción:



fotosintética ($\Delta G^\circ = 164 \text{ kJ mol}^{-1}$)



fotocatalítica ($\Delta G^\circ = -136 \text{ kJ mol}^{-1}$)

Donores más comunes

Dos grupos:

- aceptores directos de h^+_{bv}

- ✓ EDTA

- ✓ ácido cítrico

- ✓ ácido salicílico

- los que se oxidan indirectamente a través de los $HO\cdot$ producidos previamente por oxidación del agua:

- ✓ metanol

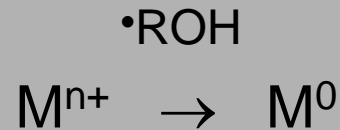
- ✓ ácido acético

- ✓ formaldehído

Reducción indirecta

Deposición de Pt, Ag y Au en presencia de:

- metanol
- etanol
- isopropanol



Reducción indirecta

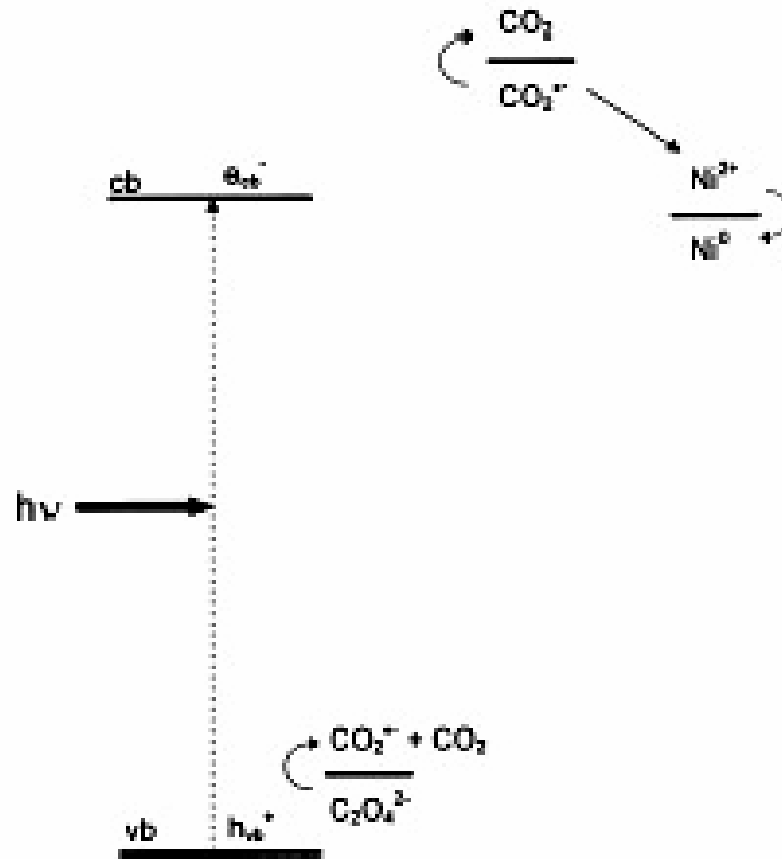
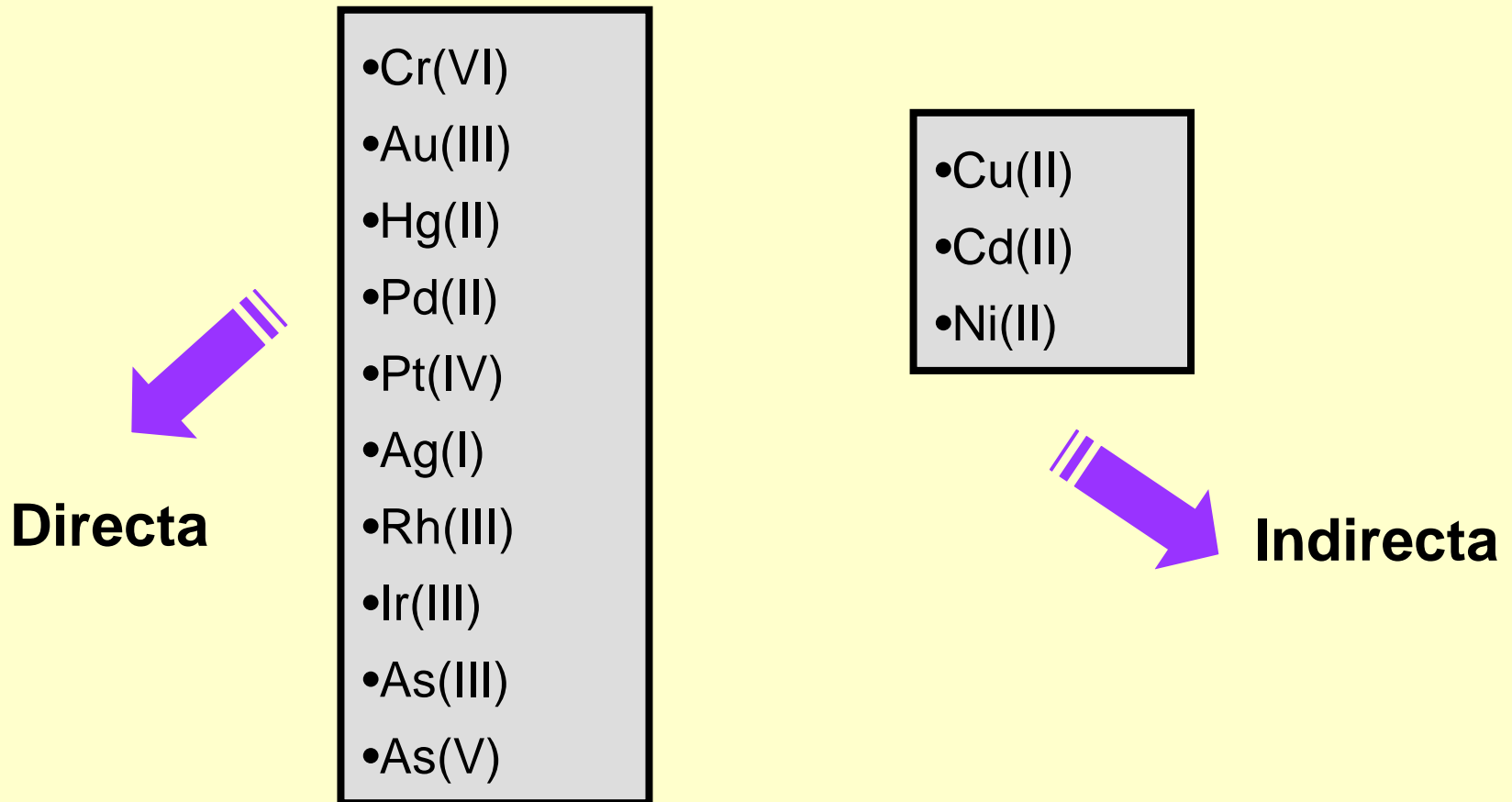


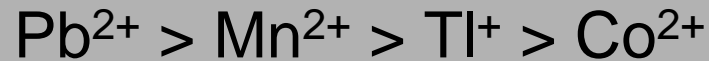
Diagrama de energía para la reducción fotocatalítica del Ni^{2+}

¿Qué metales (metaloides) pueden ser reducidos?

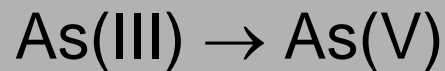


Pueden realizarse separaciones selectivas

Oxidación



También:



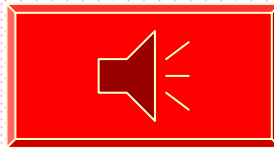
Casos de estudio de nuestro interés

- 
- **Cromo**
 - **Mercurio**
 - **Arsénico**

Usos del Cr(VI)

- **Galvanoplastia, acabado de metales**
- **Procesos electrónicos**
- **Pigmentos y pinturas**
- **Metalurgia**
- **Teñido de cueros**
- **Textiles**
- **Preservación de la madera**
- **Catálisis**

Problemas del cromo(VI)



- **Tóxico**
- **Carcinógeno**
- **Móvil**

Regulado

Por ejemplo, en Suecia y Alemania 0,05 mg/L

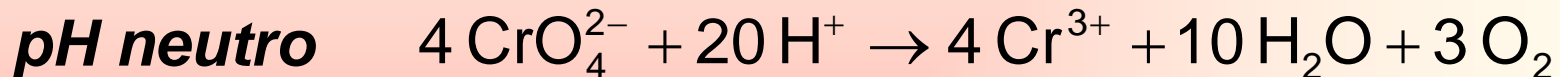
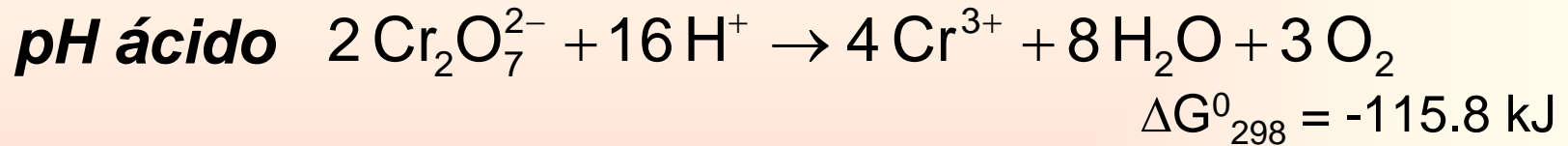
Cromo (III)

- **menos tóxico**
- **menos móvil**
- **puede ser precipitado como hidróxido**
- **especie esencial en nutrición humana**

Tratamiento convencional: reducción a Cr^{3+}

- **tiosulfato de sodio**
- **sulfato ferroso**
- **metabisulfito de sodio**
- **dióxido de azufre**

Reducción de Cr(VI)



Pero: dicromato estable a temperatura ambiente



pH bajo favorece la reducción

Fotocatálisis heterogénea

❖ Tratamiento muy efectivo

❖ Catalizadores: TiO_2 , Pt/TiO_2 , ZnO , CdS , ZnS , WO_3

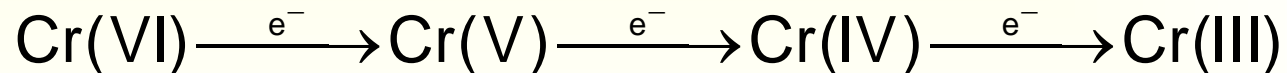
Estudios mecanísticos y cinéticos

2 Hipótesis

1) Oxígeno no tiene ningún efecto: gran controversia

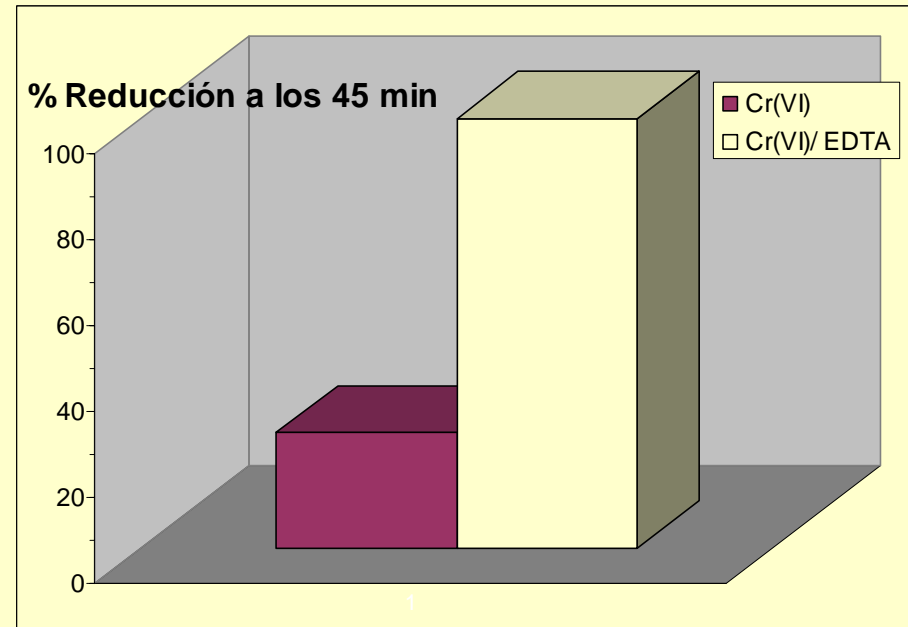
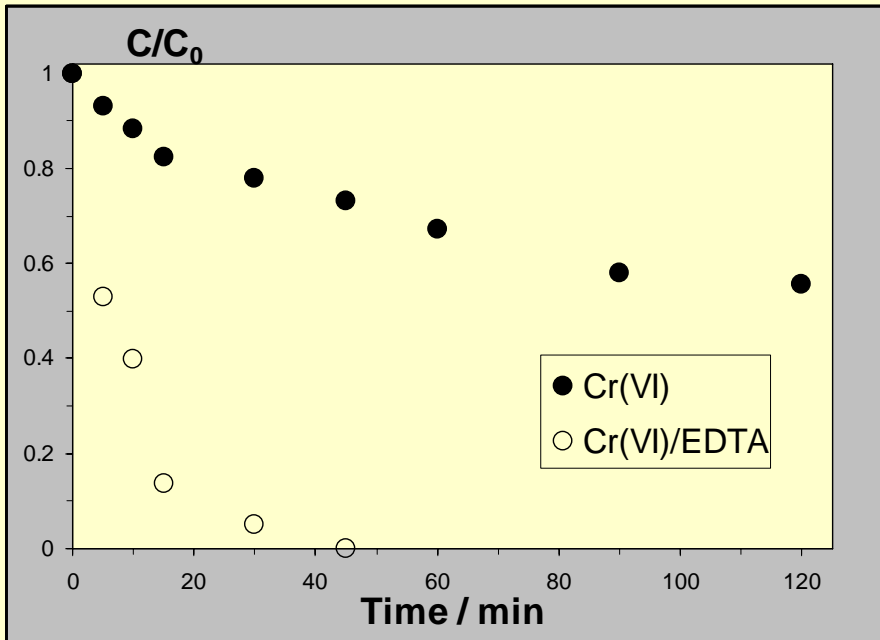
Probado por resultados con fotocatalizadores platinizados

2) Tres pasos consecutivos de un electrón



Probado por RPE

Reducción fotocatalítica de Cr(VI)

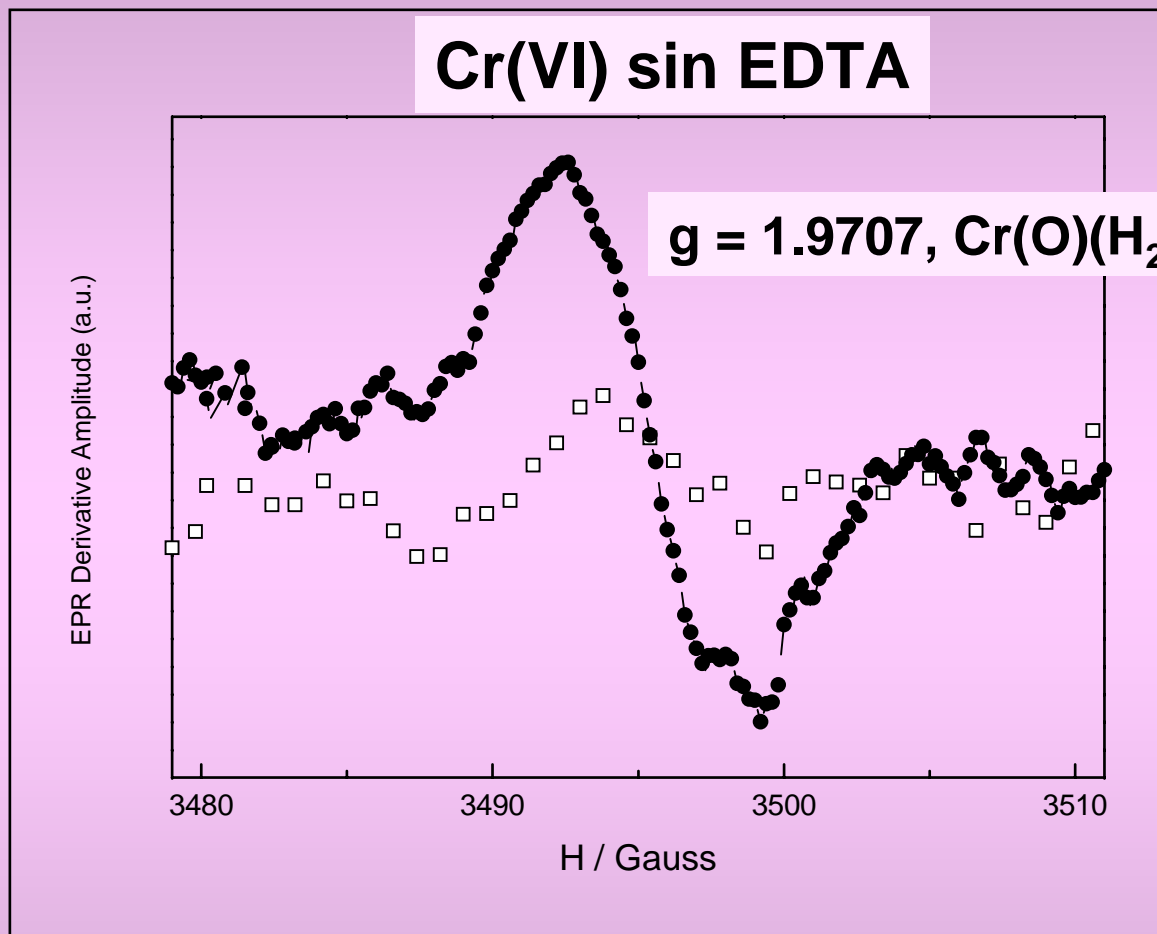


- $[K_2Cr_2O_7] = 0,4 \text{ mM}$, $[Na_2EDTA] = 1,0 \text{ mM}$, pH: 3, N_2 o abierto al aire, P-25, 1 g/L, $\lambda = 366 \text{ nm}$
- $P_0 = 1,0 \times 10^{-5} \text{ einstein/L s}$, $T = 25^\circ\text{C}$, determinación de Cr(VI): 249 nm.



!!!Resultados similares con nitrógeno!!!

Evidencias RPE de formación de Cr(V)

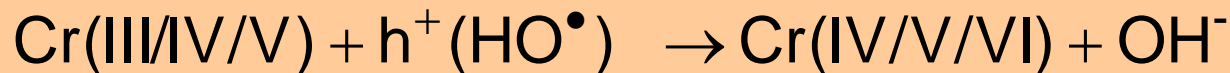
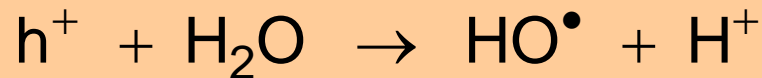
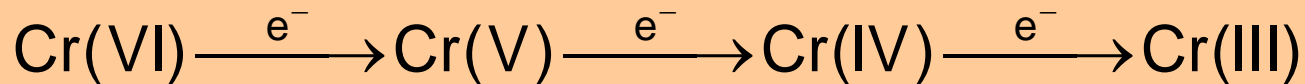


$[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7] = 1.0 \text{ mM}; [\text{TiO}_2] = 0.1 \text{ g dm}^{-3}; \text{pH } 2; \text{lámpara de } 400\text{W}; 300 \text{ nm} < \lambda < 450 \text{ nm}$

rápido decaimiento de la señal de Cr(V) después de 40-45 seg.

Reducción fotocatalítica de Cr(VI)

• Reducción de Cr(VI) sin agentes reductores

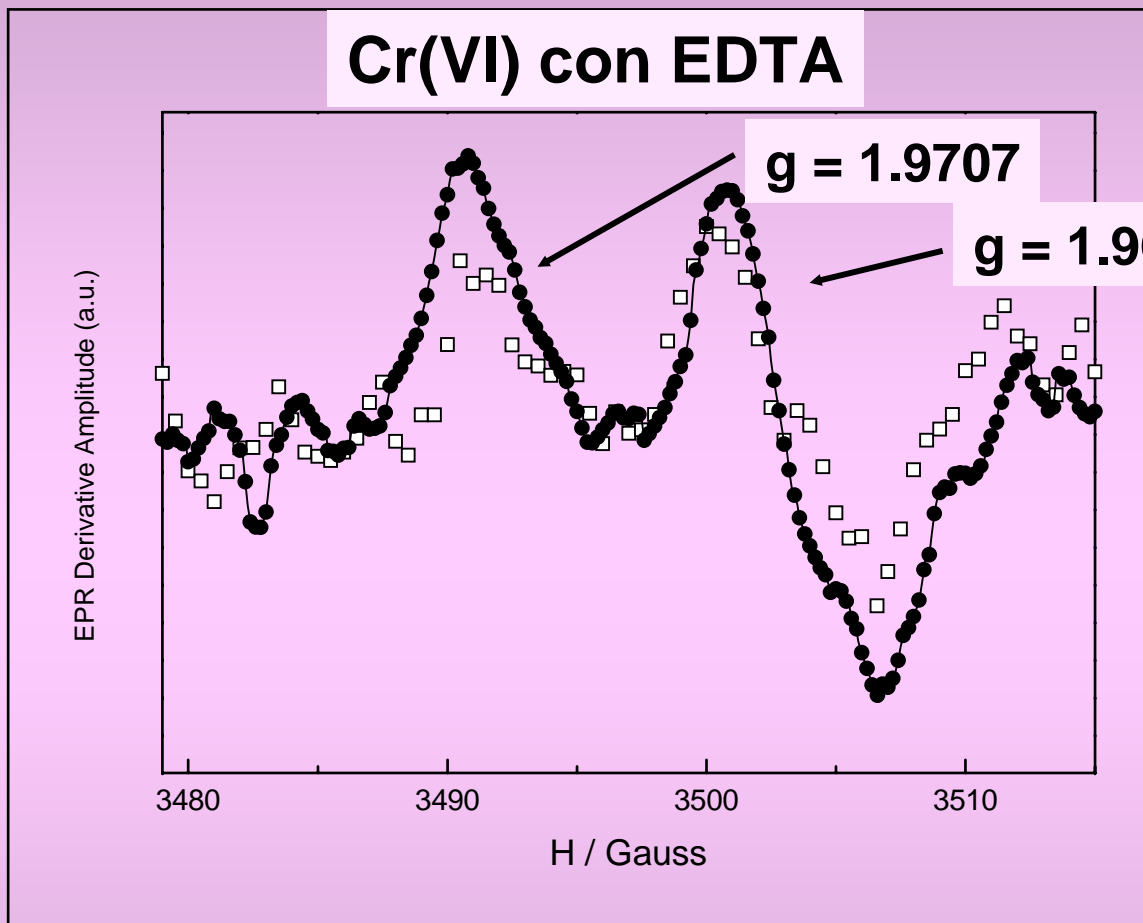


Mecanismo de cortocircuitado

Explica:

- Reacción deceleratoria
- Bajo rendimiento
- Disminución de la señal de RPE en pocos segundos

Evidencias RPE de formación de Cr(V)

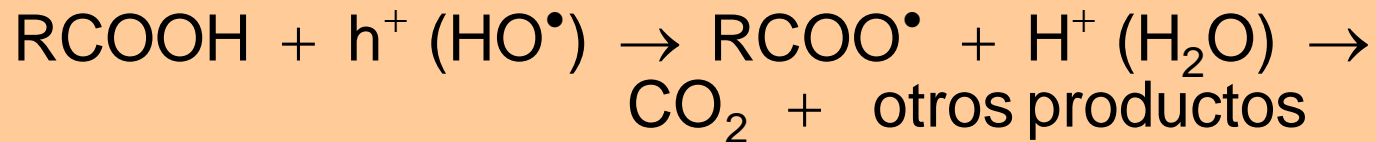
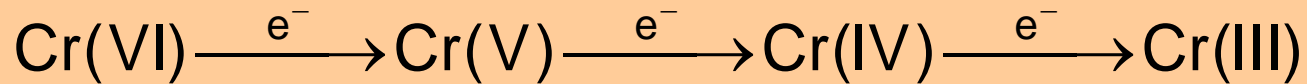


$[K_2Cr_2O_7] = 1.0 \text{ mM}$; $[EDTA] = 10.0 \text{ mM}$; $[TiO_2] = 0.1 \text{ g dm}^{-3}$; pH 2; lámpara 400W;
 $300 \text{ nm} < \lambda < 450 \text{ nm}$

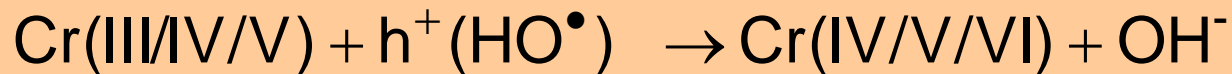
2 picos, decaimiento lento después de 115-120 seg.

Reducción fotocatalítica de Cr(VI)

• Reducción de Cr(VI) en presencia de EDTA



No se favorece:



⇒ **Mecanismo de cortocircuitado no tiene lugar**

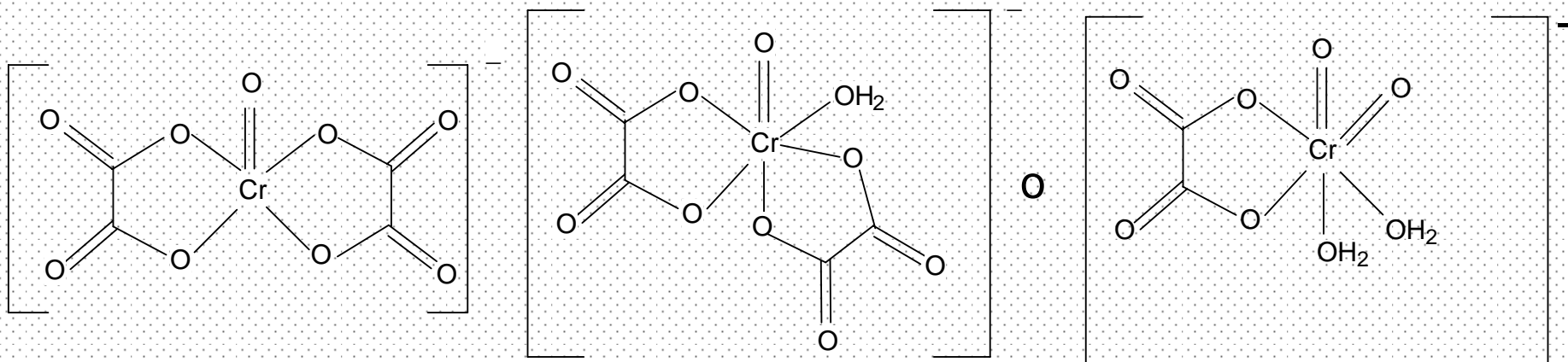
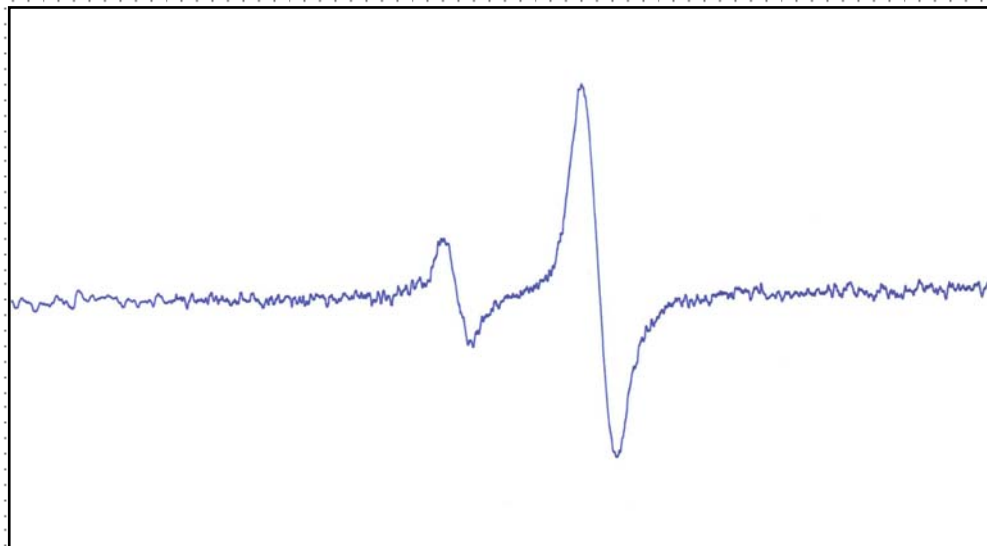
Explica:

- **Reacción más rápida sin deceleración**
- **Dos señales de RPE de más larga vida**
- **Cr(V) existe libre y complejo**

Evidencias RPE de formación de Cr(V)

**sistema Cr(VI)/oxalato
pH 1.5**

**Sólo se observa la especie
complejada de Cr(V): 2
posibilidades**



Relación: 4:2

CONCLUSIONES

- ❖ **UV/TiO₂/reductores: eficiente técnica de reducción de Cr(VI).**
- ❖ **Sin reductores: reacción lenta, deceleratoria, cortocircuitado (reoxidación de Cr).**
- ❖ **Con reductores: fuerte aceleración, no hay cortocircuitado**
- ❖ **No hay inhibición por O₂ (Pt/TiO₂).**
- ❖ **Mecanismo: tres pasos sucesivos de transferencia de un electrón (probado por RPE).**

Usos del mercurio

- Agricultura:

- pesticidas
- fungicidas
- herbicidas
- insecticidas
- bactericidas

- Electrónica

- Metalurgia

- Pinturas

- Farmacia

- industria del cloro-álcali

- industrias química y petroquímica

- catalizadores

- cosméticos

- termómetros

- válvulas

- baterías

- materiales dentales

- pesticidas

Toxicidad



- **Altamente tóxico (< 0.005 mg/L)**
- **Contaminante prioritario (US EPA, $200 \mu\text{g/L}$)**
- **No bio- o químicamente degradable**

➤ **orgánicos mucho más tóxicos**

Tratamientos convencionales

- ❖ precipitación como sulfuro
- ❖ intercambio iónico
- ❖ adsorción
- ❖ coagulación
- ❖ reducción con:
 - tiosulfato
 - sulfato ferroso
 - metabisulfito de sodio
 - dióxido de azufre

La reducción permite: a) la inmovilización

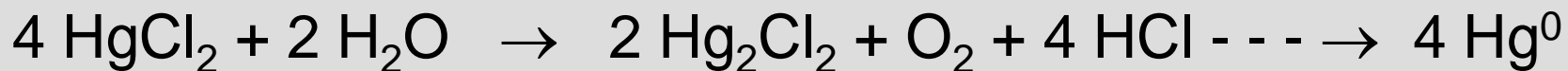
b) la recuperación con agua regia

Fotocatálisis heterogénea

- **tratamiento muy efectivo**
- **catalizadores: TiO_2 , ZnO , WO_3**
- **productos: calomel, Hg, HgO**
- **inhibición por oxígeno**

**Estudios cinéticos y
mecanísticos**

Procesos fotocatalíticos globales



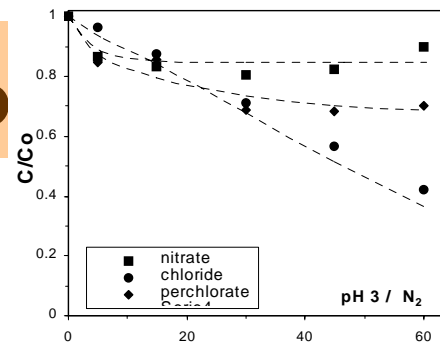
Disminución de pH

A alto pH:



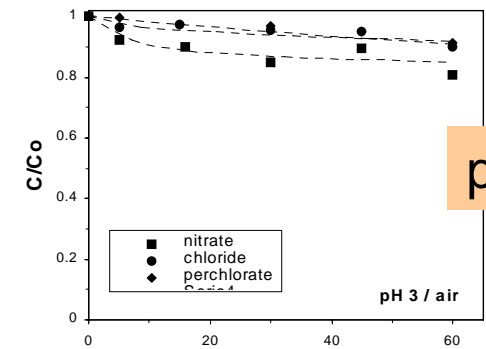
Perfiles C/C_0 vs. tiempo

- Distintos
- Deceleratorios
- Bajas conversiones a pH ácido y neutro
- Depósitos a conversiones del 50%
- 1er. orden a pH 11
- Orden cero: $HgCl_2/pH3/N_2$



Time / min

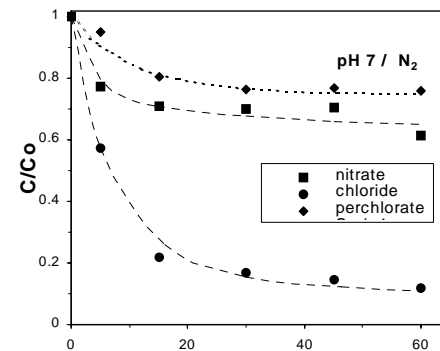
N_2



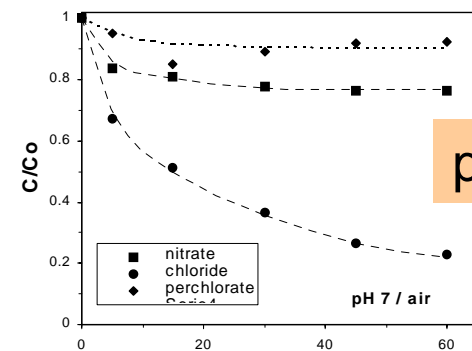
Time / min

O_2

pH 3

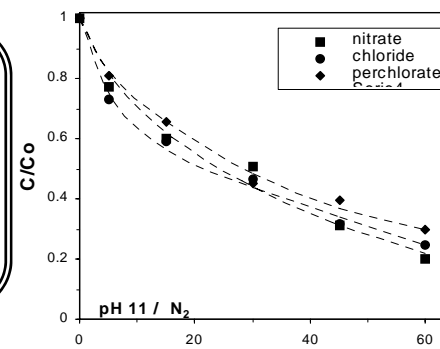


Time / min

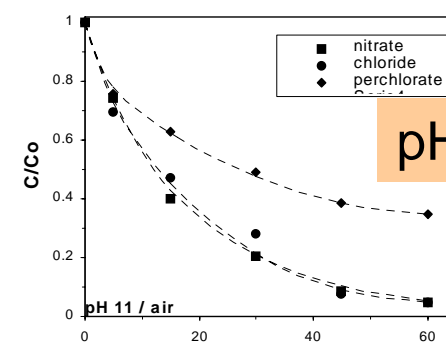


Time / min

pH 7



Time / min



Time / min

pH 11

Sal de Hg(II): nitrato, cloruro, perclorato
 0,5 mM, P-25 1 g/L, $\lambda = 366$ nm, $P_0 = 1,1 \times 10^{-5}$ einstein/Ls, $T = 25^\circ\text{C}$,
 determinación de Hg(II): KI, 323 nm

Depósitos

Compuesto	pH	Oxígeno	Tipo de depósito	Prod.	Producto RX
Hg(NO ₃) ₂	3	No	---	---	---
Hg(NO ₃) ₂	3	Sí	---	---	---
Hg(NO ₃) ₂	7	No	---	---	---
Hg(NO ₃) ₂	7	Sí	---	---	---
Hg(NO ₃) ₂	11	No	Gris oscuro	Hg, HgO	---
Hg(NO ₃) ₂	11	Sí	Gris oscuro	Hg, HgO	---
HgCl ₂	3	No	Gris pálido	Hg, Hg ₂ Cl ₂	Hg ₂ Cl ₂
HgCl ₂	3	Sí	---	---	---
HgCl ₂	7	No	Gris pálido	Hg, Hg ₂ Cl ₂	Hg ₂ Cl ₂
HgCl ₂	7	Sí	Gris pálido	Hg, Hg ₂ Cl ₂	Hg ₂ Cl ₂
HgCl ₂	11	No	Gris oscuro	Hg	---
HgCl ₂	11	Sí	Gris oscuro	Hg, HgO	---
Hg(ClO ₄) ₂	3	No	---	---	---
Hg(ClO ₄) ₂	3	Sí	---	---	---
Hg(ClO ₄) ₂	7	No	---	---	---
Hg(ClO ₄) ₂	7	Sí	---	---	---
Hg(ClO ₄) ₂	11	No	Gris oscuro	Hg, HgO	---
Hg(ClO ₄) ₂	11	Sí	Gris oscuro	Hg, HgO	---

Reacciones catódicas y anódicas

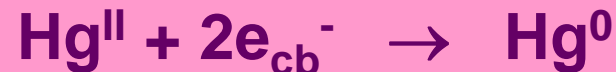
Niveles de electrones y agujeros

$$e_{cb}^- (V_{fb}) = -0.3 \text{ V}$$

$$h_{vb}^+ (V_{fb}) = +2.9 \text{ V}$$

vs. ENH a pH 0

e_{cb}^- :

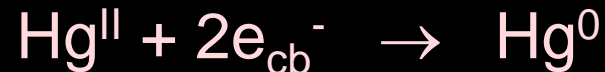


h_{vb}^+ :

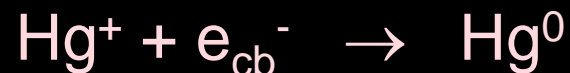
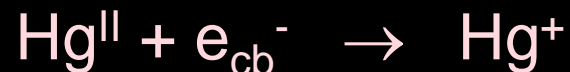


Reacción catódica

Sólo se han propuesto procesos multielectrónicos, improbables



Nosotros proponemos transferencias de un electrón



Sin embargo, no hemos detectado Hg^+ (muy inestable)

CONCLUSIONES

Efecto de las variables en la velocidad

adsorción	no
naturaleza de las especies de Hg ^{II}	sí
naturaleza de los depósitos	sí
pH inicial	sí
O ₂	sí

CONCLUSIONES DEL USO DE FH

- ☞ **Remediación completa de Hg^{II} en agua: difícil (µg/L).**
- ☞ **Técnicas analíticas muy sensibles.**
- ☞ **Propiedades de los productos:**
 - **Hg⁰: muy volátil, algo soluble en agua.**
 - **Hg inmovilizado (residuo peligroso).**
 - **Hg⁰: destilado, atrapado y condensado, o se redisuelve (HNO₃, agua regia).**
 - **Calomel menos tóxico.**
- ☞ **Luz solar.**
- ☞ **Donor orgánico cooperativo (puede estar presente).**

Arsénico



- **Tóxico para plantas, animales y humanos**
- **Especies inorgánicas más tóxicas**
- **As(III) unas 60 veces más tóxico que As(V)**

Regulado

50 µg/L (10 µg/L)

Niveles de arsénico

Fuertemente dependientes de las condiciones locales

Por ejemplo:

de 0,01 a 626 mg/L en suelos de China

En nuestra región, altos niveles (naturales o antropogénicos):

- **Argentina**
- **México**
- **Chile**

Estados de oxidación predominantes del arsénico

+V, +III, 0 y -III

- **En aguas naturales:**

- ácido arsenioso y arsenitos
- ácido arsénico y arseniatos

- **En ambientes aireados:**

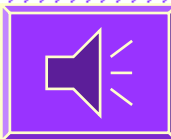
As(III) se oxida a As(V), especialmente a pH alcalino.

Abatimiento del As

- **As(V) y As(III) difíciles de remover simultáneamente.**
- **As(V): adsorción sobre hidróxidos de hierro(III) y filtración.**
- **As(III) neutro a $\text{pH} < 9.2 \Rightarrow$ menor capacidad de adsorción \Rightarrow oxidación previa a As(V).**

Remoción de arsénico

- oxidación
- coagulación/precipitación
- sedimentación
- filtración
- adsorción
- intercambio iónico
- membranas/ósmosis inversa
- tratamiento biológico



Caros

Abatimiento del As

1) Oxidación

- ozono
- Fenton
- cloro
- hipoclorito
- H₂O₂
- UV/H₂O₂
- permanganato
- MnO₂
- oxidación microbiana

2) Remoción

❖ Mejor: reducción de As(V) a As(0) e inmovilización

FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

❖ Oxidación a As(V)

- ❖ pH alcalino
- ❖ con O₂
- ❖ luz solar

❖ Reducción a As(0)

- ❖ pH ácido
- ❖ sin O₂
- ❖ con atrapadores de huecos (MeOH, EDTA, NTA, oxálico)

Otras TAOs para metales


- **hierro cerovalente: Cr, Hg, As, Pb**
- **UV/H₂O₂ (H₂O₂): As**
- **Fenton: Cr, As**
- **SORAS: As**

Proyecto OEA
**Tecnologías económicas para la
desinfección y descontaminación de
aguas en zonas rurales de América
Latina**

¡Muchas gracias por la atención!

litter@cnea.gov.ar

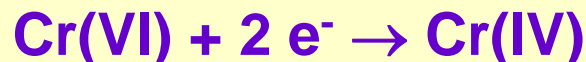
Otras evidencias del sistema con EDTA


 A tiempos largos: señal de Cr(III) (ancha y intensa)


 Cr(III) y Cr(V) no detectados simultáneamente \Rightarrow

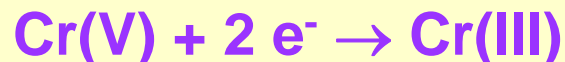
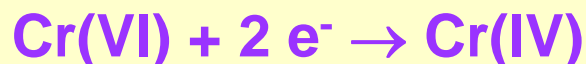


\Rightarrow Cr(V) no generado de Cr(IV):



 Consistentemente: Cr(III) no se genera del Cr(IV) por dismutación

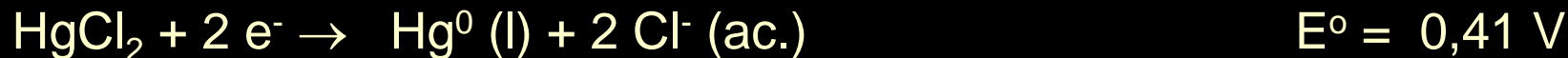
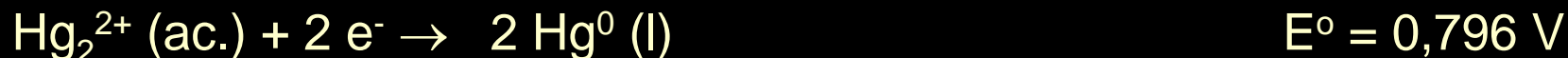
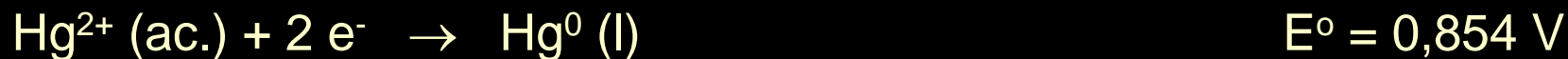
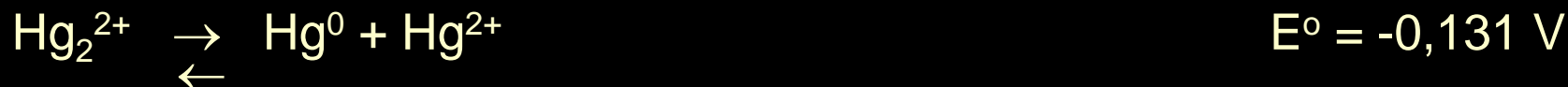
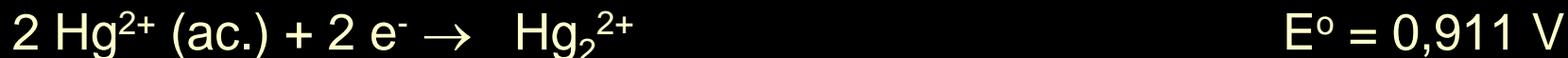
 Tampoco:



¡reacciones de transferencia de dos-electrones!

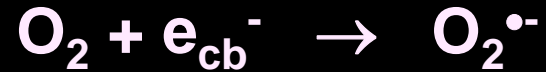
Potenciales redox importantes

$$e^-_{cb} (V_{fb}) \quad -0,3 \text{ V}$$



- Hg^{2+} a Hg_2^{2+} , pero rápidamente Hg_2^{2+} a Hg^0 (e^-_{bc} u otros reductores)
- Hg^{2+} a Hg^0 y Hg_2^{2+} a Hg^0 (fuerzas directrices similares)
- HgCl_2 a Hg^0
- HgCl_2 a Hg_2Cl_2 , termodinámicamente muy favorable
- Hg_2Cl_2 a Hg^0

Influencia del oxígeno



Compite con Hg^{II} inhibiendo el paso limitante catódico

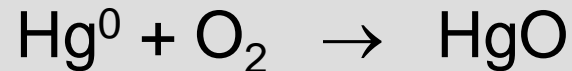
Inhibición a pH ácido y neutro, pero no a pH 11

Influencia del pH

- Adsorción: no es la razón
- A pH bajo, menor fuerza directriz (variación Nernstiana de V_{fb})
- A pH 3 y 7, reoxidación y redisolución de Hg^0 y de Hg_2^{2+}
- Hg^0 soluble en HNO_3
- Reoxidación por huecos más favorable a pH ácido
- Cortocircuitado

Influencia del pH

A pH alcalino



No sólo por el O_2 sino también por HO^\bullet

Calomel nunca detectado a pH 11 por:



(mejorado por la presencia de Hg^0)

$\Rightarrow \text{O}_2$ ayuda a la formación del HgO a este pH