

12

Remoción de contaminantes metálicos

Marta Irene Litter

Unidad de Actividad Química, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica, Avenida General Paz 1499, 1650 San Martín, Argentina; Universidad Nacional de General San Martín. Correo electrónico: litter@cnea.gov.ar.

1. Introducción

La contaminación causada por la presencia de metales y metaloides es, en la actualidad, uno de los problemas ambientales más importantes, ya que la toxicidad total anual de los metales movilizados excede la toxicidad total de los residuos radiactivos y orgánicos generados por el hombre [1]. Especies metálicas como el cromo, el mercurio, el cobre, el níquel y el cadmio, además del arsénico (estrictamente un metaloide), forman parte de la lista de contaminantes prioritarios de la Agencia de Protección Ambiental de los EE.UU. (US EPA) [2]. Además de la presencia natural de las especies químicas en el medioambiente, las actividades antropogénicas introducen varios centenares de miles de millones de toneladas por año de metales pesados en el medio terrestre. Al mismo tiempo que aumenta la preocupación ambiental, la acumulación de metales en efluentes representa pérdidas económicas significativas en materias primas.

Si bien la destrucción de contaminantes orgánicos o microbiológicos presentes en aguas es un aspecto muy estudiado en los campos de la química y tecnología ambiental, la transformación de iones metálicos en especies de menor toxicidad o más fácilmente separables ha sido, hasta ahora, menos estudiada. Los metales poseen tiempos de vida infinitos, no se biodegradan fácilmente y los métodos químicos o biológicos para su tratamiento presentan severas restricciones o son prohibitivos por su alto costo. La eliminación de estas especies ha sido llevada a cabo generalmente por procesos de precipitación como hidróxidos, electrólisis, oxidación química, adsorción, quelación, etc. En los casos en que se puede realizar una transformación al estado cerivalente, estas tecnologías hacen posible también la recuperación del metal de las aguas, con un retorno económico importante.

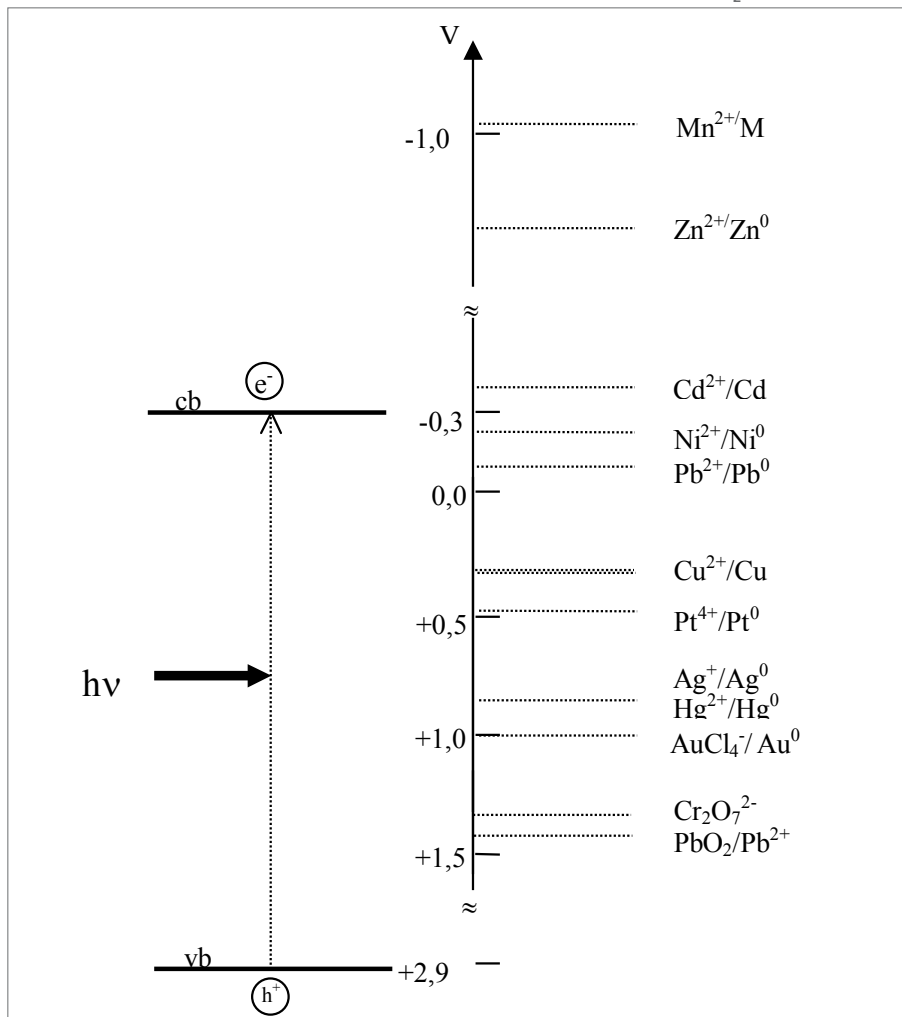
Desde los inicios de la fotocatalisis heterogénea, la fototransformación y el fotodepósito de metales – principalmente los más nobles, caros y tóxicos – fue visualizada como una de las potenciales aplicaciones más útiles de la tecnología. Los

tratamientos fotocatalíticos pueden convertir las especies iónicas a su forma sólida metálica y depositarlas sobre la superficie del semiconductor, o bien transformarlas en otras especies solubles menos tóxicas [3-4 5 6]. 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 la preparación de semiconductores modificados (temas que no se tratarán aquí).

2. Fundamentos cinéticos y termodinámicos

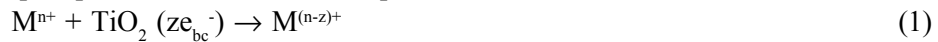
A pH 0, el límite inferior de la banda de conducción y el superior de la banda de valencia del TiO_2 Degussa P-25 se encuentran respectivamente a $-0,3$ y $+2,9$ V vs. ENH [7] (ver Capítulo 9), y estas posiciones definen el rango de las reacciones anódicas y catódicas termodinámicamente permitidas.

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 TiO_2 Degussa P-25 a pH 0. Los potenciales pueden ser ligeramente diferentes en la interfaz agua- TiO_2 .



De acuerdo con Lin y Rajeshwar [8], 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^{2+} , Mn^{2+} o Tl^+ . Factores tales como la especiación y el grado de adsorción o hidrólisis de las especies metálicas también son importantes para determinar la naturaleza del proceso.

El camino de reducción directa es el más simple. El aceptor usual de electrones en las oxidaciones fotocatalíticas de compuestos orgánicos es el oxígeno; sin embargo, si en la solución existe una especie iónica metálica con un potencial redox conveniente, el aceptor puede ser también esta especie:



Esta función la pueden cumplir iones metálicos como el Fe(III), el Cu(II) y, especialmente, el Hg(II) [9].

Termodinámicamente, para que la reducción sea posible, la energía del e_{bc}^- debe ser más negativa que la correspondiente al potencial del par M^{n+}/M (figura 1). La posición de la banda plana (U_{fb})* disminuye 59 mV por cada unidad de pH, y el potencial redox de la cupla metálica en general también se ve afectado por el pH, a través de los equilibrios protolíticos. Consecuentemente, la fuerza impulsora de las reacciones redox heterogéneas como la (1) puede variarse controlando el pH. Debe tenerse en cuenta, 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 exoergónica. También deben tenerse en cuenta factores cinéticos, que pueden inhibir la reacción. En la práctica, se encontró que sólo se pueden reducir sobre TiO_2 los iones metálicos con potenciales más positivos que unos 0,4 V y en el rango adecuado de pH; entre ellos se encuentran el Au(III), Hg(II) y Cr(VI) [10-13].

En ausencia de compuestos orgánicos, la reacción conjugada de la (1) es la oxidación del agua, un proceso muy lento:



Aun cuando el potencial de reducción de una cupla redox es dependiente de la concentración, y la fuerza impulsora de la reacción de reducción disminuye con la disminución de la concentración, se puede demostrar que (al menos alrededor de pH 3, rango que se suele elegir, de ser factible), la mayoría de los metales que nos ocupan pueden ser reducidos hasta concentraciones por debajo de 10^{-12} M [14].

Se puede aumentar la eficiencia de la reducción agregando agentes reductores (llamados de sacrificio, ya que ellos mismos se degradan), debido a que existe un efecto sinérgico entre la oxidación de los mismos y la reducción de los iones metálicos [12]. Por ejemplo, en presencia de ácido salicílico y en ausencia de aire, se pueden reducir Cr(VI), Au(III), Hg(II), Pd(II), Pt(IV) y Ag(I) pero no Cu(II), Cd(II) y Ni(II) [12, 13]. También se puede depositar Rh e Ir sobre TiO_2 [15]. Los agentes reductores se pueden clasificar en dos grupos: aquéllos que aceptan huecos de la banda de

* El potencial de banda plana es igual al potencial superficial, que está definido por la adsorción de H^+ y OH^-

valencia directamente como EDTA, ácido cítrico, ácido salicílico, etc. y los que se oxidan indirectamente a través de los $\bullet\text{OH}$ producidos previamente por oxidación del agua, como metanol, ácido acético, formaldehído, etc. [12]. La quelación y la adsorción tienen influencia en el comportamiento.

El segundo mecanismo de reducción fue sugerido para explicar el comportamiento de soluciones de Pt, Ag y Au sobre un electrodo de TiO_2 iluminado y polarizado anódicamente [16]. 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 un mecanismo indirecto a través de un catión radical α -alcohol producido por ataque de $\bullet\text{OH}$:



El mecanismo (iii) se presenta, como veremos, en los iones metálicos difícilmente reducibles y con potenciales redox que permiten su oxidación por los huecos de la banda de valencia o los radicales $\bullet\text{OH}$ formados por oxidación del agua.

Los conceptos anteriores fueron corroborados recientemente por Rajeshwar y col. [17], quienes estudiaron la reactividad de 12 iones metálicos o metaloides: Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Tl^+ , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Se^{4+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Cr^{6+} y Au^{3+} , distinguiéndose claramente dos grupos. Los primeros seis mostraban una tendencia muy débil para aceptar electrones fotogenerados del TiO_2 , mientras que los otros seis reaccionaban muy rápido. Esta tendencia podía asociarse al potencial de reducción más positivo en relación con la banda de conducción del TiO_2 .

3. Tratamiento fotocatalítico de iones metálicos

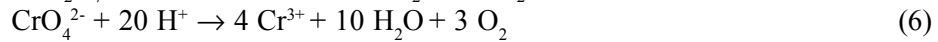
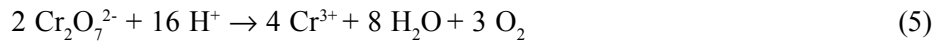
Como ya hemos dicho, la remoción de iones metálicos tóxicos de aguas naturales o artificiales no es un aspecto tecnológicamente sencillo, ya sea por la recalcitrancia de las especies al tratamiento o por su elevado costo. Por ello, el tratamiento fotocatalítico podría ofrecer una solución a la contaminación causada por estas especies químicas. En la literatura existen numerosas referencias a la remoción fotocatalítica de Cr(VI), Hg(II), metales nobles como la plata, el platino, el paladio, el oro, etc., mercurio, cobre y uranio, que siguen el mecanismo de reducción directa (tipo (i)), y también se encuentra detallada la remoción oxidativa (tipo (iii)) de metales como el níquel, plomo, talio, manganeso y cadmio. Algunas publicaciones describen ejemplos de aplicación en aguas reales, incluyendo el tratamiento de mezclas. Por razones de espacio, restringiremos esta reseña solamente a algunos de ellos, que son, al mismo tiempo, los de interés en nuestro laboratorio. Vale la pena destacar que factores como la masa y naturaleza del catalizador y la presencia o no de oxígeno disuelto afectan notablemente la velocidad de transformación de los iones metálicos en agua. Se pueden encontrar mayores detalles en las ref. [3, 4, 14].

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 máximo nivel permisible en Suecia y Alemania es de 0,05 mg/L [2] y el mismo nivel establece la EPA [18]. El tratamiento convencional del cromo hexavalente es su reducción a Cr(III), especie menos tóxica y menos móvil en el medio ambiente. La reducción se lleva a cabo generalmente con reactivos químicos como 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 (5) es termodinámicamente posible ($\Delta G_{298}^0 = -115,8$ kJ) [20], aunque el dicromato es cinéticamente estable en soluciones acuosas ácidas debido al elevado sobrepotencial de la reacción de oxidación del agua.

De acuerdo a estas evidencias termodinámicas y cinéticas, la fotocatalisis sería una herramienta útil para promover la reducción del cromo hexavalente. La literatura documenta ampliamente la efectividad del procedimiento con varios semiconductores (TiO_2 , Pt/TiO_2 , ZnO , CdS , ZnS , WO_3), incluyendo el diseño de reactores para aplicaciones tecnológicas [8-13, 19-37].

Se ha demostrado que la adición de compuestos orgánicos capaces de quelarse a la superficie del TiO_2 acelera la reducción fotocatalítica de Cr(VI), siendo la sinergia muy dependiente de la naturaleza del agente agregado [3, 4, 14, 12, 35, 38-40]. En muchos casos, estos compuestos orgánicos están presentes simultáneamente con Cr(VI) en aguas residuales como resultado de distintos procesos industriales. Resulta muy interesante la sinergia encontrada recientemente en un sistema compuesto por Cr(VI) y un colorante de la industria del teñido, el Luranzol S Kong [41], que permite la eliminación simultánea de ambos contaminantes residuales. La sinergia no se produce solamente con compuestos orgánicos. Domènech y Muñoz [25] indican que el porcentaje de Cr(VI) eliminado en las reacciones fotocatalíticas aumenta en presencia de especies frecuentemente encontradas en las aguas residuales, como Zn(II), Cd(II), Ni(II), Ca(II), acetato, fosfato, sulfuro o amoníaco, sugiriendo algún tipo de sinergia con la reducción. Se encontró también una interesante reacción de cooperación en un sistema en que coexisten iones Cu(II) y Cr(VI) en suspensiones de TiO_2 purgadas con N_2 e irradiadas bajo luz UV: se produce tanto la aceleración de la reducción del Cr como la de Cu(II) a la forma metálica sobre la superficie del TiO_2 [42].

Se ha estudiado extensamente la influencia de distintas variables de reacción en la eficiencia de reducción fotocatalítica del Cr(VI), tales como pH, ausencia o presencia de oxígeno, morfología y otras propiedades del catalizador, etc. Se ha propuesto que, tal como ocurre en otros procesos oxidorreductivos del cromo, el mecanismo involucra etapas sucesivas de transferencia de un electrón, con formación de las especies intermediarias Cr(V)_{e^-} y Cr(IV)_{e^-} y del producto final estable Cr(III) [43-48]:



El potencial redox estándar de la cupla $\text{CrO}_4^{2-}/\text{CrO}_4^{3-}$ es +0,1 V [50] (aunque como hemos dicho puede ser algo diferente en la interfaz agua- TiO_2), valor suficientemente positivo para permitir la primera reducción por los electrones de la

banda de conducción del TiO_2 . El proceso anódico podría ser, en principio, la oxidación del agua por huecos, ecuación (2). Sin embargo, tan pronto como especies reducidas de cromo se encuentren presentes en la superficie de la partícula fotocatalítica, puede ocurrir su reoxidación competitiva a través de la reacción representada por la ecuación (8), la cual competirá favorablemente con la formación de O_2 a partir de agua [47]:



Por ello, la reducción es muy lenta en ausencia de huecos o atrapadores de $\bullet\text{OH}$, debido a la continua oxidación y reducción del cromo. Generalmente no se llega a la reducción completa sino que la reacción se detiene. La reducción se acelera enormemente por adición de EDTA o de otros atrapadores de huecos que puedan competir con la reoxidación (ecuación (8)), incluyendo al ion amonio [10-13, 43-47, 50, 51]. En presencia de estos reductores, el mecanismo de cortocircuitado de reducción y reoxidación de cromo puede ser suprimido por la oxidación irreversible del donador.

La hipótesis del mecanismo de reducción en tres pasos monoeléctricos se ha demostrado por primera vez a través de estudios de espectroscopía de resonancia paramagnética de electrones de sistemas de Cr(VI) en presencia de EDTA y TiO_2 , irradiados con luz UV en la cavidad del espectrómetro. A partir de la evidencia experimental se comprobó la participación directa de complejos de Cr(V) con agua y con EDTA [52]. También se demostró que no existe dismutación* de ninguna especie de cromo en su camino de reducción monoeléctrico [52]. Experimentos similares en presencia de ácido oxálico indicaron también la formación de especies paramagnéticas de Cr(V) -oxalato [53]. En este último caso, se comprobó además que se producía la fotocatalisis heterogénea de los complejos de Cr(V) -oxalato sobre el TiO_2 . En ausencia de donores se detecta también un complejo de Cr(V) , el $[\text{Cr(O)(H}_2\text{O)}_5]$, lo que sugiere que éste parece ser el comportamiento general de la reducción fotocatalítica de Cr(VI) . De los dos reductores probados hasta ahora, el EDTA ha demostrado ser más eficiente que el ácido oxálico, debido probablemente a la más rápida degradación a CO_2 de este último.

Los estudios del efecto del oxígeno en el sistema fotocatalítico han arrojado resultados contradictorios. En algunos casos, se ha informado un efecto perjudicial [22, 24, 31], en otros no se ha observado ningún efecto particular [27, 33, 50], y en otros se encontró una mejoría del proceso [21, 23]. Un trabajo reciente informa que la presencia de O_2 no parece ejercer ninguna influencia, porque se han encontrado comportamientos similares cuando se trabajó con muestras de TiO_2 puras y platinizadas. Conceptualmente, el oxígeno podría: a) secuestrar los e_{bc}^- , formando ion superóxido y compitiendo con el Cr(VI) , con un resultado negativo para la reducción de éste; b) mediar en el pasaje de los e_{bc}^- desde la banda de conducción hacia el Cr(VI) , ayudando a su reducción y contribuyendo a disminuir la recombinación; c) 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 [47, 48, 52, 53].

* La dismutación es una reacción química redox entre dos especies iguales, por ejemplo, $\text{Cr(IV)} + \text{Cr(IV)} \rightarrow \text{Cr(V)} + \text{Cr(III)}$.

La reacción fotocatalítica de reducción del Cr(VI) es más favorable a pH bajos porque la reacción neta consume protones, pero el uso de condiciones neutras o alcalinas es más conveniente porque el Cr(III) puede ser precipitado como hidróxido e inmovilizado, evitando pasos caros de separación. De operar en estas condiciones, un tratamiento ácido o fuertemente básico después del proceso fotocatalítico permitiría separar fácilmente el Cr(III) del catalizador [31].

La presencia de ácidos húmicos acelera la reducción de Cr(VI) sobre suspensiones de partículas de ZnO irradiadas con luz UV-visible. Este resultado sugiere la existencia de dos caminos de reacción: 1) 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) [54]. Estas evidencias permitirían explicar algunos procesos de la química del cromo que ocurren en aguas naturales.

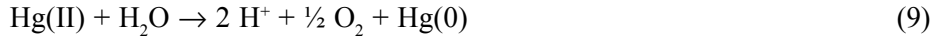
3.2. Mercurio

El mercurio (II) es un componente frecuente de aguas residuales industriales. Los compuestos de mercurio se usan principalmente como plaguicidas agrícolas; también en la industria del cloro-álcali, en pinturas, como catalizadores, en componentes eléctricos, cosméticos, termómetros, manómetros, baterías, materiales dentales, etc. Es tóxico a concentraciones mayores que 0,005 mg/L, 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 y de otro en Irak. Aunque la EPA establece en 0,002 mg/L la cantidad permisible en agua potable [18], en Suecia y Alemania este valor está regulado en sólo 0,001 mg/L [2]. 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.

La reducción fotocatalítica del ion Hg^{2+} sobre TiO_2 ha sido informada en varios trabajos. Ya en 1978 [55] se indicaba que el mercurio se fotodepositaba en distintas formas sobre un electrodo de TiO_2 : las soluciones concentradas de HgCl_2 originaban depósitos de calomel, mientras que las diluidas ($\leq 10^{-4}$ M) producían Hg metálico, el cual también se obtenía con soluciones de nitrato de cualquier concentración. La reacción se aceleraba por platinización del electrodo de TiO_2 .

Trabajos posteriores indicaron que la reacción también ocurría sobre catalizadores en polvo como TiO_2 , ZnO, WO_3 puro y modificado, inclusive con una alta eficiencia de remoción bajo iluminación solar [11-13, 21, 56-61]. Los resultados confirmaron que el rendimiento de la transformación fotocatalítica de Hg(II) y la naturaleza del producto resultante era fuertemente dependiente las condiciones experimentales [6,21,57,59,61-65]. El depósito en ausencia de oxígeno era parcial y sólo se completaba en presencia de un reductor, por ejemplo metanol.

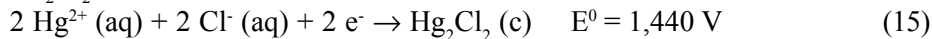
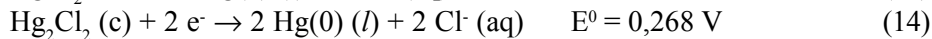
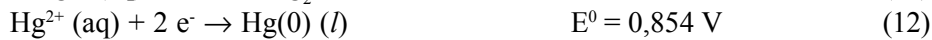
La eficiencia de la reacción depende del pH. La remoción de HgCl_2 es muy eficiente a pH 4,6, y va acompañada de una disminución del pH, de acuerdo con la estequiometría de la ecuación (9) [59]:



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 impide la redisolución y facilita la deposición completa del Hg(0). La naturaleza de los donores de electrones es importante. Por ejemplo, se encontró que el EDTA resultaba un mejor agente promotor de la reducción que el metanol, el 4-nitrofenol o el ácido salicílico, siendo el efecto muy dependiente, además, de la concentración del agente orgánico [14].

La remoción de mercurio depende también de la naturaleza de la sal inicial. En el caso del nitrato mercúrico, la máxima velocidad de remoción tiene lugar a pH alcalino (10,3 - 11,2) [63]. Resultados recientes [66] con $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ y HgCl_2 a tres valores diferentes de pH (3, 7 y 11) confirman que la mejor condición para la deposición del mercurio es pH 11, y que la reacción es fuertemente inhibida por el oxígeno. El HgCl_2 se comporta en forma diferente con respecto a las otras dos sales, con una buena deposición a pH 7. Cuando la conversión fue del 50% o más, se observaron depósitos gris pálido o gris oscuro sobre el catalizador, identificados como mezclas de Hg(0), HgO o Hg_2Cl_2 , según el material de partida. La forma de los perfiles de concentración de Hg(II) con el tiempo es dependiente de las condiciones de reacción. En todos los casos, los perfiles se caracterizan por una conversión inicial relativamente rápida seguida de una disminución de la velocidad o, incluso, la detención de la reacción, atribuida a la redisolución o a la desactivación del catalizador provocada por los depósitos. Se consideró que en esta reacción el paso limitante es el reductivo, lo cual explica la fuerte inhibición por oxígeno en medio ácido y neutro. Este caso es diferente al del Cr(VI), ya que aquí evidentemente el oxígeno compite con el Hg(II) por los electrones de la banda de conducción. La inhibición no ocurre a pH básico, donde el oxígeno promueve la formación de HgO.

De acuerdo con los potenciales de reducción de las especies de mercurio [6,12,59,67,68] que se citan abajo, el Hg^{2+} puede ser reducido tanto a Hg_2^{2+} como a Hg(0), y el Hg_2^{2+} a Hg(0) con fuerzas impulsoras similares por los mismos reductores, por ejemplo los e^-_{bc} . Aunque el Hg^{2+} se reduzca primero a Hg_2^{2+} , un ligero exceso de e^-_{bc} u otro reductor transformará Hg_2^{2+} en Hg(0).



Se observa que la reducción de Hg^{2+} a calomel es termodinámicamente muy favorable. La obtención de este compuesto cuando se parte de cloruro mercúrico sugiere pasos de reducción de un electrón, tal como en el caso del Cr(VI), pero esto aún no ha podido ser comprobado.

Otro aspecto derivado de estas investigaciones es la predicción que puede hacerse del uso tecnológico del sistema para el tratamiento de Hg(II) en agua. Se deduce que la remediación completa es difícil ya que deben alcanzarse concentraciones muy bajas para cumplir con los niveles permitidos (ppb), lo cual requiere de técnicas analíticas muy sensibles. Deben tenerse muy en cuenta las propiedades de los productos

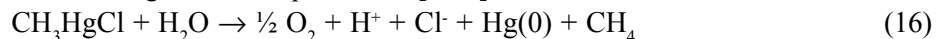
obtenidos sobre el catalizador. Por ejemplo: el Hg(0) es volátil y algo soluble en agua, e inmovilizado en el catalizador se convierte en un residuo peligroso que debe tratarse. Por su parte, si el producto de la fotocatalisis es el calomel, éste sería un producto más conveniente por su menor toxicidad. Si el producto depositado es mercurio metálico, puede pensarse en un tratamiento posterior de destilado, atrapamiento y condensación, o bien en la redisolución en HNO₃ o agua regia [69]. Precisamente, en un trabajo reciente se informa la recuperación de mercurio de una mezcla de TiO₂ con carbón activado por calentamiento en una trampa de plata [70]. En este caso, el fotocatalizador formado por la mezcla del adsorbente y el TiO₂ aumentó tanto la adsorción del mercurio como la velocidad de remoción fotocatalítica.

Un estudio reciente informa sobre la separación de mezclas de Cr(VI)/Hg(II) por fotocatalisis con TiO₂ [71] y otro sobre la separación de mercurio de otros metales en residuos sólidos de una planta de cloro-álcali [72].

Se obtuvo una excelente remoción (más del 99,9%) de Hg(II) de soluciones acuosas usando nanopartículas de TiO₂ (45 Å) modificado en la superficie con arginina e irradiación a 253,7 nm. Se sugiere que la arginina aumenta la sorción del mercurio sobre la superficie del TiO₂, facilita la transferencia de carga del TiO₂ al mercurio adsorbido e inhibe la recombinación. El tiempo de remoción se redujo notablemente con agregado de metanol, ya que este donador impide la oxidación de la arginina [73].

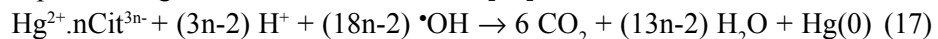
Se ha investigado la transformación de otras formas inorgánicas y orgánicas de Hg(II). Dos contaminantes altamente tóxicos provenientes de procesos de cianuración de metales preciosos Hg(CN)₂ y Hg(CN)₂⁻⁴, se eliminaron en más de un 99% por degradación sobre TiO₂ en soluciones alcalinas, con formación de depósitos de Hg y HgO y oxidación simultánea de cianuro a nitrato y CO₂ [74].

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 [6,59]:



También se ha informado la mineralización del cloruro de fenilmercurio, utilizado como plaguicida agrícola [13].

Se ha logrado la mineralización completa del colorante mercurocromo (mercromina) por oxidación fotocatalítica sobre TiO₂ en soluciones oxigenadas y en presencia de citrato, con formación de depósitos de mercurio metálico [75]. Se ha propuesto que, en este caso, la reacción ocurre por ataque de h_{bv}⁺ o •OH sobre el complejo citrato-Hg²⁺, con formación de O₂[•] por transferencia de electrones al oxígeno (y no al Hg²⁺), sugiriéndose que esta ruta sería común en la mayoría de las fotocatalisis de compuestos organomercúricos covalentes [76].

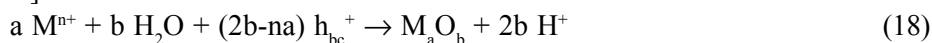


3.3. Plomo

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 EPA permite un nivel de plomo en agua potable de sólo 0,015 mg/L [18].

Los trabajos en fotocatalisis heterogénea para la remoción del plomo son pocos. La ruta reductiva directa por e_{bc}^- está prohibida o es muy difícil debido a que el potencial redox del Pb(II) es negativo con respecto al nivel de la banda de conducción del TiO_2 ($E_{Pb^{2+}/Pb^0}^0 = -0,126$ V, ver figura 1). En contraste, la ruta oxidativa es termodinámicamente posible a través del ataque por huecos, debido a la estabilidad del Pb(IV), que además forma un óxido poco soluble en agua [3, 4, 77-82]. En trabajos antiguos, se informaba que la irradiación de electrodos semiconductores sumergidos en soluciones conteniendo plomo (o talio) bajo polarización anódica conducía al depósito de los respectivos óxidos sobre las áreas iluminadas, de acuerdo con la ecuación (18) [83, 84].



Aunque el valor del potencial $E_{PbO_2/Pb^{2+}}^0 = +1,46$ V es termodinámicamente adecuado para la oxidación del Pb(II) sobre TiO_2 , la oxidación no ocurre prácticamente sobre TiO_2 puro sin polarización, debido al alto sobrepotencial de la reacción conjugada de reducción de oxígeno; sin embargo, el plomo se deposita como PbO. En cambio, cuando se utiliza TiO_2 platinizado, el Pb(II) se reduce a Pb(0) sobre las islas de platino y se oxida a PbO_2 por los huecos o por O_2^{\bullet} proveniente de la reducción de oxígeno, proceso favorecido por el Pt [78, 79, 85]. Otra interpretación de estos resultados propone la reducción de Pb(II) a Pb(0) sobre las islas de platino, con la oxidación del agua como proceso conjugado; luego ocurriría la oxidación a PbO_2 por los huecos de la banda de valencia o por reacción con O_2^{\bullet} [82]:



Este proceso no se observa en atmósfera de argón, lo cual indica la necesidad de la presencia del oxígeno.

La fotocatalisis heterogénea de nitrobenzeno en agua a pH 6 en presencia de bajas concentraciones de $Pb(NO_3)_2$ conduce a la degradación del compuesto orgánico y a la remoción simultánea de plomo como PbO_2 . La ausencia de eliminación a pH ácido se atribuye a la repulsión electrostática entre la superficie positiva del TiO_2 y el Pb^{2+} [86].

La reducción de Pb^{2+} a plomo metálico que, como hemos visto, no es posible sobre TiO_2 puro [57,79], puede tener lugar en presencia de complejantes reductores como oxalato [81], y el tratamiento fotocatalítico directo de complejos de plomo parece ser un método promisorio para la recuperación del metal [87]. 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 (Pb, Hg, Ag y en menor extensión Cd y Cu) bajo irradiación solar [88]. Trabajos recientes proponen la eliminación de Pb(II) [89-91] de soluciones con EDTA por fotocatalisis heterogénea sobre TiO_2 y posterior adsorción en medio alcalino e, incluso, se ha indicado la formación de depósitos de PbO_2 a pH 6 en aire [92]. También se ha informado la reducción usando un catalizador modificado formado por nanopartículas de TiO_2 complejadas superficialmente con

cisteína. De esta forma, cambian las propiedades redox del semiconductor y aumenta la adsorción de iones metálicos [93-95].

3.4. Arsénico

El arsénico es extremadamente tóxico para plantas, animales y seres humanos. Si bien el As no se clasifica como metal en la tabla periódica, su ubicación está en el límite y, dado que en su capacidad de formar oxoaniones con dos estados de oxidación tiene un comportamiento similar a otros cationes metálicos, aquí lo trataremos como tal. Los estados de oxidación del arsénico son +V, +III, 0 y -III. En aguas naturales, aparece usualmente como ácido arsenioso y/o arsenitos y ácido arsénico y/o arseniats. En ambientes aireados, el As(III) tiende a oxidarse a As(V), especialmente a pH alcalino. El elemento contamina las aguas a partir del lixiviado de minerales o suelos, tanto por procesos naturales como por actividades del hombre.

La toxicidad del As depende de la especiación. Las especies inorgánicas son más tóxicas que las orgánicas unidas [96] y el As(III) es unas 60 veces más tóxico que el As(V) [97]. El arsénico en aguas es responsable de una enfermedad conocida como hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE), que culmina en lesiones y cáncer de piel. El valor máximo recomendado por la OMS [98] y establecido por la EPA en 2002 [18] es de 0,01 mg/L. Los procedimientos generales para la remoción de arsénico comprenden, entre otros: oxidación, coagulación/precipitación, sedimentación, filtración, adsorción, intercambio iónico, ósmosis inversa y tratamientos biológicos [99]. Usualmente, el As(V) es fácilmente eliminado del agua por adsorción sobre (hidr)óxidos de hierro (III) y filtración. Como el arsenito es una especie típicamente no cargada por debajo de pH 9,2, el As(III) tiene menor capacidad de adsorberse sobre Fe(III) y debe ser previamente oxidado a As(V). Por ello, el tratamiento de As incluye a menudo un paso de oxidación para convertir arsenito en arseniato, usando oxidantes como cloro, hipoclorito, permanganato, H_2O_2 , MnO_2 sólido e incluso oxidación microbiana. Las Tecnologías Avanzadas de Oxidación, como la ozonización, el reactivo de Fenton, UV/ H_2O_2 , la fotocatalisis heterogénea, etc., pueden ser también opciones convenientes [96, 100]. Sin embargo, la sola oxidación no elimina el arsénico de la solución, sino que debe ser combinada con un proceso de remoción. Puede visualizarse también el camino reductivo, que convierte el As(V) ó el As(III) en As(0), con su consecuente inmovilización. Para ambos caminos de remoción, el oxidativo o el reductivo, la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 puede ser pensada como método de tratamiento viable.

Los huecos o los $\cdot OH$ generados en la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 tienen el potencial suficiente para oxidar As(III) a As(V) a pH 9 [49], y la fotocatalisis con TiO_2 en condiciones alcalinas en presencia de O_2 fue reportada por primera vez en 1999 [97]. Más tarde, Bissen y col. [96] encontraron que la oxidación fotocatalítica de As(III) a As(V) en presencia de TiO_2 tanto con luz artificial como solar ocurría totalmente en minutos. El As(III) podía ser también oxidado en ausencia de TiO_2 , pero la reacción era más lenta, resultando en un tiempo de irradiación demasiado largo para su uso práctico.

Con relación a la reducción, los electrones fotogenerados en el TiO_2 poseen el potencial adecuado para reducir As(V) a As(0) a pH 3, y se ha informado que la

reacción puede ocurrir en suspensiones de TiO_2 ácidas desoxigenadas, proceso facilitado por atrapadores de huecos como el metanol [97].

Por lo anterior, se concluye que la fotocatalisis del arsénico debería ser explorada en el futuro para su uso en el abatimiento en aguas, para ser combinada luego con técnicas separativas adecuadas.

Conclusiones

La remoción de metales por fotocatalisis 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.

Se requieren aún investigaciones en profundidad para dilucidar los mecanismos de la fotocatalisis de iones metálicos que permitan mejorar la eficiencia de los mismos, así como avances en la tecnología de los procesos.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto P5-PID-36-4 de la Comisión Nacional de Energía Atómica y el PICT2003-13-13261 de la Agencia Nacional de la Promoción de la Ciencia y la Tecnología de Argentina. M.I.L. es miembro de CONICET.

Referencias

- [1] J.O. Nriagu y J.M. Pacían, *Nature*, 333, 134-139, (1988).
- [2] C. Baird, *Environmental Chemistry*, 1-557, Freeman and Co., New York, EEUU, (1998).
- [3] M.I. Litter, *Appl. Catal. B: Environ.*, 23, 89-114, (1999).
- [4] M. Litter, X. Domènech y H. Mansilla, Remoción de contaminantes metálicos, en: Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea, Segunda edición, editores B. Sánchez Cabrero y M.A. Blesa, Editorial CIEMAT, Madrid. ISBN 84-7834-489-6, Capítulo 6, 163-183, (2004).
- [5] D.F. Ollis, E. Pelizzetti y N. Serpone, *Environ. Sci. Technol.*, 25, 1523-1529, (1991).
- [6] N. Serpone, E. Borgarello y E. Pelizzetti, *Photocatalysis and Environment*, M. Schiavello Editor, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holanda, 527-565, (1988).
- [7] S.T. Martin, H. Herrmann y M.R. Hoffmann, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 90, 3323-3323, (1994).
- [8] W.-Y. Lin y K. Rajeshwar, *J. Electrochem. Soc.*, 144, 2751-2756, (1997).
- [9] A. Mills y J. Wang, *J. Adv. Oxid. Technol.*, 4, 159-166, (1999).
- [10] M.R. Prairie, L.R. Evans y S.L. Martínez, *Chem. Oxid.*, 2, 428-441, (1992).
- [11] M.R. Prairie y B.M. Stange, *AIChE Symp. Ser.*, 89, 460-465, (1993).
- [12] M.R. Prairie, L.R. Evans, B.M. Stange y S.L. Martínez, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 1776-1782, (1993).
- [13] M.R. Prairie, B.M. Stange y L.R. Evans, *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, D.F. Ollis y H. Al-Ekabi Editores, Editorial Elsevier Sci. Publish. B.V., Amsterdam, Holanda, 353-363, (1993).

- [14] D. Chen y A.K. Ray, *Chem. Eng. Sci.*, 56, 1561-1570, (2001).
- [15] J.M. Herrmann, J. Disdier y P. Pichat, *J. Phys. Chem.*, 90, 6028-6034, (1986).
- [16] R. Baba, R. Konda, A. Fujishima y K. Honda, *Chem. Lett.*, 1307-1310, (1986).
- [17] K. Rajeshwar, C.R. Chenthamarakshan, Y. Ming y W. Sun, *J. Electroanal. Chem.*, 538-539, 173-182, (2002).
- [18] List of Drinking Water Contaminants & MCLs, <http://www.epa.gov/safewater/mcl.html>, EPA 816-F-02-013, (July 2002).
- [19] M. Miyake, H. Yoneyama y H. Tamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 50, 1492-1496, (1977).
- [20] H. Yoneyama, Y. Yamashita y H. Tamura, *Nature*, 282, 817-818, (1979).
- [21] J. Domènech, M. Andrés y J. Muñoz, *Tecnología del Agua*, 29, 35-42, (1986).
- [22] J. Domènech y J. Muñoz, *J. Chem. Res. (S)*, 106-107, (1987).
- [23] J. Domènech y J. Muñoz, *Electrochim. Acta*, 32, 1383-1386, (1987).
- [24] J. Muñoz y X. Domènech, *J. Appl. Electrochem.*, 20, 518-521, (1990).
- [25] X. Domènech y J. Muñoz, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 47, 101-107, (1990).
- [26] Y. Xu y X. Chen, *Chem. & Ind.*, 497-498, (1990).
- [27] M.A. Aguado, J. Giménez y S. Cervera-March, *Chem. Eng. Comm.*, 104, 71-85, (1991).
- [28] 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).
- [29] S. Wang, Z. Wang y Q. Zhuang, *Appl. Catal. B: Environ.*, 1, 257-270, (1992).
- [30] M.A. Aguado, J. Giménez, R. Simarro y S. Cervera-March, *Sol. Energy*, 49, 47-52, (1992).
- [31] W.Y. Lin, C. Wei y K. Rajeshwar, *J. Electrochem. Soc.*, 140, 2477-2482, (1993).
- [32] X. Domènech, Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, D. F. Ollis y H. Al-Ekabi, Editores, Editorial Elsevier Sci. Publish. B.V., Amsterdam, Holanda, 337-351, (1993).
- [33] J. Giménez, M.A. Aguado y S. Cervera-March, *J. Molec. Catal.*, 105, 67-78, (1996).
- [34] L.B. Khalil, W.E. Mourad y M.W. Rophael, *Appl. Catal. B: Environ.*, 17, 267-273, (1998).
- [35] G. Colón, M.C. Hidalgo y J.A. Navío, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 138, 79-85, (2001).
- [36] G. Colón, M.C. Hidalgo y J.A. Navío, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 148, 341-348, (2002).
- [37] G. Colón, M.C. Hidalgo y J.A. Navío, *Appl. Catal. A: General*, 231, 185-199, (2002).
- [38] Y. Ku y I.L. Jung, *Water Res.*, 35, 135, (2001).
- [39] G. Colón, M.C. Hidalgo y J.A. Navío, *Langmuir*, 17, 7174, (2001).
- [40] T. Kanki, H. Yoneda, N. Sano, A. Toyoda y C. Nagai, *Chem. Eng. J.*, 97, 77-81, (2004).
- [41] S.G. Schrank, H.J. José y R.F.P.M. Moreira, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 147, 71-76, (2002).
- [42] S. Goeringer, C.R. Chenthamarakshan y K. Rajeshwar, *Electrochem. Commun.*, 3, 290-292, (2001).
- [43] 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).
- [44] 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).
- [45] S. Botta, J.A. Navío, M.C. Hidalgo, G.M. Restrepo, y M.I. Litter, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 129, 89-99, (1999).
- [46] E. San Román, J.A. Navío y M.I. Litter, *J. Adv. Oxid. Technol.*, 3, 261-269, (1998).
- [47] U. Siemon, D. Bahnemann, J.J. Testa, D. Rodríguez, N. Bruno y M.I. Litter, *J. Adv. Oxid. Technol.*, en prensa (2000).
- [48] D. Hufschmidt, D. Bahnemann, J.J. Testa, C. A. Emilio, M.I. Litter, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 148 (1-3), 225-233, (2002).
- [49] A.J. Bard, R. Parsons, J. Jordan (Editores), Standard Potentials in Aqueous Solution, Marcel Dekker, Inc., New York, (1985).
- [50] H. Fu, G. Lu y S. Li, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 114, 81-88, (1998).
- [51] C.R. Chenthamarakshan, K. Rajeshwar y E.J. Wolfrum, *Langmuir*, 16, 2715-2721, (2000).
- [52] J.J. Testa, M.A. Grela y M.I. Litter, *Langmuir*, 17, 3515-3517, (2001).
- [53] J.J. Testa, M.A. Grela y M.I. Litter, *Environ. Sci. Technol.*, 38, 1589-1594, (2003).
- [54] E. Selli, A. De Giorgi y G. Bidoglio, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 598-604, (1996).
- [55] P. Clechet, C. Martelet, J.R. Martin y R. Olier, *C.R. Acad. Sci., Paris, Ser. B*, 287, 405-407, (1978).
- [56] J. Domènech y M. Andrés, *New. J. Chem.*, 11, 443-447, (1987).
- [57] K. Tanaka, K. Harada y S. Murata, *Sol. Energy*, 36, 159-161, (1986).

- [58] J. Domènech y M. Andrés, *Gazz. Chim. Ital.*, **117**, 495-498, (1987).
- [59] N. Serpone, Y.K. Ah-You, T.P. Tran, R. Harris, E. Pelizzetti y H. Hidaka, *Sol. Energy*, **39**, 491-498, (1987).
- [60] Z.H. Wang y Q.X. Zhuang, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **75**, 105-111, (1993).
- [61] J. Domènech y M. Andrés, *Gazz. Chim. Ital.*, **117**, 495-498, (1987).
- [62] Z.H. Wang y Q.X. Zhuang, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **75**, 105-111, (1993).
- [63] M.A. Aguado, S. Cervera-March y J. Giménez, *Chem. Eng. Sci.*, **50**, 1561-1569, (1995).
- [64] L.B. Khalil, M.W. Rophael y W.E. Mourad, *Appl. Catal. B: Environ.*, **36**, 125-130, (2002).
- [65] K. Tennakone, *Sol. Energy Mater.*, **10**, 235-238, (1984).
- [66] S.G. Botta, D.J. Rodríguez, A.G. Leyva y M.I. Litter, *Catal. Today*, **76**, 247, (2002).
- [67] N. Serpone, Y.K. Ah-You, T.P. Tran, R. Harris, E. Pelizzetti y H. Hidaka, *Sol. Energy*, **39**, 491, (1987).
- [68] Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 61st. Edition, R.C. Weast Editor, Boca Raton, Florida, D-158, (1980-1981).
- [69] L.D. Lau, R. Rodríguez, S. Henery y D. Manuel, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 670-675, (1998).
- [70] F.S. Zhang, J.O. Nriagu y H. Itoh, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **167**, 223-228, (2004).
- [71] X. Wang, S.O. Pehkonen y A.K. Ray, *Electrochimica Acta*, **49**, 1435, (2004).
- [72] J. Bussi, M. Ohanian, M. Vázquez y E.A. Dalchiele, *J. Environ. Eng.*, **128**, 1-7, (2002).
- [73] L.R. Skubal y N.K. Meshkov, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **148**, 211-214, (2002).
- [74] W.S. Rader, L. Solujic, E.B. Milosavljevic, J.L. Hendrix y J.H. Nelson, *J. Solar Energy Eng.*, **116**, 125-129, (1994).
- [75] K. Tennakone, C.T.K. Thaminimulle, S. Senadeera y A.R. Kumarasinghe, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **70**, 193-195, (1993).
- [76] K. Tennakone y U.S. Ketipearachchi, *Appl. Catal. B: Environ.*, **5**, 343-349, (1995).
- [77] K. Tanaka, K. Harada y S. Murata, *Solar Energy*, **36**, 159, (1986).
- [78] J. Torres y S. Cervera March, *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 3857, (1992).
- [79] D. Lawless, A. Res. R. Harris, N. Serpone, *Chem. Ind. (Milan)*, **72**, 139, (1990).
- [80] C. Maillard-Dupuy, C. Guillard y P. Pichat, *New J. Chem.*, **18**, 941, (1994).
- [81] K. Tennakone y K.G.U. Wijayantha, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **113**, 89, (1998).
- [82] D. Lawless, A. Res. R. Harris y N. Serpone, *Chem. Ind. (Milan)*, **72**, 139-146, (1990).
- [83] T. Inoue, A. Fujishima y K. Honda, *Chem. Lett.*, 1197-1200, (1978).
- [84] T. Inoue, A. Fujishima y K. Honda, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1582-1588, (1980).
- [85] J. Torres y S. Cervera-March, *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 3857-3862, (1992).
- [86] C. Maillard-Dupuy, C. Guillard y P. Pichat, *New J. Chem.*, **18**, 941-948, (1994).
- [87] L. Borrell-Damián y D.F. Ollis, *J. Adv. Oxid. Technol.*, **4**, 125-137, (1999).
- [88] K. Tennakone y K.G.U. Wijayantha, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **113**, 89-92, (1998).
- [89] M.S. Vohra y A.P. Davis, *J. Colloid Interface Sci.*, **198**, 18-26, (1998).
- [90] M.S. Vohra y A.P. Davis, *Water Res.*, **34**, 952-964, (2000).
- [91] A.P. Davis y D.L. Green, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 609-617, (1999).
- [92] T. Madden, A.K. Datye, M. Fulton, M.R. Prairie y B.M. Stange, en Proceedings of ASME Conference, 71-78, (1996).
- [93] T. Rajh, A.E. Ostafin, O.I. Micic, D.M. Tiede y M.C. Thurnauer, *J. Phys. Chem.*, **100**, 4538-4545, (1996).
- [94] T. Rajh, D.M. Tiede y M.C. Thurnauer, *J. Non-Cryst. Solids*, 205-207, 815-820, (1996).
- [95] M.C. Thurnauer, T. Rajh y D.M. Tiede, *Acta Chem. Scand.*, **51**, 610-618, (1997).
- [96] M. Bissen, M.-M. Vieillard-Baron, A.J. Schindelin y F.H. Frimmel, *Chemosphere*, **44**, 751, (2001).
- [97] H. Yang, W.-Y. Lin y K. Rajeshwar, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **123**, 137, (1999).
- [98] M.A. Blesa, M.G. García y M. del V. Hidalgo, Argentina, en: Relevamiento de Comunidades Rurales de América Latina para la aplicación de Tecnologías Económicas para Potabilización de Aguas, M.I. Litter (Editora), (2002).
- [99] Arsenic Remediation Technologies: Online Informational Database, <http://web.mit.edu/shaheer/www/arsenic/details.htm>.
- [100] M.T. Emmett y G.H. Khoe, *Wat. Res.*, **35**, 649, (2001).