

Fotocatálisis de Hg^{2+} y Cr^{6+} en aguas residuales

Alexánder Franco*, Natalia Ortiz*, Gloria Mejía**,
Gloria Restrepo*** y Gustavo Peñuela****

(Recibido el 27 de julio de 2001)

Resumen

El presente trabajo fue llevado a cabo con el fin de proponer un tratamiento para eliminar los iones Hg^{2+} y Cr^{6+} presentes en los desechos líquidos de los laboratorios del Centro de Investigaciones Ambientales e Ingeniería (CIA) y de Ingeniería Sanitaria y Ambiental (ISA). Estos iones están presentes en los desechos líquidos debido a que en aquellos laboratorios se realiza la técnica analítica para determinar la Demanda Química de Oxígeno (DQO), en la que se usan los reactivos $HgSO_4$ y $K_2Cr_2O_7$. La DQO es un parámetro muy importante para evaluar la contaminación de las aguas.

En el artículo se reportan los resultados de la reducción química de los iones Hg^{2+} y Cr^{6+} por medio de la fotocatalisis y de la eliminación de los mismos iones usando adsorbentes.

----- *Palabras clave:* fotocatalisis, mercurio, cromo, adsorción, eliminación.

Photocatalysis of Hg^{2+} y Cr^{6+} in waste waters

Abstract

This work was carried out to propose a treatment for the elimination of Hg^{2+} and Cr^{6+} ions that are present in waste waters of the CIA and ISA laboratories. These ions are present in waste waters because in these laboratories analysis of Chemical Oxygen Demand (COD), are performed in which $HgSO_4$ and $K_2Cr_2O_7$ are used. COD is a parameter very important to evaluate.

In this paper water pollution results of chemical reduction of Hg^{2+} and Cr^{6+} ions using photocatalysis are reported and the elimination of both ions by using an adsorbent.

----- *Key words:* photocatalysis, mercury, chromium, adsorption, elimination.

* Proyecto de grado. Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería. Universidad de Antioquia.

** Docente ocasional. Departamento de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Grupo GIGA. Facultad de Ingeniería. Universidad de Antioquia.

*** Profesora. Departamento de Ingeniería Química. Grupo Ciencia de los Materiales. Facultad de Ingeniería. Universidad de Antioquia.

**** Profesor. Departamento de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Grupo GIGA. Facultad de Ingeniería. Universidad de Antioquia.
apenuela@udea.edu.co.

Introducción

En los laboratorios del CIA e ISA se realizan análisis para evaluar el grado de contaminación de las aguas, en el primero de ellos como una actividad de extensión, y en el segundo como una actividad de docencia e investigación. Algunos de los reactivos usados en los análisis son tóxicos y corrosivos. A pesar de ser empleados en cantidades muy pequeñas, el problema es crítico debido a que los servicios de docencia, investigación y extensión se realizan continuamente, produciendo impacto a las aguas del río Medellín y deterioro a las redes de alcantarillado de la Universidad de Antioquia.

Los desechos líquidos deben ser vertidos al alcantarillado con el menor grado de contaminación, y más aún los iones Hg^{2+} y Cr^{6+} que son muy tóxicos, y por esto se debe disminuir la concentración de los contaminantes orgánicos e inorgánicos, y ajustar el pH del desecho a valores cercanos a 7. En otro trabajo de la línea de investigación "Degradación de contaminantes" de los grupos GIGA y Ciencia de los Materiales se evaluó la eficiencia de la fotocatalisis en la eliminación de los compuestos orgánicos de los desechos líquidos de los laboratorios del CIA e ISA [1].

El objetivo principal del presente trabajo fue disminuir la concentración de los iones Hg^{2+} y Cr^{6+} usando la fotocatalisis, pero también se ensayaron la zeolita natural tipo A y bentonita activados. Los iones Hg^{2+} y Cr^{6+} están presentes en los desechos líquidos de los laboratorios del CIA e ISA debido a que en el análisis de la DQO se adicionan los compuestos sulfato mercúrico (HgSO_4) y dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). El sulfato mercúrico se adiciona para precipitar los cloruros presentes en las aguas para que no consuman agente oxidante en el análisis de la DQO, y el dicromato de potasio (en medio de ácido sulfúrico) como agente oxidante. Después del análisis de la DQO parte del Cr^{6+} es reducido a Cr^{3+} y otro queda como cromo hexavalente.

En la fotocatalisis, el ion Hg^{2+} es reducido a Hg^0 y el Cr^{6+} a Cr^{3+} , obteniéndose con el mercurio reducción hasta del 75% y con el cromo del 86%.

La eficiencia en la eliminación del Hg^{2+} usando una zeolita natural tipo A sódica fue del 78%, y del Cr^{6+} usando bentonita activada fue del 71%.

Aspectos teóricos

La fotólisis es la degradación sin la presencia de fotosensibilizadores debido a que el compuesto químico, al absorber radiación ultravioleta o visible, puede sufrir una serie de reacciones químicas. La fotólisis depende de la radiación absorbida, siendo la radiación ultravioleta más efectiva en la degradación de los compuestos.

Los fotosensibilizadores son compuestos inorgánicos (Fe^{3+} , nitratos, nitritos, TiO_2 , ZnO , etc.) u orgánicos (ácidos húmicos) que absorben la radiación ultravioleta y producen especies altamente reactivas, tales como el radical hidroxilo ($\text{HO}\cdot$), el anión superóxido (O_2^-), el electrón solvatado (e_{ac}^-), etc. [1]. Estas especies atacan los compuestos orgánicos oxidándolos hasta su completa mineralización [1, 2, 3], formándose una variedad de compuestos inorgánicos, tales como CO_2 , H_2O , NO_3 , haluros, fosfatos, etc., que dependen de la composición elemental del contaminante.

Los materiales semiconductores se pueden usar para fotosensibilizar la degradación de compuestos orgánicos, pero ambientalmente solamente unos pocos son apropiados para la fotosensibilización, ya que los otros no cumplen con alguno de los requisitos indispensables que son: 1) ser fotoactivos en la región espectral de la luz solar, 2) ser biológica y químicamente inertes, 3) ser fotoestables y 4) ser económicos. Así, TiO_2 , ZnO , CdS , SrTiO_3 , CdTe , WO_3 , SnO_2 , ZnS , SnO_2 y CdSe son materiales semiconductores, pero algunos de estos semiconductores no son efectivos en la mineralización, aunque puedan llevar a cabo la degradación del compuesto inicial. El CdS es altamente fotoactivo, pero es propenso a la corrosión fotoanódica, y por tanto tan sólo es capaz de llevar a cabo las primeras transformaciones sin llegar a la mineralización [1].

El dióxido de titanio, que puede ser activado con radiación menor de 387,5 nm, ha sido amplia-

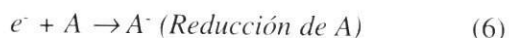
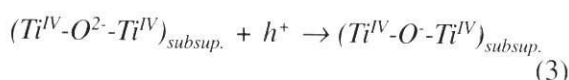
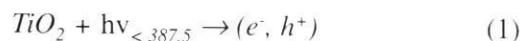
mente usado como fotosensibilizador debido a que es barato, insoluble en agua, fotoestable, altamente estable en medios no muy ácidos o básicos y no tóxico, aunque únicamente utiliza del 3 al 4% de la energía del espectro UV de la luz solar (300-400 nm). Como su actividad sensibilizadora en la fotodegradación de compuestos orgánicos presentes en el agua se realiza en suspensión, se dice que es una fotosensibilización en fase heterogénea, denominada fotocatalisis.

Aunque hay diferentes fuentes de TiO_2 , el Degussa P-25 es el que más se ha usado debido a que su naturaleza está bien definida, se trata de una mezcla de anatasa y rutilo (70:30), no poroso, un área superficial de $55 \pm 15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y tamaño de partícula promedio de 30 nm, y además posee alta actividad fotocatalítica [1, 2].

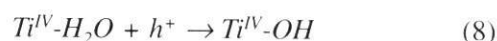
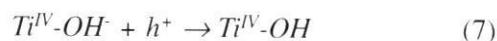
La forma anatasa tiene una energía en la banda de conducción de electrones de 3,2 eV, 308 kJ por Einstein, que puede ser activada por la energía de la radiación a la longitud de onda de la región espectral solar en la que absorbe, por debajo de 387,5 nm.

Cuando se irradia con luz el dióxido de titanio, los electrones (e^-) son excitados desde la banda de valencia a la banda de conducción, generando vacíos electrónicos en la banda de valencia llamados huecos (h_{nb}^+) (véase la ecuación 1). Los dos portadores (e^- , h^+) se pueden recombinar (véase la ecuación 2) y situarse rápidamente en la superficie del óxido donde quedan atrapados en trampas energéticas intrínsecas subsuperficiales ($Ti^{IV}-O^{2-}-Ti^{IV}$) para los huecos, y trampas superficiales ($-Ti^{IV}-$) para los electrones (véase las ecuaciones 3 y 4) [1]. Los portadores (e^- y h^+) estando en la superficie del óxido pueden realizar transferencia de electrones interfacial, con dadores (D) y aceptores (A) adsorbidos en la superficie del dióxido de titanio, llevando a cabo reacciones redox (véase las ecuaciones 5 y 6). El bajo rendimiento cuántico de las reacciones fotocatalíticas es debido a la velocidad de recombinación. La recombinación no se lleva a cabo o se realiza en pequeña cantidad cuando los portadores interactúan rápidamente con los dadores y

aceptores, pero es indispensable que los dadores y aceptores sean preadsorbidos antes de la excitación luminosa del TiO_2 . Debido a que el dióxido de titanio carece de estados continuos de interbandas (son los que facilitan la recombinación), los portadores (e^- y h^+) tienen tiempos de vida media suficientemente largos como para permitirles realizar la transferencia interfacial de electrones.



Termodinámicamente es posible que se genere el radical libre hidroxilo en medios acuosos, por la transferencia de electrones interfaciales entre el portador positivo (h^+) y los dadores (el anión hidróxido y el agua). Estos son los dadores más comunes adsorbidos sobre el TiO_2 cuando la fotocatalisis se lleva a cabo en medios acuosos (véase las ecuaciones 7 y 8). Los potenciales de oxidación del anión hidróxido y del agua siempre se mantienen termodinámicamente favorables en todo el intervalo de pH, o sea con potenciales más negativos que los de la banda de valencia del TiO_2 [1].



El radical libre hidroxilo puede permanecer adsorbido a la superficie del dióxido de titanio, y allí atacar tanto los compuestos orgánicos adsorbidos como los que están en disolución, o puede migrar hacia la disolución y allí realizar la oxidación. Los iones metálicos como Hg^{2+} y Cr^{6+} por tener potenciales de oxidación más negativos que el potencial de la banda de valencia del semiconductor son reducidos en el hueco (h^+).

Se ha comprobado que el TiO_2 puede degradar una gran variedad de compuestos orgánicos recalcitrantes y tóxicos [1-10].

Metodología

Experimentos de fotocatalisis de cromo hexavalente (Cr^{6+}) y mercurio divalente (Hg^{2+})

Los experimentos se realizaron usando un sistema compuesto por un recipiente de acrílico de ocho litros, una bomba de recirculación, una lámpara de luz ultravioleta (colocada en un soporte metálico) y un regulador de flujo.

A doce litros de desechos líquidos, recogidos en los laboratorios de ISA y CIA, se les ajustó el pH a siete con solución de hidróxido de sodio. Los desechos líquidos usados provenían del análisis de la DQO, el cual se realiza a pH ácido. Con los doce litros se realizaron tres réplicas de fotocatalisis, cada una con cuatro litros, y a cada una se le agregaron 150 mg/l de TiO_2 Degussa y 4 ml/l de peróxido de hidrógeno (30% v/v). El desecho líquido (4 litros) fue colocado en el recipiente de acrílico, y luego de agregar el TiO_2 se puso a funcionar la bomba, la cual recirculaba los desechos a través de la lámpara de luz ultravioleta, la que no estaba encendida. Después de unos cinco minutos se añadieron 2 ml/l de peróxido de hidrógeno, y se dejaron en recirculación los desechos líquidos, pero sin encender la lámpara ultravioleta. Al cabo de unos diez minutos se encendió la lámpara y se dejaron en recirculación los desechos líquidos. A las dos horas se añadieron otros 2 ml/l de peróxido de hidrógeno. Los desechos se dejaron recirculando bajo la lámpara durante seis horas.

Cada dos horas se hicieron análisis de cromo hexavalente, y cada tres horas análisis de mercurio divalente.

En total fueron usados cinco desechos líquidos para evaluar la fotocatalisis del cromo hexavalente y del mercurio divalente.

Remoción de cromo con bentonita activada

El desecho líquido fue tratado con bentonita activada con ácido sulfúrico 3N, para lo cual se dejó en agitación durante cuarenta y cinco minutos. Cada quince minutos se hizo análisis de cromo total. El tratamiento se hizo por triplicado con el mismo desecho líquido.

En total se evaluaron cinco desechos líquidos en la experimentación de remoción de cromo.

Remoción de mercurio con zeolita natural tipo sódica A

El desecho líquido fue tratado con zeolita natural tipo sódica A, para lo cual se dejó en agitación durante cuatro horas. Cada dos horas se hizo análisis de mercurio total. El tratamiento se hizo por triplicado con el mismo desecho líquido.

En total se evaluaron cinco desechos líquidos en la experimentación de remoción de mercurio.

Resultados

El porcentaje de reducción del cromo hexavalente y del mercurio divalente no fue semejante en la fotocatalisis de los cinco desechos líquidos, lo cual se puede apreciar comparando la desviación estándar de los resultados (véanse las tablas 1 y 2). Esto es explicable porque la composición y concentración de los contaminantes de los cinco desechos líquidos no son iguales, y esto se refleja comparando la concentración inicial del cromo hexavalente y del mercurio divalente en los cinco desechos líquidos, que son muy diferentes. Los otros contaminantes, además de los iones Hg^{2+} y Cr^{6+} , también sufren transformaciones durante el proceso fotocatalítico, siendo los contaminantes orgánicos oxidados por el radical libre hidroxilo, y los cationes metálicos reducidos en el vacío electrónico llamado hueco del TiO_2 . Los contaminantes orgánicos pueden ser oxidados en la solución o adsorbidos sobre la superficie del fotosensibilizador, y en cambio los cationes metálicos sólo son reducidos sobre la superficie del fotosensibilizador. Por tanto, los demás contami-

nantes compiten con los iones Hg²⁺ y Cr⁶⁺ por los sitios activos de la superficie del fotosensibilizador.

A pesar de la gran desviación estándar de los resultados de la fotocatalisis, la disminución del cromo hexavalente y del mercurio divalente fue muy buena, por arriba del 60%.

Con la conversión del cromo hexavalente a cromo trivalente el impacto al agua disminuye ostensiblemente, y con la conversión del mercurio divalente a mercurio en su estado fundamental (Hg⁰), aun continúa el riesgo de toxicidad, pero como el Hg⁰ es insoluble en agua se puede remover fácilmente con otra operación unitaria.

El mercurio fue removido 66% con la zeolita natural tipo A (véase la tabla 3), superior al porcentaje removido en la fotocatalisis, y en cambio el porcentaje de cromo removido, 57,7%, (véase la tabla 4) con la bentonita activada fue menor que el porcentaje de cromo hexavalente reducido en la fotocatalisis.

Por tanto, una estrategia que se puede usar para la disminución de la concentración de los iones Hg²⁺ y Cr⁶⁺, en los desechos líquidos provenientes de los laboratorios del CIA e ISA, consiste en tratarlos en primer lugar con la fotocatalisis y luego pasarlos a través de un sistema formado por zeolita y bentonita.

Tabla 1 Porcentaje de remoción de cromo hexavalente en la fotocatalisis de los desechos líquidos de los laboratorios del CIA e ISA, usando 150 mg/l de TiO₂ y 4 ml/l de H₂O₂ (30%)

<i>Tiempo de reacción (horas)</i>	<i>Experimentos</i>					<i>Promedio remoción (%)</i>	<i>STD</i>
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>		
	<i>Cr⁶⁺ (mg/l)</i>	<i>Cr⁶⁺ (mg/l)</i>	<i>Cr⁶⁺ (mg/l)</i>	<i>Cr⁶⁺ (mg/l)</i>	<i>Cr⁶⁺ (mg/l)</i>		
0	143,3	271,1	696,1	971,6	550,7		
2	59,0	149,7	470,9	673,8	507,7		
4	34,6	196,0	319,8	366,8	257,2		
6	21,7	156,2	227,3	247,1	143,9		
% remoción	85,5	42,5	66,9	73,3	76,6	69,0	16,2

Tabla 2 Porcentaje de remoción de mercurio divalente en la fotocatalisis de los desechos líquidos de los laboratorios del CIA e ISA, usando 150 mg/l de TiO₂ y 4 ml/l de H₂O₂ (30%)

<i>Tiempo de reacción (horas)</i>	<i>Experimentos</i>					<i>Promedio remoción (%)</i>	<i>STD</i>
	<i>Hg²⁺ (mg/l)</i>	<i>Hg²⁺ (mg/l)</i>	<i>Hg²⁺ (mg/l)</i>	<i>Hg²⁺ (mg/l)</i>	<i>Hg²⁺ (mg/l)</i>		
0	69,2	123,9	367,5	380,6	117,8		
3	43,7	84,3	183,2	185,4	88,6		
6	23,6	67,8	92,9	112,6	57,7		
% remoción	65,8	45,5	74,8	70,4	51,4	61,6	12,6

Tabla 3 Porcentaje de remoción de mercurio de los desechos líquidos de los laboratorios del CIA e ISA, usando una zeolita natural tipo A

Tiempo en contacto (horas)	Experimentos					Promedio remoción (%)	STD
	1 Mercurio total (mg/l)	2 Mercurio total (mg/l)	3 Mercurio total (mg/l)	4 Mercurio total (mg/l)	5 Mercurio total (mg/l)		
0	26,0	72,3	105,3	139,1	67,0		
2	14,3	48,2	78,3	83,4	35,7		
4	8,3	29,3	46,7	3,0	19,7		
% de remoción	68,0	59,5	55,7	77,7	70,6	66,3	8,8

Tabla 4 Porcentaje de remoción de cromo de los desechos líquidos de los laboratorios del CIA e ISA, usando bentonita activada con H₂SO₄, 3N

Tiempo de contacto (minutos)	Experimentos					Promedio remoción (%)	STD
	Cromo total (mg/l)	Cromo total (mg/l)	Cromo total (mg/l)	Cromo total (mg/l)	Cromo total (mg/l)		
0	95,1	238,1	704,4	950,0	630,2		
15	74,3	162,7	501,4	690,5	565,7		
30	58,6	114,8	354,7	470,0	464,0		
45	40,1	95,7	202,1	395,3	371,1		
% de remoción	57,8	59,8	71,3	58,4	41,1	57,7	10,8

Referencias bibliográficas

1. Porras, P. *et al.* "Manejo de los desechos líquidos de los laboratorios de la Facultad de Ingeniería". *Revista Facultad de Ingeniería*. No. 21. pp. 15-20. 2001.
2. Pelizzetti, E. *et al.* *Adv. Colloid and Interface. Sci.* pp. 32, 271-316. 1990.
3. Pelizzetti, E. *et al.* *Chemosphere*. pp. 18, 1.437-1.445. 1989.
4. Kerzhentsev, M. *et al.* *Catalysis Today*. pp. 27, 215-220. 1996.
5. Hidaka, H., *et al.* *Photochemical. Photobiologic*. pp. 64, 247-254. 1992.
6. Mills, A. *et al.* *Chem. Soc. Rev.* pp. 22, 417-425. 1993.
7. Navío, J. A. *et al.* *Memorias 2nd. Internat. Symp. On Environment Catalysis and Process Engineering*. Fez. Marruecos. May, 1998.
8. Navío, J. A. *et al.* *Special edition of Royal Society of Chemistry*. Janaury, 1998.
9. Howe, R. F. and Gratzel, M. *J. Phys. Chem.* pp. 91, 3.906-3.919. 1987.
10. Turchi, C. S. and Ollis, D. F. *J. Catalysis*. pp. 122, 178-192. 1990.
11. Peñuela, G. y Barceló, D. *J. Chromatog. A*. pp. 754, 187-195. 1996.
12. Peñuela, G. y Barceló, D. *Toxicol. Environ. Chem.* pp. 62, 135-144. 1997.

13. Peñuela, G. y Barceló, D. *J. Chromatog.* pp. 795, 93-104. 1998.
14. Peñuela, G. y Barceló, D. *J. Chromatog. A.* pp. 823, 84-90. 1998.
15. Peñuela, G. y Barceló, D. *J. AOAC Int.* pp. 83, 53-60. 2000.
16. Peñuela, G. *et al. Intern. J. Environ. Anal. Chem.* pp. 78, 25-40. 2000.
17. Castillo, M. *et al. Fresenius' J. of Anal. Chem.* pp. 369, 620-628. 2001.
18. Sclafani, A. *et al. Photochem. Photobiol. A. Chem.* pp. 56, 113-123. 1991.
19. Minero, C. *et al. Chemosphere.* pp. 26, 2.103-2.119. 1993.
20. Zhang, P.C. *et al. Chemosphere.* pp. 26, 1.213-1.223. 1993.