

Universidad Rey Juan Carlos
Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología



INGENIERO QUÍMICO
Curso académico 2009/2010
Trabajo de Fin de Carrera

**REDUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE
MERCURIO ORGÁNICO EN
DISOLUCIÓN ACUOSA**

Autora: Ana Isabel Susmozas Torres

Directoras: María José López Muñoz

Amaya Arencibia Villagrà

Colaboradora: Raquel Pascual Juez

El presente trabajo de investigación titulado “REDUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE MERCURIO ORGÁNICO EN DISOLUCIÓN ACUOSA” constituye la Memoria que presenta Dña. Ana Isabel Susmozas Torres correspondiente a la asignatura PROYECTO FIN DE CARRERA y ha sido realizado en los Laboratorios del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos bajo la dirección de las doctoras Dña. María José López Muñoz y Dña. Amaya Arencibia Villagrà y la colaboración de Dña. Raquel Pascual Juez.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Móstoles, a 25 de junio de 2010.

Fdo: Dña. María José López Muñoz

Fdo: Dña. Amaya Arencibia Villagrà

Quisiera agradecer a mis directoras de proyecto Maria José y Amaya por todo lo que me han enseñado y por su dedicación en todo momento durante la realización de este trabajo.

A Raquel por ser una compañera excepcional y por toda la ayuda que me ha prestado en este proyecto.

A mis padres, hermanos y cuñadas por todo su apoyo y por estar siempre a mi lado, tanto en los buenos como en los malos momentos.

Gracias Javi por ayudarme, apoyarme, escucharme y hacerme feliz durante todos estos años.

Gracias More y Maite por los buenos ratos que hemos pasado a lo largo de la carrera y en estos últimos meses en los laboratorios.

Gracias Salu por acompañarme en las interminables sesiones de medidas en fluorescencia, y por amenizar los días con tu compañía en los cafés.

A Rakel, Nuri, Laura, Cesar Primo, Patri y Felix, por ser mis amigos, aguantar mi estrés durante los años de carrera y por los buenos momentos que hemos pasado juntos.

ÍNDICE

1. RESUMEN.....	3
2. INTRODUCCIÓN	6
2.1. El mercurio como elemento contaminante.	6
2.2. Técnicas de eliminación del mercurio del agua.	15
2.3. Fotocatálisis heterogénea.	16
2.4. Eliminación de mercurio mediante fotocatálisis heterogénea.	22
3. OBJETIVOS.....	26
4. METODOLOGÍA	28
4.1. Reactivos.....	28
4.2. Ensayos de adsorción y reacción fotocatalítica.	29
4.3. Técnicas analíticas de caracterización.	32
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	42
5.1. Reducción fotocatalítica de cloruro de metilmercurio.....	42
5.2. Reducción fotocatalítica de cloruro de fenilmercurio.....	57
5.3. Comparación de la reducción fotocatalítica de las diferentes sales orgánicas de mercurio.	71
6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	75
7. BIBLIOGRAFÍA.....	78

1. RESUMEN

1. RESUMEN

La contaminación del agua causada por los metales pesados, tales como Hg(II), Pb(II), Cd(II), Ag(II), Ni(II) y Cr(IV), es uno de los problemas medioambientales más importantes debido a la toxicidad que presentan. En los últimos años, las actividades industriales han liberado grandes cantidades de metales tóxicos en el medio ambiente. Entre ellos cabe destacar el mercurio que es especialmente peligroso debido principalmente a su elevada toxicidad y a sus propiedades bioacumulativas. Entre los distintos derivados del mercurio, los compuestos organomercuriales, en general, presentan una toxicidad mayor que la de los compuestos inorgánicos de mercurio.

En la actualidad, los procesos de eliminación de mercurio más comunes son la precipitación, el intercambio iónico, la adsorción, reducción química y la coagulación. Sin embargo, el empleo de estas técnicas requiere elevada energía o grandes cantidades de productos químicos y generan productos secundarios. Por ello, en los últimos años, se ha propuesto la reducción fotocatalítica como alternativa para eliminación del mercurio del agua.

La fotocatalisis heterogénea es un proceso basado en la absorción de energía de determinada longitud de onda por un sólido semiconductor (fotocatalizador). Esta irradiación provoca en el fotocatalizador la formación de pares electrón-hueco que pueden migrar a la superficie y reaccionar con los contaminantes que se encuentran en el medio.

En el presente trabajo se ha investigado la efectividad de eliminación de dos compuestos orgánicos de mercurio, cloruro de metilmercurio y cloruro de fenilmercurio, mediante fotocatalisis heterogénea con TiO₂ Degussa P25 en disolución acuosa.

Para ello, se realizaron diferentes ensayos en los que se determinó la influencia del pH, tanto en la etapa previa de adsorción de mercurio sobre la superficie del catalizador, como en la de reacción fotocatalítica.

Dichos ensayos fueron realizados en presencia de nitrógeno y modificando el pH entre 2 y 10. Para ambos compuestos se obtuvo que tanto la adsorción como la reacción fotocatalítica se ven favorecidas a valores de pH elevados. En la reacción fotocatalítica, se observa que el pH influye sobre todo en la velocidad de reacción, siendo ésta más elevada cuanto más alto es el pH.

Por otra parte se ha investigado la influencia de la fotólisis en la eliminación de mercurio de la disolución. Para ello se han realizado varios ensayos en ausencia de catalizador TiO_2 y modificando el pH entre 2 y 10. Se ha comprobado que mientras para el cloruro de metilmercurio sí existe eliminación de mercurio de la disolución acuosa a pH 7 y pH 10, para el cloruro de fenilmercurio el proceso de fotólisis es poco significativo para todos los valores de pH ensayados.

Otro parámetro clave estudiado fue la presencia de oxígeno en el medio. En este caso se realizaron varios ensayos a pH natural (5) y pH 10 saturando la disolución con aire. Se observó para ambos compuestos de mercurio, que mientras que a pH natural la presencia de oxígeno inhibe en gran medida el proceso, a pH 10 la influencia de oxígeno en el medio es poco significativa.

Además, al finalizar cada reacción, el catalizador fue recuperado y analizado mediante diferentes técnicas analíticas (difracción de rayos X, espectroscopía Raman y microscopía SEM) para conocer tanto el estado de oxidación y la especiación de mercurio como la morfología y la distribución del mercurio en la superficie del catalizador.

Por último, se ha comparado la eficacia del proceso de fotocatalisis en la eliminación de cloruro de metilmercurio y de cloruro de fenilmercurio, comprobándose que el cloruro de metilmercurio presenta una mayor capacidad de reducción.

2. INTRODUCCIÓN

2. INTRODUCCIÓN

2.1. El mercurio como elemento contaminante.

Hoy en día, el agua superficial (ríos, lagos y mares) es objeto de una severa contaminación como consecuencia de las actividades del hombre (actividades industriales, ganaderas, agrícolas, urbanas...). Esta contaminación no sólo afecta a los seres humanos, sino también a la fauna y a la flora, siendo las siguientes sustancias las que actúan como contaminantes del agua: agentes patógenos (bacterias, virus, etc.), sustancias químicas orgánicas (plásticos, detergentes, etc.) e inorgánicas (ácidos, metales pesados, etc.), nutrientes y sustancias radiactivas.

La contaminación causada por la existencia de metales pesados es, en la actualidad, uno de los problemas medioambientales más importantes, ya que la toxicidad total anual de los metales movilizados excede a la toxicidad total de los residuos radiactivos y orgánicos generados por el hombre. Además de la presencia natural de los metales en el medioambiente, la actividad humana ha incrementado el contenido de estos metales en el ambiente en cantidades considerables, siendo ésta la causa más frecuente de las concentraciones tóxicas. Como es bien sabido, el Hg(II), Pb(II), Cd(II), Ag(II), Ni(II) y Cr(IV) son de los iones metálicos más tóxicos presentes en el medio ambiente. Por ello, la eliminación de metales pesados, tanto en el aire como en el agua, ha adquirido una gran importancia (UNEP, 2002; Chen, D. y col., 2001).

De entre todos los metales pesados, merece especial atención el mercurio debido principalmente a la elevada toxicidad que presenta. Además, por tratarse de un elemento no se puede descomponer ni degradar en sustancias inofensivas. Desde la era industrial, los niveles de mercurio en el medio ambiente han aumentado considerablemente. Se encuentra actualmente en diversos medios y alimentos (especialmente el pescado) a niveles que afectan adversamente a los seres humanos y a la vida silvestre.

La actividad del hombre ha generalizado los casos de exposición, y las prácticas del pasado han dejado un legado de mercurio en vertederos, los desechos de la minería y los

emplazamientos, suelos y sedimentos industriales contaminados. Hasta las regiones donde se registran emisiones mínimas de mercurio, como el Ártico, se han visto adversamente afectadas debido al transporte transcontinental y mundial de mercurio (UNEP, 2002).

2.1.1. Química del mercurio.

El mercurio es un elemento que se puede presentar en el medio ambiente en una gran variedad de formas. En su forma inorgánica presenta tres estados de oxidación estables:

- Estado de oxidación 0 (Hg^0): se le conoce como mercurio “metálico” o “elemental”. Es un metal blanco plateado que, a temperatura ambiente, se encuentra en estado líquido y se evapora parcialmente formando vapores de mercurio.
- Estado de oxidación I (Hg^+): se da por la pérdida de un electrón del mercurio metálico.
- Estado de oxidación II (Hg^{2+}): se da por la pérdida de dos electrones del mercurio metálico.

A partir de las especies Hg^+ y Hg^{2+} se pueden formar muchos compuestos orgánicos e inorgánicos.

Compuestos inorgánicos: El mercurio inorgánico es la forma más frecuente en la que se encuentra el mercurio en la naturaleza. Algunos de los compuestos inorgánicos de mercurio son: sulfuro de mercurio (HgS), óxido de mercurio (HgO) y cloruro de mercurio (HgCl_2). Estos compuestos suelen ser polvos o cristales blancos, excepto el sulfuro de mercurio, que es rojo y se vuelve negro con la exposición de la luz.

Compuestos orgánicos: Cuando el mercurio se combina con carbono se forman compuestos conocidos como organomercuriales. Existe una gran cantidad de compuestos orgánicos de mercurio (como el dimetilmercurio, el fenilmercurio, el etilmercurio y el metilmercurio), pero el más conocido de todos es el metilmercurio. Al

igual que los compuestos inorgánicos de mercurio, el metilmercurio y el fenilmercurio existen como sales (por ejemplo, cloruro de metilmercurio, cloruro de fenilmercurio o acetato de fenilmercurio). Cuando son puros, casi todos los tipos de metilmercurio y fenilmercurio son sólidos blancos y cristalinos. En cambio, el dimetilmercurio es un líquido blanco (UNEP, 2002).

2.1.2. Toxicidad de los compuestos de mercurio.

La toxicidad del mercurio depende de su forma química, y por tanto, los efectos que producen varían según se trate de exposición al mercurio elemental, a los compuestos inorgánicos de mercurio, o a los compuestos orgánicos de mercurio. En general, la toxicidad de los compuestos organomercuriales es mayor que la de las especies inorgánicas de mercurio.

Mercurio elemental y compuestos inorgánicos de mercurio:

La vía principal de exposición al mercurio elemental es por inhalación de sus vapores. Aproximadamente el 80% de los vapores inhalados es absorbido por los tejidos musculares. Este vapor también penetra con facilidad la barrera de sangre del cerebro, lo que produce trastornos neurológicos y de comportamiento. La absorción intestinal del mercurio elemental es baja, por lo que se puede decir que su toxicidad es menor que la de los compuestos orgánicos de mercurio.

En cuanto a carcinogenicidad, la evaluación general del Centro Internacional de Investigación sobre el Cáncer (IARC, 1993) concluye que el mercurio metálico y los compuestos inorgánicos de mercurio no son clasificables en cuanto a carcinogenicidad para los seres humanos.

Compuestos orgánicos de mercurio:

Entre los compuestos orgánicos de mercurio, el metilmercurio es de especial importancia por su elevada toxicidad (componente neurotóxico) y porque puede acumularse en organismos vivos (bioacumulación) y concentrarse en las cadenas alimentarias (biomagnificación), especialmente en la cadena alimentaria acuática.

Todas las formas de mercurio pueden llegar a acumularse, pero el metilmercurio se absorbe y se acumula más que otras formas. La biomagnificación del mercurio es la característica que más afecta a animales y seres humanos que consumen pescado. Los peces adhieren con fuerza el metilmercurio (casi el 100% del mercurio que se acumula en peces depredadores es metilmercurio). La mayor parte del metilmercurio en tejidos de peces forma enlaces covalentes con grupos sulfhidrilo proteínico, con lo que la vida media de eliminación es larga (aproximadamente de dos años). Como consecuencia, se genera un enriquecimiento de metilmercurio cuando se pasa de un nivel trófico al siguiente nivel trófico superior.

La evaluación general del Centro Internacional de Investigación sobre el Cáncer (IARC, 1993), considera que los compuestos de metilmercurio pueden ser cancerígenos para los seres humanos.

Se suele considerar que, dentro de los compuestos orgánicos de mercurio, los compuestos de alquilmercurio (en particular, etilmercurio y metilmercurio) son similares en cuanto a toxicidad. En cambio, la toxicidad del fenilmercurio se asemeja más a la del mercurio metálico.

El mayor problema es que el metilmercurio puede formarse en el medio ambiente por procesos bióticos, es decir por efecto de ciertas bacterias. También puede originarse por procesos químicos en los que no intervienen organismos vivos (procesos abióticos). Sin embargo, se suele considerar que su presencia en la naturaleza se debe sobre todo a procesos bióticos.

En la actualidad no se conocen fuentes antropógenas directas de metilmercurio, aunque antiguamente las hubo. Un ejemplo de liberación directa de compuestos orgánicos de mercurio es el caso de envenenamiento por metilmercurio en Minamata en el año 1950, cuando se vertieron en esa bahía subproductos orgánicos de mercurio resultado de la producción industrial de acetaldehído (UNEP, 2002).

2.1.3. Fuentes de emisión de mercurio.

Las emisiones de mercurio en la biosfera pueden agruparse en cuatro categorías:

- Fuentes naturales, originadas por la movilización natural del mercurio generado en la corteza terrestre, por medio de la actividad volcánica, la desgasificación de la corteza terrestre, la erosión y la disolución de los minerales de las rocas debido a la penetración del agua a través de estas.
- Liberaciones antropogénicas debidas a la movilización de impurezas de mercurio en materias primas como los combustibles fósiles (en particular el carbón y, en menor medida, el gas y el petróleo) y otros minerales extraídos, tratados y reciclados.
- Liberaciones antropogénicas originadas en actividades industriales (industria cloro-alkali, fabricación de pinturas, catalizadores, componentes eléctricos, cosméticos, etc.), en actividades agrícolas (aplicación de plaguicidas y fungicidas) y en otras fuentes menores (uso en laboratorios químicos y uso militar).
- Removilización de liberaciones antropogénicas producidas anteriormente y depositadas en suelos, sedimentos, aguas, vertederos y pilas de desechos/residuos.

La Figura 2.1 muestra estas categorías de liberaciones con los principales tipos de posibles mecanismos de control:

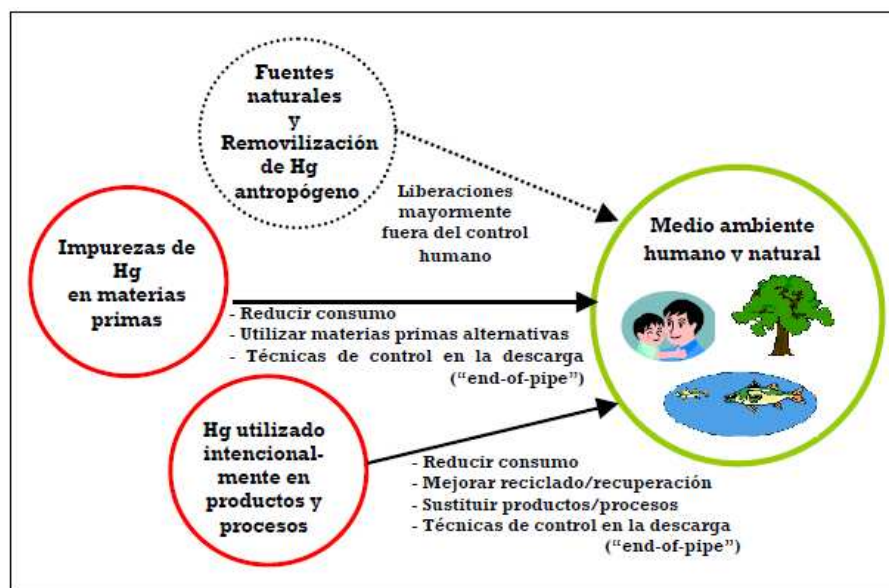


Figura 2.1. Fuentes de emisión de mercurio y posibles mecanismos de control (UNEP, 2002)

En la actualidad, las fuentes antropogénicas son las que más mercurio aportan a la atmósfera, el agua y el suelo. Se ha estimado que las actividades humanas han multiplicado los niveles generales de mercurio en la atmósfera por un factor de 3 durante los últimos 100 años. Dentro de las actividades antropogénicas, la minería contribuye con el 50% de las emisiones y el resto proviene de actividades industriales, agrícolas, combustión de combustibles fósiles y otras fuentes menores. (Figueroa, A., 1985; UNEP, 2002; MAYASA, 2002).

2.1.4. Ciclo del mercurio en el medio ambiente.

El mercurio presenta un ciclo en la naturaleza (Figura 2.2) conforme al cual fluye en diversas formas químicas a través de la atmósfera, el agua y la tierra. La fuente más importante de contaminación con mercurio son las emisiones a la atmósfera, pero se producen también emisiones de mercurio de diversas fuentes que van directamente al agua y a la tierra.

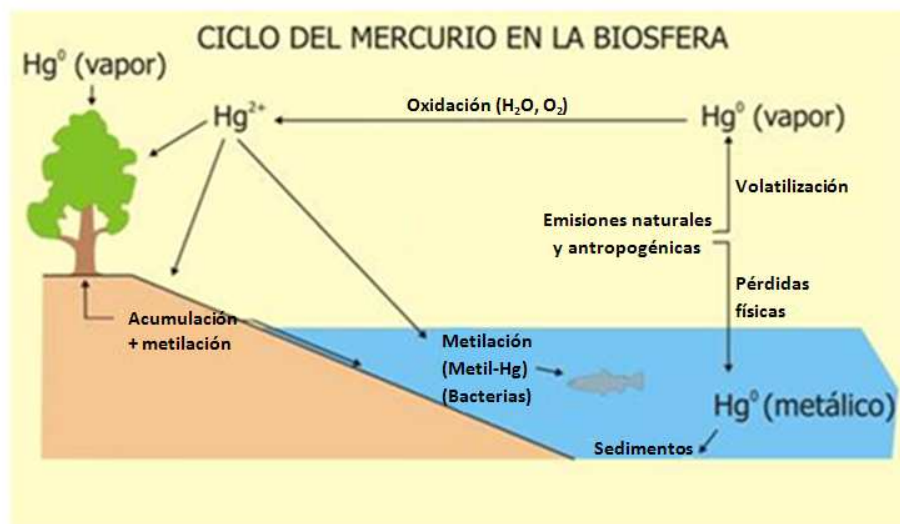


Figura 2.2. Ciclo del mercurio en el medio ambiente.

La mayoría del mercurio emitido a la atmósfera es en forma de vapor elemental $Hg(0)$ que es transportado en todo el mundo a regiones alejadas de las fuentes de emisión. El resto de las emisiones atmosféricas son compuestos divalentes gaseosos (como el $HgCl_2$) o están unidos a partículas presentes en el gas de emisión. Estas formas tienen un periodo de vida más corto en la atmósfera y se pueden depositar en tierras o masas de agua.

El vapor elemental $Hg(0)$ se puede oxidar en la atmósfera a $Hg(II)$, el cual es soluble en agua y puede retornar a la tierra mediante deposición húmeda o seca. Una vez depositado en el suelo, el $Hg(II)$ está sujeto a una amplia variedad de reacciones químicas y biológicas. Las condiciones del suelo (pH, temperatura, contenido húmico, etc.) son generalmente favorables a la formación de compuestos inorgánicos de $Hg(II)$ como $HgCl_2$, $Hg(OH)_2$ y compuestos inorgánicos de $Hg(II)$ complejados con aniones orgánicos. El comportamiento complejante controla en gran medida la movilidad del mercurio en el suelo. Gran parte del mercurio que se encuentra en el suelo está unido a la masa de materia orgánica y puede ser lixiviado por la escorrentía sólo cuando se encuentra unido a humus o suelo en suspensión.

Por esas razones, el mercurio tiene un elevado tiempo de permanencia en el suelo y en el agua, por lo tanto se puede seguir liberando a las aguas superficiales y otros medios durante largos períodos de tiempo, posiblemente cientos de años (UNEP, 2002).

El mercurio depositado en las masas de agua sufre varias reacciones. El Hg(II) puede ser reducido a Hg(0) que puede volatilizarse de nuevo a la atmósfera. También puede sufrir metilación a mono y dimetilmercurio por ciertos microorganismos presentes en el agua y sedimentos. La forma dimetilmercurio puede pasar a la atmósfera por volatilización, pero el monometilmercurio se acumula en gran medida en los organismos acuáticos (bioacumulación) y se concentra a medida que se asciende en la cadena trófica (biomagnificación) (MAYASA, 2002).

2.1.5. Legislación.

Dado que el mercurio es un elemento muy tóxico la legislación mundial es muy restrictiva y está incluido en la lista de sustancias prioritarias del ámbito de la política de aguas, como sustancia prioritaria peligrosa, según la Directiva Marco del Agua de la Unión Europea (Directiva 2008/105/CE).

En la Tabla 2.1, se muestran los niveles de mercurio permitidos en el agua de consumo humano según distintos organismos. Como se puede observar, el valor fijado en la Unión Europea y en España se corresponde con los publicados por la Organización Mundial de la Salud (OMS).

Tabla 2.1. Concentraciones máximas de mercurio permitidas en el agua de consumo.

	OMS	UE	España
Concentración máxima/mg·L⁻¹	0,001	0,001	0,001

La Unión Europea establece el límite de concentración de mercurio en agua potable en $0,001 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en base a la Directiva 98/83/CE, de 3 noviembre de 1998. La citada directiva exige la incorporación de la misma al derecho interno español, por lo cual se publicó el Real Decreto 140/2003 de 7 de febrero, manteniendo el mismo valor de concentración máxima para el mercurio en España.

Por último, en la Comunidad de Madrid, el Decreto 57/2005, de revisión de la Ley 10/1993, sobre vertidos líquidos industriales al Sistema Integral de Saneamientos establece una concentración máxima instantánea de mercurio de $0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

2.2. Técnicas de eliminación del mercurio del agua.

Las técnicas más comunes de eliminación del mercurio del medio ambiente son las siguientes (US. EPA, 1997):

- **Precipitación:** el mercurio inorgánico es eliminado haciendo que precipite en forma de sulfuro de mercurio mediante la adición de un sulfuro (por ejemplo, sulfuro de sodio). El proceso debe combinarse con el ajuste del pH y la floculación.
- **Intercambio iónico:** se basa en la formación de complejos de cloruro de mercurio cargado negativamente por la adición de cloro o hipoclorito y la eliminación del complejo de cloruro mercúrico con una resina de intercambio iónico.
- **Adsorción:** el mercurio es eliminado mediante su retención en un sólido adsorbente. Este proceso presenta una elevada eficiencia en la eliminación de mercurio en efluentes con bajas concentraciones del mismo. El adsorbente más utilizado es el carbón activo.
- **Coagulación:** mediante esta técnica se puede eliminar tanto el mercurio inorgánico como el orgánico. Los coagulantes que se pueden emplear son sulfato de aluminio y sales de hierro y cal.
- **Reducción química:** consiste en la reducción del mercurio iónico a su forma elemental utilizando como reductor otro metal o compuesto con un potencial estándar de reducción menor que el del mercurio. Los reductores empleados son el aluminio, el zinc, el cloruro de estaño y el borohidruro de sodio.

En general, estas técnicas son ineficientes y generan desechos secundarios que a menudo deben ser eliminados como materiales peligrosos. En los últimos años, se ha propuesto la **reducción fotocatalítica** como alternativa para eliminación del mercurio del agua.

2.3. Fotocatálisis heterogénea.

2.3.1. Principio de la fotocatalisis heterogénea.

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido o fotocatalizador heterogéneo que normalmente es un semiconductor de banda ancha. En la región interfacial entre el catalizador excitado y la disolución tienen lugar las reacciones de eliminación de los contaminantes. La diferencia principal respecto a la catálisis convencional es el modo de activación del catalizador, ya que la activación térmica es remplazada por una activación fotónica (Herrmann, J.M., 1999; Doménech y col., 2001).

Como ya se ha comentado, los catalizadores utilizados son materiales semiconductores. La estructura electrónica de la mayoría de los semiconductores está formada por la banda de valencia (BV), que es la banda ocupada de mayor energía, y por la banda de conducción (BC), que es la banda vacía de menor energía. Estas bandas están separadas por una región que está en gran parte desprovista de niveles de energía denominada “banda prohibida” o “bandgap”, de manera que la diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción se denomina energía del bandgap, E_{bg} (Parson, S., 2004). En la Figura 2.3 se muestra la estructura de bandas de un material semiconductor.



Figura 2.3. Estructura de bandas de un material semiconductor

Cuando un catalizador semiconductor es iluminado con fotones cuya energía es igual o superior a la energía del bandgap, E_{bg} , se produce una absorción de estos fotones que da lugar a una promoción de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción (e^-) y la consiguiente generación de un hueco en la banda de valencia por cada electrón promovido (h^+) (Herrmann, J.M., 1999; Hoffmann, M.R., 1995).

La Figura 2.4 representa los diferentes procesos químicos que se pueden dar en una partícula de semiconductor cuando ésta es excitada con una luz lo suficientemente energética ($h\nu \geq E_{bg}$). En estas condiciones, se crean pares electrón-hueco cuya vida media está en el rango de los nanosegundos. En este lapso de tiempo, pueden migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas. Por tanto, si hay un donador de electrones, D, adsorbido en la superficie del semiconductor, los huecos fotogenerados pueden reaccionar con él generando un producto oxidado, D^+ (**proceso d**). Igualmente, si hay un aceptor de electrones, A, en la superficie del catalizador, los electrones fotogenerados pueden reaccionar con él reduciéndolo, A^- (**proceso a**). Los pares electrón-hueco que no llegan a separarse y a reaccionar con las especies en la superficie del catalizador se recombinan liberando calor. Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula (**procesos a y b, respectivamente**) (Doménech y col., 2001).

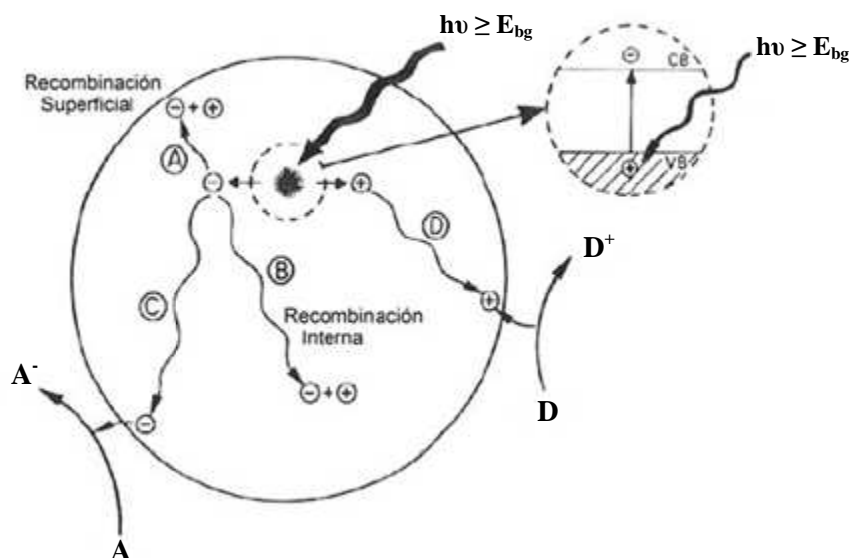


Figura 2.4. Procesos que ocurren en las partículas del semiconductor bajo iluminación. (Doménech, y col., 2001)

Existen diversos materiales con propiedades idóneas para actuar como fotocatalizadores, por ejemplo, TiO_2 , ZnO , CdS , óxidos de hierro, WO_3 , ZnS , etc. La mayoría de estos materiales pueden excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre ($\lambda > 310 \text{ nm}$), lo cual incrementa el interés para un posible aprovechamiento de la luz solar. Entre ellos, destaca el empleo de fotocatalizadores basados en TiO_2 (catalizador utilizado en este proyecto) como se explicará en siguiente apartado.

2.3.2. Parámetros que influyen en el proceso fotocatalítico.

Existe un gran número de parámetros que influyen tanto cualitativa como cuantitativamente en el proceso fotocatalítico de oxidación-reducción y que, como consecuencia, resultan determinantes en la eficiencia global del proceso. Los más importantes son los siguientes (Herrmann, J.M., 1999):

- pH: afecta a las propiedades superficiales del catalizador y a la forma química del compuesto a degradar. Hay que tener en cuenta que según la especie que se quiera eliminar la reacción fotocatalítica se verá favorecida a pH ácidos o básicos.

El dióxido de titanio es anfótero, con un punto isoelectrico variable según el método de síntesis. Por ejemplo, el TiO_2 de la marca Degussa, denominado P25, que se empleo en este proyecto, presenta un punto isoelectrico de 6,5. Teniendo en cuenta esto, cuando la disolución presenta un pH por debajo del punto isoelectrico (pH ácido) la superficie del catalizador se encuentra cargada positivamente. Por el contrario, si el pH es superior al punto isoelectrico (pH básico) la superficie del catalizador se encuentra cargada negativamente. En conclusión, el control del pH es de gran importancia para lograr resultados reproducibles y optimizados.

- Temperatura: a causa de la activación fotónica, no es necesario calentar los sistemas fotocatalíticos, ya que pueden funcionar a temperatura ambiente
- Longitud de onda: las variaciones de la velocidad de reacción como función de la longitud de onda siguen el espectro de absorción del catalizador, con un umbral correspondiente a la energía del bandgap.

Para el material TiO_2 con $E_{bg}=3,02$ eV, es necesario longitudes de onda de 400 nm, es decir del UV cercano (UV-A).

- Masa del catalizador: normalmente las velocidades de reacción son directamente proporcionales a la masa m del catalizador. Sin embargo, por encima de cierto valor de m , la velocidad de reacción se independiza de la masa de catalizador. Este límite corresponde a la cantidad máxima de TiO_2 en la que toda la superficie expuesta está completamente iluminada y depende de la geometría y de las condiciones de funcionamiento del fotorreactor.

- Concentración inicial del contaminante: en general, se puede decir que la cinética sigue un mecanismo tipo Langmuir- Hinshelwood (Ecuación 2.1), donde k es la constante de velocidad, K la constante de equilibrio de adsorción y C la concentración instantánea:

$$r = k \cdot \theta = k \cdot \frac{K \cdot C}{1 + K C} \quad \text{Ec. 2.1}$$

En general, para soluciones diluidas ($C < 10^{-3}$ M), $K \cdot C \ll 1$ y la reacción es aparentemente de primer orden, mientras que para concentraciones mayores que $5 \cdot 10^{-3}$ M, ($K \cdot C \gg 1$), la velocidad de reacción es máxima y el orden aparente es cero.

2.3.3. El TiO_2 como fotocatalizador.

En los últimos años, ha crecido el interés de la fotocatalisis heterogénea como técnica de tratamiento para la eliminación de compuestos contaminantes, fundamentalmente orgánicos, tanto en el agua como en el aire. Tal y como se ha dicho anteriormente, el dióxido de titanio (TiO_2) es uno de los materiales más adecuados para su uso industrial en el presente y probablemente también en el futuro. Esto se debe a que presenta elevada fotoactividad, elevada estabilidad térmica y bajo coste. Además, se ha utilizado como pigmento blanco desde la antigüedad, y por lo tanto, la seguridad del ser humano y del medio ambiente está garantizada por la historia (Hashimoto, K. y col, 2005).

El dióxido de titanio, TiO_2 , presenta principalmente tres formas polimórficas: rutilo (estructura octaédrica), anatasa (estructura octaédrica) y brookita (estructura ortorrómbica). En la Figura 2.5 se muestran las tres formas polimórficas que conforman el TiO_2 . Para el rutilo cada octaedro de TiO_6 tiene dos lados comunes con otros octaedros, mientras que en la brookita son tres y en la anatasa son cuatro los lados compartidos por los octaedros (Ochoa, Y. y col., 2009).

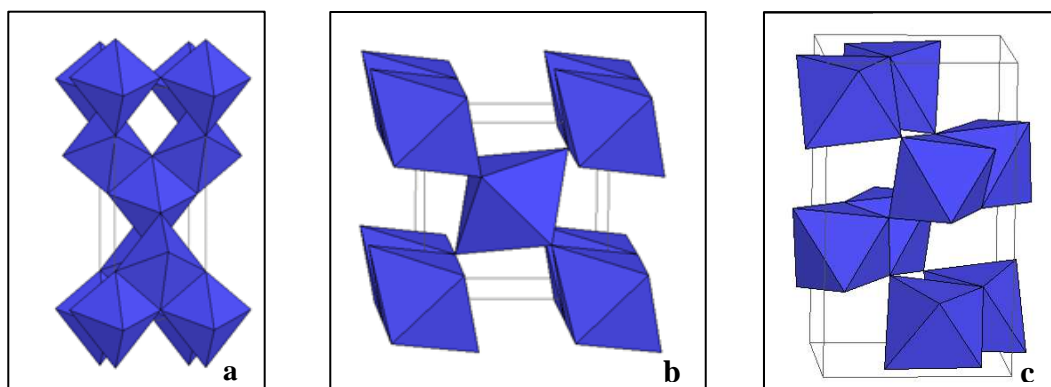


Figura 2.5. Estructura cristalina de las diferentes fases del TiO_2 : a) anatasa, b) rutilo, c) brookita.

La fase rutilo es la única fase estable, mientras que la fase anatasa y brookita son metaestables y se transforman a rutilo de forma irreversible por calentamiento. La transición anatasa-rutilo tiene lugar entre 400 y 1000°C dependiendo de la microestructura de los polvos de anatasa, del contenido de impurezas, de desviaciones de la estequiometría, del área superficial, del tamaño de partícula, etc.

En fotocatalisis sólo se emplean anatasa y el rutilo. Además, cabe destacar que el dióxido de titanio presenta una moderada energía del bandgap ($\sim 3\text{eV}$). Por ello, bajo la iluminación con fotones del ultravioleta cercano, UV-A (300-370 nm), los electrones de la banda de valencia pueden ser excitados a la banda de conducción creando pares electrón-hueco altamente reactivos. De esta forma, el dióxido de titanio es capaz de promover reacciones fotocatalíticas (Mendoza, D. y col., 2004).

En la elaboración de este proyecto se ha utilizado como catalizador TiO_2 comercial P25 (Degussa). Este material presenta una superficie específica de $50 (\pm 15) \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y está formado por anatasa y rutilo en una proporción de 3:1. El tamaño promedio de las partículas elementales de anatasa y rutilo son 85 y 25 nm, respectivamente. Debido a que muestra una elevada actividad para muchas reacciones fotocatalítica, el TiO_2 P25 es un material ampliamente utilizado (Ohno, T. y col., 2001).

2.4. Eliminación de mercurio mediante fotocátalisis heterogénea.

En la actualidad, como ya se ha comentado anteriormente, la fotocátalisis heterogénea es una técnica que está adquiriendo una gran importancia para la reducción de contaminantes metálicos (Chen, D. y col., 2001). Para que se produzca la reducción del ión metálico, la energía del electrón de la banda del semiconductor debe ser más negativa que el potencial de reducción (E°) del par metálico (M^{n+}/M^0), para que dicho ión pueda ser reducido (Litter, M. I., 1999):



Para el TiO_2 Degussa P25, a pH 0 los potenciales redox de los electrones de la banda de conducción (e_{BC}^-) y los huecos de la banda de valencia (h_{BV}^+) presentan un valor de -0,3 y +2,9 V respectivamente. Según esto, cualquier sustancia con un potencial redox localizado entre estos dos valores puede oxidarse con los huecos de la banda de valencia o reducirse con los electrones de la banda de conducción (Litter, M. I., 1999; Chen, D. y col., 2001). En la Figura 2.6 se muestran las posiciones de los potenciales redox de las bandas de valencia y de conducción del TiO_2 comparadas con los potenciales normales de reducción (ENH) de diferentes iones metálicos.

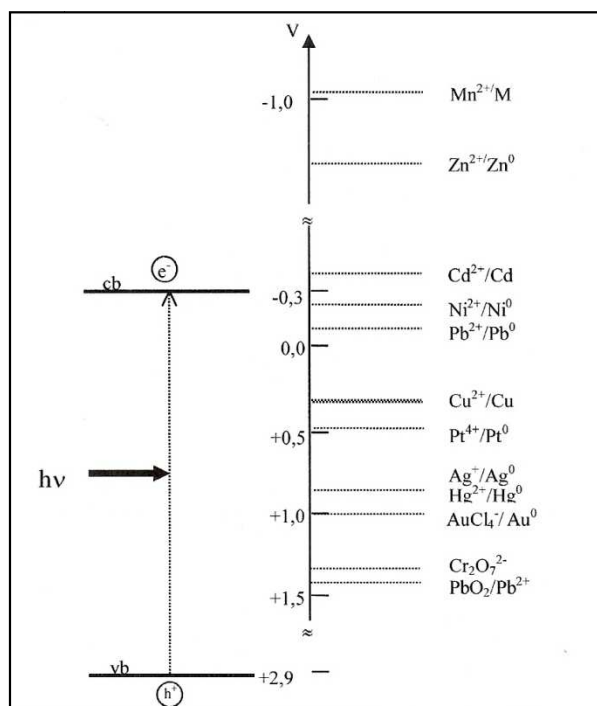


Figura 2.6. Potenciales redox vs. ENH de varios pares metálicos con relación a los niveles de energía de las bandas de conducción y de valencia del TiO₂ Degussa P25 a pH 0.

Como se puede apreciar, el potencial redox del par metálico Hg(II)/Hg(0) (0,8 V) se encuentra entre los potenciales de las bandas de valencia y de conducción del catalizador, por lo que el Hg(II) puede reducirse fotocatalíticamente.

Además, tanto el potencial redox de los electrones de la banda de conducción como el potencial de los huecos de la banda de valencia dependen del pH como se muestra en las ecuaciones 2.3 y 2.4 (Wang, X. y col., 2003).

$$E_{BC} = -0,05 - 0,059 \cdot \text{pH} \quad \text{Ec. 2.3}$$

$$E_{BV} = 3,15 - 0,059 \cdot \text{pH} \quad \text{Ec. 2.4}$$

La reducción fotocatalítica de mercurio ha sido muy estudiada en los últimos años, especialmente a partir de sales inorgánicas de mercurio. La eficiencia del proceso fotocatalítico depende en gran medida del pH del medio, ya que este parámetro está directamente relacionado con la especiación de mercurio del medio y con las propiedades electrónicas del catalizador TiO₂ (Litter, M. I., 1999).

Este proceso también se ve afectado en gran medida por la presencia o ausencia de oxígeno en el medio de reacción. La reacción fotocatalítica se ve favorecida por la ausencia de oxígeno, ya que éste compite con el mercurio por los electrones de la banda de conducción del catalizador (Khalil, L.B. y col., 2001).

Además, se ha estudiado la adición de atrapadores de huecos (compuestos orgánicos) para favorecer el proceso de reducción de mercurio. Lo que hacen estos aditivos es desfavorecer la recombinación de los pares electrón-hueco, de forma que quedan más electrones libres, y así la eficacia de la reducción fotocatalítica aumenta.

Sin embargo, existen muy pocos estudios sobre eliminación de mercurio orgánico mediante fotocatálisis, por ello, el objetivo de este proyecto es el estudio de la eliminación de dos compuestos orgánicos de mercurio (cloruro de metilmercurio y cloruro de fenilmercurio) en disolución acuosa utilizando dióxido de titanio P25 (Degussa) como fotocatalizador.

3. OBJETIVOS

3. OBJETIVOS

En la actualidad, la fotocatalisis heterogénea ha ido adquiriendo gran importancia en la eliminación de contaminantes metálicos, entre los que cabe destacar el mercurio debido a su elevada toxicidad.

La mayoría de estudios publicados hasta la fecha se refieren a la eliminación de mercurio inorgánico en agua. Los compuestos organomercuriales presentan una mayor toxicidad que el mercurio inorgánico y además es bioacumulable. Por ello el objetivo principal del presente proyecto es el estudio de la eliminación de mercurio orgánico en disolución acuosa mediante catálisis heterogénea usando como catalizador dióxido de titanio de la marca Degussa, denominado P25.

Este objetivo principal se puede dividir en los siguientes objetivos particulares:

- Estudio del proceso de adsorción de Hg(II) sobre la superficie del catalizador TiO₂. En él se trata de analizar la influencia de la adsorción en la eliminación de mercurio a distintos valores de pH.
- Estudio de la fotólisis de Hg(II). Con esto se pretende evaluar la eficacia de dicho proceso en la eliminación de mercurio para distintos valores de pH.
- Estudio de la influencia de diferentes factores en la reacción fotocatalítica como el pH, la adsorción de mercurio sobre la superficie del catalizador, la existencia de procesos fotolíticos y la presencia de oxígeno en el medio de reacción.
- Análisis de las especies adsorbidas o depositadas sobre la superficie del catalizador TiO₂. Con ello, se pretende analizar el estado de oxidación y la especiación del mercurio, así como la morfología y la distribución del mismo sobre la superficie del catalizador una vez realizado el proceso fotocatalítico.
- Comparación de la eficacia del proceso de fotocatalisis en la eliminación de dos compuestos orgánicos de mercurio (CH₃HgCl y C₆H₅HgCl).

4. METODOLOGÍA

4. METODOLOGÍA

4.1. Reactivos.

Los reactivos empleados para llevar a cabo este proyecto son:

- Agua Milli-Q
- Cloruro de metilmercurio, CH_3HgCl , 13% de Cl: ALDRICH
- Cloruro de fenilmercurio, $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$: ALDRICH
- Dióxido de Titanio, TiO_2 : P25 DEGUSSA
- Ácido nítrico, HNO_3 al 60%: SCHARLAU
- Hidróxido de sodio, NaOH : SCHARLAU
- Cloruro de Hidroxilamina ($\leq 0,000001\%$ Hg), $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$: MERCK
- Bromato potásico, KBrO_3 : MERCK
- Bromuro de potasio, KBr : MERCK
- Ácido clorhídrico (MAX. 0,001 ppm Hg), HCl (33%): MERCK
- Cloruro de estaño (max. 0,000001% Hg), SnCl_2 : MERCK
- Patrón de mercurio, 1000 ppm de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ en HNO_3 2M : MERCK
- Metanol, CH_3OH grado HPLC: SCHARLAU
- Nitrógeno comprimido; PRAXAIR.
- Aire comprimido puro sintético: PRAXAIR

4.2. Ensayos de adsorción y reacción fotocatalítica.

4.2.1. Instalación experimental.

La instalación experimental se muestra en la Figura 4.1. Está compuesta por los siguientes elementos:

- *Reactor de vidrio Pyrex de 1L*: recipiente de vidrio que consta de cuatro bocas, una ancha central a través de la cual se introduce la lámpara, y tres laterales más pequeñas, dos de ellas necesarias para introducir el dispositivo de toma de muestras y el difusor de nitrógeno u oxígeno.
- *Lámpara de descarga de mercurio (Modelo TQ-150 Heraeus)*: se encuentra en el interior de una doble camisa de Pyrex, a través de la cual circula una disolución refrigerante (sulfato de cobre 0,01 M) para mantener constante la temperatura de la disolución.
- *Placa agitadora e imán magnético*: se emplea para homogeneizar la disolución a lo largo del ensayo de adsorción y reacción y evitar la decantación del catalizador:
- *pH-metro*: se utiliza para medir el pH a lo largo del proceso de adsorción y reacción.
- *Difusor*: se emplea para introducir nitrógeno u oxígeno al medio de reacción.
- *Dispositivo de toma de muestras*: se utiliza para recoger muestras del interior del reactor a lo largo del proceso.
- *Jeringa para la toma de muestras*

- *Filtro de nylon (0,22 μm):* se emplea para separar el catalizador de las muestras con el objetivo de prepararlas para su posterior medida en equipos de análisis.



Figura 4.1. Instalación experimental utilizada para los ensayos de adsorción y reacción.

4.2.2. Procedimiento experimental.

Primeramente, se prepara la disolución acuosa de mercurio a partir del compuesto organomercurio (cloruro de metilmercurio o cloruro de fenilmercurio). Para todas las reacciones realizadas la concentración de mercurio (II) es de 10 ppm.

A continuación, se añade la disolución en el reactor y se coloca sobre la placa agitadora (previamente se ha introducido el imán en el reactor). Se coloca el difusor y el dispositivo de toma de muestra en el reactor y se inicia la agitación para homogeneizar la muestra. Posteriormente se ajusta el pH al valor deseado añadiendo sosa o ácido nítrico y se deja estabilizar la disolución durante 15 minutos.

Una vez estabilizada, se toma la muestra inicial y se añaden 2 g de TiO_2 . A partir de este momento comienza el periodo de adsorción y se toman muestras de la mezcla de reacción a distintos tiempos para determinar su concentración con el tiempo.

Transcurridos 30 minutos se completa la etapa de adsorción y se introduce la lámpara para iniciar la reacción fotocatalítica. Durante los primeros 5 minutos se toman muestras cada minuto, a continuación cada 5 minutos hasta la media hora de reacción, a partir de ahí cada 10 minutos hasta llegar a 1 hora y finalmente cada 30 minutos hasta completar las 3 horas de reacción.

En todas las tomas de muestra, tanto en la etapa de adsorción como de reacción, se mide el pH de las alícuotas, previamente filtradas a través del filtro de jeringa.

Una vez terminada la reacción, se separa el catalizador de la disolución de mercurio mediante filtración a vacío con placa porosa. Después, éste se deja secar y se recoge para su posterior análisis.

4.3. Técnicas analíticas de caracterización.

4.3.1. Espectrometría de fluorescencia atómica con vapor frío para el análisis de mercurio.

La determinación de mercurio se llevó a cabo mediante un equipo de fluorescencia atómica con vapor frío, siguiendo el método 245.7 Revisión 2.0 aprobado por la EPA (AENOR, 2002). El equipo utilizado fue el Sistema de Fluorescencia atómica Millenium Merlin PSA 10.025. En la Figura 4.2 se muestra un esquema del equipo.

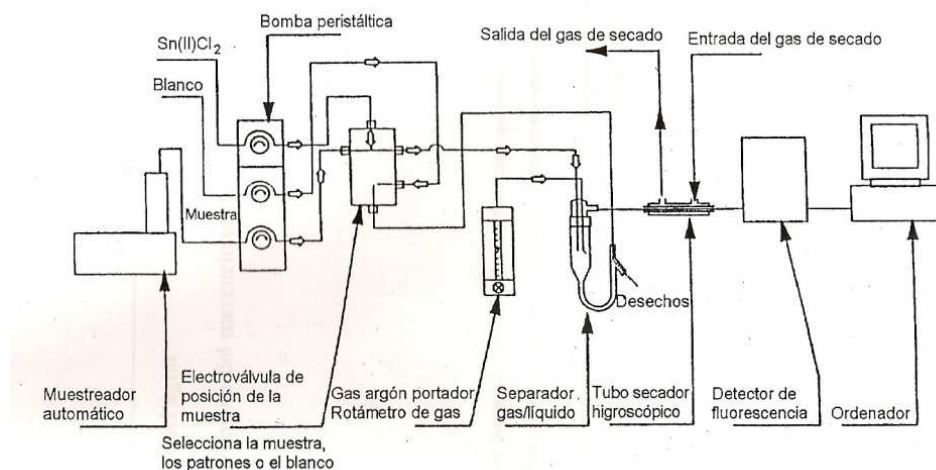


Figura 4.2. Esquema de un equipo de Fluorescencia atómica con vapor frío (AENOR, 2002).

En primer lugar, la muestra es digerida con una mezcla de ácido clorhídrico (HCl), bromuro de potasio (KBr) y bromato potásico (KBrO₃), la cual oxida todas las formas de mercurio a Hg(II) inorgánico. Después se utiliza cloruro de estaño (SnCl₂) para reducir el Hg(II) a mercurio elemental en el propio equipo. A continuación se usa un separador gas-líquido para separar los reactivos líquidos del vapor de mercurio, el cual es transferido a la celda de observación del espectrómetro por medio de un flujo de gas inerte (argón). Una lámpara de vapor de alta intensidad excita la fluorescencia atómica y la intensidad de fluorescencia es finalmente recogida en el detector (Skoog, D. A. y col., 2008).

Los pasos a seguir para la medición de mercurio son los siguientes:

1. *Preparación de la curva de calibrado:* se realizaron 4 disoluciones de 0, 10, 20, 35 y 45 ppb de mercurio. Para ello se utilizaron 4 matraces de 50 mL a los que se les añadió 7,5 ml de ácido clorhídrico (33%), 1 mL de una mezcla de bromuro de potasio y bromato de potasio (50 % en volumen), el volumen correspondiente de patrón de 100 mg/L de mercurio y 30 μ L de cloruro de hidroxilamina. Por último se enrasa con agua Milli-Q.
2. *Preparación de las muestras:* para poder medir la concentración de mercurio en las muestras mediante espectrometría de fluorescencia atómica se realizó una dilución de las mismas para situarlas dentro del intervalo del calibrado previamente realizado. Para ello se sigue el mismo procedimiento que en la realización de la curva de calibrado, pero en vez de disolución patrón de mercurio se añade un volumen conocido de la muestra que se va a analizar.
3. *Preparación de SnCl_2 (reductor del mercurio):* se prepara una disolución de 10 g de cloruro de estaño en 225 ml de ácido clorhídrico (33%) y se enrasa hasta 500 ml.
4. *Determinación de la concentración:* el equipo proporciona la intensidad medida y la recta de calibrado. A partir de estos datos, se calcula la concentración de mercurio teniendo en cuenta el factor de dilución de la muestra.

4.3.2. Difracción de rayos X.

La difracción de rayos X es una técnica analítica que permite identificar la estructura cristalina de muestras sólidas y diferenciar las distintas formas alotrópicas o isomórficas que presentan. En el presente proyecto, esta técnica ha sido empleada para detectar las diferentes especies de mercurio depositadas sobre la superficie del catalizador tras la adsorción y posterior reacción fotocatalítica.

Los rayos X presentan longitudes de onda de Amstrong (0,02 a 100 Å), del mismo orden que las distancias interatómicas de los componentes de la red cristalina, por lo que son útiles para analizar materiales cristalinos.

La difracción de rayos X consiste en la producción de interferencias constructivas cuando un haz de rayos X choca contra la superficie de una muestra cristalina. Estos rayos son generados por un tubo de rayos catódicos, que se filtran para producir una radiación monocromática y se dirigen a la muestra. La interacción de los rayos incidentes con la muestra produce una interferencia constructiva y un rayo difractado.

Para que tenga lugar dicho fenómeno, la muestra a analizar debe presentar una disposición ordenada de átomos y se debe cumplir la Ley de Bragg (Ec 4.1). Esta ley relaciona la longitud de onda de radiación electromagnética con el ángulo de difracción y espaciamiento de la red en una muestra cristalina (Figura 4.3).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}\theta \qquad \text{Ec. 4.1}$$

donde

- n: número entero.
- λ : longitud de onda de los rayos X.
- d: distancia interplanar de la red cristalina.
- θ : ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

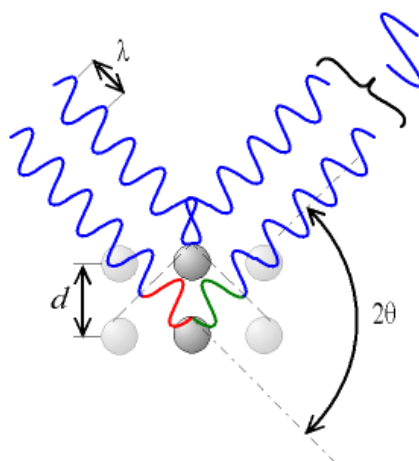


Figura 4.3. Parámetros de la Ley de Bragg.

En el caso de que no se cumpliera la Ley de Bragg, la interferencia sería de naturaleza destructiva y el campo de haz difractado sería de muy baja intensidad (Niemantsverdriet, J. W., 2007; Skoog, D. A. y col., 2001).

En este proyecto se empleó un difractómetro de polvo Philips, modelo PW3040/00 X'Pert MPD/MRD que utiliza la radiación correspondiente a la línea $K\alpha$ del Cu en el intervalo de ángulos 2θ entre 5 y 90 grados, con un tamaño de paso de $0,04^\circ$.

4.3.3. Espectroscopía Raman.

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. En este proyecto se ha empleado la espectroscopía Raman para detectar la presencia de distintas especies de mercurio depositadas sobre la superficie del catalizador.

El análisis mediante espectroscopía Raman consiste en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia ν_0 sobre una muestra cuyas características moleculares se quieren determinar, y examinar la luz dispersada por dicha muestra.

Cuando los fotones del haz de luz incidente, con una energía mayor a la diferencia de energía entre dos niveles rotacionales (o vibracionales) de la molécula, chocan con ella, la mayor parte la atraviesan, pero una pequeña fracción son dispersados. En este choque, el fotón incidente lleva a la molécula transitoriamente a un nivel de energía superior no permitido, el cual abandona rápidamente para pasar a uno de los niveles de energía permitido emitiendo un fotón. La frecuencia que presenta el fotón liberado dependerá del salto energético realizado por la molécula. Pueden distinguirse los siguientes casos:

- *Dispersión Rayleigh*: el fotón dispersado presenta la misma frecuencia ν_0 que el fotón incidente, se dice que el choque es elástico ya que la molécula vuelve al mismo nivel de energía que tenía antes del choque.
- *Dispersión Raman Stokes*: el fotón dispersado tiene una frecuencia menor a la del incidente, por lo que se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula. Dicha molécula, después de saltar a un nivel de energía no permitido, vuelve a uno permitido mayor al que tenía inicialmente.
- *Dispersión Raman anti-Stokes*: el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor a la del incidente, lo que significa que se produce una transferencia de energía de la molécula al fotón. La molécula vuelve a un nivel de energía menor al que tenía inicialmente.

En la Figura 4.4 se muestra un diagrama energético en el que se representan las transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones radiación-materia.

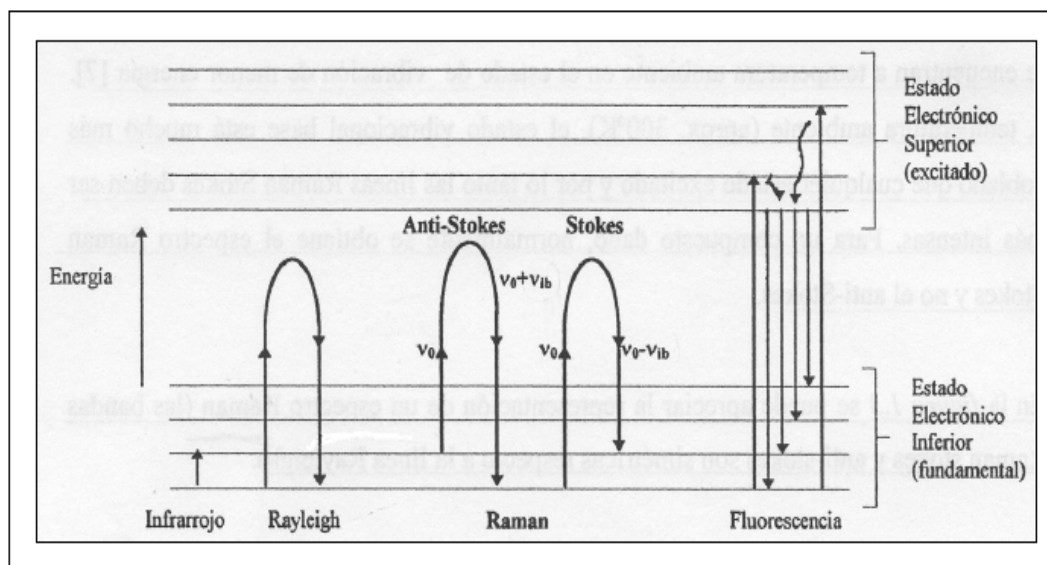


Figura 4.4. Transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones radiación-materia.

Las variaciones de frecuencia observadas en el fenómeno de dispersión Raman, son equivalentes a variaciones de energía. El espectro de dispersión Stokes es el que suele usarse con fines analíticos. Los iones y átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas, están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales. Estos movimientos se realizan a frecuencias bien determinadas en función de la masa de las partículas que intervienen y del comportamiento dinámico de los enlaces existentes. A cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales le corresponde un valor determinado de energía molecular.

Cada material presenta unos valores de frecuencias Raman característicos de su estructura poliatómica y de la naturaleza de los enlaces químicos que la forman (Smith, E.; Dent, G., 2005).

En este proyecto se empleó un espectrofotómetro Raman modelo LabRam HR de la casa Jobin Yvon.

4.3.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica utilizada para la obtención de imágenes con alta resolución de la superficie de los sólidos. El SEM utiliza electrones para la obtención de la imagen de igual forma que el microscopio óptico utiliza luz visible. En este proyecto se utiliza el microscopio SEM para el estudio de la morfología y la disposición del mercurio en el catalizador TiO₂.

En un microscopio electrónico de barrido la superficie del sólido se barre mediante un rastreo programado con un haz de electrones de energía elevada y como consecuencia de ello se produce en la superficie diversos tipos de señales (electrones retrodispersados, secundarios y Auger). De todas ellas, las realmente importantes para el microscopio de barrido son los electrones retrodispersados y los secundarios.

En un microscopio SEM el haz de electrones es generado mediante un cañón de electrones y, posteriormente se hace pasar por un sistema de lentes de condensador magnético y objetivo que sirven para reducir la imagen en la zona de paso a un tamaño final de un haz sobre la muestra de 5 a 200 nm. El sistema de lentes condensadoras es el responsable de que el haz de electrones llegue a las lentes objetivo y éstas determinan el tamaño del haz de electrones que incide sobre la superficie de la muestra.

El barrido se lleva a cabo mediante dos pares de bobinas localizadas entre las lentes objetivo; uno de los pares desvía el haz en la dirección “x” a lo largo de la muestra y el otro lo desvía en la dirección “y”. El barrido se controla mediante la aplicación de señales eléctricas a uno de los pares de bobinas de barrido.

Estas señales eléctricas se utilizan también para llevar a cabo los barridos horizontal y vertical de un tubo de rayos catódicos (CRT). La imagen de la muestra se obtiene utilizando la salida de un detector que permite controlar la intensidad en un punto determinado con el CRT. De este modo, el método de barrido produce un mapa de la muestra en el que hay una relación uno a uno entre la señal producida en una posición

particular de la superficie de la muestra y el punto correspondiente de la pantalla de CRT (Skoog, D. A. y col., 2001).

En este proyecto se empleó un microscopio SEM modelo XL30 ESEM.FEI and Philips.

4.3.5. Cromatografía iónica.

La cromatografía de intercambio iónico o cromatografía iónica es una técnica empleada para la separación y determinación de iones, que se basa en el uso de las resinas de intercambio iónico (Skoog, D. A. y col., 2004).

En este proyecto se empleó la cromatografía iónica para el estudio de las especies formadas en la reacción fotocatalítica de cloruro de metilmercurio, como puede ser el ion formiato.

El equipo empleado consta de una columna aniónica, es decir, únicamente es capaz de detectar y cuantificar aniones. El modelo de la columna es Metrosep A Supp 5-250 y el relleno (fase estacionaria) es alcohol polivinílico con grupos amonio cuaternario.

La fase móvil empleada es una mezcla de hidrógeno carbonato de sodio (1 mmol/L) y carbonato sódico (3,2 mmol/L).

4.3.6. Cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC).

La Cromatografía Líquida de Alta Resolución o HPLC (High Performance Liquid Chromatography) es un tipo de cromatografía en columna utilizada para separar los componentes de una mezcla basándose en diferentes tipos de interacciones químicas entre las sustancias analizadas y la columna cromatográfica.

Esta técnica ha sido empleada para estudiar de manera cualitativa la reacción fotocatalítica de cloruro de fenilmercurio. De esta forma, se puede observar los compuestos formados por la degradación del grupo fenilo.

Los análisis se han llevado a cabo en un equipo de la marca Varian que consta de un sistema múltiple de bomba simple de pistón y lámpara ultravioleta. La columna es de la casa comercial Waters, modelo Atlantis 5 μm , con unas medidas $150 \times 4,6$ mm.

La fase móvil está constituida por una mezcla metanol-agua al 20% y se ha fijado la longitud de onda de trabajo en 210 nm ya que corresponde al máximo de absorbancia del fenol.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se ha comentado anteriormente, en el presente trabajo se ha realizado un estudio sobre la eliminación fotocatalítica de mercurio orgánico disuelto en agua utilizando TiO₂ P25 Degussa como catalizador.

Para ello, se han realizado diversas reacciones fotocatalíticas para dos compuestos organomercurícos, cloruro de metilmercurio y cloruro de fenilmercurio. Además se ha estudiado la influencia de diferentes factores como el pH, la adsorción de mercurio sobre la superficie del catalizador, la existencia de procesos fotolíticos y la presencia de oxígeno en el medio de reacción.

5.1. Reducción fotocatalítica de cloruro de metilmercurio.

Para estudiar la eficacia del proceso fotocatalítico como técnica para la eliminación del cloruro de metilmercurio (CH₃HgCl) se utilizó una disolución del mismo con una concentración de Hg(II) de 10 ppm. Además se empleó una cantidad de catalizador constante de 2 gL⁻¹.

La mayor parte de las reacciones fueron llevadas a cabo en un medio saturado en nitrógeno para favorecer la reducción del Hg(II) con los electrones de la banda de conducción del catalizador. Sin embargo, con objeto de estudiar la influencia de la presencia de oxígeno en el proceso, también se realizaron algunas reacciones saturando la disolución con aire.

Además, antes de comenzar las reacciones fotocatalíticas, se llevaron a cabo diversas reacciones en ausencia de catalizador con el fin de determinar la influencia del proceso fotolítico en la eliminación de metilmercurio.

5.1.1. Adsorción de Hg(II) sobre TiO₂ a partir de CH₃HgCl.

En todos los ensayos fotocatalíticos, previamente a la reacción, se realiza una etapa de adsorción del cloruro de metilmercurio sobre la superficie del catalizador. Esta etapa se realiza en oscuridad y presenta una duración de 30 minutos. Dichos ensayos fueron realizados a diferentes valores de pH: pH 2, pH natural (~5), pH 7 y pH 10.

En la Figura 5.1 se muestra el porcentaje de mercurio adsorbido sobre la superficie del catalizador en función del pH.

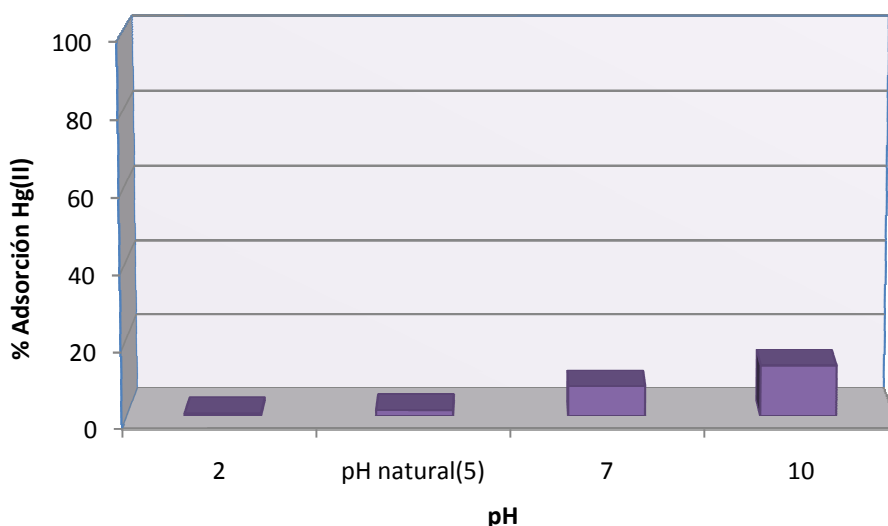


Figura 5.1. Influencia del pH en el porcentaje de adsorción de metilmercurio sobre la superficie del catalizador TiO₂.

Para los ensayos realizados a pH 2 y pH natural se puede observar que la adsorción de mercurio es prácticamente nula. Sin embargo, a pH 7 y a pH 10 la adsorción es más apreciable, lográndose eliminar un 7,86% y un 13,36% respectivamente.

Dados estos resultados, se puede afirmar que la adsorción de metilmercurio sobre la superficie del catalizador únicamente se produce a pH básico. Debido a ello, se realizaron pruebas de adsorción a pH 7 y a pH 10, más extensas en el tiempo (150 min), para determinar si alcanza el equilibrio de adsorción. En la Figura 5.2 se muestran los resultados obtenidos, representando la concentración relativa de mercurio (C/C_0) frente al tiempo de adsorción.

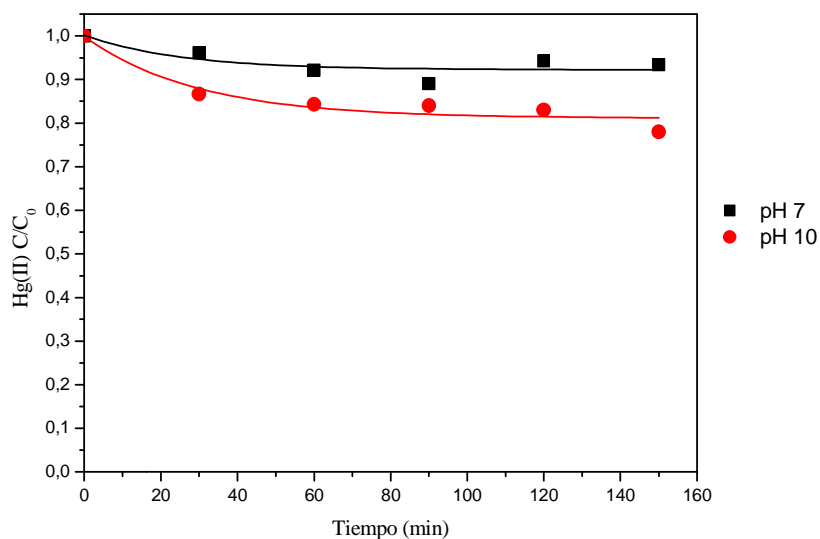


Figura 5.2. Concentración relativa de mercurio en disolución acuosa en función del tiempo para los experimentos de adsorción.

Como se puede apreciar, para ambos ensayos la concentración de mercurio en disolución permanece prácticamente constante una vez transcurridos los primeros 30 minutos del ensayo. Por ello, se puede concluir que el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción es de 30 minutos.

Además, se puede observar que la eliminación de mercurio es mayor a pH 10. Con esto se llega a la conclusión de que la eficacia de adsorción es mayor cuanto más básico es el pH de la disolución.

Estos resultados se pueden explicar teniendo en cuenta que el pH del medio puede modificar tanto la estructura electrónica del catalizador TiO_2 como la especiación del mercurio en disolución. En la Figura 5.3 se representa el diagrama de especiación del cloruro de metilmercurio (CH_3HgCl). Este diagrama ha sido realizado mediante el programa MINEQL (4.5) (Schecher, W. y col., 2003).

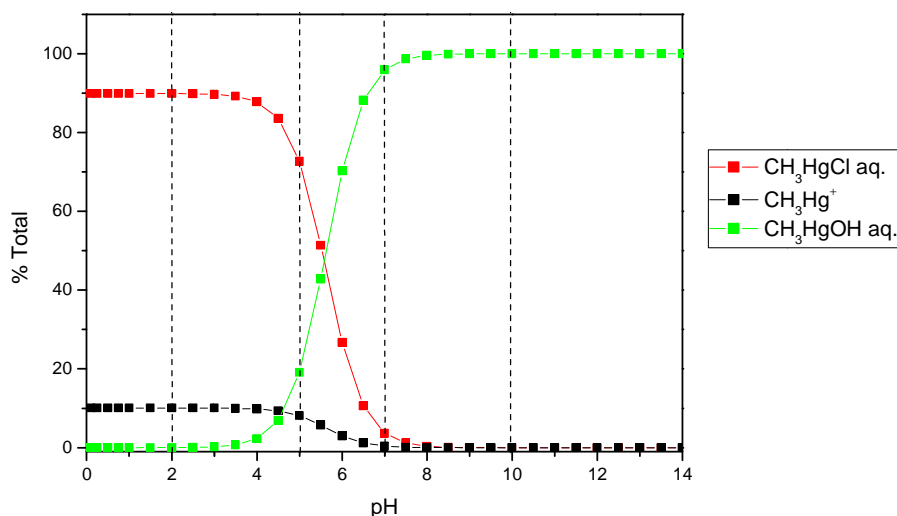


Figura 5.3. Diagrama de especiación de CH₃HgCl.

La especie predominante a valores bajos de pH (por debajo de pH 4) es el CH₃HgCl, aunque también se encuentra una pequeña cantidad de CH₃Hg⁺. A partir de este valor empieza a aparecer la especie CH₃HgOH y a desaparecer las otras dos, de forma que a partir de pH 7 la única especie en disolución es CH₃HgOH.

Por tanto, para los diferentes valores de pH utilizados en los ensayos las especies predominantes serían, a pH 2 y a pH natural el CH₃HgCl que no se adsorbe bien sobre la superficie del catalizador y a pH básicos (7 y 10) el CH₃HgOH que presenta una mayor afinidad por la superficie del catalizador.

Como se ha comentado anteriormente, la adsorción de las diferentes especies de mercurio también dependen de la estructura electrónica del catalizador TiO₂. El TiO₂ es anfótero y presenta un punto isoeléctrico de 6,5. Por ello, si la disolución se encuentra a un pH por debajo de éste predominará las especies protonadas y la superficie del catalizador tendrá carga positiva. Por ello a valores bajos de pH (menores que 6,5) el catalizador presentará poca afinidad por las especies CH₃Hg⁺ y CH₃HgCl. Sin embargo, si el pH es mayor de 6,5 predominarían las especies hidroxiladas y la superficie del TiO₂ estará cargado negativamente. La diferencia de adsorción que se obtiene entre pH 7 y pH 10 puede deberse a que, a pH 10 la superficie del catalizador está más hidrolizada y

la especie predominante a ambos pH, el CH_3HgOH , puede ver favorecida su adsorción en dichas condiciones.

Es importante señalar que no existen trabajos en la bibliografía que estudien la adsorción de cloruro de metilmercurio sobre TiO_2 . El único artículo que hace referencia al proceso a pH 7 es el publicado por Mansilla y colaboradores (Mansilla, H. D. y col., 2009), en el que se obtienen resultados similares a los obtenidos en el presente trabajo.

5.1.2. Fotólisis del CH_3HgCl .

Para analizar la posible influencia del proceso de fotólisis sobre la fotocatalisis se estudió el comportamiento del CH_3HgCl en ausencia de catalizador.

Para ello se realizaron varias reacciones en ausencia de catalizador en las que se modificó el pH (pH 2, pH natural, pH 7, pH 10). El pH natural de la disolución de cloruro de metilmercurio presenta un valor en torno a 5. En la Figura 5.4 se exponen los resultados obtenidos, representando la concentración relativa de mercurio en función del tiempo para distintos valores de pH. Se puede apreciar que la fotólisis del metilmercurio es más significativa a medida que aumenta el pH. Así, para los ensayos realizados a pH 2 y a pH natural no se observa disminución de la concentración de mercurio en la reacción de fotólisis. En cambio, a pH 7 y a pH 10 sí se aprecia una pequeña disminución de mercurio en la disolución, lográndose eliminar un 15,84 % y un 22,4 % de Hg(II) respectivamente.

Dados estos resultados, se puede concluir que a pH básico una pequeña parte de la eliminación de mercurio es debida a reacciones fotolíticas.

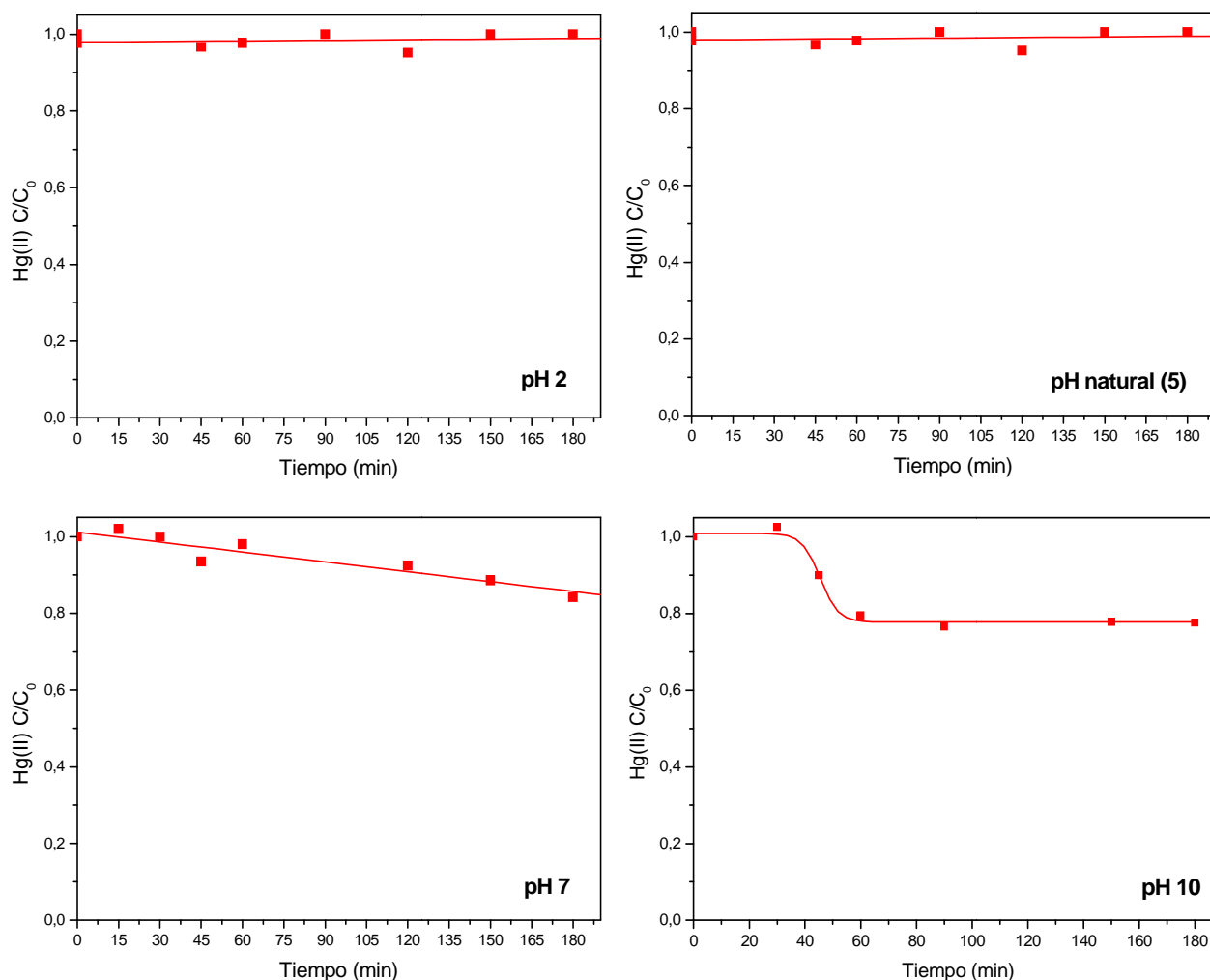


Figura 5.4. Reacción de fotólisis del cloruro de metilmercurio a diferentes valores de pH.

5.1.3. Proceso fotocatalítico: influencia del pH.

En este apartado se procederá al estudio de la influencia del pH en la reacción de fotocatalisis de cloruro de metilmercurio en presencia de nitrógeno. Para ello, como se ha explicado anteriormente, se llevaron a cabo diversas reacciones en los que fue variando el pH (pH 2, pH natural, 7 y 10). La cantidad de catalizador utilizada en todos los casos fue $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. En la Figura 5.5 se muestra los resultados obtenidos, representando la concentración relativa de mercurio en función del tiempo para los distintos pH.

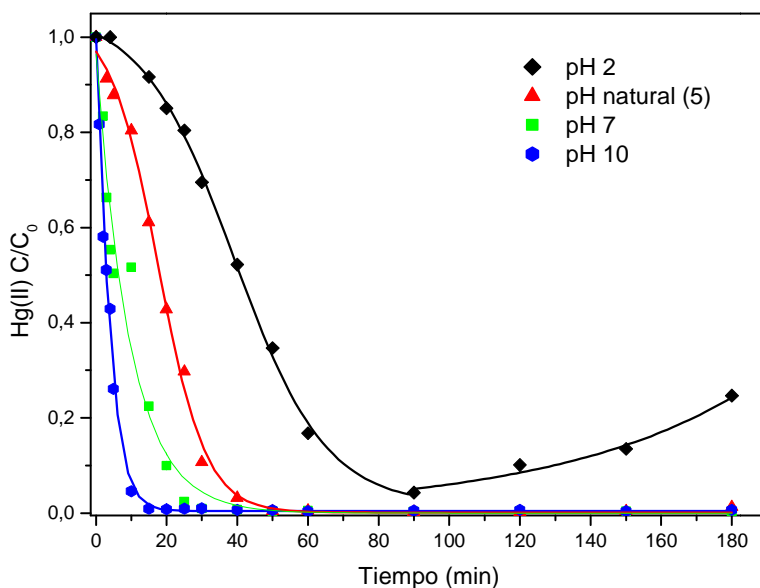


Figura 5.5. Influencia del pH en la reducción fotocatalítica de cloruro de metilmercurio.

Como puede observarse, la reacción fotocatalítica se ve afectada por el pH en su eficacia y, sobre todo, en la velocidad de reducción del Hg(II). A pH 2 el máximo porcentaje de eliminación se da a los 90 minutos de reacción, a pH natural a los 45 minutos, a pH 7 a los 35 minutos y a pH 10 a los 15 minutos. Según estos resultados, se puede concluir que a medida que aumenta el pH la velocidad de la reacción es más elevada, alcanzándose una mayor eliminación del mercurio a tiempos menores.

En la Figura 5.6 se representa de una forma más clara el porcentaje de reducción de Hg(II) en función del pH una vez terminada la reacción. En todos los casos, excepto a pH 2, se consigue una elevada reducción de mercurio (aproximadamente del 99%). Dicha reducción aumenta a medida que el pH se hace más básico, obteniéndose a pH natural una concentración final de Hg(II) de 0,13 ppm, a pH 7 de 0,016 ppm y a pH 10 de 0,07 ppm.

Dados estos resultados, se puede decir que la eliminación del cloruro de metilmercurio es más eficiente a pH 7 y pH 10, consiguiéndose en estos casos una concentración final de Hg(II) inferior al límite de vertido establecido en la Comunidad de Madrid ($0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

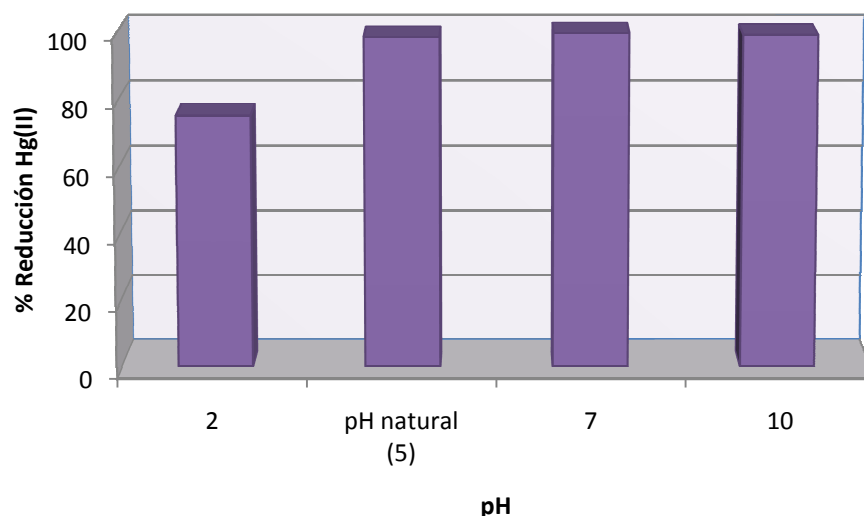


Figura 5.6. Influencia del pH en porcentaje de reducción fotocatalítica de cloruro de metilmercurio después de 180 minutos de reacción

A pH 2 la eficacia de reducción fotocatalítica es menor que en el resto de valores de pH, alcanzando un valor máximo del 95 % de eliminación de Hg(II) a los 90 minutos de reacción. Además, como se puede apreciar en la Figura 5.5, a partir de dicho tiempo se produce una oxidación del mercurio que ya había sido reducido, de forma que la cantidad de Hg(II) reducido al final de la reacción no llega al 75%.

Este diferente comportamiento frente al pH de la disolución pueden explicarse teniendo en cuenta que el pH puede modificar la estructura electrónica del catalizador. Debido al carácter anfótero del TiO₂, según aumenta el pH del medio disminuye el potencial de reducción de los electrones de la banda de conducción (Ec.5.1), lo que favorece la foto-reducción del Hg(II) (Prairie, B. M. y col., 1993).

$$E_{BC} = -0,05 - 0,059 \cdot \text{pH} \quad \text{Ec. 5.1}$$

Además, como se ha explicado en el apartado de influencia de la etapa de adsorción, el pH del medio modifica las especies de mercurio presentes en el medio. Mientras que a pH 2 y pH natural la especie predominante en el medio es el CH₃HgCl, a pH 7 y pH 10 la especie predominante es el CH₃HgOH. De esta forma, la mayor eficacia de la reducción fotocatalítica a valores básicos de pH puede deberse a la mayor capacidad de reducción de la especie CH₃HgOH.

5.1.4. Proceso fotocatalítico: influencia de la presencia de O₂.

Uno de los factores que puede acelerar o retardar la reacción fotocatalítica es la adición de oxígeno al medio. El oxígeno puede competir con el Hg(II) por los electrones de la banda de conducción del catalizador pero también puede favorecer la oxidación de la parte orgánica de la molécula. Por este motivo, para determinar cómo interfiere la presencia de oxígeno en el proceso se realizaron varias reacciones fotocatalíticas en un medio saturado con aire. Los ensayos fueron realizados para dos valores de pH (pH natural y pH 10).

En la Figura 5.7 se muestran los resultados obtenidos en términos de concentración relativa de mercurio en función del tiempo. Los resultados aparecen comparados con los obtenidos para la reacción llevada a cabo en las mismas condiciones pero en presencia de nitrógeno.

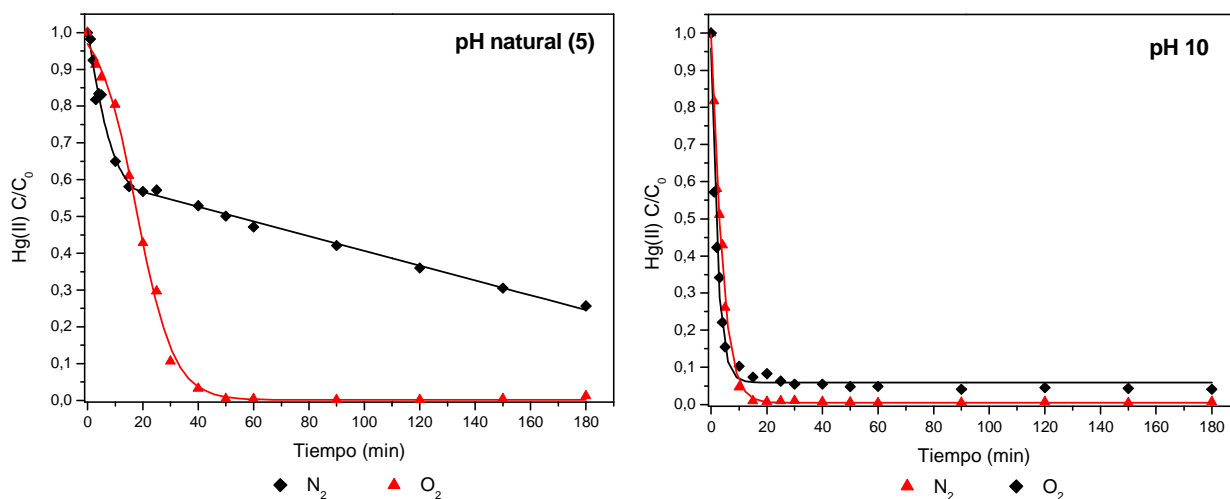


Figura 5.7. Influencia de la presencia de O₂ en la reducción fotocatalítica de metilmercurio sobre TiO₂.

Se puede observar que la eficacia de reducción de Hg(II) se ve reducida por la presencia de oxígeno en el medio de reacción. Además, al igual que en las reacciones con un medio saturado en N₂, la eficacia y velocidad de reacción se ven influenciadas por el pH del medio.

A pH natural se observa una clara disminución de la eliminación de mercurio, no llegando a una reducción del Hg(II) del 75%, cuando el medio de reacción ha sido saturado con aire. Además, transcurridos los primeros 15 minutos, se observa un cambio en la velocidad de reacción, lo que indica un cambio en la cinética del proceso.

A pH 10 la eliminación de mercurio es ligeramente inferior cuando la reacción se lleva a cabo en presencia de oxígeno, reduciéndose en este caso un 96% de Hg(II) en vez del 99% eliminado en presencia de N₂.

Como se ha indicado previamente, la inhibición del proceso cuando se realiza con oxígeno en el medio de reacción se debe a que compite con el Hg(II) por los electrones de la banda de conducción. El oxígeno es capaz de captar los fotoelectrones formados en la superficie del catalizador mediante las reacciones 5.2, 5.3 y 5.4, disminuyendo de esta forma la concentración de electrones disponibles para la reducción del Hg(II) (Botta, S. G. y col., 2002; Chen, D. y col., 2001; de la Fournière, E. y col., 2007; Mansilla, H. D. y col., 2009).



Por otro lado, la menor influencia del oxígeno a pH 10 se puede explicar debido a que, según aumenta el pH aumenta la diferencia de potencial de reducción entre los electrones de la banda de conducción del catalizador y el mercurio, de forma que el proceso se ve muy favorecido a pH altos. Este resultado pone de manifiesto que a pH básico la fuerza impulsora predominante es la diferencia de potencial.

Finalmente, se realizó un ensayo en el que la reacción se llevó a cabo en un medio saturado en nitrógeno hasta conseguir una degradación de Hg(II) cercana al 100% y en ese momento se introdujo oxígeno. El objetivo de este experimento fue comprobar si, una vez reducido el Hg(II), el oxígeno podía actuar como oxidante de la parte orgánica, de manera que proceso de reducción fotocatalítica se viera favorecido. El ensayo fue realizado a pH natural y el oxígeno fue introducido a los 50 minutos de reacción.

En la Figura 5.8 se representan los datos obtenidos en términos de concentración relativa de mercurio en función del tiempo. A los 50 minutos de reacción se llega a una concentración de Hg(II) de 0,5 ppm. Al introducir el oxígeno se puede apreciar que se produce una oxidación del mercurio que ya había sido reducido, aumentando la concentración de Hg(II) en la disolución hasta alcanzar un valor de 1,3 ppm al finalizar la reacción. Estos resultados indican que la reducción fotocatalítica de mercurio se ve claramente desfavorecida.

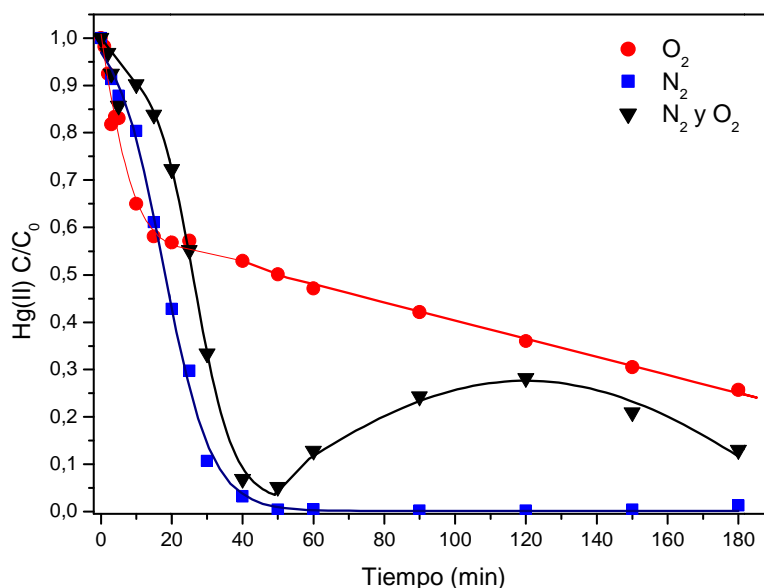


Figura 5.8. Influencia de la presencia de N₂ y O₂ en la reducción fotocatalítica de metilmercurio sobre TiO₂ a pH natural (5).

5.1.5. Análisis de las fases de mercurio en los sólidos obtenidos tras la reacción fotocatalítica.

Una vez finalizados los ensayos de fotocatalisis, se recuperó el catalizador mediante filtración a vacío y se analizó mediante difracción de rayos X para determinar el estado de oxidación y la especiación del mercurio una vez reducido. Los difractogramas correspondientes a los sólidos obtenidos en las reacciones fotocatalíticas realizadas se muestran en las Figuras 5.9 (reacciones en un medio saturado en N_2) y 5.10 (reacciones en presencia de O_2).

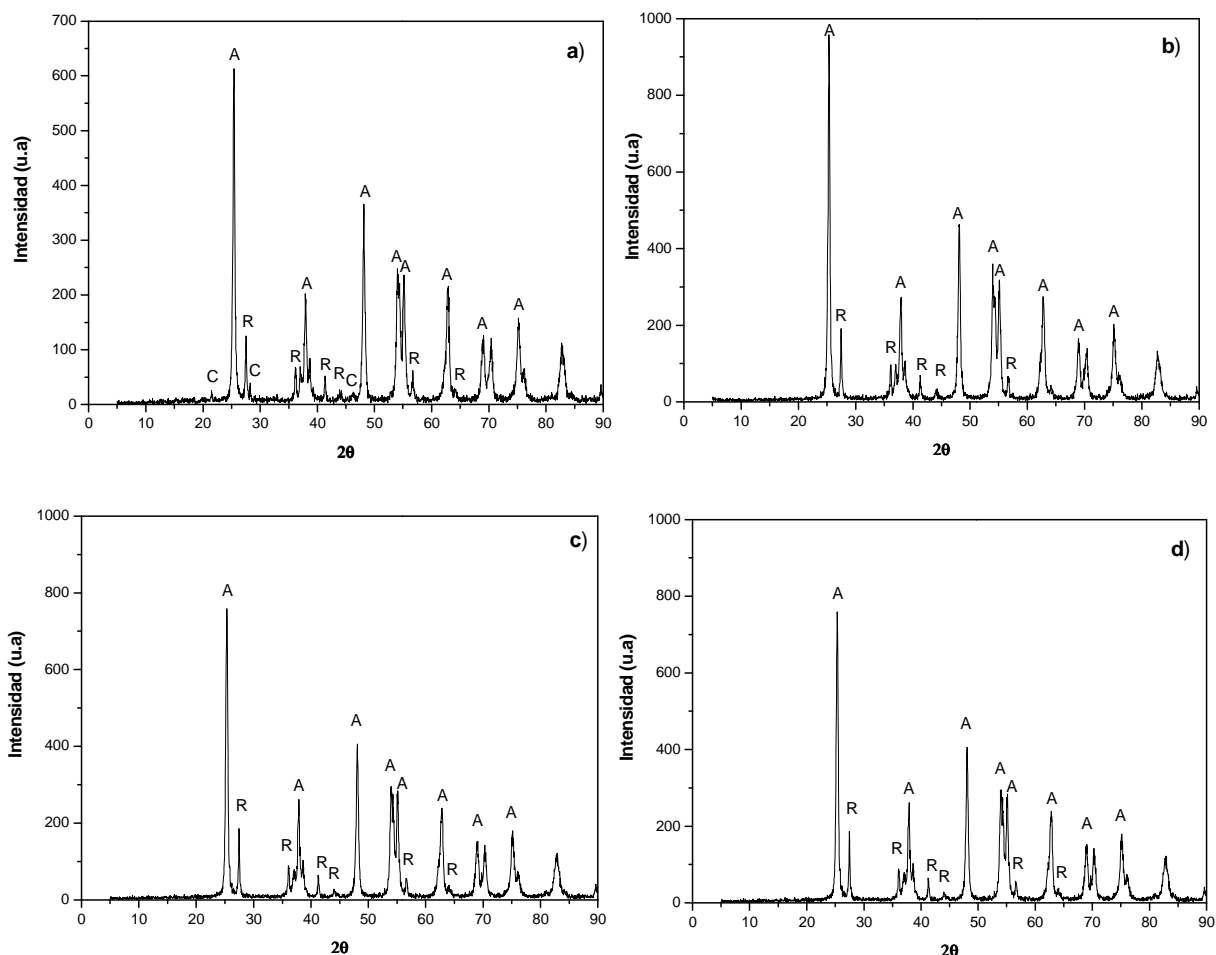


Figura 5.9. Difractogramas de rayos X de los sólidos recogidos tras la reacción de cloruro de metilmercurio con N_2 a diferentes valores de pH: a) pH 2, b) pH natural (5), c) pH 7 y d) pH 10.

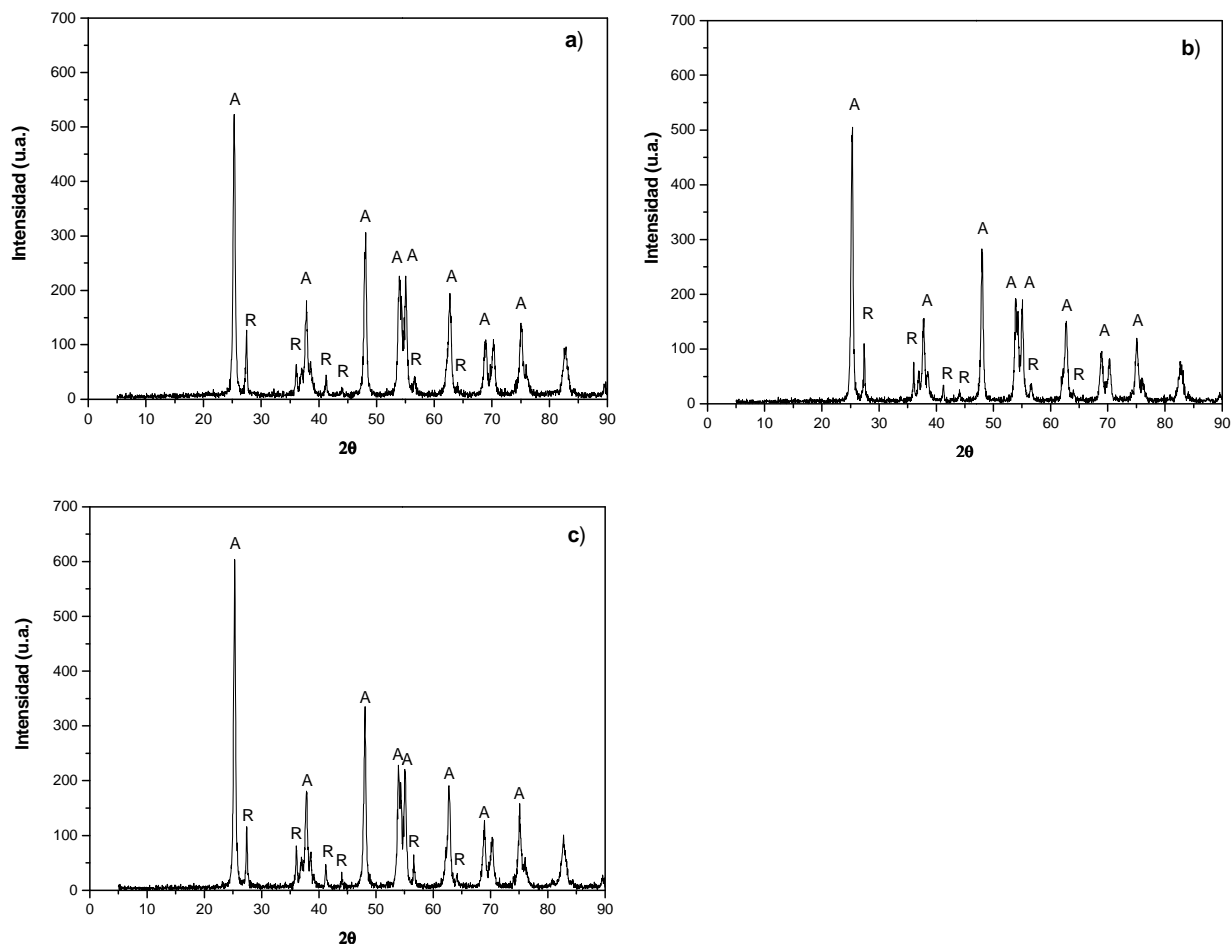


Figura 5.10. Difractogramas de rayos X de los sólidos recogidos tras la reacción de cloruro de metilmercurio a diferentes valores de pH: a) pH natural (en presencia de O_2), b) pH 10 (en presencia de O_2) y c) pH natural (N_2 y O_2).

En la Figura 5.9 se puede observar que, a pH 2 en presencia de nitrógeno, aparecen las difracciones correspondientes al compuesto de Hg(I) calomelano (Hg_2Cl_2 (C)), además de las fases cristalinas del catalizador TiO_2 (anatasa (A) y rutilo (R)). Esto puede deberse a que a pH ácido la reacción fotocatalítica se encuentre menos favorecida y la reducción de mercurio se produzca sólo hasta estado de oxidación (I).

En el resto de ensayos, tanto en presencia de nitrógeno como de oxígeno, sólo se observan las difracciones correspondientes a las fases anatasa (A) y rutilo (R) correspondientes al catalizador, es decir, no aparece ninguna fase de mercurio. Esto nos

lleva a pensar que no se forman compuestos de mercurio cristalinos. Cabe mencionar que, durante la experimentación se pudo apreciar que los sólidos recogidos mostraban una coloración grisácea típica del Hg(0), el cual no es una especie cristalina y, por ello, no se observa mediante difracción de rayos X.

Además, se llevó a cabo el análisis de los sólidos mediante espectroscopía Raman ya que esta técnica presenta una sensibilidad mayor que la difracción de rayos X. En todos los casos los resultados obtenidos por Raman fueron similares a los obtenidos mediante rayos X, por lo que se puede concluir que no se forman compuestos de mercurio cristalinos salvo a pH 2 que, como se indicó anteriormente, se forma calomelano (Hg_2Cl_2).

Por último, para el estudio de la morfología y la disposición del mercurio en el catalizador TiO_2 se analizaron los sólidos filtrados mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). En la Figura 5.11 se muestra como ejemplo la imagen obtenida para el sólido recuperado tras la reacción llevada a cabo a pH natural en un medio saturado en nitrógeno hasta los 50 minutos y posteriormente saturado en aire. En la imagen se aprecia que el mercurio no está distribuido homogéneamente en la superficie del catalizador sino que se encuentra concentrado en una determinada zona.

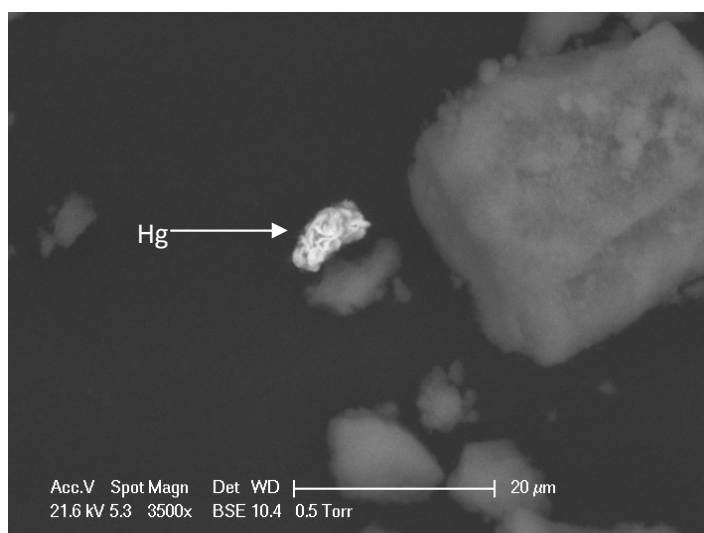
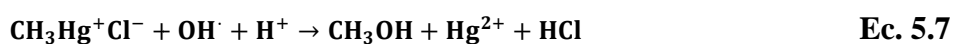


Figura 5.11. Imagen SEM del sólido recuperado tras la reacción fotocatalítica de cloruro de metilmercurio a pH natural (5) en un medio saturado en N_2 y O_2 .

Mediante el análisis de los sólidos recuperados se puede concluir que en la mayoría de los casos se consigue reducir el Hg(II) a Hg(0). Para poder proponer un posible **mecanismo de reacción** del cloruro de metilmercurio se realizó un análisis de las muestras obtenidas en las reacciones de fotocatalisis mediante una columna de cromatografía iónica. De esta forma, se determinó la presencia del ión formiato en las reacciones en presencia de nitrógeno. Realizando los mismos análisis para las reacciones en presencia de oxígeno, se observó que dicho ión no se forma en esas condiciones.

Esto podría estar de acuerdo con el mecanismo propuesto por Mansilla y colaboradores, según el cual dicho proceso, en presencia de nitrógeno, da lugar a metanol. Además, el metanol puede ser oxidado por los huecos (h^+) generados en la banda de valencia del catalizador dando lugar a compuestos como el ácido fórmico (HCO_2H) o el formaldehído (H_2CO). Este mecanismo de reacción se muestra en las ecuaciones 5.7, 5.8 y 5.9. Por otro lado, en las reacciones llevadas a cabo en presencia de oxígeno, el grupo metilo es transformado en CH_4 , CO y CO_2 (Mansilla, H.D. y col., 2009).



5.2. Reducción fotocatalítica de cloruro de fenilmercurio.

En este apartado se presentan los resultados del estudio de la eliminación de cloruro de fenilmercurio ($\text{Cl-Hg-C}_6\text{H}_5$) de disoluciones acuosas mediante reducción fotocatalítica, de forma análoga al apartado anterior. Para ello, se analizó el proceso de adsorción y de fotólisis así como la reducción fotocatalítica en función del pH y en distintos medios (en presencia de N_2 o de O_2).

En todos los experimentos realizados en esta parte se partió de una disolución de cloruro de fenilmercurio con una concentración inicial de 10 ppm de Hg(II). La cantidad de catalizador empleada en todos los casos es de $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Al igual que en los ensayos realizados con cloruro de metilmercurio, las reacciones se llevaron a cabo saturando la suspensión con nitrógeno para evitar la posible competencia del oxígeno con el Hg(II) por los electrones de la banda de conducción del catalizador.

5.2.1. Adsorción de Hg(II) sobre TiO_2 a partir de $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$.

Como se ha explicado anteriormente, la etapa previa a la reacción de fotocatalisis es la adsorción de mercurio sobre la superficie del catalizador TiO_2 . Esta etapa está presente en todos los ensayos fotocatalíticos realizados y presenta una duración de 30 minutos.

Dichos ensayos fueron realizados a diferentes valores de pH: pH 2, pH natural (~ 5), pH 7 y pH 10. Los resultados obtenidos en las etapas de adsorción de cada una de las reacciones llevadas a cabo se muestran en la Figura 5.12. Puede observarse que a pH 2 la adsorción del cloruro de fenilmercurio sobre la superficie del catalizador es prácticamente nula, mientras que a pH natural (~ 5) se produce una adsorción aproximadamente del 3%, a pH 7 del 10% y a pH 10 del 28%.

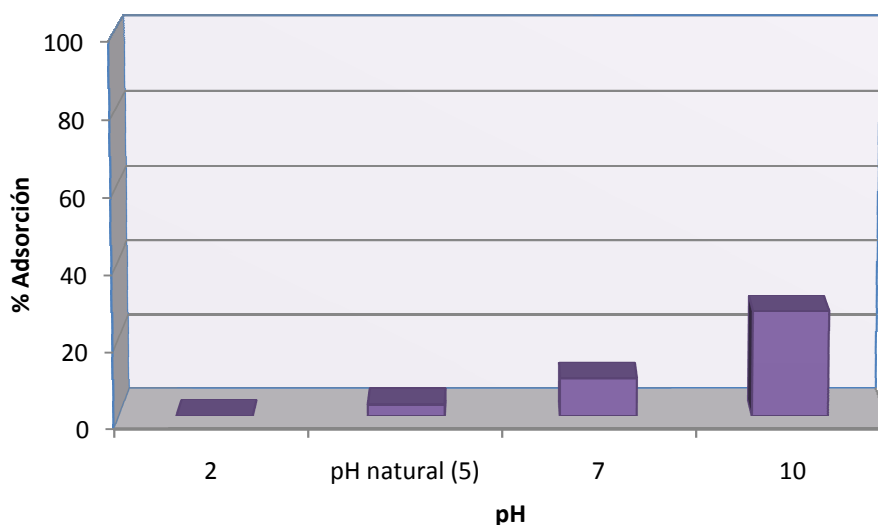


Figura 5.12. Influencia del pH en el porcentaje de adsorción de fenilmercurio sobre la superficie del catalizador TiO_2 .

En vista de los resultados obtenidos, se podría concluir que la eliminación de mercurio a pH 2 y pH natural mediante adsorción es despreciable y, por tanto, durante los experimentos de fotocatalisis se debe solamente a la fotoreducción. A pH 7 y pH 10 la adsorción contribuye en la eliminación de mercurio sobre todo en los primeros instantes.

Al igual que en el caso del cloruro de metilmercurio comentado anteriormente, estos resultados se pueden explicar teniendo en cuenta que el pH del medio puede afectar a la estructura electrónica del catalizador TiO_2 y a la especiación del mercurio.

La especiación del mercurio en disolución se modifica en función del pH que presente el medio. En la Figura 5.13 se representa el diagrama de especiación del cloruro de fenilmercurio ($\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$) en disolución acuosa. Este diagrama ha sido realizado mediante el programa MINEQL (4.5) (Schecher, W. y col., 2003).

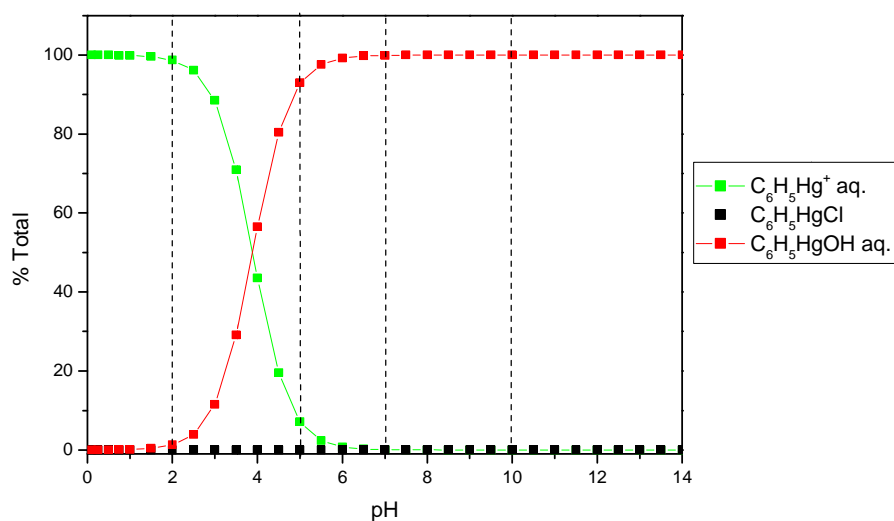


Figura 5.13. Diagrama de especiación de C₆H₅HgCl.

La especie predominante hasta un valor de pH de aproximadamente 2,5 es el C₆H₅Hg⁺. A valores superiores empieza a aparecer la especie C₆H₅HgOH y a desaparecer la anterior. De esta forma a pH natural (5) la especie predominante es el C₆H₅HgOH aunque todavía existe en disolución una pequeña cantidad de C₆H₅Hg⁺. A partir de pH 6, la única especie en disolución es el C₆H₅HgOH.

Por tanto, a pH 2 la especie predominante es el C₆H₅Hg⁺ que, dados los resultados obtenidos, no se adsorbe bien sobre la superficie del catalizador. Esto se debe a que, dado el carácter anfótero del TiO₂, a pH inferiores a su punto isoeléctrico (6,5) la superficie del catalizador está cargada positivamente y, por lo tanto, presenta poca afinidad por especies catiónicas como el C₆H₅Hg⁺. A pH natural (5), pH 7 y pH 10 predomina en la disolución la especie C₆H₅HgOH que presenta una mayor afinidad por el TiO₂.

La diferencia de adsorción observada entre pH natural, pH 7 y pH 10 puede deberse a que, según aumenta el pH la superficie del catalizador TiO₂ está más hidrolizada y la especie predominante a estos valores de pH (C₆H₅HgOH), puede ver favorecida su adsorción en dichas condiciones.

5.2.2. Fotólisis del C_6H_5HgCl .

Para estudiar si parte de la eliminación de mercurio en las reacciones de fotocatalisis es debida a procesos de fotólisis se realizaron varias reacciones a diferentes pH (pH 2, pH natural, pH 7, pH 10) en ausencia de catalizador TiO_2 . El pH natural de la disolución de cloruro de fenilmercurio presenta un valor de 5. En la Figura 5.14 se exponen los resultados obtenidos, representando la concentración relativa de mercurio en función del tiempo para distintos valores de pH.

En este caso, a diferencia de lo que ocurre para el cloruro de metilmercurio, se puede apreciar que no existe una disminución de la concentración de mercurio para ningún valor de pH, por lo que se concluye que no existe una eliminación del compuesto organomercurial de la disolución debida a procesos de fotólisis.

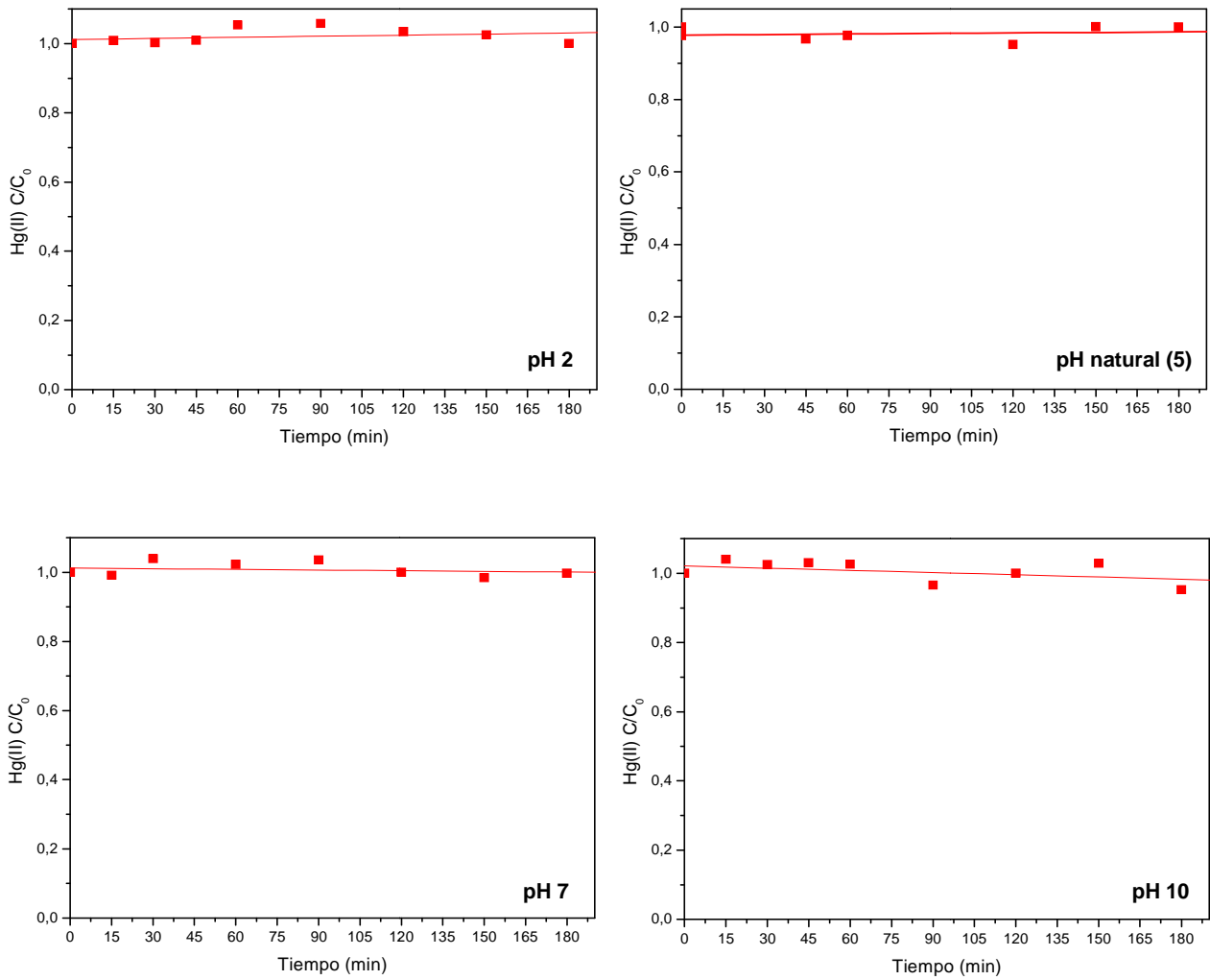


Figura 5.14. Reacción de fotólisis del cloruro de fenilmercurio a diferentes valores de pH.

5.2.3. Proceso fotocatalítico: influencia del pH

Para determinar la influencia del pH del medio en la reacción de fotocatalisis del cloruro de fenilmercurio, se llevaron a cabo diversas reacciones en las que se fue variando el pH: pH 2, pH natural (~5), pH 7 y pH 10. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.15 en términos de concentración relativa de mercurio en función del tiempo.

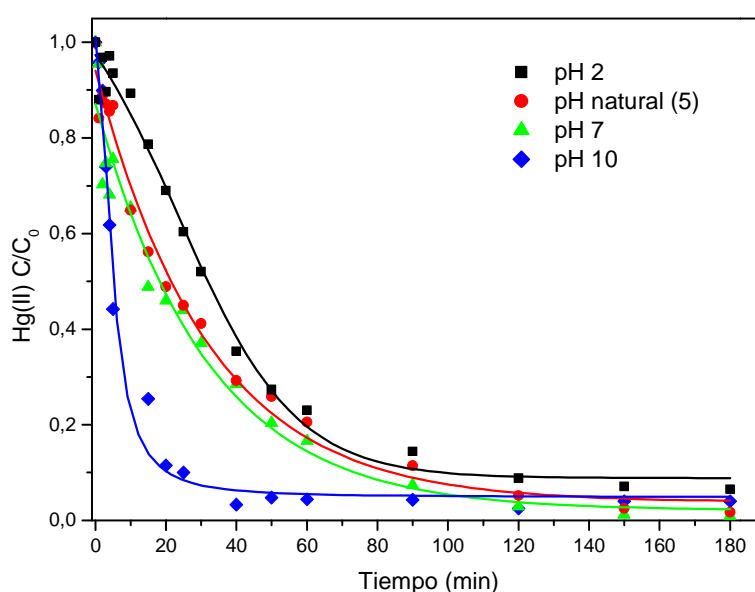


Figura 5.15. Influencia del pH en la reducción fotocatalítica de cloruro de fenilmercurio.

Como se puede observar el pH afecta a la eficacia del proceso de reducción de Hg(II) y, en mayor medida, a la velocidad de la reacción fotocatalítica.

Puede apreciarse que según aumenta el pH se alcanza una mayor eliminación del mercurio a tiempos menores, debido a que la velocidad de la reacción es más elevada. De esta forma, tras 30 minutos de reacción, a pH 2 se elimina un 48% de Hg(II), a pH natural un 58% de Hg(II), a pH 7 un 62% de Hg(II) y a pH 10 un 80% de Hg(II).

En la Figura 5.16 se muestran de una forma más clara el porcentaje de reducción de mercurio alcanzado para cada uno de los valores de pH ensayados una vez terminada la reacción. En todos los casos se consigue una reducción de mercurio superior al 90%,

aumentando dicho porcentaje a medida que el pH se hace más básico. A pH 7 se obtiene una concentración final de Hg(II) de $0,089 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ la cual es inferior al límite de vertido establecido en la Comunidad de Madrid ($0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). A pH 10, a pesar de que la velocidad de reacción es la más elevada, no se consigue llegar a dicho límite debido a que se produce una re-oxidación del mercurio a los 40 minutos de reacción.

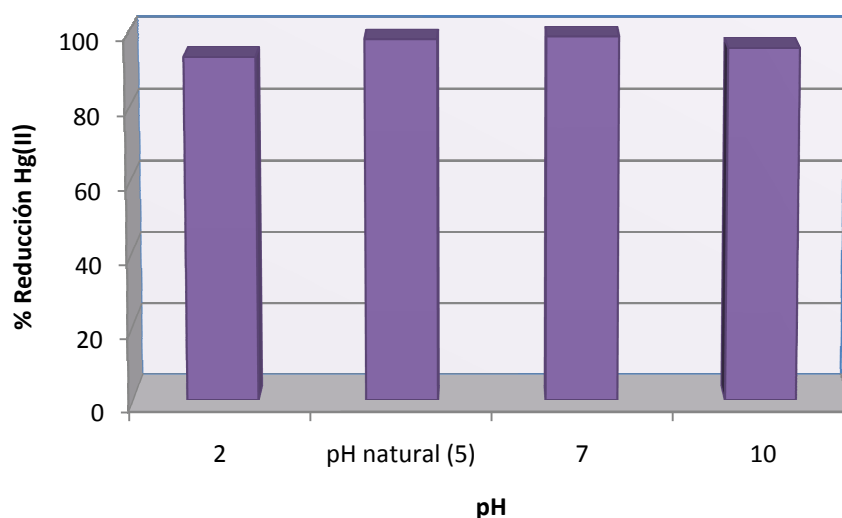


Figura 5.16. Influencia del pH en porcentaje de reducción fotocatalítica de cloruro de fenilmercurio después de 180 minutos de reacción.

Estos resultados se pueden explicar teniendo en cuenta las propiedades electrónicas del catalizador TiO_2 . Como se ha explicado anteriormente, al aumentar el pH disminuye el potencial de reducción de los electrones de la banda de conducción del TiO_2 , mejorando de esta forma el proceso de reducción fotocatalítica debido a que los electrones son más reductores.

Por otro lado, como se ha explicado en el apartado de influencia de la etapa de adsorción, la especiación de mercurio varía en función del pH del medio. Mientras que a pH 2 la especie predominante en el medio es el $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}^+$, a pH natural, pH 7 y pH10 la especie predominante es el $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgOH}$. La mayor eficacia en la reacción fotocatalítica a valores de pH superiores a 2 puede deberse a la mayor capacidad de reducción del $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgOH}$.

5.2.4. Proceso fotocatalítico: influencia de la presencia de O₂.

Para estudiar cómo influye el oxígeno presente en el medio en la reducción fotocatalítica del fenilmercurio se realizaron dos ensayos a diferente pH (pH natural y pH 10) en un medio saturado con aire. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.17 representado la concentración relativa de mercurio en función del tiempo de reacción. Los resultados se muestran comparados con los obtenidos para las reacciones llevadas a cabo a los mismos valores de pH pero en un medio saturado en nitrógeno.

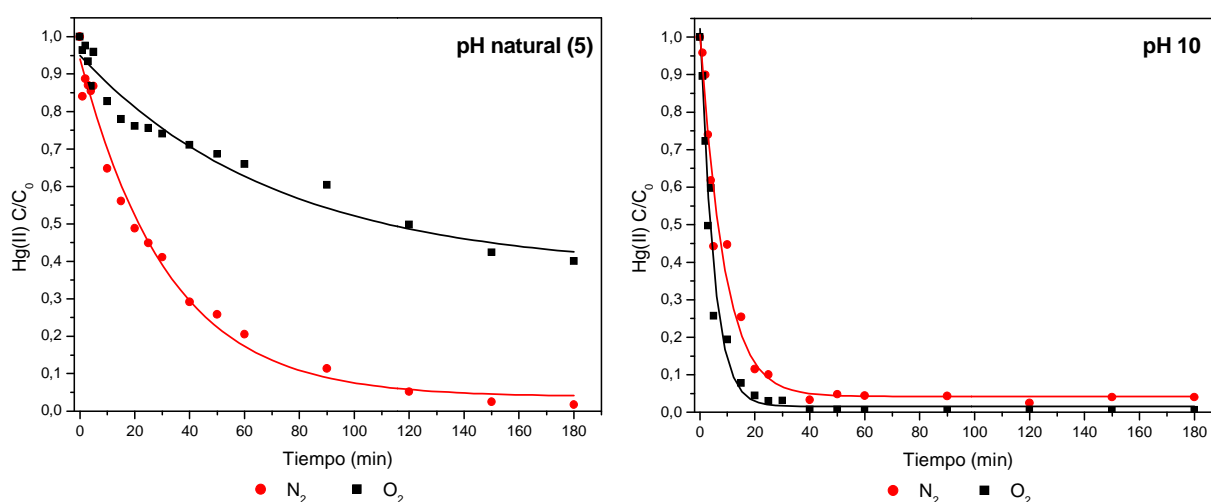


Figura 5.17. Influencia de la presencia de O₂ en la reducción fotocatalítica de fenilmercurio sobre TiO₂.

A pH natural, se observa una clara inhibición de la reducción de Hg(II) cuando el medio está saturado en aire, llegándose a eliminar sólo un 59% de Hg(II) frente al 98% conseguido en la reacción en presencia de nitrógeno. Esto es debido a que el oxígeno, que es un oxidante muy fuerte, compite con el Hg(II) por los electrones de la banda de conducción reduciendo de esta forma la eficacia del proceso.

Sin embargo a pH 10, no se observan diferencias muy significativas entre ambos procesos, obteniéndose una eliminación de mercurio similar a la obtenida con la reacción llevada a cabo en un medio saturado en nitrógeno, en ambos casos superior al 95%.

Estos resultados se pueden explicar teniendo en cuenta que al aumentar el pH aumenta la diferencia de potencial entre el potencial redox de los electrones de la banda de conducción y el potencial de reducción del mercurio, de forma que la influencia de la presencia de oxígeno en el medio no es tan significativa. En este caso, se pone de manifiesto de nuevo que a valores básicos de pH la fuerza impulsora dominante es la diferencia de potencial.

Por último, se realizó un ensayo en el que la reacción se llevó a cabo en un medio saturado en nitrógeno (a pH natural) y a los 50 minutos se saturó la disolución con aire. El objetivo de este experimento fue comprobar si, una vez reducido el Hg(II), el oxígeno podía actuar como oxidante de la parte orgánica, mejorando de esta forma la eficacia del proceso. En la Figura 5.18 se representan los datos obtenidos en términos de concentración relativa de mercurio en función del tiempo. Se observa que al introducir el oxígeno se produce una re-oxidación del mercurio y que, por tanto, el proceso se ve desfavorecido.

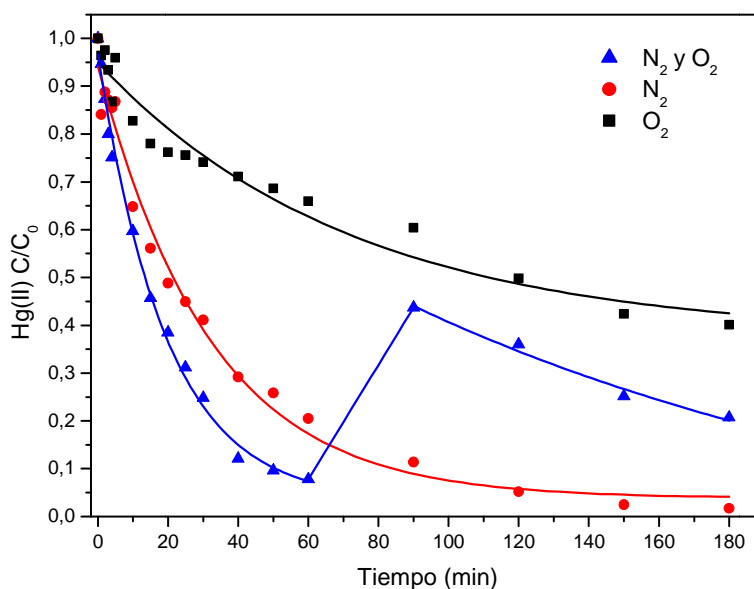


Figura 5.18. Influencia de la presencia de N₂ y O₂ en la reducción fotocatalítica de cloruro de fenilmercurio sobre TiO₂ a pH natural (~5).

5.2.5. Análisis de las fases de mercurio en los sólidos obtenidos tras la reacción fotocatalítica.

Los sólidos recuperados fueron analizados mediante difracción de rayos X para determinar el estado de oxidación y la especiación del mercurio una vez reducido. Los difractogramas obtenidos se muestran en las Figuras 5.19 (reacciones en un medio saturado en N_2) y 5.20 (reacciones en presencia de O_2).

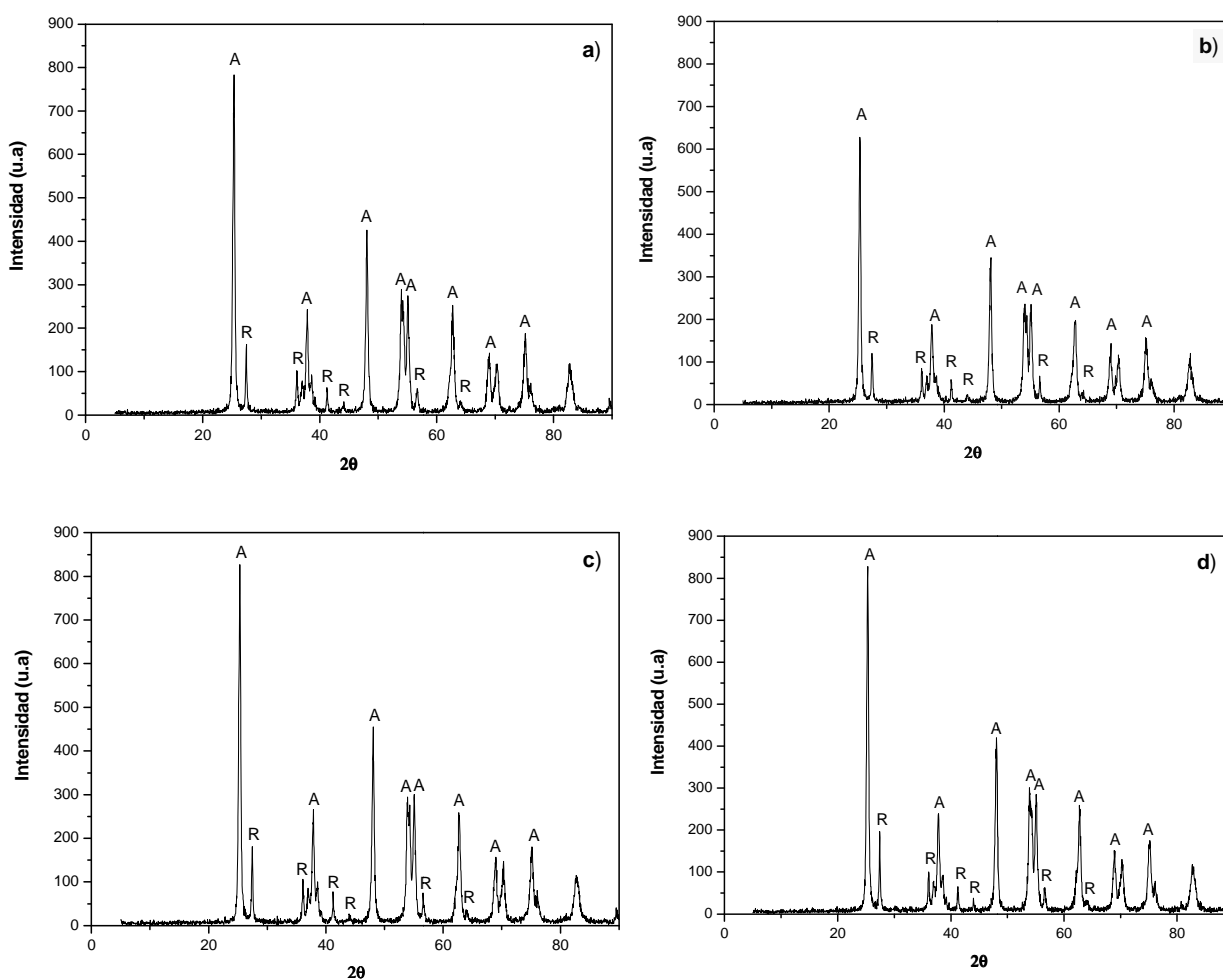


Figura 5.19. Difractogramas de rayos X de los sólidos recuperados tras la reacción de cloruro de fenilmercurio con N_2 a diferentes valores de pH: a) pH 2, b) pH natural (5), c) pH 7 y d) pH 10.

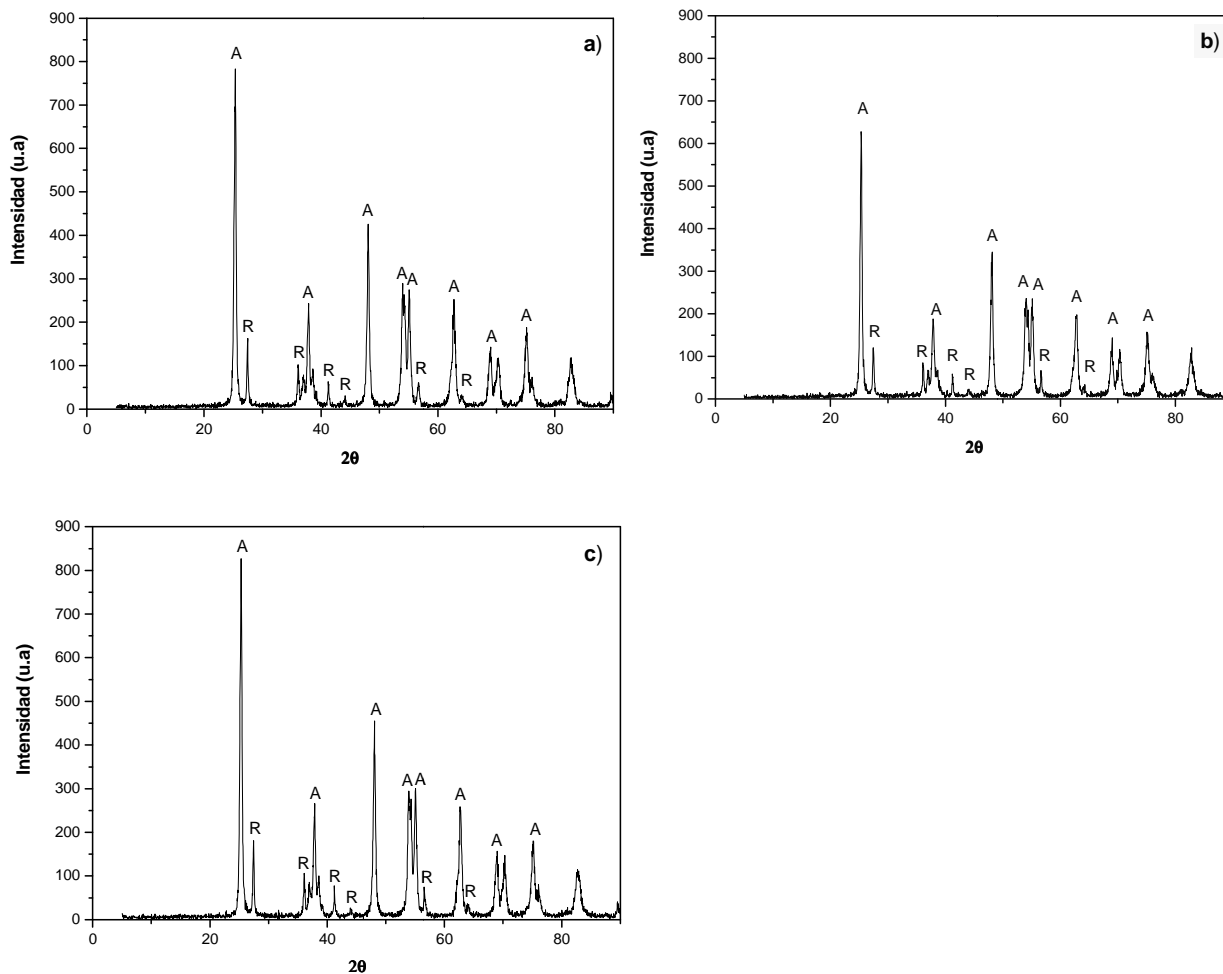


Figura 5.20. Difractogramas de rayos X de los sólidos recuperados tras la reacción de cloruro de fenilmercurio a diferentes valores de pH: a) pH natural (en presencia de O_2), b) pH 10 (en presencia de O_2) y c) pH natural (N_2 y O_2).

En todos los ensayos, tanto en presencia de oxígeno como de nitrógeno, sólo se aprecian las fases anatasa (A) y rutilo (R) correspondientes al TiO_2 , es decir, no aparece ninguna fase de mercurio. Esto nos lleva a la conclusión de que no se forma ninguna especie de mercurio cristalina. Además, los sólidos recogidos presentaban un color grisáceo que, como se ha comentado anteriormente, indica la formación de $Hg(0)$, el cual no es una especie cristalina.

Los sólidos filtrados también fueron analizados mediante espectroscopia Raman para determinar, al igual que con difracción de rayos X, los posibles compuestos de

mercurio formados en el proceso fotocatalítico. Los resultados de esta técnica son similares a los obtenidos mediante rayos X.

Por último, se analizaron los sólidos filtrados mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) para el estudio de la morfología y la disposición del mercurio en el catalizador TiO_2 .

En la Figura 5.21 se muestra la imagen obtenida mediante SEM del sólido correspondiente a la reacción a pH natural y en un medio saturado en nitrógeno hasta los 50 minutos y posteriormente saturado en aire. Al igual que para el cloruro de metilmercurio, se aprecia que el mercurio no está distribuido homogéneamente en la superficie del catalizador sino que se encuentra concentrado en una determinada zona.

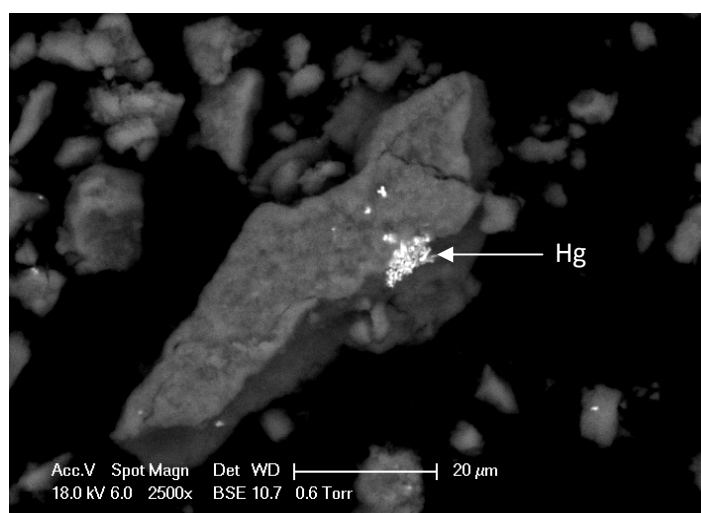
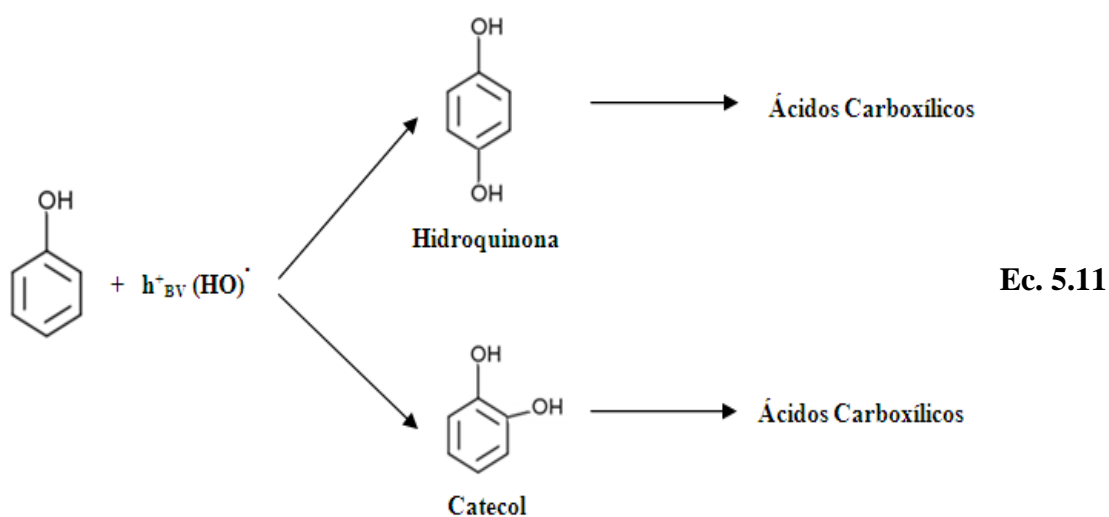
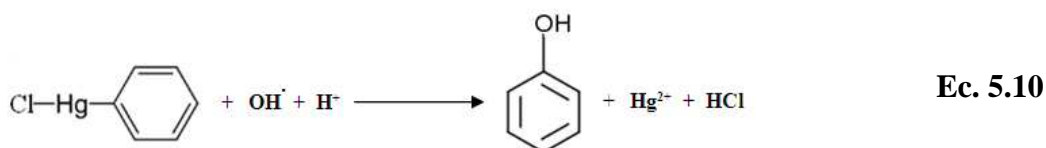


Figura 5.21. Imagen SEM del sólido recuperado tras la reacción fotocatalítica de cloruro de fenilmercurio a pH natural (5) en un medio saturado en N_2 y O_2 .

El único trabajo encontrado sobre reducción fotocatalítica de cloruro de fenilmercurio es el publicado por Litter y colaboradores. En este artículo se menciona la formación de calomelano en la reacción a pH natural y en un medio saturado en nitrógeno (Litter, M. I. y col., 2007). Sin embargo, en el presente trabajo no se ha detectado esa fase. Esta diferencia puede ser debida a las diferentes concentraciones de mercurio (100 ppm) y de catalizador ($1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) empleadas.

Hasta el momento se ha estudiado exclusivamente el proceso de eliminación de mercurio, llegándose a la conclusión de que mediante la fotocatalisis se consigue reducir el Hg(II) a Hg(0). Por ello, a continuación se estudiará la degradación de la parte orgánica de la molécula, es decir del grupo fenilo, para poder proponer un posible **mecanismo de reacción**.

Para ello, las muestras fueron analizadas mediante cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC). Mediante estos análisis se determinó, para todos los valores de pH, la presencia de fenol y de derivados del fenol como la hidroquinona y el catecol. Además a pH 2 se obtuvieron ácidos carboxílicos que no han sido identificados. Dados estos resultados, el mecanismo de reacción propuesto se muestra en las Ecuaciones 5.10, 5.11 y 5.12. No se ha determinado cual es el mecanismo de ruptura del enlace mercurio-fenilo, pero una de las posibles formas se muestra en la Ecuación 5.10.



Es preciso señalar que el análisis realizado es sólo cualitativo ya que las concentraciones empleadas son muy bajas y están muy próximas al límite de detección del equipo. Para hacer el análisis cuantitativo se necesitaría un HPLC/masas, equipo del que no se disponía durante la realización del proyecto.

En el trabajo realizado por Litter y colaboradores mencionan que no detectan derivados del fenol como la hidroquinona y el catecol (Litter, M. I. y col., 2007). Como se ha visto, estos resultados no se corresponden con los obtenidos en este proyecto.

5.3. Comparación de la reducción fotocatalítica de las diferentes sales orgánicas de mercurio.

El objetivo de este apartado es comparar la eficacia de eliminación de mercurio según el tipo de sal (cloruro de metilmercurio o cloruro de fenilmercurio) disuelta en el agua.

En la Figura 5.22 se presentan los porcentajes de adsorción para las dos sales de mercurio. La adsorción sobre el catalizador TiO_2 es mayor para el cloruro de fenilmercurio en todos los casos, excepto a pH 2 en el que la adsorción es prácticamente nula para ambos reactivos, lo que indica una mayor del afinidad del cloruro de fenilmercurio por el catalizador TiO_2 .

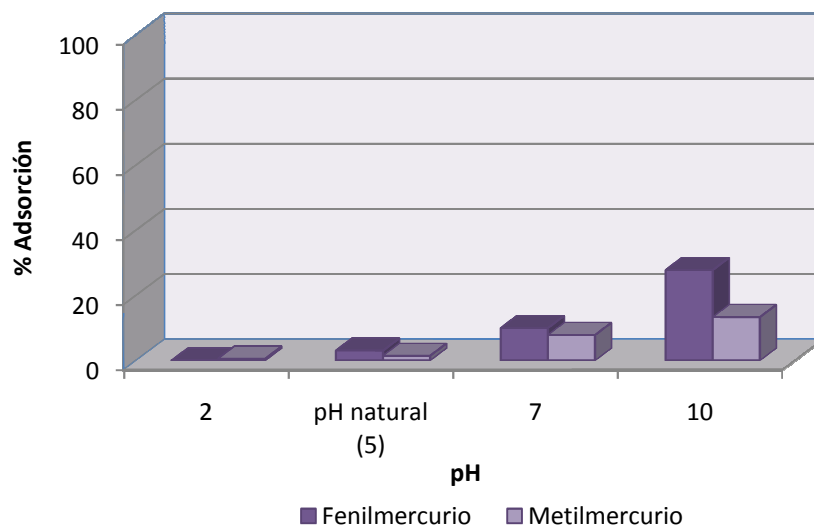


Figura 5.22. Adsorción de cloruro de metilmercurio y de cloruro de fenilmercurio en presencia de N_2 a diferentes valores de pH.

En la Figura 5.23 se muestran los resultados obtenidos para las distintas reacciones fotocatalíticas (en presencia de N_2) en función del tipo de sal y del pH.

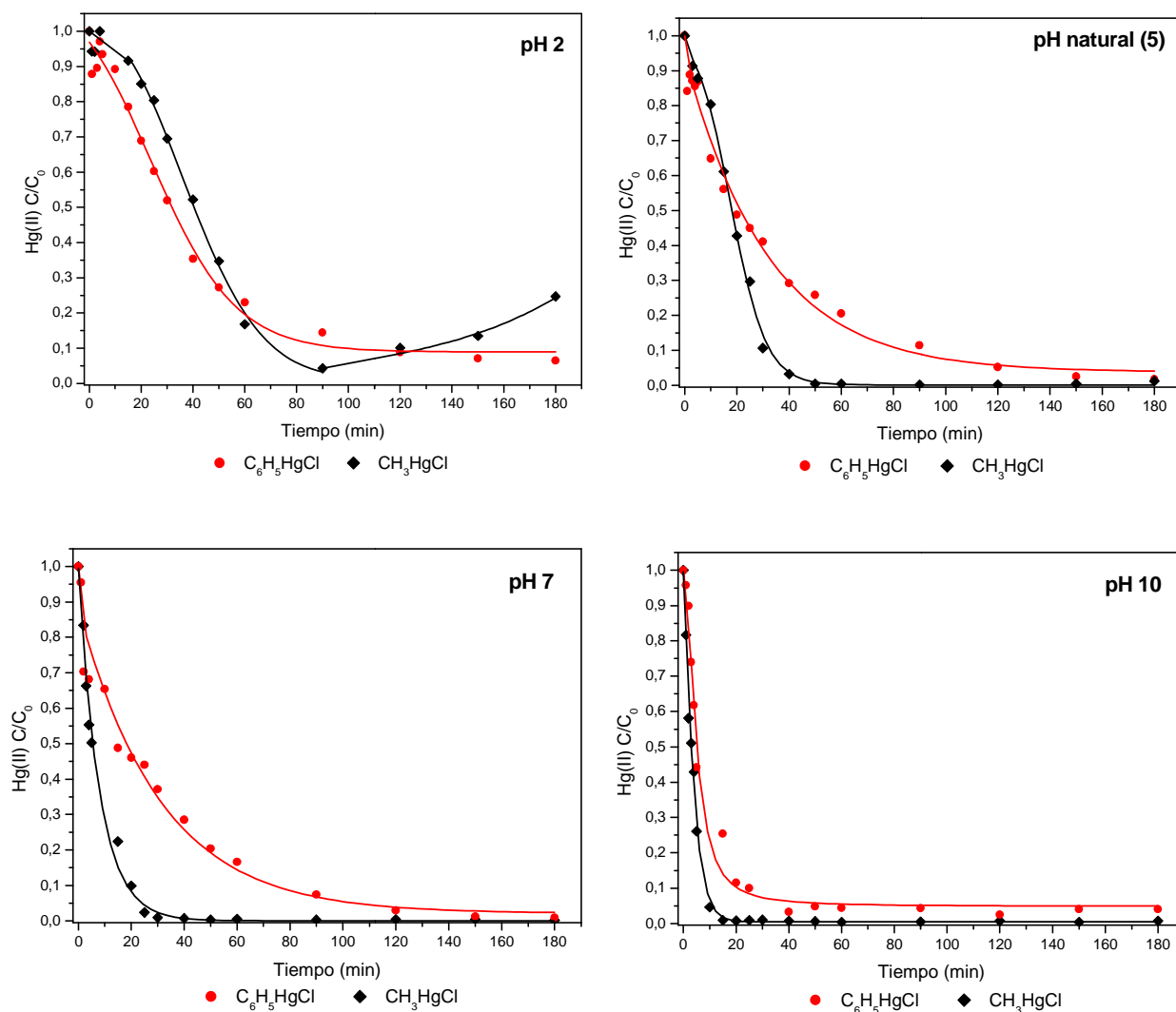


Figura 5.23. Reducción fotocatalítica de cloruro de metilmercurio y de cloruro de fenilmercurio en presencia de N_2 a diferentes valores de pH.

En todos los casos, la velocidad de reacción es mayor con el cloruro de metilmercurio, por lo que la eliminación de mercurio se da más rápidamente para este compuesto.

Por otro lado, al final de la reacción la cantidad de mercurio eliminado en ambos casos es muy similar, siendo algo mayor para el cloruro de metilmercurio. Esto se cumple en todos los pH, excepto para pH 2, en el que la eliminación de mercurio al final de la reacción es mayor para el cloruro de fenilmercurio. Esto se debe a que en este caso, con el metilmercurio se produce una re-oxidación a los 90 minutos de reacción.

Estos resultados pueden deberse a que el cloruro de metilmercurio presenta mayor tendencia a reducirse. Estudios polarográficos descritos en la bibliografía por Agraz y colaboradores destacan que el fenilmercurio se reduce a potenciales más negativos que el metilmercurio, lo que confirma la mayor capacidad de reducción de este último (Agraz, R. y col., 1995).

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Tras la realización del presente proyecto se extraen las siguientes conclusiones:

- Para ambos compuestos organomercurícos, cloruro de metilmercurio y cloruro de fenilmercurio, la eficacia de adsorción está directamente relacionada con el pH del medio, siendo ésta más elevada cuanto más alto es el pH. Además, la adsorción es mayor para el cloruro de fenilmercurio lo que indica una mayor afinidad de éste por la superficie del catalizador.
- Mediante los experimentos de fotólisis se observó que la eliminación de mercurio mediante este mecanismo sólo se da a pH básico (pH 7 y pH 10) para el metilmercurio. En el caso del fenilmercurio no existe eliminación de mercurio mediante este mecanismo para ninguno de los valores de pH estudiados.
- Se ha comprobado la viabilidad de la fotocatalisis heterogénea como técnica para eliminar el mercurio orgánico del agua, alcanzándose en algunos casos concentraciones inferiores al límite de vertido establecido en la Comunidad de Madrid.
- La eficacia y la velocidad de la reacción fotocatalítica depende del pH del medio de reacción, estando más favorecida cuanto más elevado es el pH. Esto se debe a que tanto la especiación del mercurio como las propiedades electrónicas del catalizador dependen del pH del medio. El cloruro de metilmercurio presenta una mayor capacidad de reducción ya que la velocidad de reacción es mayor en todos los ensayos realizados.
- Para ambos compuestos de mercurio, la presencia de oxígeno del medio influye en el proceso para valores de pH bajos (2-5), produciendo una clara inhibición de la reducción de Hg(II). A pH elevados, la influencia del oxígeno presente en el medio es poco apreciable. Esto es debido a que pH básicos la fuerza impulsora es la diferencia de potencial y la influencia del oxígeno en el medio no es muy significativa.

Una vez terminado el presente proyecto y con el fin de proponer una vía de investigación futura, se realizan las siguientes recomendaciones:

- Ampliar el estudio la degradación de la parte orgánica del compuesto organomercurial con el fin de establecer un mecanismo de reacción.
- Determinar la cinética del proceso en función del pH del medio, realizando varias reacciones con diferente concentración inicial del mercurio.
- Realizar un estudio de las condiciones óptimas de eliminación de mercurio, modificando variables que afectan al proceso como el pH y la concentración de catalizador.

7. BIBLIOGRAFÍA

7. BIBLIOGRAFÍA

- Agraz, R.; Sevilla, M.T.; Hernandez, L. “Voltammetric quantification and speciation of mercury compounds”. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 390 (1995) 45-57
- AENOR. “Calidad del Agua. Determinación del mercurio por espectrometría de fluorescencia atómica”. (2002) UNE-EN 13506
- Botta, S. G.; Rodríguez, D. J.; Leyva, A. G.; Litter, M. I. “Features of the transformation of Hg(II) by heterogeneous photocatalysis over TiO₂”. *Catalysis Today*, 76 (2002) 247-258
- Chen, D.; Ray, A. K. “Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis”. *Chemical Engineering Science* 56 (2001) 1561-1570
- Doménech, X.; Jardim, F.W.; Litter, M.I. “Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes.(2008)
<http://www.psa.es/webeng/solwater/files/CYTED01/06cap01.pdf>
- Figueroa, A. “Mercurio y metilmercurio”. (1985)
<http://www.cepis.ops-oms.org/bvsacd/eco/016750/016750-mercurio.pdf>
- Fournière, E. M.; Leyva, A. G.; Gautier, E. A.; Litter, M. I. “Treatment of phenylmercury salts by heterogeneous photocatalysis over TiO₂”. *Chemosphere* 69 (2007) 682-688
- Hashimoto, K.; Irie, H.; Fujishima, A. “TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects”. *Japanese Journal of Applied Physics* 12 (2005) 8269–8285

- Herrmann, J. M. “Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants”. *Catalysis Today* 53 (1990) 115-129
- Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W. “Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis”. *Chem. Rev.* (1995) 95, 69-96
- Khalil, L.B.; Ropahel, M.W.; Mourad, W. E. “The removal of toxic Hg(II) salts from water by photocatalysis”. *Applied Catalysis B: Environmental* 36 (2002) 125-130
- Litter, M. I. “Heterogeneous photocatalysis. Transition metal ions in photocatalytic system”. *Applied Catalysis B: Environmental* 23 (1999) 89-114
- MAYASA (Minas de Almaden y Arrayanas S.A). “Documento informativo para la Evaluación Mundial del Mercurio”. (2002)
<http://www.ecoloxistesasturies.org/Temas/Mercurio/Legislacion/PNUMA/sub78govatt2.pdf>
- Mendoza-Anaya, D.; Salas, P.; Angeles-Chávez, C.; Pérez-Hernández, R.; Castaño, V. M. “Caracterización microestructural y morfología de TiO₂ para aplicaciones termoluminiscentes”. *Revista Mexicana de física* 50 (2004) 12–16
- Miranda, C.; Yañez, J.; Contreras, D.; García, R.; Jardim, W. F.; Mansilla, H. D. “Photocatalytic removal of methylmercury assisted by UV-A irradiation”. *Applied Catalysis B: Environmental* 90 (2009) 115-119
- Niemantsverdriet, J. W. “Spectroscopy in Catalysis”. Ed. Wiley-VCH (2007)
- Ochoa, Y.; Ortigón, Y.; Vargas, M.; Rodríguez, J. E. “Síntesis de TiO₂, fase anatasa, por el método Pechini”. *Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* 3 (2009) 931-937

- Ohno, T.; Sarukawa, K.; Tokieda, K.; Matsumura, M. “Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases”. *Journal of Catalysis* 203 (2001) 82–86
- Parson, S. “Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment”. Ed. IWA Publishing (2004)
- Prairie, M. R.; Stange, B. M.; Evans, L. R. “TiO₂ Photocatalysis for the Destruction of Organics and reduction of Heavy Metals” Elsevier Science Publishers B. V. (1993)
- Schecher, W. D.; McAwoy, D. C. “MINEQL+: A chemical equilibrium modeling system, version 4.5”. Environmental research software: Hallowell, ME, USA (2003)
- Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. “Principios de Análisis Instrumental”. Ed. McGraw-Hill (2001)
- Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. “Fundamentos de Química Analítica”. Ed. Thomson (2004)
- Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. “Principios de Análisis Instrumental”. Ed. Cengage Learning (2008)
- Smith, E.; Dent, G. “Modern Raman Spectroscopy”. Ed. Wiley-VCH (2005)
- United Nations Environment Programme (UNEP). “Evaluación mundial sobre el mercurio”. (2002)
- U.S. EPA. “Aqueous Mercury Treatment “. (1997)
<http://www.epa.gov/nrmrl/pubs/625r97004/625r97004.pdf>
- Wang, X.; Pehkonen, S. O.; Ray, A.K. “Photocatalytic reduction of Hg(II) on two commercial TiO₂ catalysts”. *Electrochimica Acta* 49 (2004) 1435-1444