

# APLICACIÓ D'UN MÈTODE FOTOCATALÍTIC A L'ELIMINACIÓ DE SUBSTÀNCIES TÒXIQUES EN DISSOLUCIÓ

per

*X. DOMÈNECH, J. MUÑOZ, J. PERAL I J. CASADO*

Departament de Química.

Universitat Autònoma de Barcelona, 08193-Bellaterra. Barcelona

## RESUM

Es presenten els resultats més rellevants obtinguts de l'aplicació de la fotocatalisi a la descontaminació d'aigües. El mètode consisteix a excitar un semiconductor dispers en una dissolució aquosa que conté una substància tòxica oxidable o reduïble. Aquesta excitació es realitza per mitjà d'una radiació suficientment energètica, de manera que es creïn parells electró-forat, que són els responsables de les reaccions que tenen lloc a la interface entre el semiconductor i l'electròlit, i que condueixen a l'eliminació o, si més no, a la transformació de les substàncies tòxiques en dissolució, en altres d'innòcues. Aquest mètode ha estat aplicat a l'eliminació de compostos com ara Hg(II), Cr(VI), CN<sup>-</sup> i fenol, considerats tòxics, que són presents en un ampli ventall d'efluents industrials, i n'han estat obtinguts resultats que, malgrat d'ésser preliminars, són prou satisfactoris. D'altra banda, es presenten també els resultats obtinguts en experiments solars, així com els obtinguts emprant un reactor que opera en continu.

## 1. INTRODUCCIÓ

Darrerament, hom ha donat un gran impuls a l'estudi de processos fotocatalítics utilitzant semiconductors en pols, amb l'objectiu de convertir l'energia solar en energia química. El mètode consisteix a il·luminar una suspensió aquosa de semiconductor amb llum d'energia superior al salt energètic corresponent a la banda prohibida del semiconductor, la qual cosa origi-

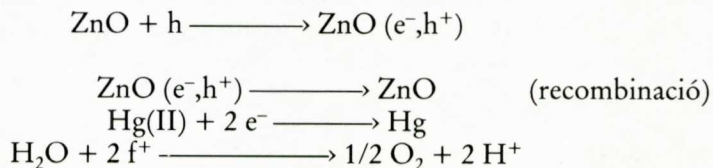
na l'excitació d'electrons de la banda de valència a la de conducció, amb formació de parells electró-forat. Fruit d'un efecte de camp que es forma en la interface semiconductor-electròlit, i també d'altres mecanismes de tipus físico-químic, les càrregues fotogenerades migren vers la interface on, dependent de llur reactivitat, participen en reaccions d'oxidació-reducció amb substàncies en dissolució, de potencial adequat. (1)

Aquests fotoefectes que s'esdevenen en la interfase semiconductor-electròlit, han estat aprofitats per generar hidrogen a partir de la fotòlisi de l'aigua, i també per fotosintetitzar altres compostos d'alt contingut energètic. (2) No obstant això, en l'actualitat hom intenta d'aprofitar aquest mètode per al tractament d'aigües, mitjançant la transformació o l'eliminació de compostos tòxics en efluent tòxic. (3) En aquest sentit, el nostre grup està dedicat al desenvolupament d'aquesta metodologia, i per aquest motiu s'han estudiat al llarg d'aquests darrers quatre anys les cinètiques de transformació de diferents substàncies tòxiques presents en efluent industrial. En aquest treball es descriuen, d'una forma resumida, els resultats més rellevants obtinguts pel nostre grup.

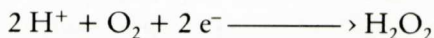
## 2. ELIMINACIÓ DE SUBSTÀNCIES TÒXIQUES PER REDUCCIÓ

Els semiconductors més emprats pel nostre grup han estat els òxids de zinc i de titani, que són bastant estables en dissolució aquosa en un ampli interval de pH i, d'altra banda, els potencials redox dels electrons i forats fotogenerats són suficientment elevats per a oxidar o reduir un bon nombre de substàncies tòxiques. Així per exemple, el poder reductor dels electrons en el ZnO és al voltant de 0,5 volts respecte a l'ENH (elèctrode normal d'hidrogen), essent una mica més baix en el cas del TiO<sub>2</sub>.

Utilitzant ZnO com a catalitzador, hom ha aconseguit l'eliminació del Hg(II) en dissolució, convertint-lo en Hg metàl·lic. (4) Les reaccions que tenen lloc a la interface semiconductor-electròlit són les següents:



En presència d'oxigen en dissolució, els rendiments en l'eliminació del Hg(II) disminueixen a causa de la fotoreducció de l'oxigen, per a donar aigua oxigenada:



Tanmateix, els rendiments que s'obtenen en presència d'oxigen a una concentració d'uns 0,3 mM, són prou alts. Així, la irradiació amb llum ultravioleta provinent d'una làmpada de Hg d'alta pressió, de 125 W de potència, durant 30 minuts i en presència de 8 g/l de ZnO a pH = 6,5, produeix l'eliminació, pràcticament total, del mercuri en dissolució. En absència d'oxigen, l'eliminació total es produeix en tan sols 10 min d'irradiació.

La reducció de metalls sobre semiconductors en pols sota il·luminació, pot aplicar-se a la recuperació de metalls nobles en dissolució diluïda, que és quan els mètodes convencionals de recuperació no donen bons resultats. En aquest sentit, el nostre grup ha assajat la fotodeposició de metalls nobles com ara l'argent i el platí, amb rendiments molt satisfactoris.

També s'obtenen bons rendiments en l'eliminació del Cr(VI).<sup>(5)</sup> En aquest cas, es produeix Cr(III) que precipita en forma d'hidròxid a pH neutre:

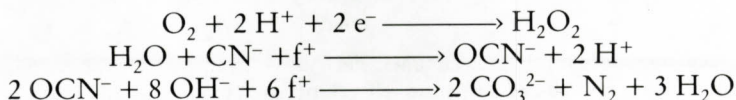


Tanmateix, la formació de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a causa de la fotoreducció de l'oxigen, afavoreix la reducció del Cr(VI), en reaccionar aquest amb l'aigua oxigenada en fase homogènia. Si bé els rendiments a pH neutre no són gaire alts (37,5%) a pH = 7,5, després d'il·luminar una dissolució 1 mM de Cr(VI) durant 30 min, cal assenyalar que, en presència d'espècies com ara amoníac, fosfat, acètic, sulfur i també metalls de transició, com Ni(II), Zn(II), Fe(III) o el mateix Cr(III), que solen ésser presents en efluent industrial, aquests rendiments augmenten sensiblement. Així per exemple, amb la irradiació d'una mostra industrial que conté Cr(VI) (2 mM), Cr(III) (0,7 mM), Fe(III) (0,03 mM) i altres espècies aniòniques, s'obté al terme de 20 min d'irradiació, el 90% d'eliminació, independentment de quin sigui el pH inicial de la dissolució.

### 3. ELIMINACIÓ DE SUBSTÀNCIES TÒXIQUES PER OXIDACIÓ

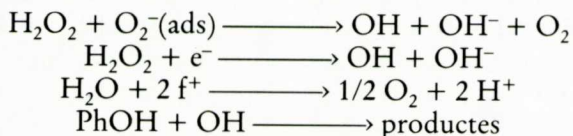
Malgrat els bons rendiments obtinguts per al cas del Hg(II) i del Cr(VI), cal dir que la potencialitat d'aquest mètode resideix en les oxidacions, pel fet que la capacitat oxidant dels forats fotogenerats en el ZnO o el TiO<sub>2</sub> és molt elevada (al voltant de 3 volts respecte a l'ENH), i també perquè, normalment, de la degradació dels compostos oxidables s'obtenen productes solubles o gasosos, que no enverinen el catalitzador.

Per exemple, el CN<sup>-</sup> s'oxida a carbonat, en dues etapes, al mateix temps que l'oxigen es redueix a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:<sup>(6)</sup>



En efecte, utilitzant ZnO com a catalitzador, s'obté el 100% d'eliminació del  $\text{CN}^-$  a partir d'una dissolució inicial de 5 ppm a  $\text{pH} = 11$ , en tan sols 5 min d'irradiació.

De tota manera, no tots els compostos oxidables reaccionen a través dels forats fotogenerats; altrament, hi ha la possibilitat que alguns d'ells s'oxidin per reacció amb els radicals OH que es formen, per exemple, de la reducció de l'aigua oxigenada produïda. Aquesta és la via d'oxidació del fenol ( $\text{PhOH}$ ) a dissolucions diluïdes, inferiors a 10 ppm. En aquest cas, les reaccions en la interface semiconductor-electròlit són les següents:



on l'ió superòxid ( $\text{O}_2^-$ ) es forma en la primera etapa de la reducció de l'oxigen en dissolució. Durant l'oxidació del fenol, es formen diferents compostos hidroxilats, essent-ne la hidroquinona i el pirocatecol els productes principals. Tanmateix, el producte final de l'oxidació del fenol és el  $\text{CO}_2$ . (7) En la figura 1 es mostra el percentatge d'oxidació del fenol a diferents temps d'irradiació ultravioleta, a una concentració inicial de 10 ppm, i utilitzant ZnO com a catalitzador a  $\text{pH}$  neutre. Com es pot veure, en només 4 min s'assoleix un 80% d'eliminació, mentre que als 10 min l'eliminació ja és total.

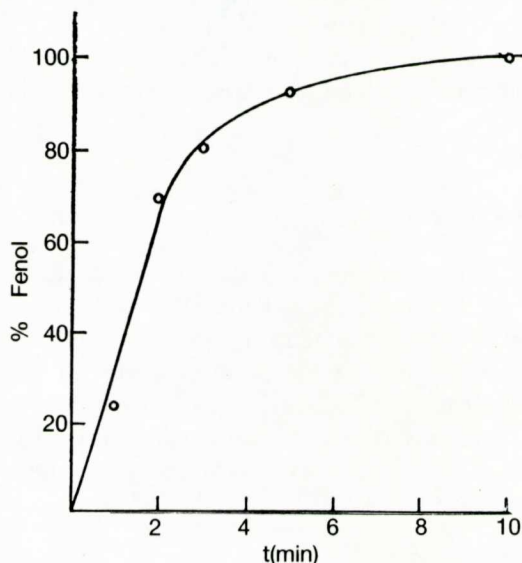


Fig. 1. Percentatges de fenol eliminat en funció del temps d'irradiació. Dissolució inicial de fenol = 10 ppm; massa de ZnO en suspensió = 8 g/l;  $\text{pH} = 7$ ; temperatura = 25° C.

A concentracions de fenol iguals o superiors a 10 ppm, la seva oxidació es produeix, preferentment, a través dels forats fotogenerats. Aquest fet es posa en evidència quan el fenol en dissolució es troba acompanyat d'ions sulfur, que és un cas freqüent en efluent industrial provinents de refineries de petroli. L'oxidació de l'ió  $S^{2-}$  es produeix per reacció amb els forats del semiconductor, per a donar com a producte final ions sulfat:



Per a una dissolució 5 mM de  $S^{2-}$  a pH = 10,5, en presència de ZnO en suspensió, s'obté sulfat a una concentració de 2 mM, al terme de 30 min d'irradiació amb una làmpada de xenó de 250 W de potència.(8) No obstant això, en presència de fenol a la concentració de 0,1 mM, el rendiment de l'oxidació del sulfur augmenta, i s'obté una dissolució 3,2 mM de sulfat, sota les mateixes condicions experimentals anteriors, mentre que si el fenol hi és present a la concentració d'1 mM, els rendiments d'oxidació del sulfur són lleugerament menors que en absència de fenol.

#### 4. EXPERIÈNCIES SOLARS

S'han efectuat experiències sota exposició a la llum solar, a fi de comprovar l'eficiència del mètode en un cas pràctic. Aquestes experiències han estat realitzades, però, sense optimitzar els diferents paràmetres experimentals, amb la qual cosa els resultats que s'exposen tot seguit són, en bona lògica, millorables. La metodologia emprada consistí a exposar, separatament, dissolucions i mM de Cr(VI), Hg(II) i  $CN^-$ , col·locades a l'interior de recipients cilíndrics de vidre de 15 cm de diàmetre i 7 d'alçada, en els quals hi havia un llit de ZnO. El pH de les dissolucions de Hg(II) i Cr(VI) fou de 7, mentre que el corresponent a la dissolució cianurada fou d'11.

Els resultats d'aquestes experiències es mostren a la figura 2. Com pot observar-se, els rendiments són alts, i s'obté l'eliminació total al terme de 2, 4 i 6 hores per al  $CN^-$ , Hg(II) i Cr(VI), respectivament. En la figura també es mostra l'evolució dels productes d'oxidació del  $CN^-$  amb el temps d'insolació. Podem observar que el  $OCN^-$  assoleix un màxim cap als 30 min d'insolació, i disminueix tot seguit, mentre que la concentració de carbonat, que és el producte final de l'oxidació del  $CN^-$ , augmenta gradualment.(9)

#### 5. EXPERIÈNCIES EN CONTINU

Com ja hem dit abans, la potencialitat del ZnO o del  $TiO_2$  es troba en les oxidacions, per llur capacitat oxidant i, sobretot, perquè els productes

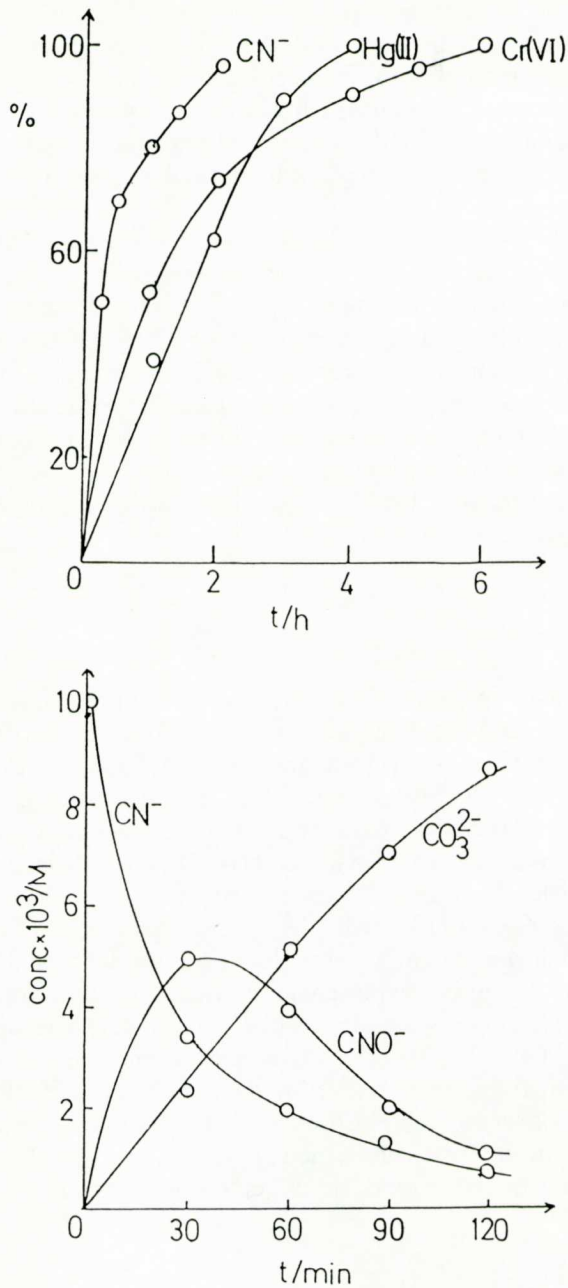


Fig. 2. Percentatges d'eliminació de cianur, Hg(II) i Cr(VI) en dissolucions 1 mM, en funció del temps d'exposició a la irradiació solar, utilitzant com a catalitzador ZnO. El pH de les dissolucions era neutre, llevat de la dissolució de CN<sup>-</sup> que era d'11.

d'oxidació no solen enverinar el catalitzador. Això es fa palès en l'oxidació del cianur, per al qual han estat realitzats experiments de reutilització del semiconductor, no observant-se cap merma en el seu poder oxidant. En concret, usat  $\text{TiO}_2$  (rutil) a  $\text{pH} = 13$  i després de 9 experiències realitzades al llarg de 5 dies, utilitzant la mateixa massa de semiconductor, hom observa que l'eficiència en l'eliminació de l'ió  $\text{CN}^-$  no ha sofert cap disminució.

Tenint en compte aquestes característiques, ha estat dissenyat un sistema per al tractament de substàncies oxidables que opera en continu. Aquest sistema consisteix a fixar el catalitzador sobre un substrat inert, de forma que, mantenint el conjunt fix, es fa passar l'efluent pel seu damunt amb un determinat flux, alhora que s'il·lumina. Com a substrat inert, fou utilitzada una zeolita de mida mitjana de porus de 3 Å, damunt la qual es va fixar, per impregnació, pols de  $\text{TiO}_2$  (rutil). La zeolita recoberta amb el  $\text{TiO}_2$  fou introduïda en un tub de vidre en espiral d'1,6 m de longitud i 0,86 cm de diàmetre intern, que era termostatitzat per mitjà d'una camisa, també de vidre. La font de làmpada de Hg d'alta pressió, Philips HPK de 125 w, es va situar al bell mig del fotoreactor.

Amb aquest dispositiu, hom va assajar l'eliminació de l'ió  $\text{CN}^-$  a partir d'una dissolució inicial de 2,6 ppm a  $\text{pH} = 13$ . Aquesta dissolució es va introduir en el fotoreactor a un flux d'1,5 ml/min. A la figura 3 es mostren els resultats obtinguts a diferents temps d'il·luminació. Tal com es pot veure,

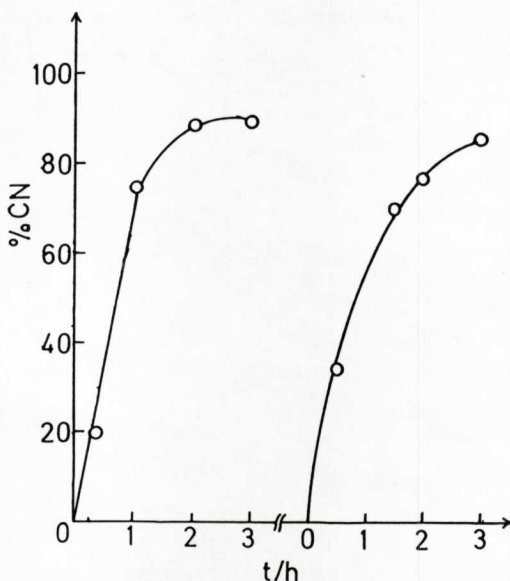


Fig. 3. Percentatge d'eliminació del  $\text{CN}^-$  en funció del temps d'il·luminació. Consulteu el text per als detalls experimentals.

s'assoleix un percentatge límit d'eliminació d'un 90% al terme de 2 h de pas d'efluent, que es torna a recuperar en tornar a reiniciar el procés. D'altra banda, també ha estat assajat el tractament d'una dissolució cianurada diluïda provinent d'una indústria de galvanització, que contenia, bàsicament, complex de coure ((CN)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>) i cianur lliure. Després de sotmetre-la a un flux d'1,5 ml/min, s'observa una taxa d'eliminació d'un 98%, després de 30 min d'irradiació.

#### AGRAÏMENTS

Els autors volen agrair a la CIRIT i a la CICYT els ajuts econòmics atorgats per a la realització d'aquest treball.

#### BIBLIOGRAFIA

1. G. HODES, M. Gratzel, "Nouv. J. Chim.", 8, 509 (1984).
2. A.J. BARD, "J. Phys. Chem.", 86, 172 (1982).
3. A.L. PRUDEN, D.F. OLLIS, "J. Catal.", 82, 404 (1983).
4. J. DOMÈNECH, M. ANDRES, "Nouv. J. Chim.", 11, 443 (1987).
5. J. DOMÈNECH, J. MUÑOZ, "Electrochim. Acta", 32, 1383 (1986).
6. J. DOMÈNECH, J. PERAL, "Solar Energy", 41, 55 (1988).
7. J. PERAL, J. CASADO, J. DOMÈNECH, "J. Photochem.", 44, 209 (1988).
8. J. DOMÈNECH, M. ANDRES, J. MUÑOZ, J. PERAL, "Química e Industria", 34, 709 (1988).