



UNSAM

3iA

Instituto de Investigación
e Ingeniería Ambiental

TESIS DOCTORAL

**Tratamiento de Mercurio en aguas
residuales por Tecnologías Avanzadas de
Oxidación**

AUTOR

Lic. Emanuel M. de la Fournière

DIRECTOR DE TESIS

Dra. Marta I. Litter CNEA-CONICET

LUGAR DE TRABAJO

GERENCIA DE QUÍMICA, CENTRO ATÓMICO CONSTITUYENTES, COMISIÓN
NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA

3IA– Universidad Nacional de Gral. San Martín

2012

Resumen

Se estudió la fotocatalisis heterogénea (FH) de sales de acetato y cloruro de fenilmercurio (PMA y PMC) en diferentes condiciones experimentales. La concentración inicial utilizada en los experimentos fue de 0,5 mM. La remoción de mercurio siempre superó el 80% (240 min). Se logra la mineralización del contaminante. Variando el rango de la concentración de PMA, se observó que la cinética de la FH es langmuiriana para la reducción de las especies de Hg(II). La FH de PMC con N₂ produce un depósito mezcla de Hg⁰ y Hg₂Cl₂, detectado por difracción de rayos X (DRX). La degradación de PMA produjo Hg⁰. El mercurio remanente en solución, que disminuye con el avance de la reacción, se encuentra como fenilmercurio y como ion Hg²⁺ (ac.), ambos detectados por HPLC. El fenol como un intermediario de reacción proveniente de la degradación de la porción orgánica del compuesto. Se estudió la influencia del pH inicial. La velocidad de reacción aumentó con el pH en todos los casos. Se propuso un mecanismo de reacción.

Se investigó también, el tratamiento por FH de timerosal (TM) y etilmercurio. La FH de TM es rápida y se llega a la conversión completa a los 120 min de reacción. La reacción es más levemente más rápida a pH 10 en relación con pH más ácidos. La FH de timerosal sigue una cinética de tipo biexponencial. Se observan depósitos sobre el catalizador: Hg⁰ a pH 4 y una mezcla de Hg⁰ y HgO a pH 10. Como intermediarios de la porción orgánica, se identificaron por HPLC etilmercurio, ácido 2-mercaptobenzoico y ácido 2-sulfobenzoico(2-SBA). La mineralización del carbono de la porción orgánica

es lenta. Por TXRF se observa ya en los primeros minutos una muy importante disminución del contenido de S en solución. Se estudió la FH del 2-SBA que comparte con la FH de TM productos intermediarios azufrados que se mineralizan completamente a CO_2 , H_2O y SO_4^{2-} . La FH de EtHgCl fue más rápida que la de TM y obedece a un régimen cinético del tipo de Langmuir-Hinshelwood. Existe inhibición por O_2 . La FH de EtHgCl bajo N_2 (a pH ácido) produce un depósito mezcla de Hg^0 y calomel (Hg_2Cl_2). En presencia de aire y diferentes pH ácidos, el depósito es de Hg^0 . El mercurio remanente en solución, que disminuye con el avance de la reacción, se encuentra como etilmercurio y $\text{Hg}^{2+}(\text{ac.})$, detectados por HPLC. Se propuso un mecanismo global de degradación para TM y EtHgCl .

Se desarrolló un método de cromatografía líquida de alta performance (HPLC) con fase reversa para la detección de productos de la FH de PMA y PMC. Se utilizó ácido 2-mercaptopropanoico como componente de la fase móvil. El fenilmercurio y sus productos de la FH fueron separados en columna de C-18, en menos de 5 minutos.

También se corrieron patrones de metil- y etilmercurio. Se empleó detección espectrofotométrica a 220 nm y un caudal de $0,8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Las curvas de calibración fueron lineales en el ámbito de $0,1$ a 50 mg mL^{-1} ($r > 0,995$). Se pudo emplear también el método para seguir la especiación del etilmercurio durante su FH. Cd^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} y Al^{3+} interfieren con la señal de Hg^{2+} . Esto puede corregirse mediante el agregado de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA). El método puede usarse para la especiación de mercurio en sistemas de degradación fotocatalítica de las especies de mercurio mencionadas.

Se llevaron a cabo experimentos de remoción de sales inorgánicas de mercurio (II), HgCl_2 y $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, utilizando de hierro comerciales en forma de nanopartículas de hierro cerovalente (nZVI) o lana de hierro(wZVI), a pH 4 con o sin irradiación UV.

Se trabajó a concentraciones de 0,15 (en el estudio del efecto de la luz y oxígeno disuelto) y 0,5 mM. Se encontró que la relación molar Fe:Hg (RM) óptima era 8:1 (nZVI) y 1200:1(wZVI) En todos los casos, se estudió la cinética del proceso de remoción.

Los depósitos obtenidos fueron Hg^0 para todas las sales y materiales de hierro; cuando se partió de $HgCl_2$ se obtuvo además Hg_2Cl_2 . En todos los casos, el pH aumentó a medida que ocurrió la reacción (ΔpH 0,5-1).

En ambas formas de Fe^0 , se observó una cinética de decaimiento biexponencial compatible con un mecanismo de remoción doble (adsorción-reducción). Como productos de la corrosión en oscuridad para ambas sales, se detectó hematita y lepidocrocita para las nanopartículas y la lana de hierro, respectivamente. En caso de $HgCl_2$ con lana de hierro, se obtuvo lepidocrocita y akaganeíta. El hierro soluble al final del tratamiento, se encuentra en un 60% como Fe^{3+} . En el caso de wZVI, la concentración de hierro total en solución luego del tratamiento excede el límite permitido.

La irradiación UV aumentó notablemente la remoción de mercurio en experimentos en los que se partió de $Hg(CH_3COO)_2$. El OD afectó la remoción sólo para nZVI.

Palabras clave: procesos avanzados de oxidación, fotocatalisis heterogénea, TiO_2 , fenilmercurio, timerosal, etilmercurio, HPLC, 2-MPA, hierro cerovalente, sales inorgánicas de Hg(II),

Indice de contenidos

Tratamiento de mercurio en aguas residuales por Tecnologías Avanzadas de Oxidación

Resumen.....vii

Capítulo 1. <i>Introducción teórica</i>	1
1.1. Contaminación de Aguas y Tecnologías Avanzadas de Oxidación.	1
1.2. Fotocatálisis Heterogénea. Principios generales y su aplicación al tratamiento de iones metálicos.....	2
1.3. Remoción de contaminantes con materiales de hierro cerovalente.....	9
1.4. Mercurio.....	11
1.4.1. Generalidades sobre compuestos de mercurio.....	11
1.4.2. Fuentes de contaminación por Hg(II) de sistemas acuosos.....	14
1.4.3. Tratamientos convencionales.....	16
1.4.4. Antecedentes del tratamiento de mercurio por fotocatálisis heterogénea.....	17
1.4.4.1. Concentración inicial del sustrato.....	20
1.4.5. Antecedentes del tratamiento de mercurio por hierro cerovalente.....	22
1.5. Objetivo de la tesis.....	22
1.6. Referencias bibliográficas.....	24

Capítulo 2. *Tratamiento de sales de fenilmercurio por fotocatálisis heterogénea sobre TiO₂*

2.1. Introducción.....	30
2.2. Parte experimental	
2.2.1. Materiales y reactivos.....	33
2.2.2. Técnicas analíticas.....	34
2.2.3. Experimentos de fotocatálisis heterogénea de soluciones de sales de fenilmercurio con TiO ₂ usando irradiación UV.....	35
2.2.4. Ajustes cinéticos.....	36
2.3. Resultados y discusión	
2.3.1. Adsorción sobre el catalizador.....	37
2.3.2. Reducción de mercurio y eliminación de carbono orgánico total.....	38
2.3.3. Naturaleza de los depósitos.....	41
2.3.4. Influencia de la concentración de PMA.....	42
2.3.5. Influencia del pH.....	45
2.3.6. Especiación de mercurio e identificación de compuestos intermediarios.....	48
2.3.7. Mecanismo de reacción propuesto.....	50
2.4. Conclusión.....	53
2.5. Referencias bibliográficas.....	54

Capítulo 3. *Tratamiento de timerosal y etilmercurio por fotocatálisis heterogénea sobre TiO₂*

3.1. Introducción	59
3.2. Parte experimental	
3.2.1. Materiales y reactivos.....	64
3.2.2. Técnicas analíticas.....	65
3.2.3. Experimentos de fotocatalisis heterogénea de soluciones de sales de timerosal y etilmercurio con TiO ₂ usando irradiación UV.....	67
3.3. Resultados y discusión	
3.3.1. Fotocatalisis heterogénea de timerosal.....	67
3.3.1.1 Efecto del pH.....	67
3.3.1.2. Especies identificadas durante el tratamiento fotocatalítico de timerosal.....	69
3.3.2. Fotocatalisis heterogénea de cloruro de etilmercurio.....	71
3.3.2.1. Influencia de la concentración de etilmercurio sobre la fotocatalisis heterogénea del cloruro de etilmercurio.....	71
3.3.2.2. Influencia del oxígeno disuelto en la fotocatalisis de cloruro de etilmercurio y naturaleza de los depósitos obtenidos.....	74
3.3.2.3. Especies identificadas durante el tratamiento fotocatalítico de cloruro de etil mercurio 0,5mM en equilibrio atmosférico a pH 4.....	76
3.3.3. Fotocatalisis heterogénea de ácido 2-sulfobenzoico. Medición del azufre total en solución y carbono total orgánico.....	78
3.3.4. Mecanismo global de degradación fotocatalítica de timerosal y etilmercurio.....	80
3.4. Conclusión	83
3.5. Referencias bibliográficas	84

Capítulo 4. *Detección de especies de mercurio(II) por HPLC usando ácido 2-mercaptopropanoico*

4.1. Introducción	91
4.2. Parte experimental	
4.2.1. Reactivos.....	94
4.2.2. Instrumental y procedimientos analíticos.....	94
4.2.3. Experimentos de análisis cromatográficos.....	95
4.3. Resultados y discusión	96
4.3.1. Cromatogramas de patrones de especies de mercurio.....	97
4.3.2. Cromatogramas de muestras tomadas del tratamiento.....	98
4.3.3. Cromatogramas de controles.....	99
4.3.4. Estudio de interferencias.....	101
4.3.5. Influencia de la matriz.....	102
4.3.6. Aplicación del método para el estudio de la especiación en la FH de TM y etilmercurio.....	102
4.4. Conclusiones	104
4.5. Referencias bibliográficas	105

Capítulo 5. *Tratamiento de sales inorgánicas de mercurio (II) por materiales de hierro.*

5.1. Introducción	110
5.2. Parte experimental	
5.2.1. Materiales y reactivos.....	112
5.2.2. Caracterización de los materiales de hierro antes y después de la remoción.....	112
5.2.3. Experimentos de remoción. Condiciones experimentales.....	114
5.2.4. Técnicas analíticas para la determinación de especies en solución.....	116
5.3. Resultados	
5.3.1. Caracterización de materiales de hierro cerivalente (ZVI) 116	
5.3.1.1. Caracterización de las nanopartículas de hierro cerivalente (nZVI).....	116
5.3.1.2. Caracterización de la lana de hierro (wZVI).....	121
5.3.2. Resultados de remoción de Hg(II) empleando lana de hierro. Influencia de la masa de hierro....	123

5.3.3. Resultados de remoción de Hg(II) empleando nZVI.....	126
5.3.4. Efecto del contraíón sobre la remoción de Hg(II) empleando nZVI y wZVI.....	127
5.3.5. Influencia del oxígeno disuelto sobre la remoción de Hg(II).....	130
5.3.6. Efecto de la irradiación sobre la remoción de Hg(II).....	131
5.3.7. Análisis de los depósitos de mercurio obtenidos sobre los materiales de hierro luego de la remoción de Hg(II) de soluciones acuosas.....	134
5.3.7.1. Identificación de los depósitos.....	134
5.3.7.2. Localización de los depósitos obtenidos luego de la remoción de Hg(II) empleando ZVI.....	135
5.3.7.3. Mecanismo de formación de Hg ⁰ y Hg ₂ Cl ₂	137
5.3.8. Evolución de las fases de hierro durante el tratamiento de sales de Hg(II) por ZVI en oscuridad.....	138
5.3.8.1. Espectroscopía Raman.....	138
5.3.8.2. Espectroscopía Mössbauer.....	142
5.3.8.3. Relación entre los óxidos de hierro identificados y el mecanismo de adsorción.....	143
5.3.9. Liberación de Fe acuoso.....	145
5.4. Conclusiones.....	146
5.5. Referencias bibliográficas.....	148

Capítulo 6. <i>Conclusiones generales</i>	151
---	-----

Lista de abreviaturas.....	157
----------------------------	-----