
La Catálisis y la Fotocatálisis como tratamientos novedosos para la degradación de contaminantes

The Photocatalysis and Catalysis as novelty treatments to degrade pollutants

Elizabeth Rojas-García¹, Elim Albiter², Natali de-la-Fuente-Maldonado², Miguel A. Valenzuela², José Manuel Barrera-Andrade^{2*}

¹ Área de ingeniería Química, Departamento de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, 09340, Ciudad de México, México.

² Laboratorio de Catálisis y Materiales, ESIQIE-Instituto Politécnico Nacional Zacatenco-México, 07738 Ciudad de México, México. Correo-e (*e-mail*): jmanban@gmail.com

*Autor a quien debe dirigirse la correspondencia / *Author to whom correspondence should be addressed*

Recibido / *Received*: Septiembre / *September* 15, 2023

Aceptado / *Accepted*: Octubre / *October* 14, 2023

Publicado / *Published*: Enero 01, 2024 (Número 1, enero-junio) / *January 01, 2024 (Number 1, January-June)*

Resumen

La eliminación de los contaminantes del ambiente es una tarea ardua y difícil de llevar a cabo por la complejidad de los efluentes o lugares contaminados. Por ello se ha buscado la posibilidad de desarrollar nuevas metodologías capaces de eliminar los contaminantes hasta compuestos inocuos. En el caso de la Catálisis y de la Fotocatálisis son dos alternativas viables, amigables con el ambiente y sencillas. La aplicación de la Catálisis en este caso fue para la eliminación del azufre del diésel evitando así la contaminación por dióxidos de azufre que son la principal fuente para generar la lluvia ácida que provoca daños a la salud y a los edificios deteriorándolos rápidamente. En el caso de la Fotocatálisis se aplicó para la eliminación del arsénico del agua, donde a través del uso de un semiconductor como el óxido de zinc, ZnO, de tamaño nanométrico dopado con una carga de partículas de cobre logró oxidar el arsenito y llevarlo a arsenato en 180 minutos. Esta reacción se llevó a cabo a pH 6.0 con una relación de concentración de catalizador de 1 g/L. Se comprueba que las partículas de cobre fueron soportadas en la superficie del ZnO fueron capaces de oxidar al arsenito hasta arsenato en menor tiempo en comparación con el ZnO prístino.

Palabras clave: Catálisis, contaminante, degradación, fotocatalisis, mineralización

Abstract

The elimination of pollutants from the environment is an arduous task to carry out due to the complexity of the effluents or contaminated places. For this reason, the possibility of developing new methodologies capable of eliminating contaminants down to harmless compounds has been sought. In the case of Catalysis and Photocatalysis, they are two viable alternatives, environmentally friendly, and straightforward. The application of Catalysis in this case is the elimination of sulfur from diesel, thus avoiding pollution by sulfur dioxides, which are the primary source of generating acid rain that causes damage to health and buildings, deteriorating them rapidly. In the case of Photocatalysis, it was applied to eliminate arsenic from water, where through the use of a semiconductor such as nanometric-sized zinc oxide, ZnO, doped with a load of copper particles, it was possible to oxidize the arsenite and bring it to arsenate in 180 minutes. This reaction was carried out at pH 6.0 with a catalyst concentration ratio of 1 g/L. It is proven that the copper particles supported on the surface of the ZnO could oxidize arsenite to arsenate in a shorter time than pristine ZnO.

Keywords: *Catalysis, contaminant, degradation, photocatalysis, mineralization*

Introducción

En la actualidad hay un sin número de contaminantes que se encuentran dispersos en todo el planeta. Estos afectan los diferentes ecosistemas ya que están en el agua, en el aire, en el suelo. Con el paso de los años la gran acumulación de contaminantes ha provocado situaciones adversas a los seres

vivos. Debido a la extensa lista de contaminantes es difícil tener un método de tratamiento general para todos ellos. Por tal motivo, dependiendo del tipo de contaminante a tratar se estudian varias posibilidades de tratamiento.

En esta investigación se estudió, de manera general, el empleo de una metodología que se conoce de varios años atrás, que es la catálisis. Esta metodología se emplea para la eliminación y degradación de contaminantes. En este caso se empleó para la eliminación del azufre del diésel, un producto obtenido por el hombre, proveniente de un combustible fósil (petróleo crudo) el cual, puede producir grandes daños al ambiente. Al ser quemado este combustible con un alto contenido de azufre, hace llegar a la atmosfera en forma de óxidos de azufre que en presencia de la humedad atmosférica puede llevar a la formación de ácido sulfúrico que provoca la llamada lluvia ácida (Gupta et al., 2005). Esta causa daños a las estructuras y a los seres vivos conforme van pasando los años.

Debido a esta problemática, se han planteado alternativas de eliminación del azufre del diésel. Una de ellas es la catálisis. La desulfuración oxidativa del diésel con heteropoliácidos (Escobar et al., 2021) soportados sobre materiales mesoporosos y peróxido de hidrógeno es un prometedor proceso de desulfuración que ha demostrado una gran efectividad para la reducción de niveles de azufre en diésel para cumplir con los estándares de combustible limpio. Este método combina la eficacia de los heteropoliácidos, catalizadores eficientes que contienen átomos de heteroátomos, con las propiedades beneficiosas de los materiales mesoporosos y el peróxido de hidrógeno como agente oxidante (De-La-Fuente et al., 2017).

En esta investigación también se estudió un contaminante persistente que se encuentra en el subsuelo y que ha provocado graves problemas de salud a los seres vivos, debido a que se encuentra disuelto en el agua; donde no presenta cambio de color, olor y sabor. Este contaminante es el arsénico. El arsénico es un elemento potencialmente tóxico que se encuentra ampliamente distribuido en la corteza terrestre. Este elemento tiene dos especies, una que es altamente tóxica que es el arsénico, As (III), conocido como arsenito y la segunda es el As (V), llamado arseniato que es 60 veces menos tóxica que el arsenito (Ayub et al., 2022). Estas dos especies pueden encontrarse disueltas en el agua por lo cual se tendría un grave problema de contaminación debido a que a mayor profundidad habrá más posibilidades de encontrar las dos especies de arsénico inorgánico. En China, España, Estados Unidos, Chile, Colombia, México (Alarcón-Herrera et al., 2020), entre otros países, hay arsénico en alguna zona de su territorio.

El arsénico y sus especies inorgánicas produce efectos nocivos a la salud que, dependiendo de la exposición, pueden ser graves o llegar a causar la muerte en el ser vivo. En el hombre pueden provocar un riesgo más alto de sufrir cáncer en pulmones, hígado, riñones y piel (Sodhi et al., 2019). Por ello, la Organización Mundial de la Salud, *WHO* por sus siglas en inglés, y la Agencia de Protección al Ambiente de los Estados Unidos (por sus siglas en inglés *USEPA*) han limitado la concentración de arsénico a 10 µg/L (Wang et al., 2019; WHO, 2019).

En México existen diferentes lugares que presentan concentraciones muy altas de arsénico, algunos casos son: Coahuila, Sonora, Puebla, San Luis Potosí donde las concentraciones alcanzaron los 16 000 µg/L (Osuna-Martínez et al., 2021).

Enfocándose en esta problemática se han buscado diferentes opciones para darle solución entre ellas se encuentran la adsorción (McGeogh et al., 2024), intercambio iónico (He et al., 2012), precipitación química (Kochar et al., 2023), fotocatalisis (Barrera-Andrade et al., 2023), entre otras más.

En el caso de la Fotocatalisis se tiene el uso de semiconductores que son activados mediante energía lumínica (artificial (UV, visible) y radiación solar) con ello se da la generación de dos foto-especies (electrón-hueco) las cuales interactuaran con el oxígeno y el agua dando paso a la formación de

especies oxidantes con alto poder oxidativo (O_2^* y HO^*). Esta metodología ha sido empleada para resolver el problema de contaminación con arsénico donde se han empleado varios semiconductores como son el TiO_2 , hierro cero valente (Fe^0), grafeno, CuO , ZnO , entre otros. En todos estos casos se obtuvieron resultados positivos de la oxidación de As (III) a As (V).

Como se mencionó en la investigación previa (Barrera-Andrade et al., 2023) se evaluó la oxidación completa del As (III) a As (V) empleando como semiconductor al ZnO modificado con partículas de cobre al 5% empleando luz UV-A a una condición de $pH= 6.0$.

Una manera para incrementar la actividad es aumentar el área superficial y para ello se utilizan materiales de soporte. Uno de los más comunes es el SBA-15 (Santa Barbara-15) su nombre proviene de la Universidad de California en Santa Barbara. El soporte SBA-15 se sintetizó mediante método hidrotérmico proporcionando una alta área superficial y una estructura porosa, mejorando la accesibilidad de los reactivos y la distribución de los sitios activos del catalizador.

Por otro lado, la incorporación de heteropoliácidos ($H_3PW_{12}O_{40}$ y $H_3PMo_{12}O_{40}$) sobre la superficie del soporte mejora la eficiencia de la reacción de desulfuración participando en la transferencia de oxígeno durante la reacción de oxidación convirtiendo los compuestos de azufre en formas más solubles o fácilmente separables. La calcinación a diferentes temperaturas modifica las propiedades superficiales y estructurales de los heteropoliácidos. Este proceso también influye en la acidez, la distribución de sitios activos y la estabilidad térmica del catalizador. El heteropoliácido $H_3PW_{12}O_{40}$ presenta una mayor estabilidad térmica en comparación con los catalizadores $H_3PMo_{12}O_{40}$ debido a que la estructura del $H_3PMo_{12}O_{40}$ se degrada formando óxidos de molibdeno. La desulfuración oxidativa en este caso en particular se llevó a cabo empleando como soporte al SBA-15 al cual se le colocó una carga del heteropoliácido y en la reacción con el diésel se le adicionó peróxido de hidrógeno para llevar a cabo el proceso de desulfuración (De-La-Fuente et al., 2017). Este tipo de metodología logra resultados notables en la reducción de compuestos de azufre dañinos, lo que garantiza un combustible diésel más limpio, cumpliendo con la regulación ambiental. Es una alternativa viable para eliminar el azufre que contiene el diésel sencilla y amigable con el ambiente.

En este documento se verá solamente la parte de la fotocatalisis aplicada a la transformación del arsenito a arsenato. En otra contribución se verá el primer caso que es el de la catálisis.

Ahora se presentará el proceso fotocatalítico para la oxidación del arsénico, como el objetivo de este documento, en específico la especie arsenito, As (III), pasándola a arsenato, As (V), empleando como semiconductor al ZnO con tamaño de partícula nanométrica y el ZnO nanométrico dopado con partículas de cobre.

Metodología

Se emplearon diferentes reactivos sin llevar a cabo su purificación: ZnO , HNO_3 , $NaOH$, cloruro cúprico, trióxido de arsénico y agua desionizada, todos de la marca Aldrich.

Como primera prueba de degradación se empleó el ZnO comercial y después se modificó colocando el 5% de cobre sobre su superficie para mejorar la separación de las cargas.

Para ello se adicionó la cantidad adecuada de $CuCl_2$ para dopar al ZnO con el 5% en un vaso de precipitados, se le adicionaron 80 mL de agua desionizada se dejó en agitación por 5 minutos. Se formó una solución de color azul tenue a la que se le adicionó la cantidad adecuada de ZnO para obtener 1.5 g del ZnO/Cu 5%, $ZnO/5$. Se dejó en agitación por 10 minutos y después, en un recipiente de teflón, se llevó a la estufa a $150^\circ C$ por 12 h. Se dejó enfriar y se extrajo el ZnO dopado con cobre, el cual fue lavado con agua desionizada 5 veces. Este catalizador se secó y almacenó para su posterior uso.

Las determinaciones de As (III) se llevaron a cabo empleando polarografía siguiendo la metodología ya descrita (Barrera-Andrade et al., 2023). Para ello se usó un polarógrafo VA-797 de la marca Metrohm. Este equipo consta de tres electrodos: Electrodo auxiliar (platino), electrodo de trabajo (gota de mercurio) y electrodo estándar (Ag/AgCl). Se empleó como electrolito de soporte una solución de ácido clorhídrico 0.3N. Se preparó 1L del electrolito de soporte: Se midió la cantidad necesaria de HCl ajustando el volumen con agua desionizada a 1L. Para la determinación de As (III) en cada muestra se colocaron 10 mL del electrolito de soporte en la celda del equipo, empleando 500 μ L de la muestra y burbujeando N_2 durante 5 minutos para eliminar el oxígeno. Se cuantificó la concentración de As (III) por diferencial de pulsos.

Oxidación de arsénico (III)

Se prepararon 500 mL de una solución de arsénico (III) a una concentración de 40 mg/L a un pH 6.0. En un reactor de 60 mL se adicionaron 50 mL de la solución de arsénico (III), 50 mg del ZnO y una barra de agitación magnética. El reactor se colocó en un baño ultrasónico por 10 minutos para dispersar el ZnO. Después, el reactor se colocó dentro de una cámara fotocatalítica Marca Luzchem (Canadá) y se dejó agitando durante 60 minutos en total oscuridad para que se llevase a cabo el proceso de adsorción-desorción del arsénico en el ZnO. Se tomó una muestra y se encendieron las lámparas UV-A del equipo dando inicio al proceso de oxidación del arsénico. Se tomaron muestras cada 30 minutos hasta completar los 240 minutos. Todas las muestras fueron filtradas empleando un filtro 0.2 μ m (Millipore) para eliminar el semiconductor. Se llevó a cabo el mismo procedimiento usando solamente el catalizador ZnO dopado con cobre al 5%.

Resultados y discusión

Se evaluó la actividad catalítica del ZnO en la oxidación de As (III) en solución, encontrando que el ZnO por sí solo fue capaz de adsorber el 50% de la concentración inicial de As (III) a un pH de 6.0. Al momento de ser irradiado con luz UV-A el ZnO no presentó actividad alguna, manteniéndose constante la concentración del As (III) después de las dos horas de irradiación en el reactor. Un parámetro a evaluar fue el aporte de la luz UV-A a la degradación del As (III) donde se estudió la fotólisis del As (III) encontrando que la luz UV-A de las lámparas no fue capaz de oxidar el As (III) a As (V) después de cuatro horas de irradiación.

Con base en los resultados anteriores se procedió a evaluar la actividad del ZnO dopado con cobre al 5%. Como primer cambio, se observa en la Figura 1 que la adsorción de arsénico por este catalizador disminuye considerablemente donde solamente fue capaz de adsorber menos del 10% de la concentración inicial de arsénico. Esto se debió principalmente a la incorporación de las partículas de cobre sobre la superficie del ZnO. Cuando se inicia la reacción de oxidación del arsénico empleando el ZnO/Cu5 la concentración de arsénico inmediatamente comenzó a disminuir conforme fue avanzando la reacción hasta alcanzar los 180 minutos de reacción donde se ha oxidado completamente el As (III) inicial a As (V).

La oxidación del As (III) a As (V) se debió a que al incorporar las partículas de cobre sobre la superficie del ZnO estas funcionan como separadores de carga donde estas partículas atrapan al electrón y permiten que el hueco interactúe con las moléculas de agua del medio generando los radicales hidroxilo que son los principales agentes oxidantes que llevan a cabo la oxidación del arsénico.

Conclusiones

Esta investigación tuvo como objetivo difundir dos metodologías que se han ido mejorando con el paso de los años para hacerlas más eficientes y eficaces en el tratamiento de contaminantes persistentes.

En la catálisis se planteó su uso para la eliminación del azufre que es algo complicado de llevar a cabo. Esta metodología es sencilla y fácil de utilizar donde se puede dar seguimiento a la eliminación del contaminante (azufre) en el diésel.

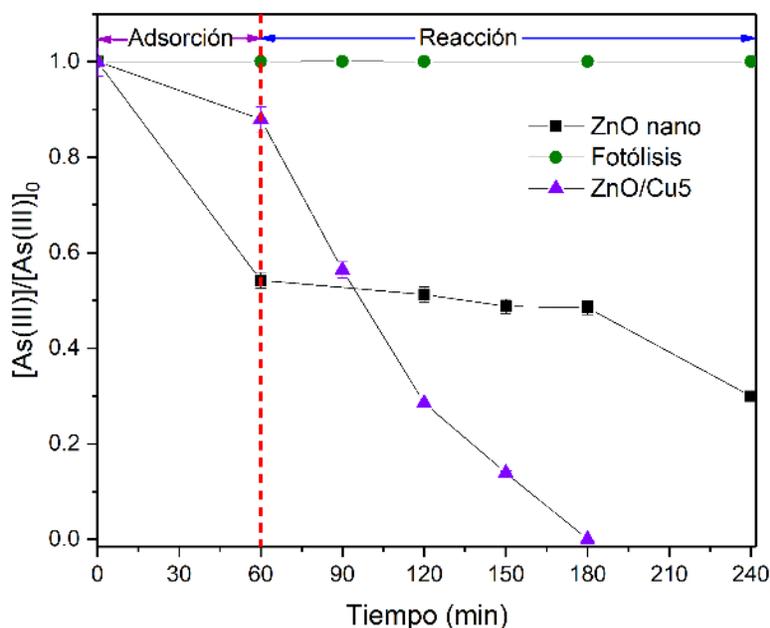


Figura 1. Proceso de oxidación del arsénico (III) empleando el ZnO y el ZnO dopado con cobre a pH 6.0 con una concentración de 1g/L de catalizador, 40 ppm de arsénico (III)

Ahora, la fotocatalisis es una metodología que va evolucionando día con día y que hasta ahora entrega muy buenos resultados en la eliminación de contaminantes. En el caso abordado en particular en este documento y basado en los resultados obtenidos previamente (Barrera-Andrade et al., 2023), el semiconductor ZnO es dopado con una carga de partículas de cobre para evitar la recombinación de las cargas presentando una buena actividad catalítica medida como la oxidación de arsenito a arsenato. Con base en los resultados previos y los de esta investigación se da la pauta para estudiar los mecanismos moleculares del efecto del cobre en la fotocatalisis.

El efecto benéfico del cobre dopado es que se pudo lograr tener una especie mucho menos tóxica, As (V), eliminando la especie más tóxica para tener un agua más limpia para ser reutilizada.

Reconocimientos

El primer autor, José Manuel Barrera-Andrade, investigador postdoctoral afiliado a la ESIQIE-IPN, agradece al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías de México, CONAHCYT, por el apoyo brindado a través de una beca postdoctoral. Esta investigación fue financiada por el mismo CONAHCYT México, números de proyecto 299909 y 80710 y proyectos SIP del Instituto Politécnico Nacional de México 20230926 y 20230909.

Referencias

Alarcón-Herrera, M.T., Martín-Alarcon, D.A., Gutiérrez, M., Reynoso-Cuevas, L., Martín-Domínguez, A., Olmos-Márquez, M.A., Bundschuh, J. 2020. Co-occurrence, possible origin, and health-risk assessment of arsenic and fluoride in drinking water sources in Mexico: Geographical data visualization. *Science of The Total Environment*. 698:134168. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134168>.

-
- Ayub, A., Srithilat, K., Fatima, I., Panduro-Tenazoa, N.M., Ahmed, I., Akhtar, M.U., Shabbir, W., Ahmad, K., Muhammad, A. 2022. Arsenic in drinking water: Overview of removal strategies and role of chitosan biosorbent for its remediation. *Environmental Science and Pollution Research*. 29(43):64312–64344. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-21988-z>.
- Barrera-Andrade, J.M., Luna-Santiago, J.A., Albiter, E., Rojas-García, E., Merlano, A.S., Salazar, A., Salmones, J., Valenzuela, M.A. 2023. *In situ* formation of Cu₂O/ZnO photocatalysts for efficient simultaneous oxidation of As (III) and adsorption of As (V): Effect of Cu loading. *Environmental Science and Pollution Research* [Preprint]. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-31480-x>.
- De-La-Fuente, N., Wang, J.A., Chen, L.F., González, J., Salmones, J., Contreras, J.L., Navarrete, J. 2017. Skeletal isomerization of n-heptane with highly selective Pt/H3PW12O40/SBA-15 trifunctional catalysts. *Catalysis Communications*. 102:93–97. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.08.030>.
- Escobar, A.M., Blustein, G., Luque, R., Romanelli, G.P. 2021. Recent applications of heteropolyacids and related compounds in heterocycle synthesis. Contributions between 2010 and 2020. *Catalysts*. 11(2):291. <https://doi.org/10.3390/catal11020291>.
- Gupta, N., Roychoudhury, P.K., Deb, J.K. 2005. Biotechnology of desulfurization of diesel: Prospects and challenges. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 66(4):356–366. <https://doi.org/10.1007/s00253-004-1755-7>.
- He, Z., Tian, S., Ning, P. 2012. Adsorption of arsenate and arsenite from aqueous solutions by cerium-loaded cation exchange resin. *Journal of Rare Earths*. 30(6):563–572. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(12\)60092-1](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60092-1).
- Kochar, C., Taneja, L., Kumar-Yadav, P., Yadav, M., Swarupa-Tripathy, S. 2023. Incorporation of MgO-humic acid in iron oxide based magnetic composite facilitates for effective remediation of lead, arsenic and bacterial effect in water. *Journal of Molecular Liquids*. 380:121684. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121684>.
- McGeogh, M., Annath, H., Mangwandi, C. 2024. Turning teawaste particles into magnetic bio-sorbents particles for arsenic removal from wastewater: Isotherm and kinetic studies. *Particuology*. 87:179–193. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2023.08.003>.
- Osuna-Martínez, C.C., Armienta, M.A., Bergés-Tiznado, M.E., Páez-Osuna, F. 2021. Arsenic in waters, soils, sediments, and biota from Mexico: An environmental review. *Science of The Total Environment*. 752:142062. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142062>.
- Sodhi, K.K., Kumar, M., Agrawal, P.K., Singh, D.K. 2019. Perspectives on arsenic toxicity, carcinogenicity and its systemic remediation strategies. *Environmental Technology & Innovation*. 16:100462. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100462>.
- Wang, C., Luan, J., Wu, C. 2019. Metal-organic frameworks for aquatic arsenic removal. *Water Research*. 158:370–382. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.04.043>.
- WHO. 2019. World Health Organization. <https://www.who.int/publications-detail-redirect/9789241565196>