

Review

Fotocatalisi per metalli pesanti: Una rassegna

Xinyu Gao and Xiangchao Meng * 

Department of Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China;
xinyu_gao@hotmail.com

* Correspondence: mengxiangchao@ouc.edu.cn; Tel.: +86-0532-6678-2718

Riassunto: L'ambiente e la salute umana sono minacciati dallo scarico di metalli pesanti di origine antropica nei bacini idrografici. I processi tradizionali hanno molte limitazioni, come bassa efficienza, costi elevati e sottoprodotti. La fotocatalisi, un'avanzata tecnologia di ossidazione catalitica emergente, utilizza l'energia della luce come unica fonte di energia. È una nuova tecnologia pulita che può essere ampiamente utilizzata nel trattamento degli inquinanti organici nell'acqua. Data l'ottima adattabilità della fotocatalisi nelle bonifiche ambientali, può essere impiegata per il trattamento dei metalli pesanti. In questa revisione completa, i lavori segnalati esistenti nelle aree pertinenti sono riassunti e discussi. Inoltre, vengono fornite raccomandazioni per il lavoro futuro.

Parole chiave: fotocatalisi; metalli pesanti; trattamento; rimozione

1. Introduzione

I metalli pesanti sono definiti come metalli con densità relativamente elevate (metalli in cui la densità è generalmente superiore a 5 g/cm^3), pesi atomici elevati e numeri atomici elevati. I metalli pesanti rappresentano una grande minaccia per l'ecosistema, che a sua volta influisce sulla salute umana. La presenza di metalli pesanti, come mercurio, piombo, rame, nichel, cadmio o arsenico, può accumularsi nel corpo umano, causando insufficienza d'organo o cancro e può mettere seriamente in pericolo la salute umana. Oltre agli effetti diretti sulla salute, l'inquinamento da metalli pesanti nei corpi idrici e nell'atmosfera può anche portare all'avvelenamento di animali e piante, con conseguente riduzione dei raccolti, carenza di fonti alimentari e idriche, equilibrio ecologico e danni alla biodiversità. Ciò indurrebbe ulteriormente ingenti perdite economiche e disturberebbe l'equilibrio geografico ed ecologico perché sono difficili da trasformare o degradare in sostanze innocue [1,2]. Gli usi comuni e gli effetti sulla salute di diversi elementi di metalli pesanti sono riassunti nella Tabella 1. Pertanto, il corretto smaltimento degli inquinanti di metalli pesanti è imperativo.

La fotocatalisi è una tecnologia popolare tra queste nuove tecnologie avanzate di ossidazione e mostra risultati promettenti in varie aree [3–7]. La Figura 1 illustra un diagramma schematico del principio di base del processo fotocatalitico. Generalmente i fotocatalizzatori hanno strutture semiconduttrici. Quando il materiale semiconduttore è irradiato dalla luce, gli elettroni (e^-) situati nella banda di valenza possono saltare a CB e possono lasciare una lacuna carica positivamente (h^+) sul VB se l'energia di un fotone nella luce incidente è maggiore di o uguale all'energia di bandgap tra la banda di valenza del semiconduttore (VB) e la banda di conduzione (CB). Questa coppia di h^+ ed e^- può rispettivamente migrare verso la superficie del semiconduttore

per subire una serie di reazioni di ossidazione e riduzione, che sono incorporate nella conversione di diversi stati di valenza nel trattamento dei metalli pesanti [8-10].

Nel processo di fotocatalisi, i fattori limitanti più essenziali sono gli elevati requisiti energetici della luce incidente causati dall'ampio bandgap e dalla facile ricombinazione dei portatori fotogenerati (e^- e h^+). Il TiO_2 , il fotocatalizzatore più tipico, ha ricevuto le ricerche più approfondite. Tuttavia, la sua ampia banda proibita risponde solo alla luce UV [11-13]. Pertanto, sono stati sviluppati e utilizzati più fotocatalizzatori con bandgap adeguati ed efficienti, come i catalizzatori a base di Bi [14], C_3N_4 [15] e ZnO [16]. Al momento, ci sono stati molti documenti in attivo sulla fotocatalisi nel trattamento delle acque reflue organiche [17], la scissione dell'acqua per la produzione di idrogeno e ossigeno [18] e la fissazione dell'azoto [19]. Poiché la fotocatalisi non richiede ulteriore apporto di energia oltre alla luce, le specie attive prodotte hanno buone capacità redox e non producono ulteriore inquinamento [20]. È altamente fattibile utilizzarlo per redox nel trattamento delle acque.

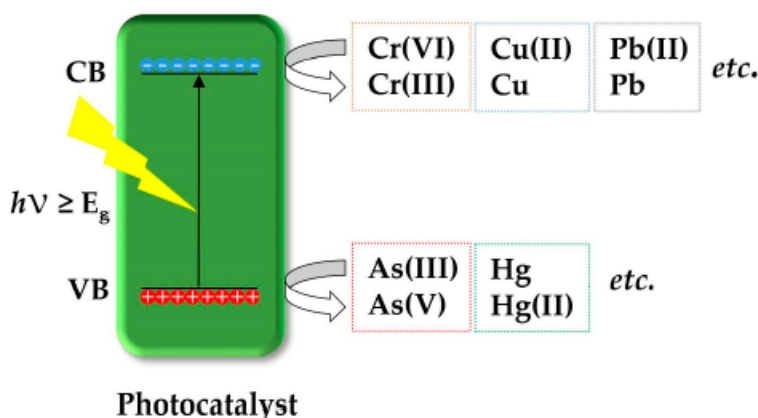


Figure 1. Schematic diagram of photocatalytic treatment of heavy metals.

Table 1. Health effects of exposure to several heavy metal elements (Adapted from [21]).

Heavy Metals	Use/Exposure	Health Effects	Maximum Contamination Level (WHO *) [22]
Chromium (Cr)	Electroplating/ Lather tanning/ paint industry	Respiratory cancers	50 ppb
Zinc (Zn)	Mining/manufacturing	Metal fume fever/restlessness	/
Cadmium (Cd)	Electroplating/pigment/ plastic/ polymerization industry	Bone damage/nephrotoxic effects	3 ppb
Mercury (Hg)	Pesticides/chlorine-alkali/paint/ petrochemical industry	Dyslexia/neurobehavioral disorders/intellectual retardation/attention deficit hyperactivity disorder	1 ppb
Nickel (Ni)	Electroplating/mining/paint industry	Chronic bronchitis/cancers of the lungs and nasal sinus/decreased lung function	/
Platinum (Pt)	Mining/ catalytic converter	Platinosis/allergic reactions/respiratory hypersensitive reaction	/
Arsenic (As)	Mining/wood preservative/biocides	Skin cancers/liver tumours/acute poisoning/gastrointestinal issues	10 ppb

(* WHO—World Health Organization; ppb—parts per billion).

2. Trattamento tradizionale di metalli pesanti

I tipici metodi industriali impiegati nel trattamento delle acque reflue, come adsorbimento, precipitazione chimica, scambio ionico, ozonizzazione, metodi biologici e metodi elettrochimici attivati dal carbone, difficilmente possono ridurre efficacemente la concentrazione di metalli nell'acqua entro gli standard normativi [23]. Questo perché nell'acqua è presente un numero considerevole di metalli pesanti che sono complessati con agenti chelanti organici che provengono da fonti tessili, nucleari e galvaniche. Con il rame come esempio, l'efficienza di adsorbimento è del 49,3% dell'originale sotto chelazione competitiva con EDTA [24]. La Figura

2 presenta un diagramma schematico del più tipico serbatoio di trattamento elettrochimico dell'acqua. La sua rimozione completa richiede l'assistenza di altre tecnologie, sebbene possa efficacemente ossidare e ridurre i metalli pesanti. Inoltre, non possono essere sottovalutati anche i requisiti del trattamento elettrochimico sui parametri delle apparecchiature e l'enorme consumo energetico.

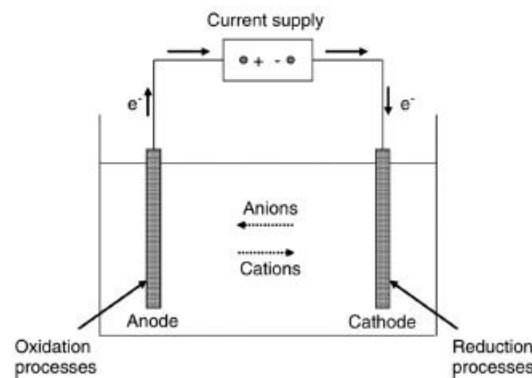


Figure 2. Schematic diagram of electrochemical reactor (Adapted from [25]).

I metalli possono essere precipitati mediante l'aggiunta di coagulanti come allume, calce, sali di allume e altri polimeri organici. Questo metodo è utilizzato da quasi i tre quarti delle aziende di placcatura. Tra questi, i metodi di precipitazione più comuni includono metodi con solfuro, idrossido di sodio e carbonato. Tuttavia, il principale svantaggio di questo processo è la grande quantità di fanghi tossici prodotti [26].

Inoltre, ci sono altri processi che possono essere utilizzati per completare il trattamento dei metalli pesanti. Tuttavia, hanno i loro difetti, che sono riassunti nella Tabella 2.

Table 2. Traditional heavy metal processing techniques and their drawbacks.

Techniques	Drawbacks	Ref.
Direct adsorption	Inefficient in the presence of ligand	[24]
Chemical precipitation	Inefficient in the presence of ligand and potential pollution	[26]
Ozonation	Difficulties in separation and potential contamination	[23]
Ultrafiltration	Sludge generation	[27]
Ion-exchange	High cost and partial removal of some ions	[28]
Reverse osmosis	High cost	[29]
Electrowinning	Many equipment restrictions, large investment and continuous power input demand	[30]
Carbon adsorption	High cost and low adsorption rates of water-soluble components	[31]
Phytoremediation	Time-consuming and difficult to regenerate plants	[32]

La buona capacità redox della tecnologia fotocatalitica e le prestazioni e l'adattabilità nel trattamento degli inquinanti organici nelle acque [33] ne consentono l'utilizzo per il recupero di metalli pesanti. Il suo principale vantaggio è che non richiede input di energia oltre all'energia luminosa, che è diversa da molti processi tradizionali ed è vantaggiosa per il suo funzionamento continuo [34]. Nel redox fotocatalitico non vengono prodotti intermedi inquinanti. Questo è un altro importante vantaggio. Questa caratteristica rispettosa dell'ambiente è coerente con lo scopo del trattamento delle acque [35]. Infine, le fotoreazioni possono essere adottate per depositare metalli pesanti facilmente riducibili sulla superficie del catalizzatore sotto forma di solidi per ottenere l'effetto di separazione diretta dalla soluzione [36]. Queste caratteristiche della fotocatalisi non sono disponibili in molte tecniche tradizionali di lavorazione dei metalli pesanti.

3. Trattamento fotocatalitico con metalli pesanti

Come accennato in precedenza, i vantaggi unici della fotocatalisi le conferiscono un grande potenziale nel trattamento dei metalli pesanti [11,14,34,37]. Pertanto, ha anche attirato l'attenzione di molti ricercatori [38–49]. Alcuni esempi riportati del trattamento fotocatalitico di metalli pesanti sono forniti nella Tabella 3. Le situazioni specifiche dei diversi metalli pesanti nei trattamenti fotocatalitici sono dettagliate come segue.

Table 3. Overview of applications of photocatalytic heavy metal treatment.

Photocatalyst	Heavy Metal	Redox Products	Light Type	Efficiency	Irradiation Time	Ref.
Porous BNNSs/TiO ₂	Cr(VI)	Cr(III)	Simulated solar light and visible light	99% and 99%	70 min and 80 min	[50]
TiO ₂ hollow sphere	Cr(VI)	Cr(III)	UV light	0.0867 min ⁻¹	80 min	[51]
TiO ₂	Cr(VI)	Cr(III)	Visible light	100% (formic acid as electron donor)	80 min	[52]
TiO ₂ nanotube arrays/Ag-AgBr	Cr(VI)	Cr(III)	Solar light	58.63%	180 min	[53]
CdS/TiO ₂	Cr(VI)	Cr(III)	Visible light	2.14 × 10 ⁻² min ⁻¹	180 min	[54]
ZnTiO ₃ /Zn ₂ Ti ₃ O ₈ /ZnO	Cr(VI)	Cr(III)	Full spectrum light	47%	150 min	[55]
ZnO-graphene	Cr(VI)	Cr(III)	UV light	98%	240 min	[56]
Ag/ZnO@CF	Cr(VI)	Cr(III)	Full spectrum light	71.82%	210 min	[16]
PW ₁₂ /CN@Bi ₂ WO ₆	Cr(VI)	Cr(III)	Visible light	98.7%	90 min	[57]
g-C ₃ N ₄ /diatomite composites/Ag/AgCl	Cr(VI)	Cr(III)	Visible light	7.4 × 10 ⁻² min ⁻¹	45 min	[58]
Nb ₂ O ₅	Cr(VI)	Cr(III)	Full spectrum light	90%	120 min	[59]
ZrO ₂	Cr(VI)	Cr(III)/Cr	UV light	About 100%	90 min	[60]
Iron(III) cross-linking alginate hydrogel beads Cellulose acetate/chitosan/single walled carbon nanotubes/ferrite/titanium dioxide	Cr(VI) and As(III)	Cr(III) and As(V)	Full spectrum light	90% and 100%	150 min	[61]
BiOI	As(III)	As(V)	Natural light	1 mg/L to 10 µg/L	3 h	[63]
TiO ₂	As(III)	As(V)	UV light	About 100%	30 min	[64]
TiO ₂ -ZrO ₂	Cu(II) and Cr(VI)	Cu and Cr(III)/Cr	UV light	96.29 and 99.17%	630 min	[65]
TiO ₂ /Alg/FeNPs	Cr(III), Cu(II) and Pb(II)	Cr, Cu and Pb	UV light	98.6%, 98.4% and 99.5%	120 min	[66]
α-Fe ₂ O ₃ /g-C ₃ N ₄	Hg(II)	Hg	Visible light	90%	60 min	[67]
BiOI/BiOCl	Hg	HgO/Hg(II)	Visible light	72.4%	50 min	[68]
CeO ₂ /BiOI/O ₃	Hg	HgO	Visible light	86.53%	30 min	[69]
BiOI/O ₃ /MoS ₂ /C500	Hg	HgO	UV light	78.32%	70 min	[70]
Ag/TiO ₂	Cd(II), Ni(II), Zn(II), Mn(II) and Cu(II)	Cd, Ni, Zn, Mn and Cu	UV light	100, 96, 65.13, 58.22 and 56.20%	120 min	[71]
NiFe ₂ O ₄ -Pd	Pb(II) and Cd(II)	Pb and Cd	Full spectrum light	1.4 × 10 ⁻¹ and 0.86 × 10 ⁻¹ min ⁻¹	60 min	[72]
Chitosan/Ag	Cu(II), Pb(II) and Cd(II)	Cu, Pb and Cd	Natural sunlight	1.10 × 10 ⁻⁴ , 1.4 × 10 ⁻⁴ and 1.5 × 10 ⁻⁴ mol dm ⁻³ s ⁻¹	240 min	[73]
SnO ₂ nanoparticles	Co(II)	Co	UV light	94%	60 min	[74]

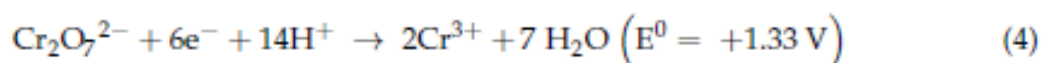
3.1. Cromo (Cr)

Il cromo è il metallo più studiato e più tipico negli studi sulla rimozione dei metalli pesanti. È un metallo con numerose applicazioni industriali e tecnologiche in campi come la galvanica, l'industria tessile, la conservazione del legno e la metallurgia. La produzione di acque reflue contenenti ioni di cromo è inevitabile con l'uso del cromo. È stato scoperto che gli ioni Cr(VI) sono più tossici degli ioni Cr(III). Rispetto al Cr(III), che è termodinamicamente più stabile, l'esposizione a lungo termine al Cr(VI) può danneggiare il setto nasale, causare il cancro ai polmoni e causare ulcere cutanee [75]. Tra gli ioni di metalli pesanti, il trattamento degli ioni Cr(VI) è il più studiato. Sono stati pubblicati alcuni lavori sulla riduzione fotocatalitica di Cr(VI) utilizzando catalizzatori a base di TiO₂-, ZnO-, CdS- e ZnS [16,50–62,65].

Nel 2005, Tuprakay et al. foto-ridotto con successo Cr(VI) utilizzando TiO₂ immobilizzato sotto un'intensità di luce UV di 171 W/m² in 32 h. L'adsorbimento di Cr(VI) ha seguito una cinetica di primo ordine, mentre la riduzione ha mostrato una cinetica di ordine zero [76]. Cinque anni dopo, Idris et al. osservato che la concentrazione iniziale del Cr(VI) presente prima della fotoreduzione gioca un ruolo cruciale nel determinare la sua efficienza di rimozione. In uno stato di equilibrio, l'efficienza di rimozione del Cr(VI) a concentrazioni iniziali di 25, 50, 75, 100, 125 e 150 mg/L si è rivelato essere rispettivamente del 100%, 100%, 100%, 100%, 70% e 70% in 100 minuti. Un'ulteriore indagine indica che la percentuale di adsorbimento di Cr(VI) è diminuita con la crescente concentrazione iniziale di Cr(VI). Inoltre, questo esperimento è stato condotto alla luce del sole con l'uso di sfere fotocatalitiche separabili magneticamente, consentendo di realizzarlo in minor tempo [77]. La riduzione fotocatalitica di Cr(VI) è fattibile sotto luce visibile. I campioni di TiO₂ fotosensibilizzati con colorante hanno ridotto con successo il Cr(VI) sotto la luce visibile.

Di Iorio et al. riportato un'elevata efficienza nella riduzione del Cr(VI) utilizzando rosso alizarina chelato a TiO₂. Questo era leggermente dipendente dalla concentrazione di Cr(VI) ed era indipendente dal flusso di fotoni e dalla lunghezza d'onda dell'irradiazione [78]. A un pH di 2, è stata osservata una rapida riduzione di Cr(VI) quando la luce visibile è stata irradiata su TiO₂ rivestito con idrossil alluminio tricarbosimonoammide ftalocianina (AITCPC) in presenza di 4-clorofenolo (4-CP) come donatore sacrificale che assiste nella prevenire il fotosbiancamento di AITCPC [79]. La Figura 3a illustra che la ftalocianina (Pc) sulla superficie di TiO₂ ecciterà elettroni e lacune quando fotosensibilizzata. Questo è diverso dal principio della fotocatalisi di un singolo materiale. Inoltre, migreranno verso CB e VB per le rispettive reazioni di ossidazione e riduzione. La Figura 3b presenta il cambiamento della banda di energia dopo l'accoppiamento di TiO₂ e AITCPC. Può anche riflettere il processo di migrazione degli elettroni eccitati su AITCPC al CB di TiO₂.

In questo modo, l'effetto di accoppiamento tra diversi materiali può indebolire l'efficienza di utilizzo della luce dell'intero sistema fotocatalitico, migliorare l'efficienza di separazione dei vettori fotogenerati e migliorare la capacità complessiva di riduzione e l'efficienza dell'intero sistema fotocatalitico a Cr(VI). All'eccitazione del colorante, un elettrone è stato iniettato nella banda di conduzione per promuovere la riduzione del Cr(VI) [79,80]. In questi studi di fotoreduzione, la maggior parte degli ioni Cr(VI) sono ridotti a ioni Cr(III), mentre solo una piccola parte è ridotta ad atomi di Cr [60,65].



Il trattamento fotocatalitico del Cr(VI) è un processo di fotoreduzione completo, che è largamente influenzato dai seguenti tre fattori:

1. Un pH basso che favorisce la reazione netta nell'Equazione (3); tuttavia, condizioni neutre o alcaline favoriscono la precipitazione e l'immobilizzazione del Cr(III) come ossidi o idrossidi, contribuendo a migliorare ulteriormente la separazione [81-83].
2. L'aggiunta di composti organici può accelerare la riduzione di Cr(VI) agendo come scavenger di buchi o OH [84].
3. La riduzione del Cr(VI) è indipendente dall'ossigeno molecolare, specialmente a basso pH [65].

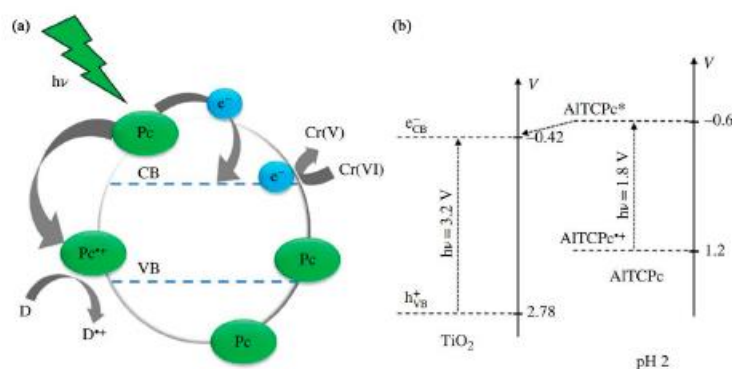


Figure 3. (a) Schematic diagram of heterogeneous photocatalytic reduction of Cr(VI) under visible light and (b) energy band of TiO_2 modified with AITCPC (Adapted from [79]).

Oltre al Cr(VI), ci sono anche studi sulla rimozione degli ioni Cr(III). Devaggi et al. acque reflue trattate contenenti contemporaneamente tre ioni di metalli pesanti: Cr(III), Cu(II) e Pb(II). Hanno rivelato che l'adsorbimento nel loro sistema può contribuire in modo significativo alla rimozione di ioni di metalli pesanti invece della fotoreduzione [66].

3.2. Arsenico (As)

Come altro comune elemento di metallo pesante, l'arsenico è altamente tossico. Ciò è stato dimostrato attraverso il consumo a lungo termine di acqua contenente arsenico che causa vari tipi di cancro [64]. Oltre al rischio di carcinogenesi e avvelenamento acuto, alcune indagini suggeriscono che l'avvelenamento cronico da arsenico può avere un impatto sulla salute mentale e sul neurocomportamento dei bambini, causando danni sociali a lungo termine e irreversibili [85,86]. In una soluzione acquosa, l'arsenico esiste principalmente nelle forme di As(III) e As(V). Rispetto all'As(III), gli ioni As(V) sono meno tossici e sono più facilmente adsorbiti e rimossi [87]. Quando il pH < 9, esiste principalmente nella forma non ionica di H_3AsO_3 , che è difficile da rimuovere mediante semplice coagulazione, precipitazione o adsorbimento a causa della neutralità e della difficile ionizzazione di H_3AsO_3 [88,89].

Di recente, Zhang et al. ha raggiunto efficacemente la rimozione di Cr(VI)/As(III) applicando perline di idrogel di alginato reticolante con ferro(III) (Fe-SA) come fotocatalizzatore sotto la luce solare simulata. Il sistema Fe-SA utilizzava Fe(II) e CO₂ come intermedi mentre riduceva il Cr(VI) e ossidava l'As(III) dal ligando fotoindotto al trasferimento di carica del metallo sotto la luce UV e li adsorbiva (Figura 4). Questo efficiente sistema sinergico consente ai due metalli pesanti di raggiungere oltre l'80% in un ampio intervallo di pH (3–7). In questo studio, Cr(VI) è stato ridotto a ioni Cr(III) e As(III) è stato ossidato a ioni As(V). Quindi, sono stati adsorbiti o depositati, consentendo loro di essere rimossi dall'acqua [61].

La fotocatalisi offre un'alternativa a basso costo nei trattamenti per rimuovere l'arsenico dalle acque reflue. Meichtry et al. impregnato le pareti delle bottiglie di plastica PET con TiO₂, che è il fotocatalizzatore più tipico e più comunemente usato. Le soluzioni di As(III) di 1000 µg/L a un pH di 7,8 sono state poste nelle bottiglie e sono state irradiate con luce UV per 6 ore; Finalmente, per l'arsenico è stata registrata un'efficienza di rimozione dell'80-86%; questo processo potrebbe essere ripetuto fino a tre volte senza alcuna perdita di efficienza [90]. L'efficienza di rimozione del 94% è stata registrata nella fotoossidazione di As da campioni di acqua di pozzo (presi da Las Hermanas, provincia di Santiago dell'Estero, Argentina). Ciò è stato eseguito sotto irraggiamento solare con l'aggiunta di FeCl₃ alla fine dell'esperimento. Si scoprì che rientrava nei limiti dell'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS).

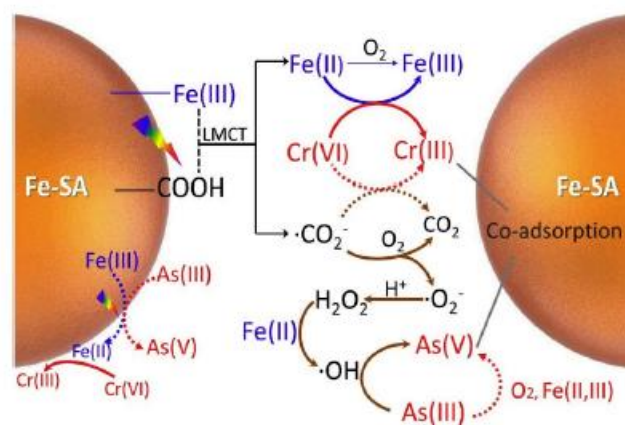


Figure 4. Schematic diagram of photocatalytic simultaneous conversion of Cr(VI) and As(III). (LMCT—ligand to metal charge transfer) (Adapted from [61]).

Contemporaneamente, ci sono state anche esplorazioni sulla riduzione e rimozione di As(V) [62]. La ricerca dimostra che l'As(V) può essere ridotto al buio dagli elettroni accumulati attraverso l'irradiazione UV delle nanoparticelle di TiO₂ nell'alcool. L'accumulo di elettroni e la loro partecipazione alla riduzione di As(V) è stato rilevato come Ti(III) mediante spettrofotometria UV-vis [91,92].

3.3. Mercurio (Hg)

L'ingestione di mercurio da parte degli organismi può causare l'inattivazione enzimatica permanente, lasciando un effetto devastante sulle funzioni metaboliche [93]. A differenza di altre forme di inquinamento da metalli pesanti, il mercurio è liquido a temperatura ambiente. Le proprietà di flusso del mercurio liquido e del vapore possono aumentare significativamente la permeabilità e la portata dell'inquinamento. Nei casi in cui gli ioni hanno una tossicità simile ad altri metalli pesanti, anche la forma elementare del mercurio ha una forte tossicità e diffusività. Pertanto, Hg(0) e Hg(II) hanno diversi metodi di trattamento fotocatalitico.

Chen et al. ha rivelato che Ag(I), Pb(II), Hg(II), Cr(VI) e Fe(III) possono essere ridotti mediante fotocatalisi dopo 65 minuti di irradiazione utilizzando TiO₂ come fotocatalizzatore, con un'efficienza di rimozione del 99,7% , 27,2%, 70%, 79,1% e 100%, rispettivamente [94]. Kadi et al. impiegato α -Fe₂O₃/g-C₃N₄ per ridurre Hg(II) in acqua sotto luce visibile. Entro 60 min, 100 mg/L di

Hg(II) è stato completamente convertito [67]. Il fotocatalizzatore adottato nel loro studio esposto buona attività nel processo di fotoriduzione e potrebbe essere utilizzato per ridurre altri ioni di metalli pesanti. Per quanto riguarda gli ioni mercurio, la semplice riduzione non è sufficiente per la rimozione di elementi di metalli pesanti. Dopo che gli ioni mercurio sono stati ridotti a mercurio elementare, l'adsorbimento può essere una parte indispensabile di questo processo.

A causa della sua bassa solubilità in acqua e dell'elevata volatilità, Hg(0) è generalmente considerato più difficile da rimuovere rispetto a Hg(II). Diversi rapporti hanno verificato che i fotocatalizzatori a base di Bi mostrano una buona attività nella rimozione di Hg(0) [69,70]. I microfiori BiOI/BiOCl preparati da Sun et al. può fotocatalizzare efficacemente l'ossidazione e intrappolare il mercurio nella fase gassosa [68]. Diversamente dalle normali eterostrutture, l'esclusivo percorso di trasporto della carica multilivello di questa struttura di disposizione alternativa BiOCl/BiOI simile a un microfiore la dota di migliori capacità di trasporto della carica e di separazione del vettore fotogenerato. Il diagramma del meccanismo è illustrato nella Figura 5. I risultati sperimentali suggeriscono che il tasso di rimozione di Hg di questo microfiore BiOCl/BiOI è pari al 72,2%, che è più di quattro volte l'efficienza di BiOCl e BiOI puri.

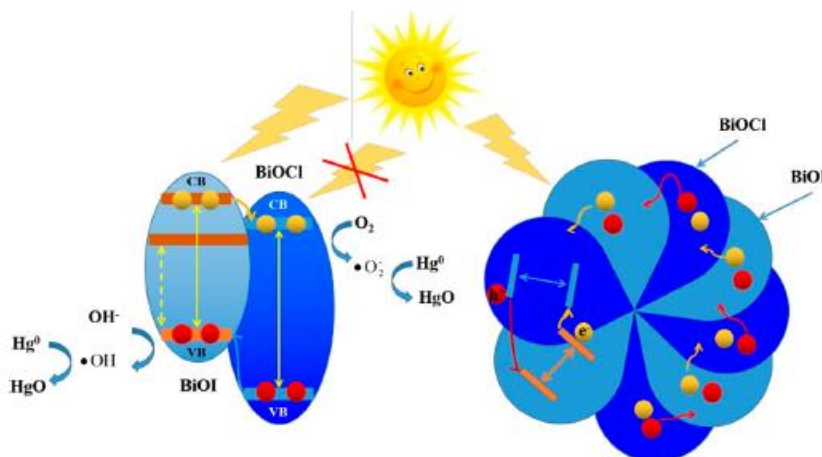


Figure 5. The mechanism of photocatalytic removal of gas-phase Hg(0) under visible light (Adapted from [68]).

Riassumendo, è un trattamento più fattibile e ragionevole ossidare lo stato elementare di Hg a Hg(II) e poi rimuoverlo sotto forma di HgO.

3.4. Altri metalli pesanti

Inoltre, ci sono molti tipi di elementi di metalli pesanti che sono potenzialmente dannosi per l'ambiente. Questi non sono tipici come Cr(VI), né speciali come Hg. Considerando che la semplice fotoreduzione combinata con l'adsorbimento può trattare efficacemente questi metalli pesanti, essi sono classificati nella stessa categoria. Anche il cadmio (Cd), il piombo (Pb), il rame (Cu), lo zinco (Zn), il manganese (Mn), il nichel (Ni) e il cobalto (Co) sono metalli pesanti comuni. Minacciano la sicurezza ambientale e la salute umana se presenti sotto forma di ioni nella soluzione.

Wahyuni et al. ha spiegato che Cr(VI), Cu(II) e Cd(II) possono essere ridotti fotocataliticamente, mentre gli ioni Pb(II) preferiscono ossidarsi piuttosto che ridursi a causa del loro valore potenziale di riduzione negativo.



Nella rimozione dei metalli pesanti, l'influenza del pH è un fattore critico che influenza la sedimentazione degli ioni. Secondo i rapporti, il pH ottimale è 5 in un tale sistema. A questo pH, l'efficienza di rimozione del 15%, 40%, 45% e 75% è stata raggiunta rispettivamente per Cd(II), Pb(II), Cu(II) e Cr(VI). A un pH più alcalino (pH 13), il Cr(VI) difficilmente viene rimosso efficacemente, mentre il tasso di rimozione di Cd(II), Pb(II) e Cu(II) è vicino al 100%.

4. Discussione e prospettive

La rimozione fotocatalitica dei metalli pesanti è una parte essenziale del trattamento fotocatalitico dell'acqua. Allo stato attuale, la rimozione di vari elementi di metalli pesanti utilizzando la tecnologia fotocatalitica è stata ampiamente studiata. In questo studio sono riassunti i lavori tipici di questo tema di ricerca. Sebbene questo processo abbia presentato vantaggi, ci sono ancora ostacoli nelle sue applicazioni future. Le possibili soluzioni ai problemi esistenti e le raccomandazioni per il lavoro futuro sono suggerite come segue:

1. **Bassa efficienza fotocatalitica:** attualmente l'efficienza della reazione fotocatalitica rimane bassa. Ciò si riflette non solo nella rimozione dei metalli pesanti ma anche in altri processi fotocatalitici. Si prevede che questa situazione migliorerà man mano che verranno proposti nuovi materiali che presentano una maggiore attività catalitica e una maggiore efficienza di stabilità o metodi di modifica (come il drogaggio e il controllo della morfologia) che possono migliorare l'attività fotocatalitica e la stabilità dei materiali esistenti.

2. Efficienza di utilizzo della luce scarsa: sebbene le risorse naturali di energia solare siano estremamente abbondante, l'attuale energia luminosa che può essere utilizzata dalla fotocatalisi è ancora molto bassa. Da un certo punto di vista, ciò è causato dalla scarsa risposta del fotocatalizzatore alla luce visibile. Da un'altra prospettiva, è correlato all'attuale sistema fotocatalitico. Il primo può essere migliorato attraverso il miglioramento dei materiali, mentre il secondo può richiedere scoperte nella progettazione del reattore.

3. Metodo di funzionamento continuo: è difficile rimuovere i metalli pesanti attraverso semplici ossidazione o riduzione. È un metodo di trattamento fotocatalitico comune per convertire atomi o ioni di metalli pesanti difficili da trattare in una forma più facile da adsorbire o depositare e prima della rimozione. La sua applicazione pratica risiederebbe nella combinazione organica del processo catalitico e del processo di adsorbimento/sedimentazione per garantire che l'intero processo abbia una migliore continuità complessiva.

4. Nessuna piattaforma standard: sebbene esista uno standard dell'OMS per la rimozione di oggetti pesanti metalli, questo standard non è stato ampiamente adottato, specialmente nella fotocatalisi ricerca. Inoltre, la ricerca esistente sull'uso delle sorgenti luminose e altri aspetti della divergenza è sufficiente. Ad oggi, nessuna piattaforma standard può utilizzare uno standard unificato per valutare la fotoattività di diversi fotocatalizzatori in diversi laboratori. L'istituzione di questo standard è necessaria e urgente.

5. Accoppiamento tecnologico: con l'attuale efficienza della fotocatalisi, è significativo difficile completare da solo il compito di trattamento dell'acqua. In generale, la combinazione di diverse tecnologie è efficace. Potrebbe essere una buona scelta combinare organicamente il sistema fotocatalitico con la tecnologia di trattamento dell'acqua esistente.

La ricerca attuale ha dimostrato che la tecnologia fotocatalitica può svolgere un ruolo nella rimozione dei metalli pesanti. Tuttavia, ci sono ancora molti problemi in questo processo, come bassa efficienza, difficile separazione e difficile rigenerazione del catalizzatore. Pertanto, questa tecnologia avanzata richiede un ulteriore sviluppo.

References

1. Litter, M.I. Mechanisms of removal of heavy metals and arsenic from water by TiO₂-heterogeneous photocatalysis. *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 557–567. [[CrossRef](#)]
2. Fu, F.; Wang, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *J. Environ. Manag.* **2011**, *92*, 407–418. [[CrossRef](#)]
3. Gao, X.; Yao, Y.; Meng, X. Recent development on BN-based photocatalysis: A review. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2020**, *120*, 105256. [[CrossRef](#)]
4. Yao, Y.; Gao, X.; Li, Z.; Meng, X. Photocatalytic Reforming for Hydrogen Evolution: A Review. *Catalysts* **2020**, *10*, 335. [[CrossRef](#)]
5. Yao, Y.; Gao, X.; Meng, X. Recent advances on electrocatalytic and photocatalytic seawater splitting for hydrogen evolution. *Int. J. Hydrogen Energy* **2021**, *46*, 9087–9100. [[CrossRef](#)]
6. Yao, Y.; Ren, G.; Li, Z.; Bai, H.; Hu, X.; Meng, X. Nitrogen Vacancy-Induced Deposition of Pd Nanoparticles onto g-C₃N₄ with Greatly Improved Photocatalytic Activity in H₂ Evolution. *Sol. RRL* **2021**, *5*, 2100145. [[CrossRef](#)]
7. Argurio, P.; Fontananova, E.; Molinari, R.; Drioli, E. Photocatalytic membranes in photocatalytic membrane reactors. *Processes* **2018**, *6*, 162. [[CrossRef](#)]
8. Ullah, H.; Viglašová, E.; Galamboš, M. Visible Light-Driven Photocatalytic Rhodamine B Degradation Using CdS Nanorods. *Processes* **2021**, *9*, 263. [[CrossRef](#)]
9. Ulyankina, A.; Mitchenko, S.; Smirnova, N. Selective photocatalytic oxidation of 5-HMF in water over electrochemically synthesized TiO₂ nanoparticles. *Processes* **2020**, *8*, 647. [[CrossRef](#)]
10. Wang, C.; Sun, X.; Shan, H.; Zhang, H.; Xi, B. Degradation of Landfill Leachate Using UV-TiO₂ Photocatalysis Combination with Aged Waste Reactors. *Processes* **2021**, *9*, 946. [[CrossRef](#)]
11. Li, Z.; Meng, X.; Zhang, Z. Recent development on MoS₂-based photocatalysis: A review. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2018**, *35*, 39–55. [[CrossRef](#)]
12. Mukherjee, D.; Barghi, S.; Ray, A.K. Preparation and characterization of the TiO₂ immobilized polymeric photocatalyst for degradation of aspirin under UV and solar light. *Processes* **2014**, *2*, 12–23. [[CrossRef](#)]
13. Mukherjee, D.; Ray, A.K.; Barghi, S. Mechanism of acetyl salicylic acid (aspirin) degradation under solar light in presence of a TiO₂-polymeric film photocatalyst. *Processes* **2016**, *4*, 13. [[CrossRef](#)]
14. Meng, X.; Zhang, Z. Bismuth-based photocatalytic semiconductors: Introduction, challenges and possible approaches. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2016**, *423*, 533–549. [[CrossRef](#)]
15. Safaei, J.; Ullah, H.; Mohamed, N.A.; Mohamad Noh, M.F.; Soh, M.F.; Tahir, A.A.; Ahmad Ludin, N.; Ibrahim, M.A.; Wan Isahak, W.N.R.; Mat Teridi, M.A. Enhanced photoelectrochemical performance of Z-scheme g-C₃N₄/BiVO₄ photocatalyst. *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, *234*, 296–310. [[CrossRef](#)]

16. Liang, H.; Li, T.; Zhang, J.; Zhou, D.; Hu, C.; An, X.; Liu, R.; Liu, H. 3-D hierarchical Ag/ZnO@CF for synergistically removing phenol and Cr(VI): Heterogeneous vs. homogeneous photocatalysis. *J. Colloid Interface Sci.* **2020**, *558*, 85–94. [CrossRef] [PubMed]
17. Li, Z.; Zhang, Z.; Wang, L.; Meng, X. Bismuth chromate (Bi_2CrO_6): A promising semiconductor in photocatalysis. *J. Catal.* **2020**, *382*, 40–48. [CrossRef]
18. Zhu, C.; Liu, C.; Fu, Y.; Gao, J.; Huang, H.; Liu, Y.; Kang, Z. Construction of CDs/CdS photocatalysts for stable and efficient hydrogen production in water and seawater. *Appl. Catal. B Environ.* **2019**, *242*, 178–185. [CrossRef]
19. Di, J.; Xia, J.; Chisholm, M.F.; Zhong, J.; Chen, C.; Cao, X.; Dong, F.; Chi, Z.; Chen, H.; Weng, Y.X.; et al. Defect-Tailoring Mediated Electron-Hole Separation in Single-Unit-Cell Bi_3O_4 Br Nanosheets for Boosting Photocatalytic Hydrogen Evolution and Nitrogen Fixation. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, e1807576. [CrossRef]
20. Li, Z.; Meng, X.; Zhang, Z. Fabrication of surface hydroxyl modified g-C $_3$ N $_4$ with enhanced photocatalytic oxidation activity. *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 3979–3993. [CrossRef]
21. Chowdhury, P.; Elkamel, A.; Ray, A.K. Photocatalytic Processes for the Removal of Toxic Metal Ions. In *Heavy Metals in Water: Presence, Removal and Safety*; Royal Society of Chemistry: London, UK, 2014; pp. 25–43.
22. WHO Regional Office for Europe. *Health Risks of Heavy Metals from Long-Range Transboundary Air Pollution*; WHO Regional Office for Europe: Copenhagen, Denmark, 2007. Available online: <https://www.euro.who.int/en/publications/abstracts/health-risks-of-heavy-metals-from-long-range-transboundary-air-pollution-2007> (accessed on 19 September 2021).
23. Subramani, A.; Jacangelo, J.G. Emerging desalination technologies for water treatment: A critical review. *Water Res.* **2015**, *75*, 164–187. [CrossRef]
24. Song, L.; Zhao, R.; Yun, D.; Lu, P.; He, J.; Wang, X. Influence of Co (II), Ni (II), tartrate, and ethylenediaminetetraacetic acid on Cu (II) adsorption onto a polyvinylidene fluoride-based chelating membrane. *Toxicol. Environ. Chem.* **2014**, *96*, 362–378. [CrossRef]
25. Anglada, A.; Urtiaga, A.; Ortiz, I. Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: Fundamentals and review of applications. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2009**, *84*, 1747–1755. [CrossRef]
26. Ramachandra, T.V.; Ahalya, N.; Kanamadi, R.D. Biosorption: Techniques and mechanisms. *CES Tech. Rep.* **2005**, *110*, 1–91.
27. Trivunac, K.; Stevanovic, S. Removal of heavy metal ions from water by complexation-assisted ultrafiltration. *Chemosphere* **2006**, *64*, 486–491. [CrossRef] [PubMed]
28. Joshi, N.C. Heavy metals, conventional methods for heavy metal removal, biosorption and the development of low cost adsorbent. *Eur. J. Pharm. Med. Res.* **2017**, *4*, 388–393.
29. Bakalár, T.; Bügel, M.; Gajdošová, L. Heavy metal removal using reverse osmosis. *Acta Montanistica Slovaca* **2009**, *14*, 250.
30. U.S. Congress, Office of Technology Assessment. *Copper: Technology and Competitiveness*; U.S. Government Printing Office: Washington, DC, USA, 1998.
31. Fiyadh, S.S.; AlSaadi, M.A.; Jaafar, W.Z.; AlOmar, M.K.; Fayaed, S.S.; Mohd, N.S.; Hin, L.S.; El-Shafie, A. Review on heavy metal adsorption processes by carbon nanotubes. *J. Clean. Prod.* **2019**, *230*, 783–793. [CrossRef]
32. Pulford, I.D.; Watson, C. Phytoremediation of heavy metal-contaminated land by trees—A review. *Environ. Int.* **2003**, *29*, 529–540. [CrossRef]
33. Hasanpour, M.; Hatami, M. Photocatalytic performance of aerogels for organic dyes removal from wastewaters: Review study. *J. Mol. Liq.* **2020**, *309*, 113094. [CrossRef]
34. Meng, X.; Zhang, Z.; Li, X. Synergetic photoelectrocatalytic reactors for environmental remediation: A review. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2015**, *24*, 83–101. [CrossRef]
35. Kubota, Y.; Watanabe, K.; Tsuda, O.; Taniguchi, T. Deep Ultraviolet Light-Emitting Hexagonal Boron Nitride Synthesized at Atmospheric Pressure. *Science* **2007**, *317*, 932. [CrossRef] [PubMed]
36. Xie, W.; Zhang, M.; Liu, D.; Lei, W.; Sun, L.; Wang, X. Photocatalytic TiO_2 /porous BNNs composites for simultaneous LR2B and Cr(VI) removal in wool dyeing bath. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2017**, *333*, 165–173. [CrossRef]
37. Meng, X.; Yun, N.; Zhang, Z. Recent advances in computational photocatalysis: A review. *Can. J. Chem. Eng.* **2019**, *97*, 1982–1998. [CrossRef]
38. Lazar, M.; Varghese, S.; Nair, S. Photocatalytic Water Treatment by Titanium Dioxide: Recent Updates. *Catalysts* **2012**, *2*, 572–601. [CrossRef]
39. Mozia, S.; Morawski, A.W.; Toyoda, M.; Tsumura, T. Effect of process parameters on photodegradation of Acid Yellow 36 in a hybrid photocatalysis–membrane distillation system. *Chem. Eng. J.* **2009**, *150*, 152–159. [CrossRef]
40. Chen, C.; Ma, W.; Zhao, J. Semiconductor-mediated photodegradation of pollutants under visible-light irradiation. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 4206–4219. [CrossRef]
41. Qu, Y.; Duan, X. Progress, challenge and perspective of heterogeneous photocatalysts. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2568–2580. [CrossRef]
42. Ni, Y.; Wang, W.; Huang, W.; Lu, C.; Xu, Z. Graphene strongly wrapped TiO_2 for high-reactive photocatalyst: A new sight for significant application of graphene. *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, *428*, 162–169. [CrossRef]
43. Chen, G.; Sun, M.; Wei, Q.; Zhang, Y.; Zhu, B.; Du, B. Ag_3PO_4 /graphene-oxide composite with remarkably enhanced visible-light-driven photocatalytic activity toward dyes in water. *J. Hazard. Mater.* **2013**, *244*, 86–93. [CrossRef]
44. Su, J.; Zhang, Y.; Xu, S.; Wang, S.; Ding, H.; Pan, S.; Wang, G.; Li, G.; Zhao, H. Highly efficient and recyclable triple-shelled $\text{Ag}@\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ photocatalysts for degradation of organic pollutants and reduction of hexavalent chromium ions. *Nanoscale* **2014**, *6*, 5181–5192. [CrossRef] [PubMed]

45. Dong, S.; Feng, J.; Fan, M.; Pi, Y.; Hu, L.; Han, X.; Liu, M.; Sun, J.; Sun, J. Recent developments in heterogeneous photocatalytic water treatment using visible light-responsive photocatalysts: A review. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 14610–14630. [CrossRef]
46. Casbeer, E.; Sharma, V.K.; Li, X.-Z. Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review. *Sep. Purif. Technol.* **2012**, *87*, 1–14. [CrossRef]
47. Bahnemann, D. Photocatalytic water treatment: Solar energy applications. *Sol. Energy* **2004**, *77*, 445–459. [CrossRef]
48. Chong, M.N.; Jin, B.; Chow, C.W.; Saint, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Res.* **2010**, *44*, 2997–3027. [CrossRef]
49. Li, F.-F.; Yang, D.-F.; Xia, M.-S.; Wang, Y.; Jiang, Y.-S. Visible-light photocatalytic activity of Sn (2+)-doped TiO₂ (2) and its loading effect on mesoporous montmorillonite. *Wuji Cailiao Xuebao J. Inorg. Mater.* **2011**, *26*, 917–922. [CrossRef]
50. Liu, D.; Zhang, M.W.; Xie, W.J.; Sun, L.; Chen, Y.; Lei, W.W. Efficient photocatalytic reduction of aqueous Cr(VI) over porous BNNs/TiO₂ nanocomposites under visible light irradiation. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 8309–8313. [CrossRef]
51. Yang, Y.; Wang, G.; Deng, Q.; Wang, H.; Zhang, Y.; Ng, D.H.L.; Zhao, H. Enhanced photocatalytic activity of hierarchical structure TiO₂ hollow spheres with reactive (001) facets for the removal of toxic heavy metal Cr(VI). *RSC Adv.* **2014**, *4*, 34577–34583. [CrossRef]
52. Zhang, X.; Song, L.; Zeng, X.; Li, M. Effects of electron donors on the TiO₂ photocatalytic reduction of heavy metal ions under visible light. *Energy Procedia* **2012**, *17*, 422–428. [CrossRef]
53. Cao, D.; Wang, Q.; Liu, Z.; Zhang, H.; Wang, Y.; Jin, R.; Gao, S. Enhanced the photoelectrocatalytic performance of TiO₂ nanotube arrays by the synergistic sensitization of Ag-AgBr nanospheres. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2020**, *227*, 117674. [CrossRef]
54. Deng, Y.; Xiao, Y.; Zhou, Y.; Zeng, T.; Xing, M.; Zhang, J. A structural engineering-inspired CdS based composite for photocatalytic remediation of organic pollutant and hexavalent chromium. *Catal. Today* **2019**, *335*, 101–109. [CrossRef]
55. Chen, F.; Yu, C.; Wei, L.; Fan, Q.; Ma, F.; Zeng, J.; Yi, J.; Yang, K.; Ji, H. Fabrication and characterization of ZnTiO₃/Zn₂Ti₃O₈/ZnO ternary photocatalyst for synergetic removal of aqueous organic pollutants and Cr(VI) ions. *Sci. Total Environ.* **2020**, *706*, 136026. [CrossRef] [PubMed]
56. Liu, X.; Pan, L.; Lv, T.; Lu, T.; Zhu, G.; Sun, Z.; Sun, C. Microwave-assisted synthesis of ZnO-graphene composite for photocatalytic reduction of Cr(VI). *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 1189–1193. [CrossRef]
57. Yang, R.; Zhong, S.; Zhang, L.; Liu, B. PW₁₂/CN@Bi₂WO₆ composite photocatalyst prepared based on organic-inorganic hybrid system for removing pollutants in water. *Sep. Purif. Technol.* **2020**, *235*, 116270. [CrossRef]
58. He, H.; Li, J.; Yu, C.; Luo, Z. Surface decoration of microdisk-like g-C₃N₄/diatomite with Ag/AgCl nanoparticles for application in Cr(VI) reduction. *Sustain. Mater. Technol.* **2019**, *22*, e00127. [CrossRef]
59. Josue, T.G.; Almeida, L.N.B.; Lopes, M.F.; Santos, O.A.A.; Lenzi, G.G. Cr(VI) reduction by photocatalytic process: Nb₂O₅ an alternative catalyst. *J. Environ. Manag.* **2020**, *268*, 110711. [CrossRef]
60. Jiang, W.; Liu, Q.; Tao, Y.; Mu, K.; Wang, Z.; Zhu, Y.; Yue, H.; Liang, B. An environment-friendly strategy for one-step turning Cr(VI) contaminant into a Cr-Loaded catalyst for CO₂ utilization. *Adv. Sustain. Syst.* **2018**, *2*, 1700165. [CrossRef]
61. Zhang, W.; Liu, F.; Sun, Y.; Zhang, J.; Hao, Z. Simultaneous redox conversion and sequestration of chromate (VI) and arsenite (III) by iron (III)-alginate based photocatalysis. *Appl. Catal. B Environ.* **2019**, *259*, 118046. [CrossRef]
62. ZabihiSahebi, A.; Koushkbaghi, S.; Pishnamazi, M.; Askari, A.; Khosravi, R.; Irani, M. Synthesis of cellulose acetate/chitosan/SWCNT/Fe₃O₄/TiO₂ composite nanofibers for the removal of Cr(VI), As(V), methylene blue and congo red from aqueous solutions. *Int. J. Biol. Macromol.* **2019**, *140*, 1296–1304. [CrossRef]
63. Hu, J.; Weng, S.; Zheng, Z.; Pei, Z.; Huang, M.; Liu, P. Solvents mediated-synthesis of BiOI photocatalysts with tunable morphologies and their visible-light driven photocatalytic performances in removing of arsenic from water. *J. Hazard. Mater.* **2014**, *264*, 293–302. [CrossRef]
64. Dutta, P.K.; Pehkonen, S.O.; Sharma, V.K.; Ray, A.K. Photocatalytic oxidation of arsenic (III): Evidence of hydroxyl radicals. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 1827–1834. [CrossRef]
65. Yan, R.; Luo, D.; Fu, C.; Wang, Y.; Zhang, H.; Wu, P.; Jiang, W. Harmless treatment and selective recovery of acidic Cu (II)-Cr(VI) hybrid wastewater via coupled photo-reduction and ion exchange. *Sep. Purif. Technol.* **2020**, *234*, 116130. [CrossRef]
66. Kanakaraju, D.; Rusydah bt Mohamad Shahdad, N.; Lim, Y.-C.; Pace, A. Concurrent removal of Cr(III), Cu (II), and Pb (II) ions from water by multifunctional TiO₂/Alg/FeNPs beads. *Sustain. Chem. Pharm.* **2019**, *14*, 100176. [CrossRef]
67. Kadi, M.W.; Mohamed, R.M.; Ismail, A.A.; Bahnemann, D.W. Performance of mesoporous α-Fe₂O₃/g-C₃N₄ heterojunction for photoreduction of Hg (II) under visible light illumination. *Ceram. Int.* **2020**, *46*, 23098–23106. [CrossRef]
68. Sun, X.; Lu, J.; Wu, J.; Guan, D.; Liu, Q.; Yan, N. Enhancing photocatalytic activity on gas-phase heavy metal oxidation with self-assembled BiOI/BiOCl microflowers. *J. Colloid Interface Sci.* **2019**, *546*, 32–42. [CrossRef] [PubMed]
69. Xiao, Y.; Tan, S.; Wang, D.; Wu, J.; Jia, T.; Liu, Q.; Qi, Y.; Qi, X.; He, P.; Zhou, M. CeO₂/BiOIO₃ heterojunction with oxygen vacancies and Ce⁴⁺/Ce³⁺ redox centers synergistically enhanced photocatalytic removal heavy metal. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, *530*, 147116. [CrossRef]
70. Jia, T.; Xu, K.; Wu, J.; Liu, Q.; Lin, Y.; Gu, M.; Tian, F.; Pan, W.; Wu, J.; Xiao, Y. Constructing 2D BiOIO₃/MoS₂ Z-scheme heterojunction wrapped by C500 as charge carriers transfer channel: Enhanced photocatalytic activity on gas-phase heavy metal oxidation. *J. Colloid Interface Sci.* **2020**, *562*, 429–443. [CrossRef] [PubMed]

71. Elleuch, L.; Messaoud, M.; Djebali, K.; Attafi, M.; Cherni, Y.; Kasmi, M.; Elaoud, A.; Trabelsi, I.; Chatti, A. A new insight into highly contaminated landfill leachate treatment using Kefir grains pre-treatment combined with Ag-doped TiO₂ photocatalytic process. *J. Hazard. Mater.* **2020**, *382*, 121119. [CrossRef] [PubMed]
72. Thomas, B.; Alexander, L.K. Removal of Pb²⁺ and Cd²⁺ toxic heavy metal ions driven by Fermi level modification in NiFe₂O₄-Pd nano hybrids. *J. Solid State Chem.* **2020**, *288*, 121417. [CrossRef]
73. Al-Sherbini, A.A.; Ghannam, H.E.A.; El-Ghanam, G.M.A.; El-Ella, A.A.; Youssef, A.M. Utilization of chitosan/Ag bionanocomposites as eco-friendly photocatalytic reactor for Bactericidal effect and heavy metals removal. *Heliyon* **2019**, *5*, e01980. [CrossRef]
74. Ebrahimian, J.; Mohsenia, M.; Khayatkhani, M. Photocatalytic-degradation of organic dye and removal of heavy metal ions using synthesized SnO₂ nanoparticles by vitex agnus-castus fruit via a green route. *Mater. Lett.* **2020**, *263*, 127255. [CrossRef]
75. McCarron, P.; Harvey, I.; Brogan, R.; Peters, T.J. Self reported health of people in an area contaminated by chromium waste: Interview study. *BMJ* **2000**, *320*, 11–15. [CrossRef]
76. Tuprakay, S.; Liengcharernsit, W. Lifetime and regeneration of immobilized titania for photocatalytic removal of aqueous hexavalent chromium. *J. Hazard. Mater.* **2005**, *124*, 53–58. [CrossRef]
77. Idris, A.; Hassan, N.; Rashid, R.; Ngomsik, A.-F. Kinetic and regeneration studies of photocatalytic magnetic separable beads for chromium (VI) reduction under sunlight. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *186*, 629–635. [CrossRef]
78. Iorio, Y.D.; Román, E.S.; Litter, M.I.; Grela, M.A. Photoinduced reactivity of strongly coupled TiO₂ ligands under visible irradiation: An examination of an alizarin red@TiO₂ nanoparticulate system. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 16532–16538. [CrossRef]
79. Litter, M.I.; Quici, N. New advances of heterogeneous photocatalysis for treatment of toxic metals and arsenic. In *Nanomaterials for Environmental Protection*; Wiley: Hoboken, NJ, USA, 2014; pp. 143–167.
80. Meichtry, J.M.; Rivera, V.; Iorio, Y.D.; Rodriguez, H.B.; Román, E.S.; Grela, M.A.; Litter, M.I. Photoreduction of Cr(VI) using hydroxoaluminumtricarboxymonoamide phthalocyanine adsorbed on TiO₂. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2009**, *8*, 604–612. [CrossRef] [PubMed]
81. Sahel, K.; Ellsami, L.; Mirali, I.; Dappozze, F.; Bouhent, M.; Guillard, C. Hydrogen peroxide and photocatalysis. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *188*, 106–112. [CrossRef]
82. Nosaka, Y.; Nosaka, A.Y. Generation and Detection of Reactive Oxygen Species in Photocatalysis. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 11302–11336. [CrossRef] [PubMed]
83. Lousada, C.M.; Johansson, A.J.; Brinck, T.; Jonsson, M. Mechanism of H₂O₂ Decomposition on Transition Metal Oxide Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 9533–9543. [CrossRef]
84. Zhang, J.; Nosaka, Y. Photocatalytic oxidation mechanism of methanol and the other reactants in irradiated TiO₂ aqueous suspension investigated by OH radical detection. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *166–167*, 32–36. [CrossRef]
85. Smedley, P.L.; Kinniburgh, D.G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.* **2002**, *17*, 517–568. [CrossRef]
86. Rehman, K.; Fatima, F.; Waheed, I.; Akash, M.S.H. Prevalence of exposure of heavy metals and their impact on health consequences. *J. Cell. Biochem.* **2018**, *119*, 157–184. [CrossRef]
87. Guan, X.; Du, J.; Meng, X.; Sun, Y.; Sun, B.; Hu, Q. Application of titanium dioxide in arsenic removal from water: A review. *J. Hazard. Mater.* **2012**, *215–216*, 1–16. [CrossRef]
88. Mamindy-Pajany, Y.; Hurel, C.; Marmier, N.; Roméo, M. Arsenic (V) adsorption from aqueous solution onto goethite, hematite, magnetite and zero-valent iron: Effects of pH, concentration and reversibility. *Desalination* **2011**, *281*, 93–99. [CrossRef]
89. Mohan, D.; Pittman, C.U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *142*, 1–53. [CrossRef] [PubMed]
90. Meichtry, J.M.; Lin, H.J.; Luciana, D.; Levy, I.K.; Gautier, E.A.; Blesa, M.A.; Litter, M.I. Low-cost TiO₂ photocatalytic technology for water potabilization in plastic bottles for isolated regions photocatalyst fixation. *J. Sol. Energy Eng.* **2007**, *129*, 119–126. [CrossRef]
91. Levy, I.K.; Brusa, M.A.; Aguirre, M.E.; Custo, G.; San Román, E.; Litter, M.I.; Grela, M.A. Exploiting electron storage in TiO₂ nanoparticles for dark reduction of As(V) by accumulated electrons. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 10335–10338. [CrossRef] [PubMed]
92. Levy, I.K.; Quici, N.; Custo, G.; Litter, M.I.; Brusa, M.; Aguirre, M.E.; Grela, M.A.; San Román, E. Dark reduction of As(V) by accumulated electrons stored in alcoholic TiO₂ nanoparticles. In Proceedings of the 5th International Congress on Arsenic in the Environment, Buenos Aires, Argentina, 11–16 May 2014; pp. 802–804.
93. Ynalvez, R.; Gutierrez, J.; Gonzalez-Cantu, H. Mini-review: Toxicity of mercury as a consequence of enzyme alteration. *Biometals* **2016**, *29*, 781–788. [CrossRef]
94. Chen, D.; Ray, K.A. Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis. *Chem. Eng. Sci.* **2001**, *56*, 1561–1570. [CrossRef]