

2018

# Entregable Publicable

## FOTOGRAFENO – DISEÑO DE UN REACTOR CATALÍTICO DE ALTA EFICIENCIA BASADO EN GRAFENO Y ÓXIDOS FOTOCATALÍTICOS DOPADOS PARA EL TRATAMIENTO DE CONTAMINANTES REFRACTARIOS EN AGUAS

Nº Expte IMDEEA/2017/80 (AIDIMME)

Nº Expte IMDEEA/2017/63 (AIJU)

Titulo Entregable: RESUMEN EJECUTIVO

Nº Entregable:

Este documento recoge información pública sobre el proyecto Fotografeno

PARTNERS: AIDIMME y AIJU



GENERALITAT  
VALENCIANA

**IVACE**  
INSTITUTO VALENCIANO DE  
COMPETITIVIDAD EMPRESARIAL



UNIÓN EUROPEA  
Fondo Europeo de  
Desarrollo Regional  
*Una manera de hacer Europa*

"Proyecto cofinanciado por los Fondos FEDER,  
dentro del Programa Operativo FEDER  
de la Comunidad Valenciana 2014 - 2020"



## Contenido

<b>1. OBJETIVOS.....</b>	<b>3</b>
<b>2. ACTIVIDADES REALIZADAS .....</b>	<b>3</b>
<b>3. OBJETIVOS DEL PROYECTO.....</b>	<b>3</b>
<b>4. PREPARACIÓN DE FOTOCATALIZADORES.....</b>	<b>5</b>
<b>5. SOPORTE DE CATALIZADORES EN MONOLITOS Y APLICACIÓN.....</b>	<b>16</b>
<b>6. DESARROLLO DE PROTOTIPO .....</b>	<b>26</b>

## 1. OBJETIVOS

El principal objetivo de este documento es mostrar, de manera resumida, los principales resultados obtenidos en la primera anualidad del proyecto FOTOGRAFENO.

## 2. ACTIVIDADES REALIZADAS

En este entregable se incluyen las siguientes actividades que han sido realizadas durante la primera anualidad del proyecto de investigación.

Para la consecución de los objetivos del proyecto se plantearon los siguientes paquetes técnicos de trabajo:

- PT3. Preparación catalizadores.
- PT4. Soporte de catalizadores en monolitos y aplicación.
- PT5. Pruebas de estabilidad y actividad catalítica.
- PT6. Desarrollo de prototipo.

## 3. OBJETIVOS DEL PROYECTO

El objetivo general del proyecto es **desarrollar un prototipo de reactor fotocatalítico con eficiencia mejorada**, basado en **catalizadores de  $\text{TiO}_2$  y/o  $\text{ZnO}$  depositados sobre óxido de grafeno reducido, dopados con iones metálicos** y que **empleará técnicas innovadoras para su soporte físico (fabricación aditiva, inmersión y sprayado)**. Dentro de los catalizadores a desarrollar de  $\text{ZnO}$ , se utilizará  $\text{ZnO}$  procedente de una valorización material de un residuo metálico no férreo ([www.lifegreenzo.eu](http://www.lifegreenzo.eu)). La introducción de los iones metálicos en la estructura del fotocatalizador producirá una disminución del bandgap (energía necesaria para activar el fotocatalizador). Al disminuir el bandgap, se producirá un desplazamiento de la activación del catalizador desde el UV hacia el visible, absorbiendo un mayor rango de longitudes de onda y por tanto haciendo más eficiente al fotocatalizador. La presencia de los dopantes y del óxido de grafeno reducido aumentará el tiempo de vida del par electrón/hueco generado mediante fotocatalisis. Al aumentar el tiempo de vida de estas especies, aumentará la eficiencia del proceso fotocatalítico. La eficiencia del prototipo será probada con los efluentes contaminados de diferentes industrias (cartonaje, química, procesado de metales, aguas residuales).

A continuación, se muestran los objetivos específicos del proyecto:

- Síntesis de catalizadores basados en  $\text{TiO}_2$  mediante tecnología sol-gel dopados con iones metálicos y depósitos sobre óxido de grafeno reducido.
- Evaluación del uso de  $\text{ZnO}$  recuperado de un proceso industrial como fotocatalizador.
- Síntesis de óxido de grafeno reducido con el  $\text{ZnO}$  recuperado de un proceso industrial.
- Caracterización física, química, morfológica y estructural de los catalizadores desarrollados.
- Fijación del fotocatalizador sobre los soportes mediante diferentes técnicas (técnicas avanzadas de fabricación aditiva, sprayado, inmersión).

- Evaluación de la actividad de los fotocatalizadores mediante el tratamiento de contaminantes tipo (colorantes principalmente).
- Evaluación del efecto del dopaje mediante iones metálicos, efecto del óxido de grafeno reducido y el efecto sinérgico de la presencia de ambos.
- Diseño y desarrollo de un reactor fotocatalítico basado en los fotocatalizadores desarrollados en el proyecto.
- Aplicación del prototipo para el tratamiento de efluentes industriales de diferentes industrias (cartonaje, química, procesado de metales, tratamiento de aguas residuales).

A continuación se muestra un resumen de los diferentes paquetes de trabajo técnicos desarrollados durante la primera anualidad del proyecto.

#### 4. PREPARACIÓN DE FOTOCATALIZADORES

Se han sintetizado los siguientes fotocatalizadores con la combinación de los materiales que se muestran y con diferentes métodos de síntesis:

- $\text{TiO}_2$  (varios métodos de síntesis sol-gel).
- $\text{TiO}_2$ -GO (0.1%, 0.5%, 1%, 2%, 5%).
- $\text{TiO}_2$ -Fe (0.1 %, 0.5%, 1%, 2%, 5%).
- $\text{TiO}_2$ -Fe (0.1 %, 0.5%, 1%, 2%, 5%)-GO (2%).
- ZnO comercial-GO (0.1%, 0.5%, 1%, 2%, 5%).
- ZnO comercial- $\text{TiO}_2$ .
- ZnO comercial- $\text{TiO}_2$ -GO (2.5 %).
- ZnO recuperado-GO (0.1%, 0.5%, 1%, 2%, 5%).
- ZnO recuperado- $\text{TiO}_2$ .
- ZnO recuperado- $\text{TiO}_2$ -GO.
- ZnO recuperado.

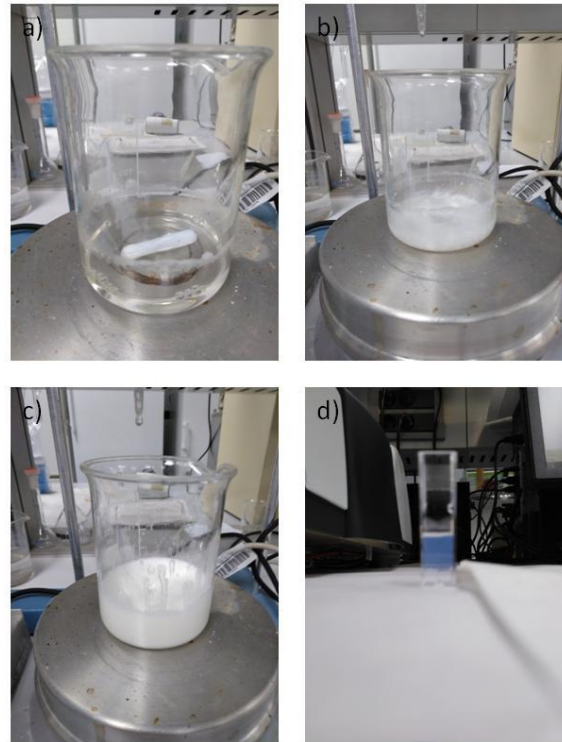
Los métodos de síntesis han sido métodos sol-gel (para el  $\text{TiO}_2$ ) y/o métodos físico-químicos (para el ZnO). Tanto el dopaje con Fe como la presencia del óxido de grafeno reducido consiguen aumentar el tiempo de vida del par electrón/hueco, aumentando por tanto la eficiencia del proceso fotocatalítico. Al finalizar la síntesis se ha realizado una caracterización del tamaño de las nanopartículas del fotocatalizador mediante la técnica de dispersión dinámica de luz (DLS). En el caso de los catalizadores de ZnO se ha realizado una caracterización del tamaño de la nanopartícula así como su potencial zeta.

A continuación se muestran algunos ejemplos de síntesis de fotocatalizadores:

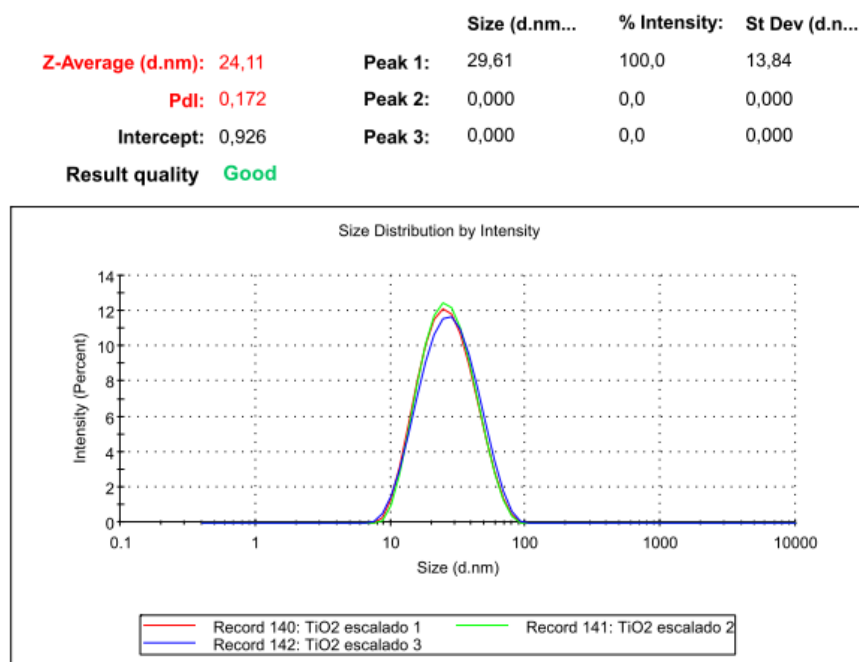
##### Síntesis de nanopartículas de $\text{TiO}_2$

La Figura 1 muestra fotos del proceso de síntesis de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . La Figura 1-c muestra el aspecto de la disolución cuando la síntesis avanza. La Figura 1-d muestra una cubeta para realizar medidas espectrofotométricas con el equipo de DLS. El aspecto blanquinoso de la disolución se debe a las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ .

La Figura 2 muestra la caracterización del tamaño de las partículas de  $\text{TiO}_2$  mediante la técnica de DLS, se puede observar una sola población con un tamaño promedio de nanopartícula de 29.61 nm.



**Figura 1.** Fotos de la síntesis de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (a, b, c). Foto de la cubeta con nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (dilución respecto a la disolución de síntesis).



**Figura 2.** Caracterización del tamaño de nanopartícula mediante DLS de la disolución de TiO<sub>2</sub> escalada después de añadir los ácidos.

### Síntesis de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>/GO

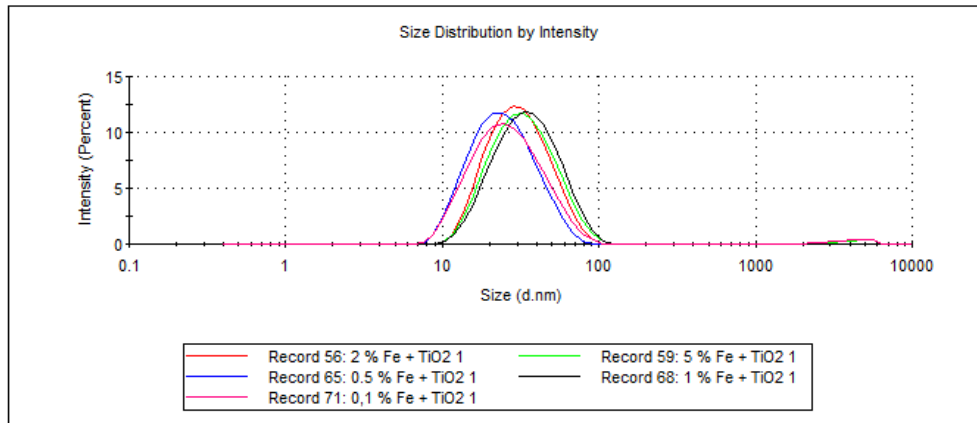
En el caso de los catalizadores TiO<sub>2</sub>/GO el óxido de grafeno, se emplearon diferentes proporciones de GO (0.1 %, 0.5 %, 1 %, 2 % y 5 %) (Fig. 3-a).



**Figura 3.** a, b, c) Fotografías del proceso de escalado de 10 g de catalizador (TiO<sub>2</sub>-GO) para diferentes contenidos de GO (0.1 %, 0.5 %, 1 %, 2 % y 5 % de GO). d) Proceso de escalado de 10 g de TiO<sub>2</sub>.

### Síntesis de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> dopado con Fe

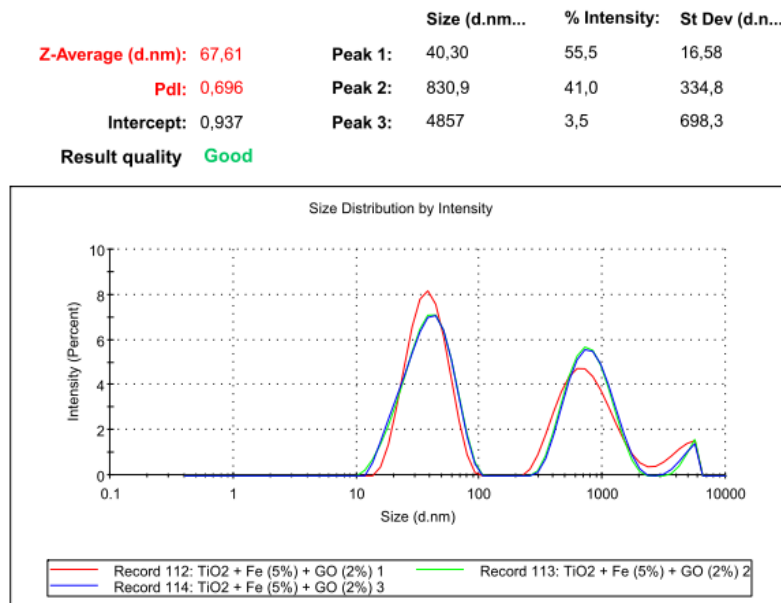
En el caso de los catalizadores TiO<sub>2</sub>-Fe (0.1 %, 0.5 %, 1 %, 2 % y 5 %), se añadió Fe<sup>3+</sup> en diferentes proporciones. La Figura 4 muestra una comparación de los espectros DLS obtenidos empleando diferentes concentraciones de Fe<sup>3+</sup> en la síntesis de los catalizadores TiO<sub>2</sub>/Fe<sup>3+</sup>. En general no se observa una variación del tamaño de las nanopartículas y se obtienen diámetros de nanopartícula cercanos a 30 nm en todos los casos.



**Figura 4.** Comparación del tamaño de partícula mediante DLS del sobrenadante de la disolución de Zn + GO con diferentes proporciones de GO (0.1 %, 0.5 %, 1 %, 2 % y 5 %) después de realizar la mezcla de ambas disoluciones.

### Síntesis de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> dopado con Fe y óxido de grafeno

El TiO<sub>2</sub> dopado con Fe (0.1 %, 0.5 %, 1 %, 2 % y 5 %) y óxido de grafeno se obtiene de una manera parecida a los anteriores casos. La Figura 5 muestra como ejemplo el espectro DLS de la disolución de fotocatalizador de TiO<sub>2</sub>-GO-Fe(5%). En el espectro se puede observar dos poblaciones: una población con un tamaño promedio de 30-40 nm que correspondería a las nanopartículas sueltas de TiO<sub>2</sub>-Fe y una población que correspondería a las láminas de GO recubiertas con nanopartículas de TiO<sub>2</sub>-Fe con un tamaño de aproximadamente 1 µm.

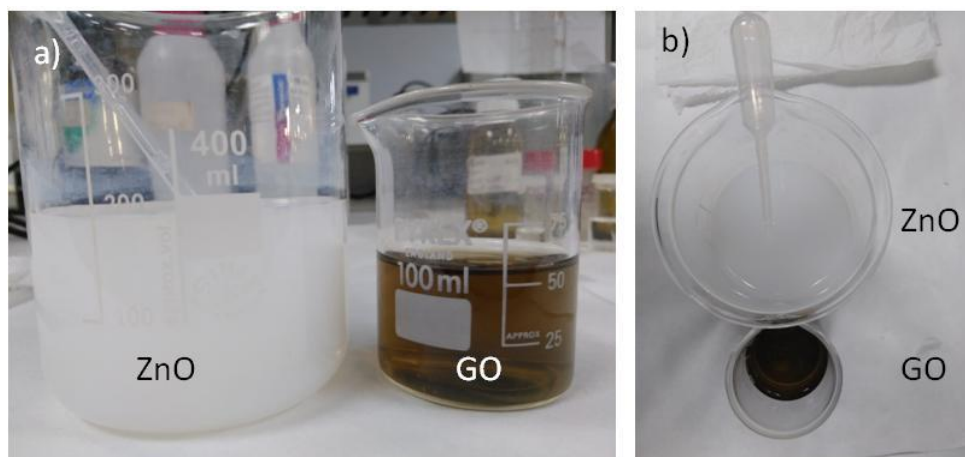


**Figura 5.** Caracterización mediante DLS de la disolución de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> + Fe (5 %) + GO (2 %).



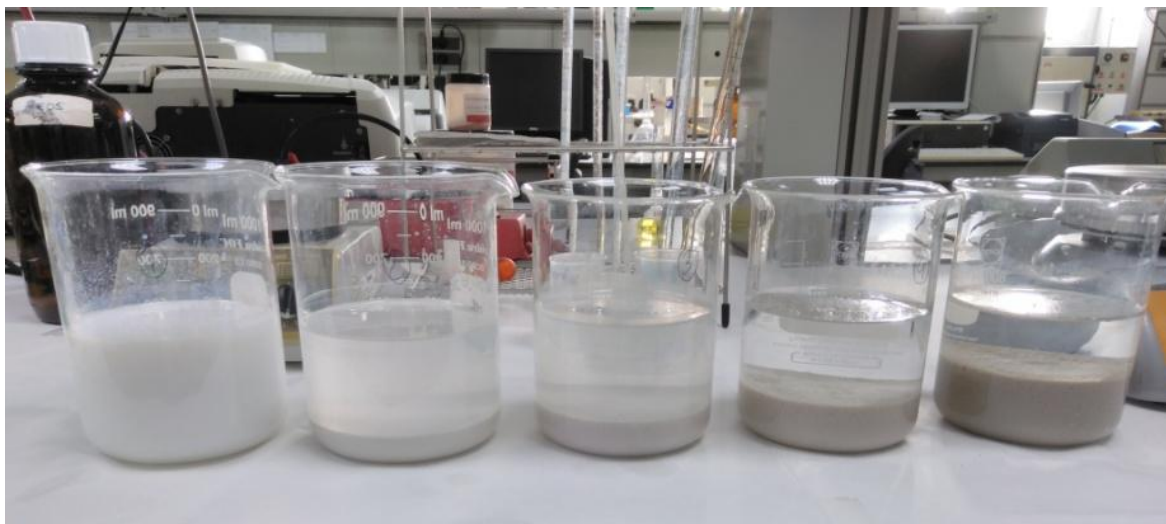
### Síntesis de catalizadores de ZnO con óxido de grafeno

En esta tarea se ha partido de nanopartículas de ZnO comercial (Sigma Aldrich, tamaño menor de 100 nm). De esta manera se podrá establecer una comparativa de la actividad fotocatalítica con el ZnO recuperado. El ZnO comercial se combinó con diferentes proporciones de GO.



**Figura 6.** Dispersiones de ZnO ( $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de ZnO) y GO ( $80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de GO).

La Figura 7 muestra el aspecto de las diferentes disoluciones de síntesis con diferentes proporciones de GO. Se puede observar que sólo la disolución que contiene un 0.1 % de GO no precipita totalmente. Ello puede ser debido a que la cantidad de GO añadida no es suficiente para que el ZnO se fije sobre la superficie del GO. A medida que se aumenta la cantidad de GO, el precipitado se vuelve más esponjoso, debido a una mayor cantidad de GO, que aumenta mucho el área específica del catalizador.



**Figura 7.** Aspecto final de las diferentes disoluciones de síntesis, en las que se emplean diferentes proporciones de GO. De izquierda a derecha (0.1 %, 0.5 %, 1 %, 2 % y 5 %).

## TiO<sub>2</sub>-ZnO y TiO<sub>2</sub>-ZnO-GO

Para sintetizar los catalizadores mixtos se siguió un procedimiento similar al empleado en los anteriores casos. Por ejemplo, en la caracterización de los catalizadores híbridos (TiO<sub>2</sub>-ZnO) mediante la técnica de DLS se pudo observar un tamaño de nanopartícula de unas 2.5 µm. El aumento de tamaño respecto al ZnO puede ser atribuido al crecimiento del TiO<sub>2</sub> sobre las nanopartículas de ZnO.

### Síntesis de catalizadores procedentes de ZnO valorizado.

La síntesis de los catalizadores de ZnO valorizado con óxido de grafeno se realizó siguiendo el mismo procedimiento empleado con el ZnO comercial. Como en el caso del ZnO comercial, se emplearon diferentes concentraciones en peso de GO (0.1 %, 0.5 %, 1 %, 2 % y 5 %).

### CARACTERIZACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES

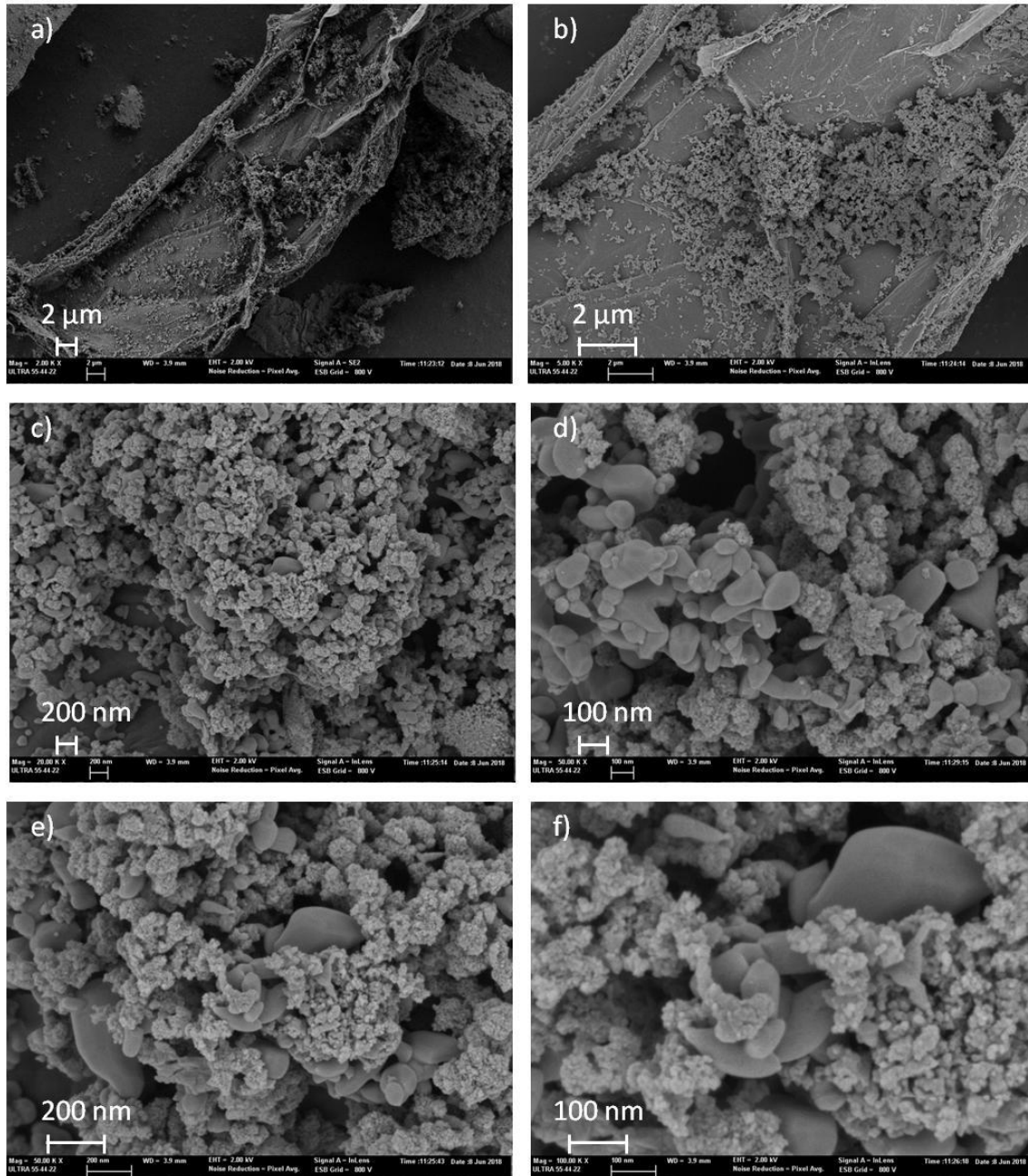
La caracterización de los fotocatalizadores ha sido llevada a cabo mediante diferentes técnicas:

- Microscopía electrónica de barrido de efecto campo (FESEM): Se emplea para observar la morfología de las muestras así como los tamaños de las nanopartículas.
- Energía Dispersiva de Rayos-X (EDX): Se emplea para conocer la composición elemental de las muestras, así como para realizar mapas de distribución de elementos.
- Difracción de Rayos-X (XRD): Se emplea para realizar una caracterización de las fases cristalinas de las muestras. En el TiO<sub>2</sub> sirve para diferenciar las diferentes fases cristalinas presentes (anatasa, rutilo, brookita, etc.).
- Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Visible (UV-Vis DRS): Sirve para caracterizar la absorción espectral de los diferentes fotocatalizadores y poder calcular así el bandgap del fotocatalizador que determinará la energía mínima (longitud de onda mínima) de la fuente de irradiación.

A continuación se muestran algunos ejemplos de caracterización de los fotocatalizadores obtenidos mediante las diferentes técnicas.

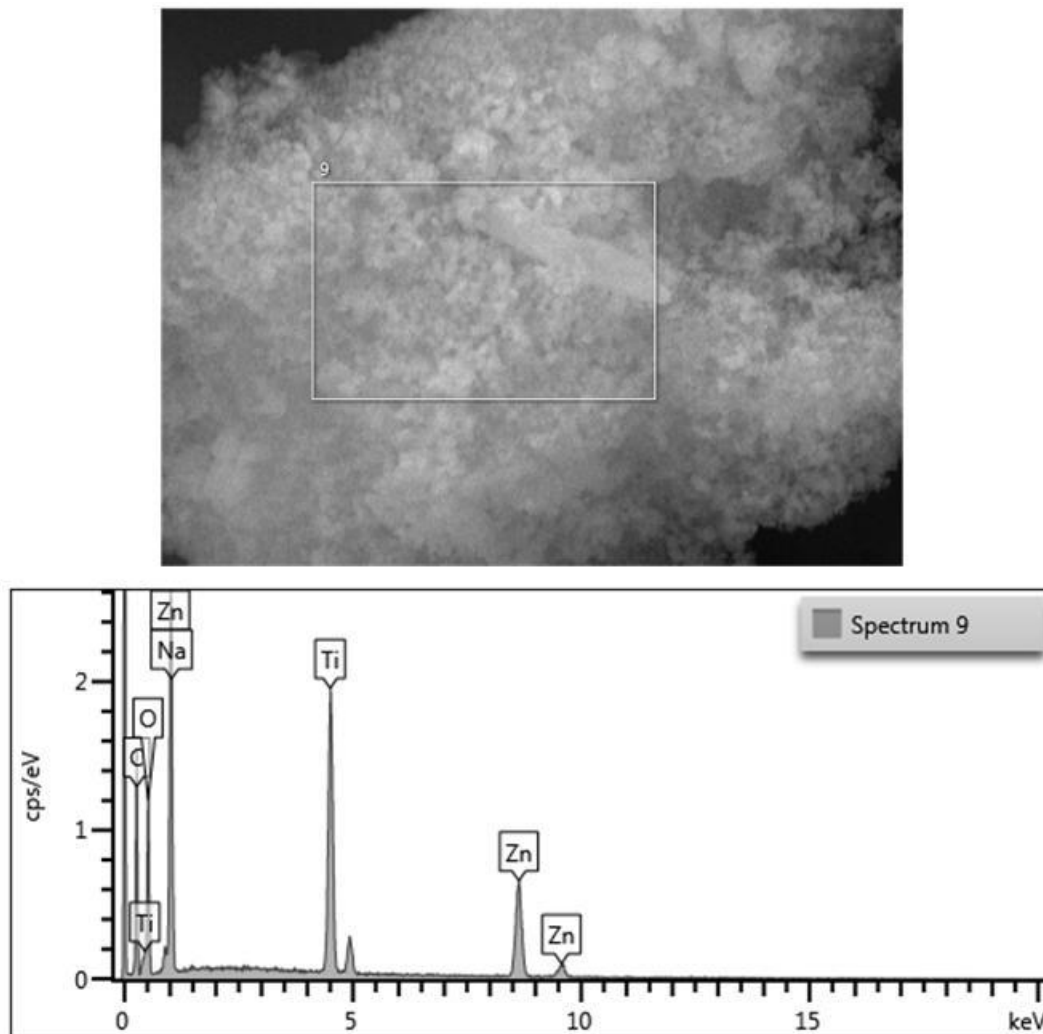
### Microscopía Electrónica de barrido de efecto campo (FESEM)

La Figura 8 muestra las micrográficas de los catalizadores mixtos ZnO comercial-TiO<sub>2</sub>-RGO. En las micrográficas 8-a,b, se puede observar una lámina de RGO recubierta con TiO<sub>2</sub> y ZnO. En las micrográficas 8-c,d,e,f, se pueden distinguir las nanopartículas de ZnO de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, ya que las de ZnO (~100 nm) presentan un mayor tamaño que las de TiO<sub>2</sub> (~20 nm).



**Figura 8.** Micrográficas FESEM de polvos de ZnO comercial-TiO<sub>2</sub>-RGO obtenidos mediante sol-gel. a) x2000, b) x5000, c) x20000, d) x50000, e) x50000, f) x100000.

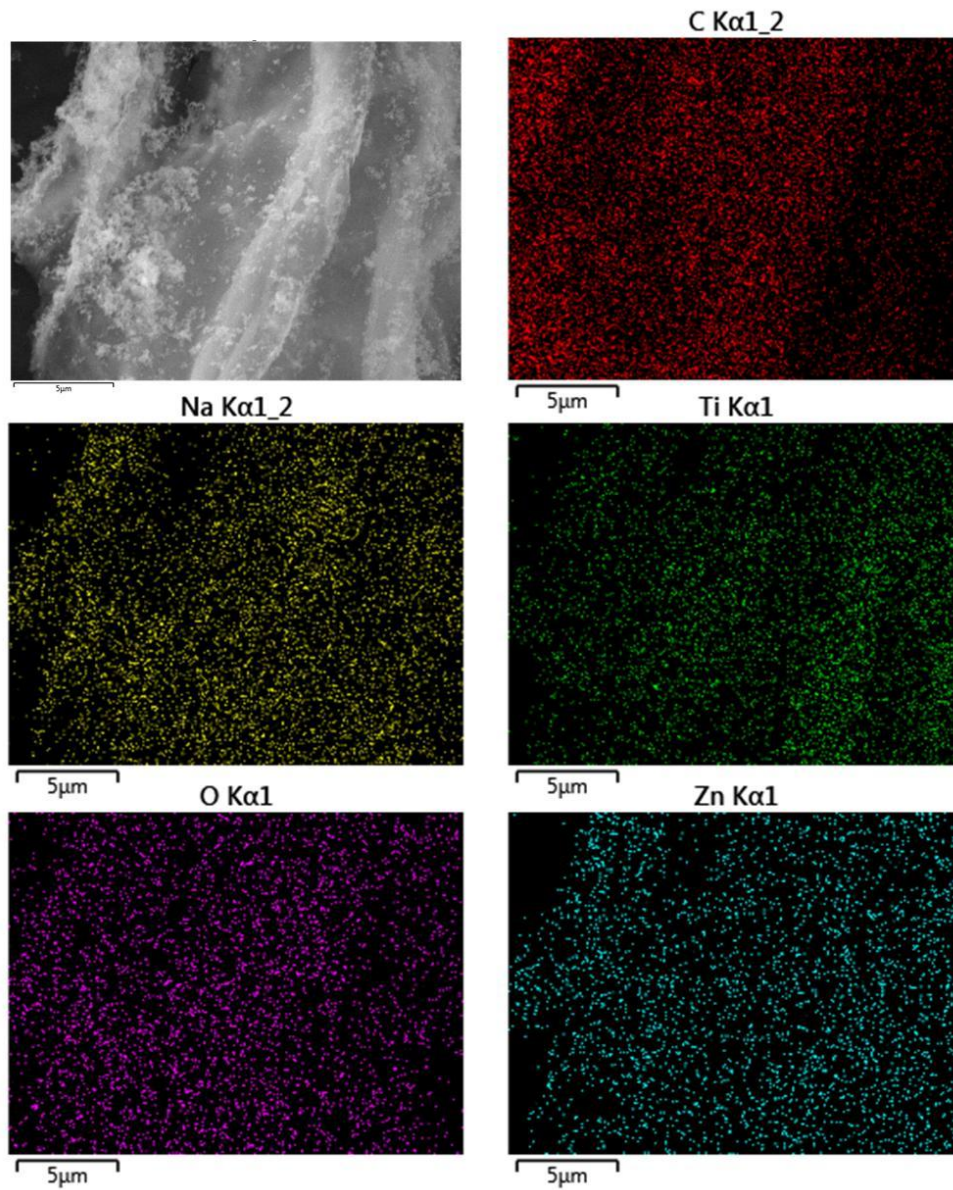
La Figura 9 muestra una micrografía y análisis EDX de polvos de ZnO comercial-TiO<sub>2</sub>-RGO. Se puede observar que la relación atómica Zn:Ti se aproxima a 1:1, lo que indica una proporción cercana al 50 % de ambos componentes en el catalizador mixto.



Element	Line Type	Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
C	K series	9,63	0,09635	30,38	0,58	53,11
O	K series	13,21	0,04446	21,17	0,47	27,79
Na	K series	1,94	0,0082	2,47	0,28	2,26
Ti	K series	20,29	0,20288	17,63	0,26	7,73
Zn	K series	30,79	0,30795	28,34	0,46	9,11
<b>Total:</b>				<b>100</b>		<b>100</b>

**Figura 9.** Micrografía FESEM y análisis EDX de polvos de ZnO comercial-TiO<sub>2</sub>-RGO.

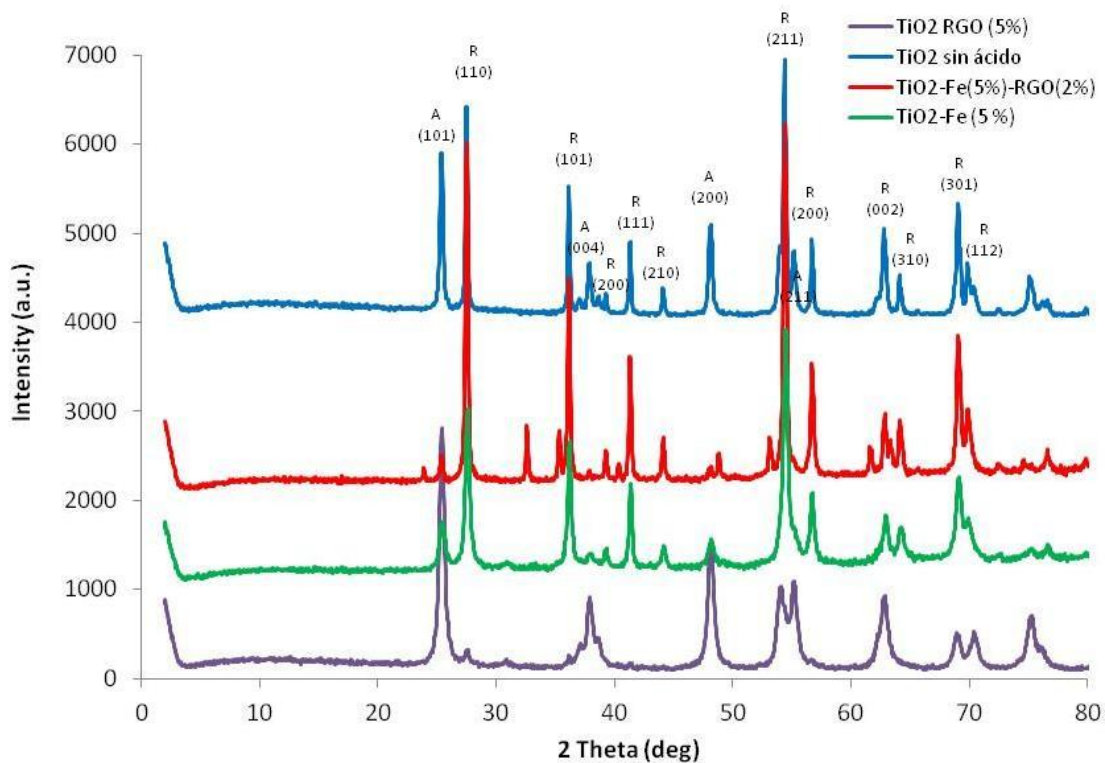
La Figura 10 muestra una micrografía y un análisis de elementos en la micrografía (Ti, Na, O, Zn y C). Se puede observar una distribución homogénea del Ti y Zn, lo que indica una distribución homogénea del ZnO y del TiO<sub>2</sub> en las muestras de ZnO comercial-TiO<sub>2</sub>-RGO.



**Figura 10.** Micrografía FESEM y mapeado de elementos de Ti, Na, C, Zn y O sobre la micrografía de una muestra de ZnO comercial-TiO<sub>2</sub>-RGO (aproximadamente 50 % de cada uno de los componentes).

### Caracterización mediante difracción de Rayos-X

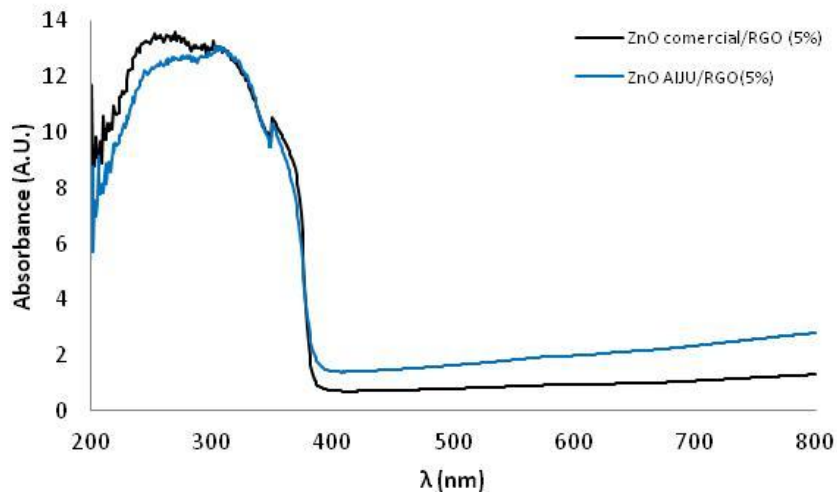
La técnica de difracción de Rayos-X se ha empleado para determinar las fases cristalinas presentes en los catalizadores. La Figura 11 muestra un ejemplo de difractogramas de muestras de  $\text{TiO}_2$  con diferente composición, se puede observar la asignación de fases (A para Anatasa y R para Rutilo) así como los planos cristalinos entre paréntesis. En unas muestras predomina la estructura cristalina Anatasa, mientras en otras predomina la estructura cristalina Rutilo. Esto indica que la temperatura de cristalización final empleada durante la síntesis de los fotocatalizadores ha sido demasiado elevada y debería ser ajustada para obtener la fase cristalina Anatasa mayoritariamente. Por ello durante la próxima anualidad del proyecto se ajustará esta temperatura de tratamiento para obtener unos fotocatalizadores con mejores propiedades fotocatalíticas.



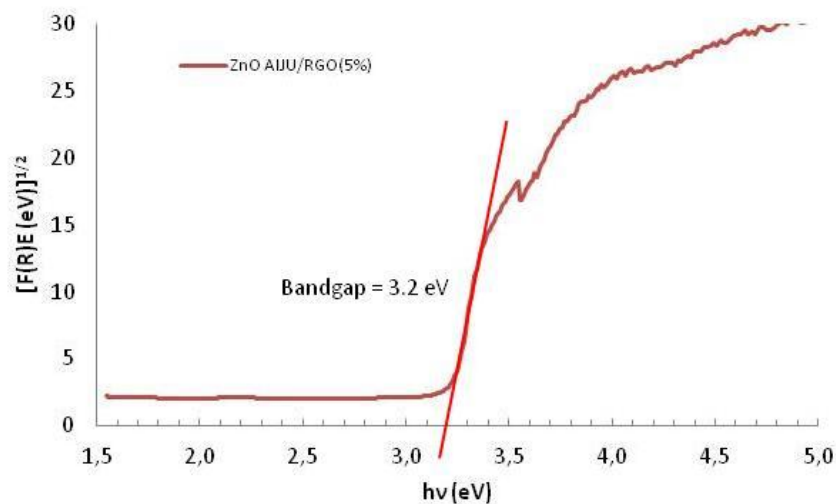
**Figura 11.** Difractogramas de polvos de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{RGO}$  (5%),  $\text{TiO}_2/\text{Fe}$  (5%) y  $\text{TiO}_2/\text{Fe}(5\%)/\text{RGO}$  (2%).

### Espectroscopía de reflectancia UV-visible

Esta técnica se ha empleado para determinar la absorción espectral de los distintos fotocatalizadores, así como su bandgap a través de la transformada Kubelka-Munk. La Figura 12 muestra una comparación de la absorción espectral de los catalizadores ZnO comercial/RGO (5 %) y ZnO AIJU/RGO (5 %). Se puede observar que presentan una absorción parecida. Posteriormente se realizó la representación de la transformada Kubelka-Munk frente a la energía de luz absorbida. La intersección de la tangente a la curva en el cambio de pendiente determina el bandgap del fotocatalizador. El bandgap es de 3.23 eV y 3.2 eV para las muestras de ZnO comercial/RGO (5 %) y ZnO AIJU/RGO (5 %) (Figura 13), respectivamente.



**Figura 12.** Espectro de reflectancia UV-visible de polvos de ZnO recuperado/RGO (5 %) y ZnO comercial/RGO (5 %).



**Figura 13.** Representación de la transformada Kubelka-Munk frente a la energía de la luz absorbida de polvos de ZnO recuperado/RGO (5 %).

## 5. SOPORTE DE CATALIZADORES EN MONOLITOS Y APLICACIÓN

Para la selección de las formulaciones a soportar y teniendo en cuenta los resultados de las caracterizaciones anteriores, se realizaron unas pruebas previas para medir su rendimiento de fotodegradación frente a reactivos trazadores básicos.

Para ello se hizo un montaje a escala laboratorio con un simulador solar, con una lámpara que permite una radiación instantánea media de  $\approx 600 \text{ W/m}^2$  y se testaron diferentes reactivos trazadores orgánicos (azul de metileno, naranja de metilo, rojo de metilo y violeta de cristal).

Para la selección del trazador idóneo se estudió su manipulación y su comportamiento frente a diferentes situaciones de operación (oscuridad (Figura 14), fotólisis (sin adición de fotocatalizadores, Figura 15) y fotocatalísis).

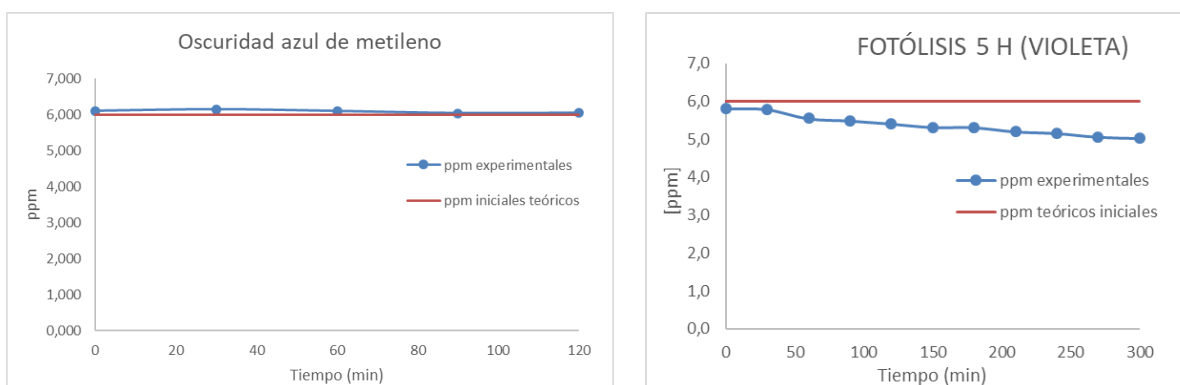


Figura 14. Comportamiento trazadores ante oscuridad y fotólisis.

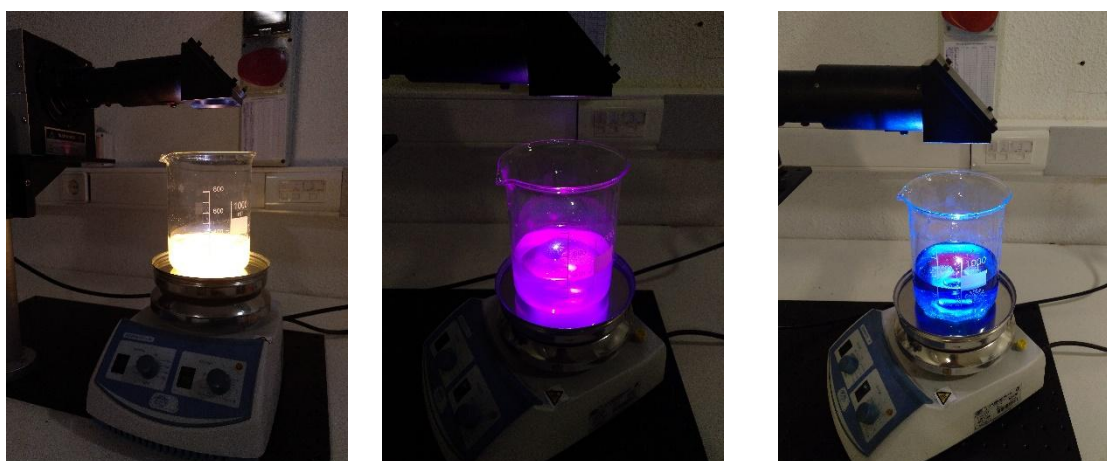
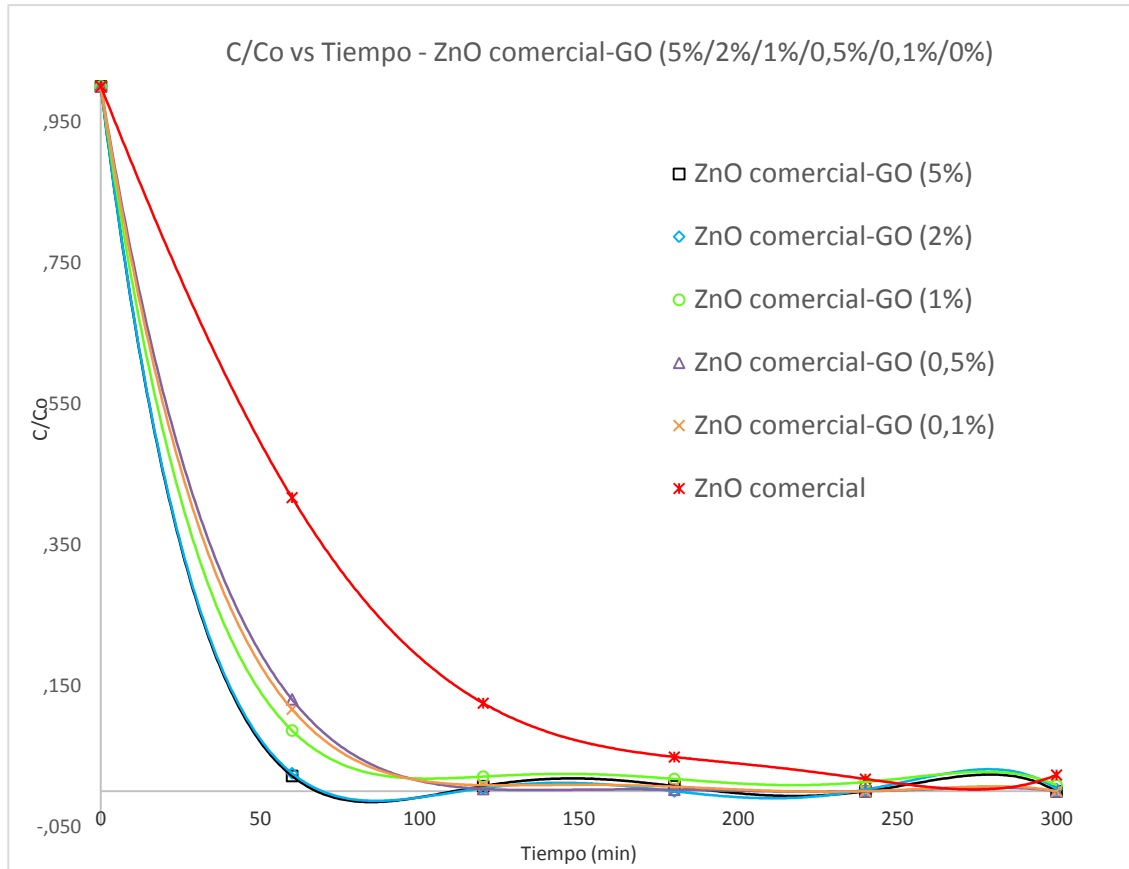


Figura 15. Comportamiento trazadores ante fotólisis.



Tras los resultados obtenidos, se eligió el azul de metileno por su rápida disolución en agua, coloración homogénea, estabilidad (ensayo oscuridad y fotólisis), fácil y cómoda manipulación y por la baja toxicidad.

Finalmente, con el trazador seleccionado (azul de metileno), se procedió a testar la capacidad fotocatalítica de las diferentes formulaciones. A continuación, se detalla el comportamiento en la degradación del azul de metileno con diferentes fotocatalizadores (Figura 16, 17 y 18), así como las conclusiones más importantes.



**Figura 16.** Degradación azul de metileno con ZnO comercial y derivados GO.

En la gráfica anterior se puede apreciar como el GO incrementa la capacidad fotocatalítica del ZnO comercial, siendo el óptimo el de 5% de GO.

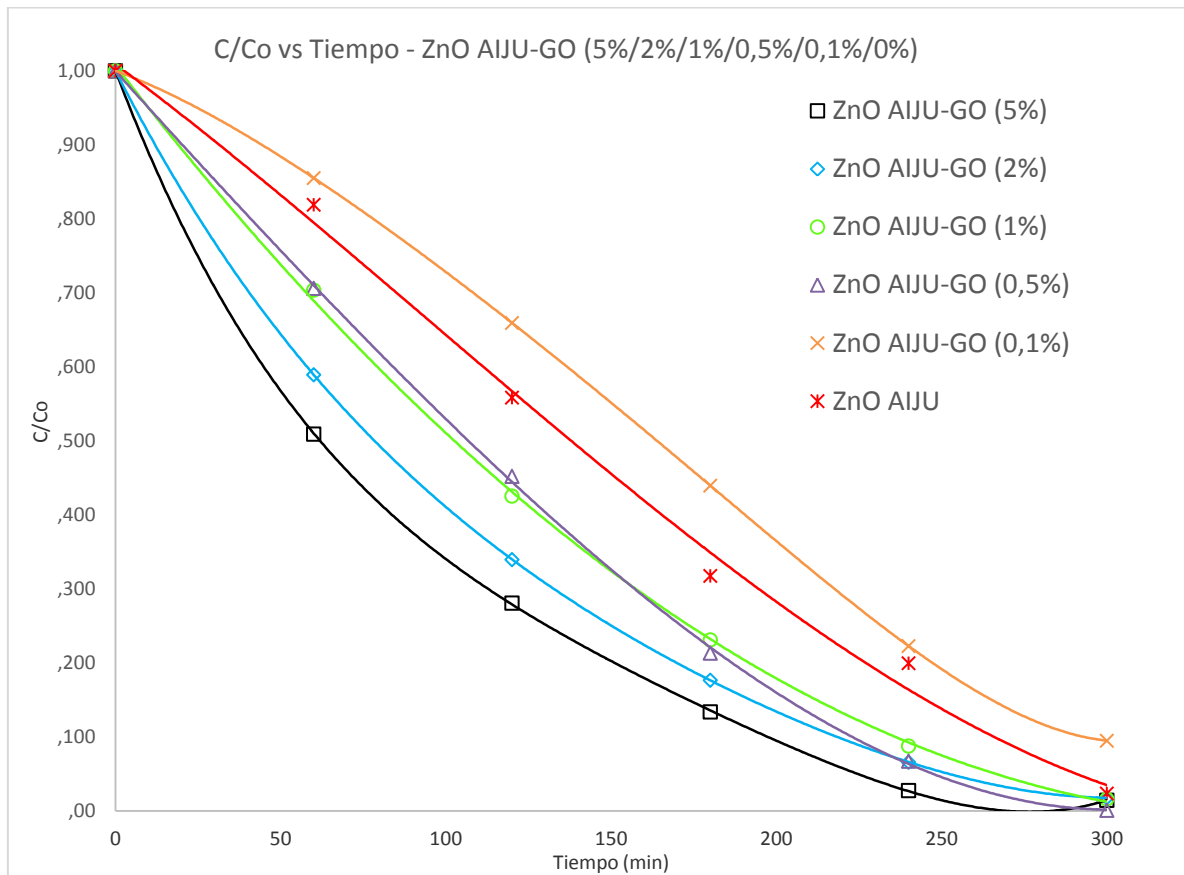
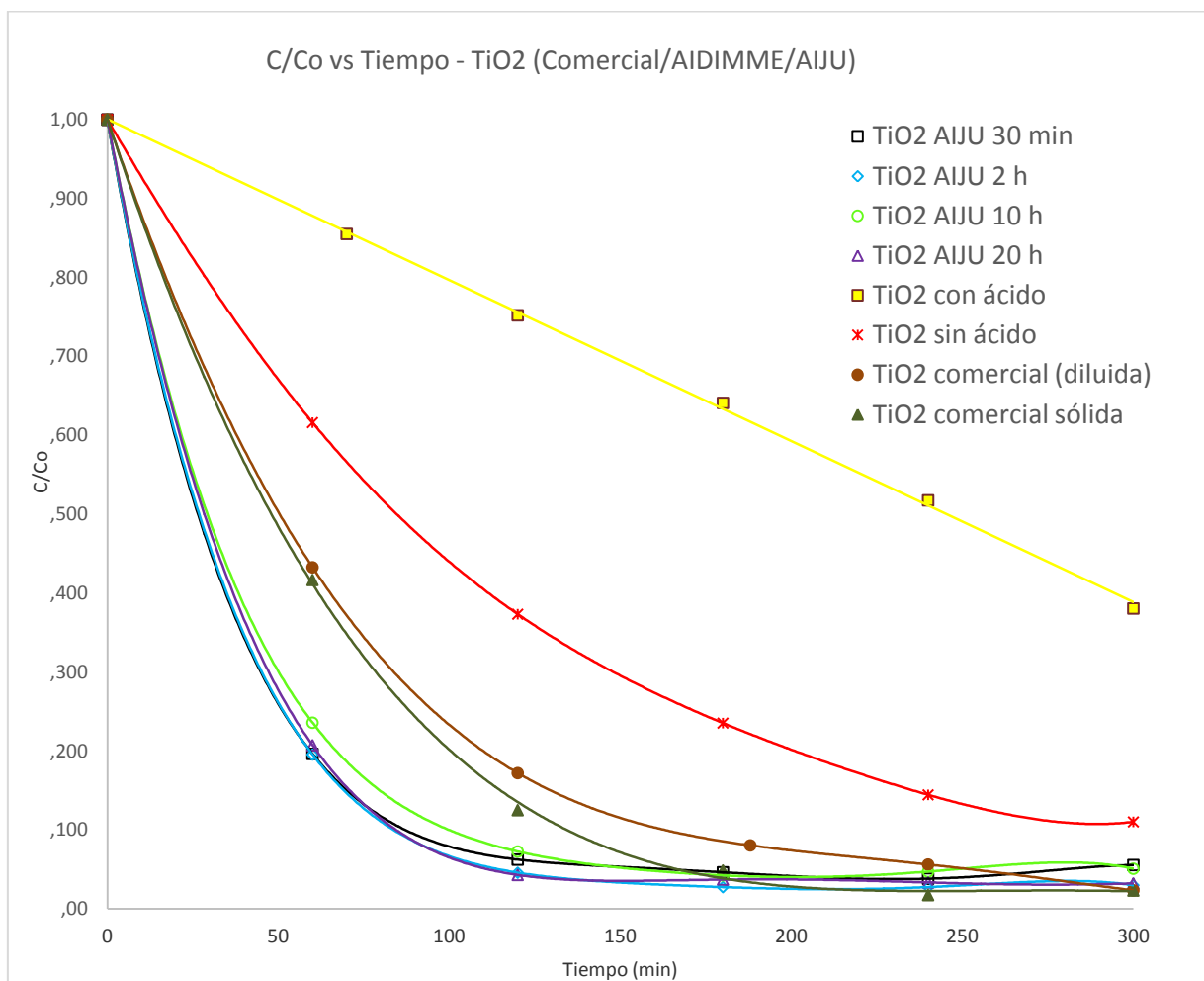


Figura 17. Degradación azul de metileno con ZnO AIJU valorizado y derivados GO.

En la gráfica anterior se puede apreciar como el GO incrementa la capacidad fotocatalítica del ZnO AIJU valorizado, siendo el óptimo el de 5% de GO.



**Figura 18.** Degradación azul de metileno con TiO<sub>2</sub> comercial y sintetizado sol-gel.

Por último y como conclusión de esta tarea se puede decir observando la gráfica anterior, que el método utilizado para la síntesis del TiO<sub>2</sub> (sol-gel con ácido) no es válido (se obtiene una estructura cristalina Rutilo mayoritariamente como se observó en los análisis EDX) y que se deberían reformular todas las formulaciones mixtas con otro método de síntesis, como por ejemplo el del TiO<sub>2</sub> AIJU 2h, o ajustar la temperatura de tratamiento para obtener mayoritariamente la estructura anatasa del TiO<sub>2</sub>, lo cual se va a tener en cuenta para la segunda anualidad del proyecto

Con los resultados anteriores se iniciaron las tareas para la fabricación de monolitos soporte base cerámicos (Figura 19) por técnicas de fabricación aditiva (SLS) y de geometrías sencilla (disco). Por otra parte, se repitió el procedimiento para obtener monolitos fotoactivos con y sin soporte cerámico (Figura 20).



**Figura 19.** Detalle monolitos obtenidos como soporte cerámico (cordierita).



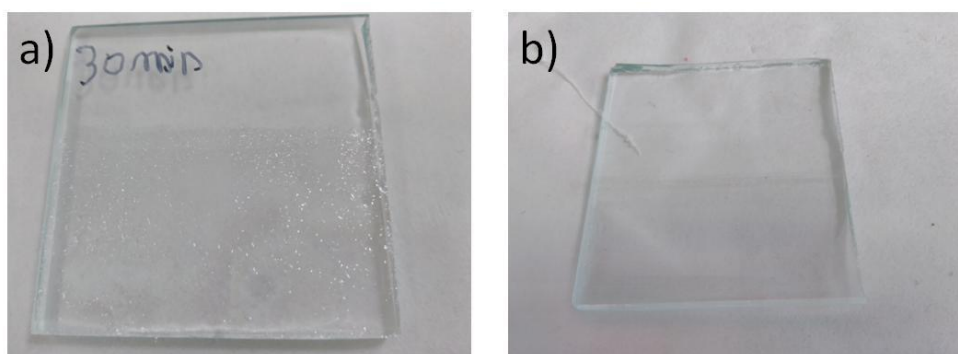
**Figura 20.** Detalle monolitos fotoactivos (ZnO valorizado por AIJU).

Se caracterizaron los monolitos obtenidos por SEM-EDX, concluyéndose que los monolitos de ZnO AIJU recuperado (sin soporte cerámico) tienen una morfología escarpada, en la que el componente prioritario en superficie es el ZnO, lo cual es muy interesante ya que es el compuesto que le otorga las propiedades fotocatalíticas. Además, se aprecia una distribución uniforme de poros lo cual, a priori y a falta de los resultados de la porosimetría, hace incrementar el área específica y por tanto su reactividad en reacciones fotocatalíticas.

De forma paralela a lo anterior, se han realizado pruebas de recubrimiento de los siguientes materiales con materiales fotocatalíticos:

- Vidrio
- Monolitos de cordierita

En el caso del vidrio se empleó un sol de  $\text{TiO}_2$  y no se observó una buena adherencia del recubrimiento (Figura 21) sobre el vidrio debido a que el vidrio presenta una estructura muy plana. Por ello se eligieron monolitos de cordierita como material soporte para fijar los catalizadores mediante inmersión.

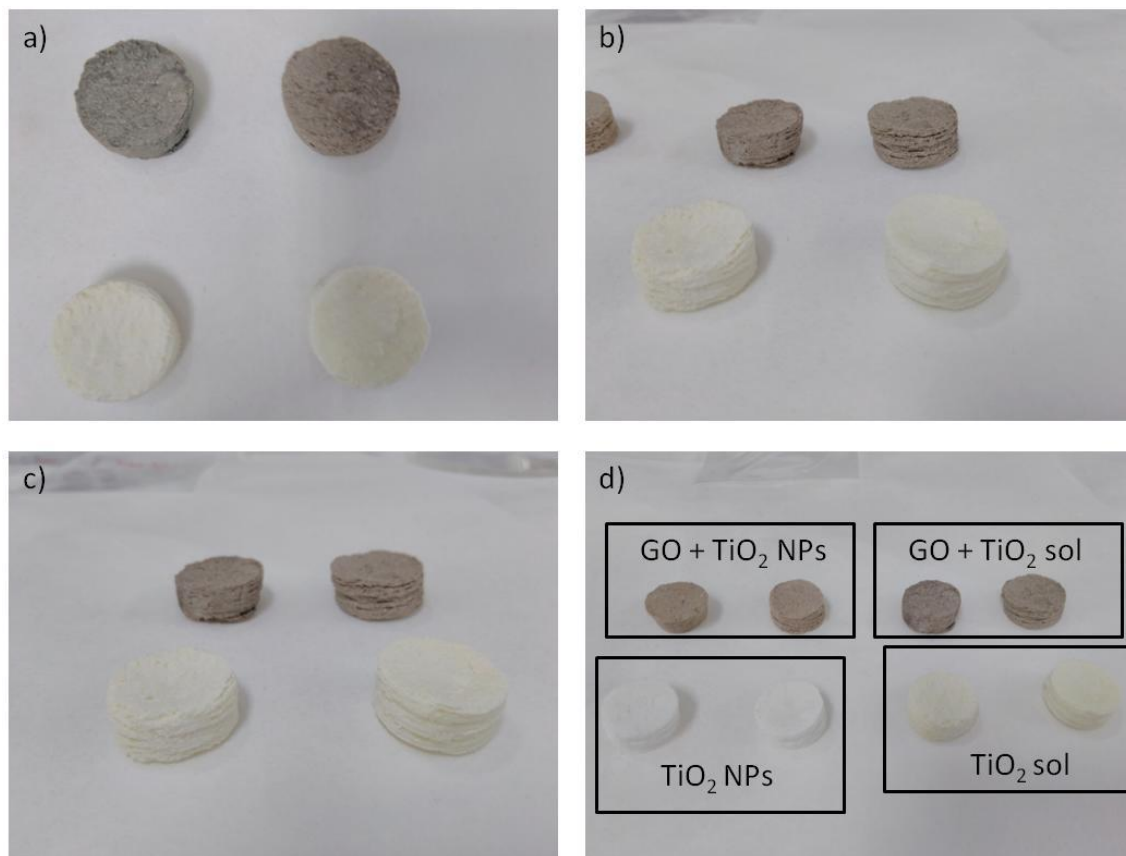


**Figura 21.** Imágenes de vidrios sumergidos en el sol de  $\text{TiO}_2$ .

Se obtuvieron monolitos con óxido de grafeno reducido y sin óxido de grafeno reducido para estudiar su influencia en el proceso fotocatalítico. Posteriormente se estudió la influencia del método de deposición del  $\text{TiO}_2$  (nanopartículas previamente formadas o formas in-situ sobre el sustrato mediante un sol de  $\text{TiO}_2$ ). Finalmente se aplica un tratamiento térmico para reducir el óxido de grafeno y transformar la fase del  $\text{TiO}_2$  a la estructura deseada (anatasa). Se obtuvieron las siguientes muestras:

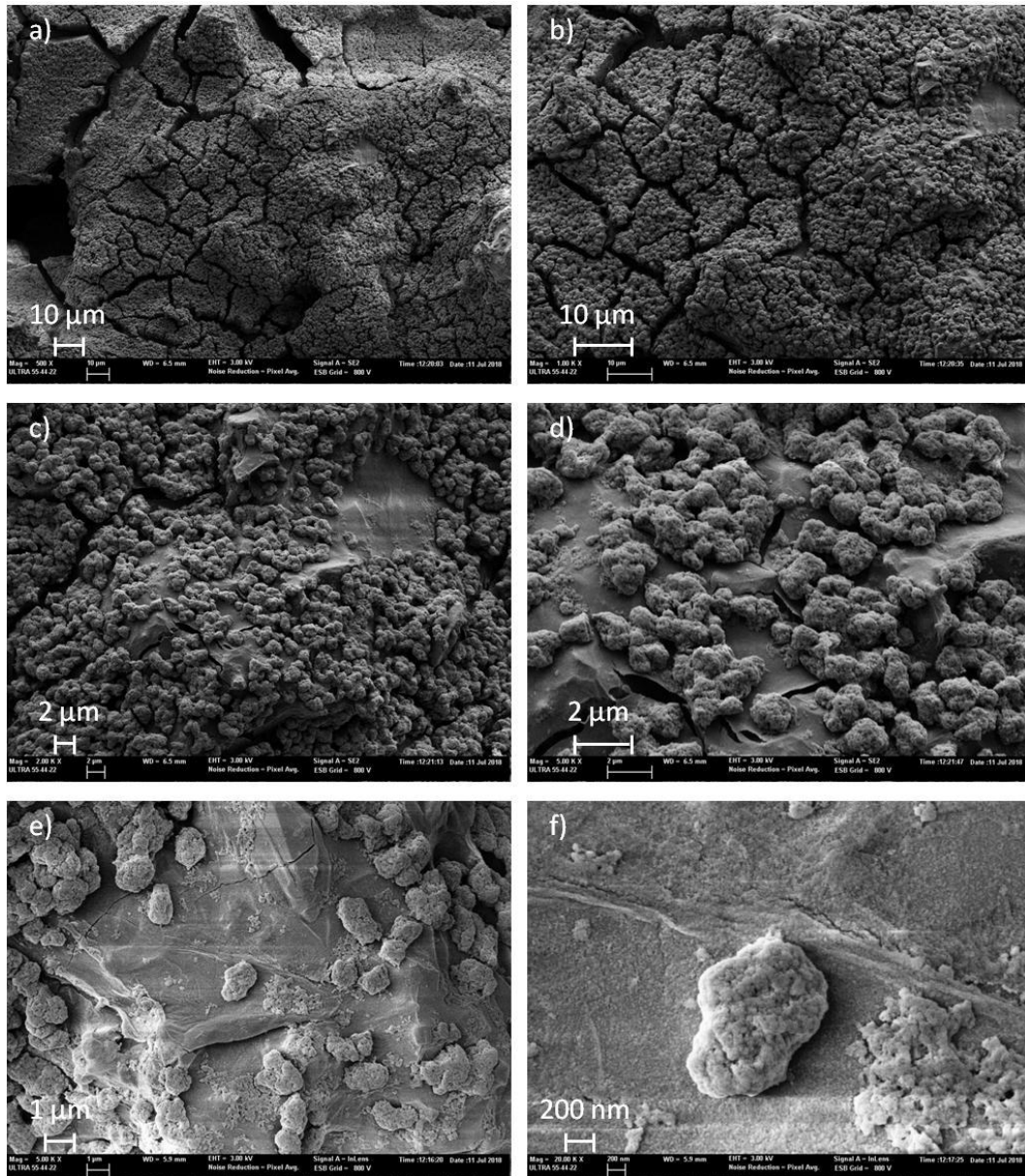
- Monolitos cordierita + nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ .
- Monolitos cordierita + óxido de grafeno reducido + nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ .
- Monolitos cordierita + recubrimiento de sol de  $\text{TiO}_2$ .
- Monolitos cordierita + óxido de grafeno reducido + recubrimiento de sol de  $\text{TiO}_2$ .

La Figura 22-a,b,c muestra el aspecto de los monolitos después de recubrir los monolitos (con un sol de  $\text{TiO}_2$ ). En la Figura 22-d se muestra el aspecto de los monolitos con óxido de grafeno y sin óxido de grafeno recubiertos con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  y con el sol de  $\text{TiO}_2$ . El óxido de grafeno aporta el color marrón al monolito. El monolito base de cordierita es totalmente blanco. En el caso de ser recubrir los monolitos con el sol de  $\text{TiO}_2$ , presentan un color amarillento debido al sol de  $\text{TiO}_2$  que presenta este color.



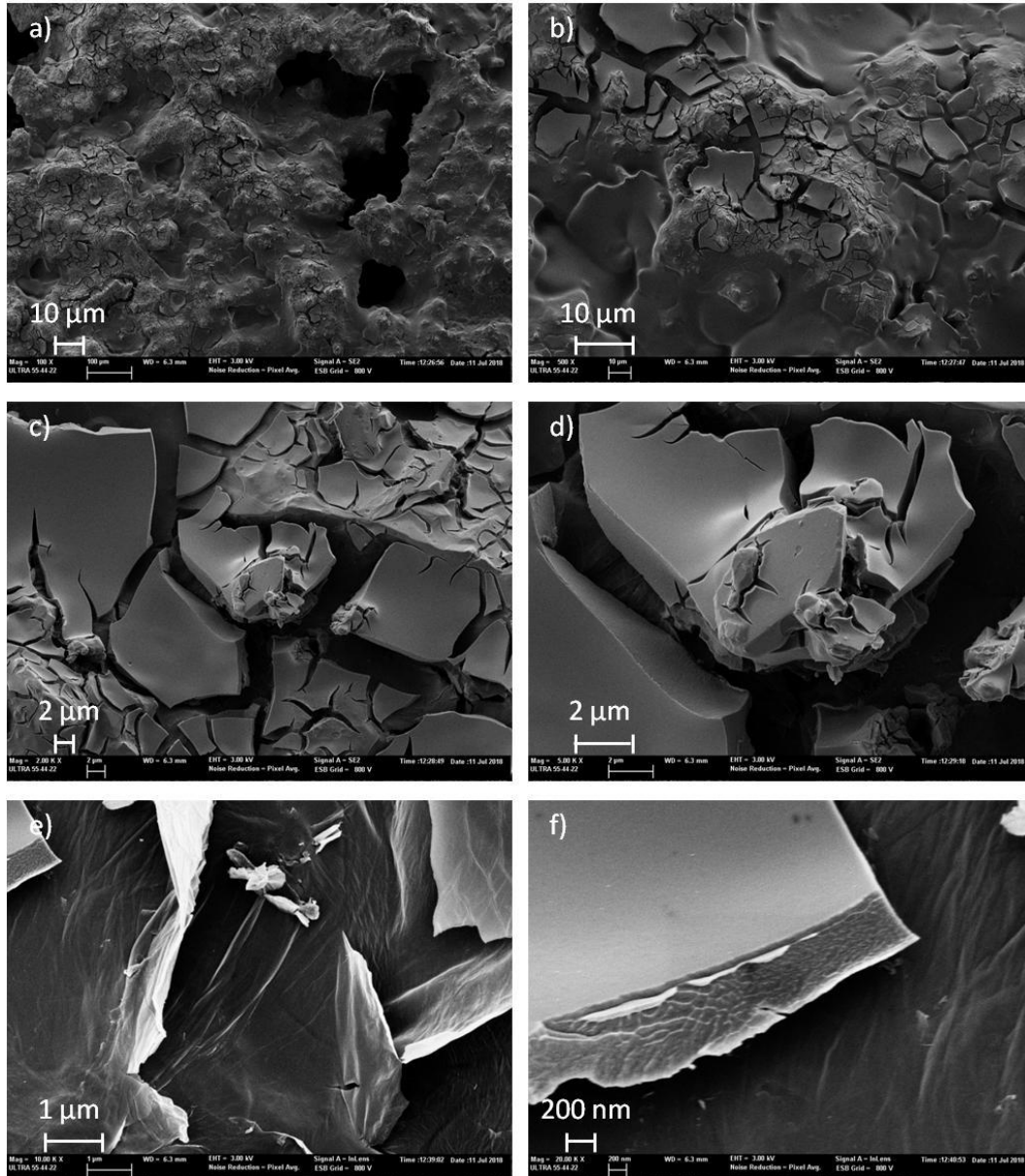
**Figura 22.** a) Monolitos de cordierita, b) proceso de deposición de óxido de grafeno sobre los monolitos de cordierita, c), d) monolitos de cordierita con óxido de grafeno.

Se ha realizado una caracterización de la distribución del óxido de grafeno, así como de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  de los monolitos recubiertos obtenidos en la tarea 4.5. Para ello se ha empleado la técnica de FESEM (microscopía electrónica de barrido de efecto campo) y la técnica de microanálisis EDX (energía dispersiva de Rayos-X). La Figura 23 muestra micrografías de un monolito de cordierita recubierto con óxido de grafeno reducido y nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . En general no se observan las láminas de RGO debido a que las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  han sido depositadas sobre las láminas de RGO.



**Figura 23.** Micrografías FESEM de un monolito de cordierita recubierto con RGO y recubierto con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . a) x500, b) x1000, c) x2000, d) x5000, e) x5000, f) x20000.

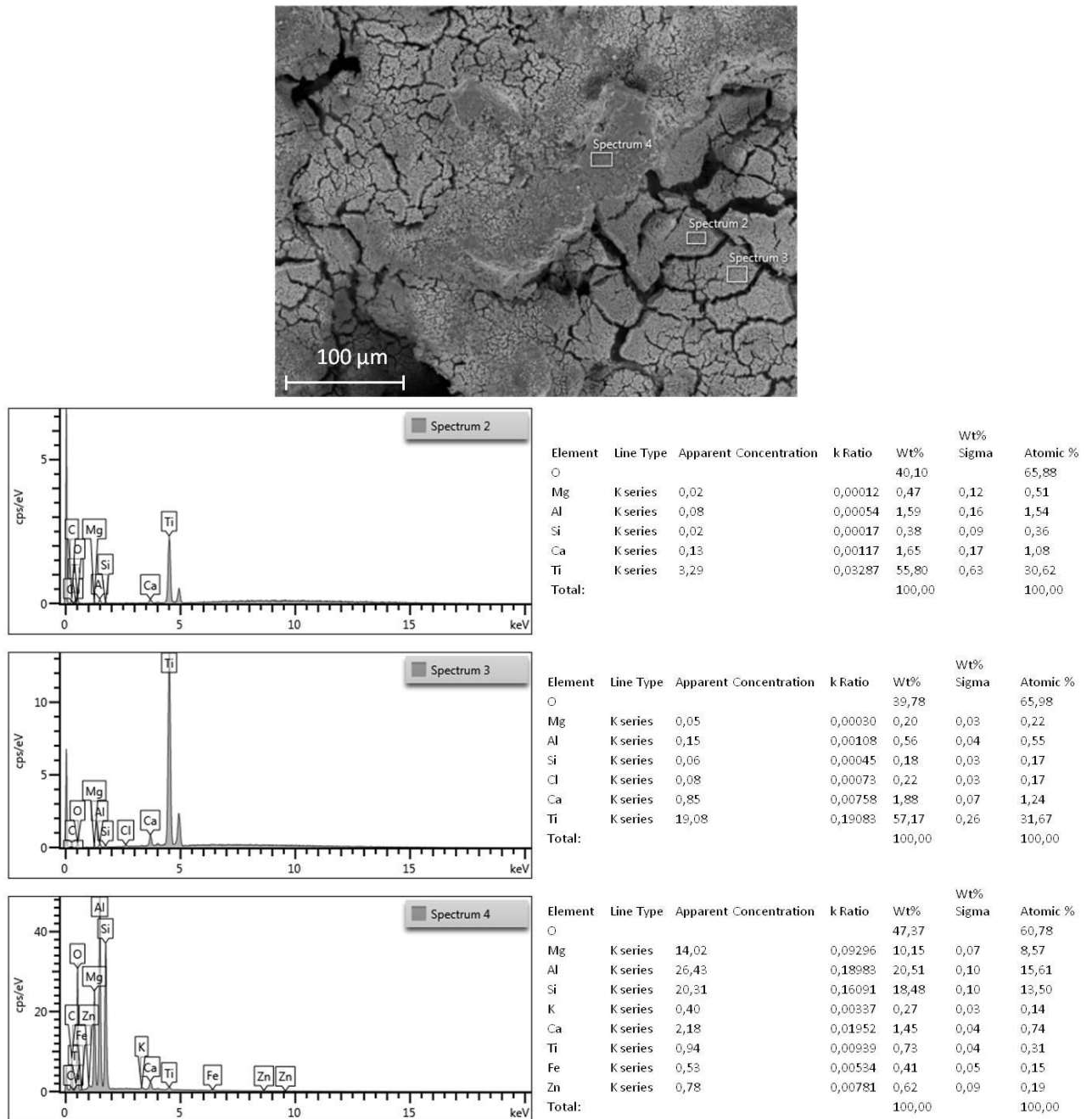
La Figura 24 muestra micrografías de un monolito de cordierita recubierto con óxido grafeno reducido y con un recubrimiento de  $\text{TiO}_2$  obtenido mediante la aplicación de un sol de  $\text{TiO}_2$ . En este caso se puede observar una estructura en forma de láminas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas al secar el film de  $\text{TiO}_2$  en estufa. En la Figura 24-f se puede observar la estructura ondulada de las láminas de RGO depositadas sobre el monolito de cordierita.



**Figura 24.** Micrografías FESEM de un monolito de cordierita recubierto con RGO y recubierto con un sol de  $\text{TiO}_2$ . a) x100, b) x500, c) x2000, d) x5000, e) x10000, f) x20000.



La Figura 25 muestra un análisis EDX de un monolito de cordierita recubierto con RGO y nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. En los diferentes análisis se puede observar una presencia importante de Ti en la composición atómica, lo que indica la incorporación de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. Los resultados en el caso de recubrir el monolito con el sol de TiO<sub>2</sub> fueron similares.



**Figura 25.** Micrografía FESEM y análisis EDX de un monolito de cordierita recubierto con RGO y recubierto con nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.

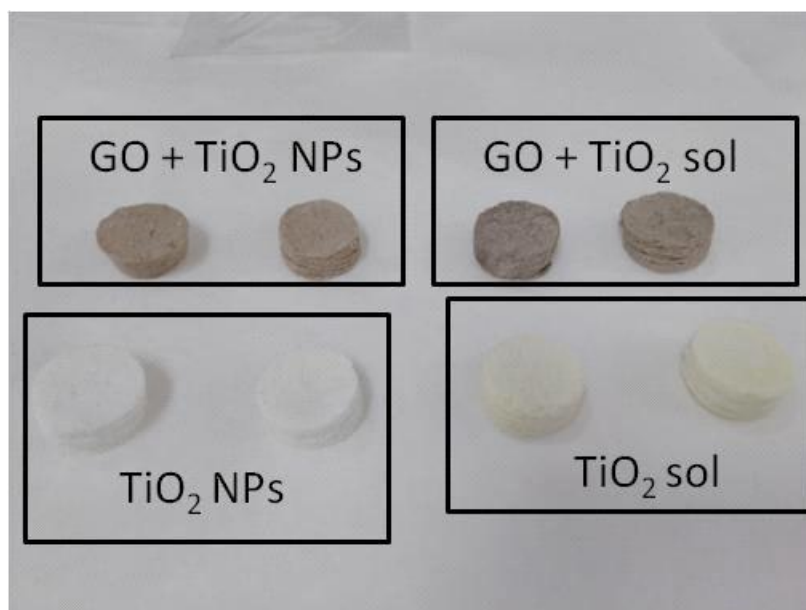
## 6. DESARROLLO DE PROTOTIPO

Para la construcción del reactor se ha seleccionado en principio la tecnología LED en lugar de emplear lámparas UV. Para ello se han seleccionado y comprado los LEDs que van a ser montados en el reactor. Se han seleccionado LEDs de 365 nm, energía mayor que el bandgap del fotocatalizador (determinado mediante espectroscopía de reflectancia UV-visible).

Para evitar el contacto con el agua, se empleará un tubo de cuarzo. Dentro del tubo se insertarán los LEDs. Se ha seleccionado el cuarzo como material ya que no absorbe radiación en el UV-visible. A 365 nm no absorbe prácticamente radiación, lo que facilitará la irradiación del agua contaminada a tratar.

Durante la segunda anualidad del proyecto se procederá a comprar los tubos de cuarzo, cuando se apruebe la siguiente anualidad del proyecto. Se seleccionará el diámetro del tubo de cuarzo en función del número de LEDs que se inserten en el tubo. El diámetro del tubo se optimizará también para conseguir una buena refrigeración de los LEDs.

En principio, el catalizador va a ser soportado sobre monolitos cerámicos. En el PT4 se han conseguido buenos resultados de fijación del catalizador (bien sea por la inclusión del material fotocatalizador en la estructura del monolito, o bien por deposición del fotocatalizador sobre el soporte monolítico cerámico (Figura 26)).



**Figura 26.** Ejemplos de monolitos recubiertos con óxido de grafeno o sin óxido de grafeno y recubiertos con nanopartículas de TiO<sub>2</sub> o con un sol de TiO<sub>2</sub>.

Los monolitos podrían ser fijados en el reactor en torno a los LEDs para aumentar la eficiencia del proceso. El diseño de los monolitos podría ser adaptado para crear diferentes formas, de tal forma que se maximice el área superficial de catalizador expuesto a la radiación.