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/2018/9 (AIDIMME) Nº Expte IMDEEA/2018/7 (AIJU)

Titulo Entregable: RESUMEN EJECUTIVO Nº Entregable:

Este documento recoge información pública sobre el proyecto Fotografeno

PARTNERS: AIDIMME y AIJU











Contenido

1.	OBJETIVOS	3
2.	ACTIVIDADES REALIZADAS	3
3.	OBJETIVOS DEL PROYECTO	3
4.	PREPARACIÓN DE FOTOCATALIZADORES	5
5.	SOPORTE DE CATALIZADORES EN MONOLITOS Y APLICACIÓN	12
6.	PRUEBAS DE ESTABILIDAD Y ACTIVIDAD CATALÍTICA	35
7.	DESARROLLO DE PROTOTIPO	49
8.	PRUEBAS DEMOSTRATIVAS	55









1. OBJETIVOS

Resumen Ejecutivo

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

2. ACTIVIDADES REALIZADAS

En este entregable se incluyen las siguientes actividades que han sido realizadas durante la segunda 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.
- PT7. Pruebas demostrativas.

3. OBJETIVOS DEL PROYECTO

El objetivo general del proyecto es desarrollar un prototipo de reactor fotocatalítico con eficiencia mejorada, basado en catalizadores de TiO₂ y/o ZnO depositados sobre óxido de grafeno reducido, dopados con iones metálicos y que empleará técnicas innovadoras para su soporte físico (fabricación aditiva, inmersión y esprayado). Dentro de los catalizadores a desarrollar de ZnO, se utilizará ZnO procedente de una valorización material de un residuo metálico no férreo (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 fotocatálisis. 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 TiO₂ mediante tecnología sol-gel dopados con iones metálicos y depósitos sobre óxido de grafeno reducido.
- Evaluación del uso de ZnO recuperado de un proceso industrial como fotocatalizador.
- Síntesis de óxido de grafeno reducido con el 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, esprayado, inmersión).







Resumen Ejecutivo





- 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 segunda anualidad del proyecto.







Resumen Ejecutivo



4. PREPARACIÓN DE FOTOCATALIZADORES

Tarea 3.4. Síntesis de catalizadores procedentes de ZnO valorizado.

Durante esta anualidad se continuó con la síntesis de los fotocatalizadores de ZnO valorizado /RGO. Se sintetizaron unos 3 kg de ZnO recuperado con un 2 % de óxido de grafeno. La Figura 1-a muestra el pesaje del ZnO para calcular la cantidad de GO que hay que añadir. En la Figura 1-b se muestra el proceso de síntesis de aproximadamente 1 kg de catalizador. Este proceso se tuvo que repetir tres veces para conseguir los 3 kg de catalizador que se sintetizaron. En la Figura 1-c se muestran todos los vasos que se obtuvieron con el fotocatalizador húmedo, el catalizador se secó en estufa para eliminar la humedad del mismo. La Figura 1-d muestra los 3 kg de fotocatalizador después de la fase de secado y después de moler el mismo. La Figura 2 muestra el catalizador en el horno antes de ser tratado térmicamente.



Figura 1. Proceso de síntesis del fotocatalizador ZnO recuperado / GO (2%).











Figura 2. Imágenes del catalizador de ZnO recuperado / GO (2%) antes de realizar el tratamiento térmico.

Tarea 3.5. Caracterización química y microscópica.

Se realizó una caracterización mediante microscopía electrónica de barrido de efecto campo (FESEM) de los catalizadores de ZnO recuperado/GO 5 %.

En el presente proyecto se han obtenido micrografías con un microscopio electrónico de barrido de efecto campo (FESEM) (el cual se encuentra en el Servicio de Microscopía Electrónica de la Universitat Politécnica de València) (Figura 3) a través de una subcontratación. El microscopio electrónico de barrido de efecto campo presenta una serie de ventajas cuando se compara con un microscopio electrónico de barrido normal (SEM). Mediante el FESEM se puede obtener una mayor resolución y empleando un voltaje de aceleración menor que cuando se emplea el SEM. Ello es debido a que el haz electrónico se encuentra más confinado cuando se emplea un cañón de emisión de electrones (FEG) que cuando se emplea un filamento de tungsteno (en el caso del SEM). Además, el equipo de FESEM cuenta con un detector de energía dispersiva de Rayos X, EDS (OXFORD INSTRUMENTS). Este detector recibe los Rayos X procedentes de cada uno de los puntos de la superficie sobre los que pasa el haz de electrones. Como la energía dispersada de los Rayos X es característica de cada elemento químico, proporciona información analítica cualitativa y cuantitativa de puntos, líneas o áreas seleccionadas en la superficie de la muestra. Esta técnica se conoce como Microanálisis por EDS. La técnica de energía dispersiva de rayos-X permite también realizar un mapa con la distribución de elementos, lo que permite conocer la localización espacial de los diferentes elementos.











Figura 3. Microscopio electrónico de barrido de efecto campo (FESEM) Zeiss Ultra 55 del Servicio de Microscopía Electrónica de la Universitat Politécnica de Valencia.¹

A continuación, se muestran algunas de las micrografías y análisis llevados a cabo durante la segunda anualidad del proyecto de investigación. El resto de micrografías y análisis se han integrado en el Entregable 3.1. Informe resultados síntesis y caracterización química y microscópica de los catalizadores.

La Figura 4 muestra las micrografías obtenidas para polvos de catalizador de ZnO/GO (2%) después de aplicar el tratamiento térmico, que consigue reducir los grupos funcionales del GO.

En las micrografías se pueden observar las láminas de óxido de grafeno reducido a altos aumentos (Figura 4-e,f) y encima de las láminas se encuentran depositadas la nanopartículas de ZnO.

¹ http://www.upv.es/entidades/SME/info/854395normalc.html











Figura 4. Micrografías FESEM de polvos de ZnO recuperado – GO (2%). a) x1000, b) x5000, c) x10000, d) x20000, e) x20000, f) x50000.











Resumen Ejecutivo

Caracterización mediante FTIR

La Figura 5 muestra el espectro FTIR de las muestras de ZnO recuperado + GO con cantidades de GO de 0.1 %, 0.5 %, 1 %, 2 % y 5 %. En la figura se han asignado las principales bandas. La más destacable por lo que respecta al óxido de grafeno es la banda alrededor de 1400 cm⁻¹ que es atribuida a la vibración C-O de grupos carboxy presentes en el óxido de grafeno. Esta banda desaparece después de reducir térmicamente el óxido de grafeno a óxido de grafeno reducido, como se puede observar en la **Figura 6**. La desaparición de esta banda indica la desaparición de estos grupos debido a la reducción térmica y el restablecimiento de la estructura sp² del grafeno.



Figura 5. Espectros FTIR de ZnO recuperado + GO (0.1 %, 0.5 %, 1 %, 2 % y 5 %).



Figura 6. Espectros FTIR de ZnO recuperado + RGO (0.1 %, 0.5 %, 1 %, 2 % y 5 %).



Resumen Ejecutivo





Difracción de Rayos-X

La técnica de difracción de Rayos-X se ha empleado para determinar las fases cristalinas presentes en los catalizadores.

A continuación se muestra el difractograma individual de una muestra de ZnO recuperado/RGO (5 %) (**Figura 7**), así como una comparación con una muestra de ZnO comercial/RGO (5%) (**Figura 8**). En las muestras que contienen ZnO, la principal estructura cristalina que se observa es la Wurtzita (W).

En el gráfico individual se muestra el difractograma; así como una tabla con los principales picos (2 Theta e intensidades), estructura cristalina y plano cristalino.

En el gráfico donde se muestra la comparación entre el ZnO comercial / RGO (5%) y el ZnO recuperado / RGO (5%) se puede observar la presencia de los mismos picos con unas intensidades de pico muy parecidas, lo que indica una estructura cristalina muy parecida para ambos tipos de ZnO.



ZnO recuperado/RGO (5 %)

Figura 7. Difractograma de polvos de ZnO recuperado/RGO (5 %).





Resumen Ejecutivo





Comparación ZnO/RGO, ZnO AIJU/RGO



Figura 8. Difractograma de polvos de ZnO comercial/RGO y ZnO recuperado/RGO.







Resumen Ejecutivo



5. SOPORTE DE CATALIZADORES EN MONOLITOS Y APLICACIÓN

Tarea 4.1. Selección de catalizadores fotoactivos a soportar

Para realizar una adecuada selección de los fotocatalizadores a soportar, se tuvieron en cuenta los resultados obtenidos según la caracterización química y microscópica de las distintas formulaciones de catalizadores fotoactivos sintetizadas anteriormente.

Para ello, primeramente, se seleccionó el azul de metileno, de entre otros, como trazador orgánico (ejemplo de molécula orgánica tipo que se pretende eliminar por fotocatálisis en aguas residuales), por su rápida y completa solubilidad en agua, coloración homogénea, fácil y cómoda manipulación, baja toxicidad y gran estabilidad frente a la decoloración tanto con el tiempo (ensayo oscuridad), como bajo radiación ultravioleta (fotólisis).

En esta experimentación se midió la degradación del azul de metileno, como reactivo trazador orgánico, en un simulador solar (Figura 9) en presencia de los fotocatalizadores desarrollados.





A continuación, se detallan los resultados experimentales más significativos obtenidos, de modo que se indica un resumen de las formulaciones que mejor comportamiento han tenido de cada una de las familias testadas (Figura 10**jError! No se encuentra el origen de la referencia.**). En el caso de las formulaciones que llevaban GO, se eligió aquellas que requerían de menor % de GO para rendimientos equiparables de fotodegradación, para así luego tener que consumir menos. Descartándose todos los que van dopados con Fe.











Figura 10. Resultados mejores muestras.

Para soportar las formulaciones fotocatalíticas se estudió el hacerlo en forma de soporte monolítico (monolito/pastilla) (tareas 4.2, 4.3 y 4.4) y depositado por esprayado/sumergido (tarea 4.5 y 4.6)

Tarea 4.2. Fabricación de monolitos soporte base cerámicos

En esta tarea se llevó a cabo la fabricación de monolitos por SLS a partir de materiales cerámicos precursores de la Cordierita (talco y mullita) con el fin de optimizar parámetros experimentales del proceso de impresión. Este material cerámico posteriormente se empleó también como soporte físico y estructural de los fotocatalizadores en algunas de las pruebas que se realizaron por SLS.

Para la fabricación de los monolitos se mezclaron los materiales cerámicos y el aglomerante en relaciones 4/6 respectivamente. El aglomerante polimérico empleado fue una resina de fenolformaldehído cuyo tamaño medio de partícula estaba en torno a las 80 micras. El diseño 3D escogido para la fabricación de los monolitos por SLS era de geometría cilíndrica. En la Figura 11 se muestra una secuencia de imágenes del proceso de fabricación de monolitos de cordierita por SLS.











Figura 11. Fabricación de monolitos de cordierita por SLS.

Tras un proceso de limpieza y de tratamiento térmico en aire hasta 1300ºC se obtuvieron los monolitos finales (Figura 12).









Figura 12. Monolitos de cordierita después de la calcinación en aire a alta temperatura.

Los monolitos de cordierita obtenidos mostraron una elevada resistencia mecánica y una alta porosidad externa que los hace, a priori, aptos para su recubrimiento con materiales fotoactivos por la elevada superficie expuesta que presentan.

Tarea 4.3. Fabricación de monolitos fotoactivos con y sin soporte base cerámico

En esta tarea se llevó a cabo la fabricación de monolitos de materiales fotoactivos. Primeramente, se trabajó con los monolitos basados en óxido de zinc con y sin soporte cerámico de cordierita mediante SLS, partiendo de las experiencias previas realizadas en la tarea anterior. Para finalmente poder ajustar el tamaño y forma de los soportes monolíticos







Resumen Ejecutivo





teniendo en cuenta los requisitos necesarios por parte de la planta piloto. Para ello se hicieron diferentes pruebas con diferentes formulaciones y geometrías (discos cóncavos y discos convexos), así como se procedió a realizar un doble test para evaluar su idoneidad mecánica, primero frente a la compresión y segundo frente a la inmersión en medio acuoso.



Figura 13. Monolitos de ZnO valorizado por AIJU.

Finalmente se optó por los discos convexos (pastillas), y para ello se seleccionó un diseño de tamaño reducido (1 cm de diámetro y una altura de 2-3 mm) y compuesto únicamente por formulación fotoactiva. Aunque se requirieron de aditivos aglomerantes/compactantes (resina) con el fin de obtener propiedades mecánicas adecuadas, en cuanto a consistencia y rigidez.

A continuación, se detalla una selección de los soportes desarrollados y que mejores propiedades presentaron:

FORMULACIÓN	TEST COMPRESIÓN	TEST INMERSIÓN	OBSERVACIONES
ZnO AIJU + 2% resina (TT 600°C) (ОК	ОК	Mecánicamente aguantan bien y en el agua tanto si se humedecen previamente como si no, no se rompen.
ZnO AIJU + 5% resina (TT 600ºC) (ОК	ОК	Mecánicamente aguantan bien y en el agua tanto si se humedecen previamente como si no, no se rompen.

Tabla 1. Evaluación propiedades mecánicas discos convexos.











Figura 15)			
ZnO Comercial + 2% resina (TT 550°C) (ОК	ОК	Buenas propiedades mecánicas, aunque sueltan un poco de polvo. Aguantan la inmersión incluso sin humedecerse.
ZnO Comercial + 5% resina (TT 550°C) (I Figura 17)	ОК	ОК	Se mantienen en perfecto estado al sumergirlas, incluso sin humedecerlas previamente.
Mix comercial + 5% resina (TT 550°C) (Hulloor Ta)lonnoid + 51 Perce Toburno termice Figura 18)	ОК	ОК	Aguantan bien incluso sin humedecerse.
Cordierita (1000ºC) (ОК	ОК	Excelente aguante. No sueltan nada de polvo. Aunque la síntesis de la cordierita no es completa.







Resumen Ejecutivo





Contento Tratamiento tormico boco"c Figura 19)			
Cordierita + 2% resina (1370°C) (1370°C 4370°C Figura 20)	ОК	ОК	Excelente aguante. No sueltan nada de polvo.
ZnO AUU-GO (5%) (Rep A2 PASTILLAS ZnO AJJU-57.60 Figura 21)	ОК	ОК	Rotas completamente si no se humedecen. Si se humedecen han aguantado en varias pruebas.
ZnO Comercial - GO (1%) + 5% resina (TT 70ºC)	ОК	ОК	No se rompen, incluso sin humedecer. Tienen algo de polvo.
ZnO Comercial - GO (1%) + 5% resina (TT 270°C) ((200 Gamod + 1/60)G/Rome Tabardo forme 270°C Figura 22)	ОК	ОК	No se rompen, incluso sin humedecer.
TiO ₂ -GO (1%) + 5% resina (TT 70ºC) (ОК	ОК	Aguantan bien mecánicamente y en la inmersión.







Resumen Ejecutivo





Trademont termes to'c Figure 23)			
TiO₂-GO (1%) + 5% resina (TT 270°C) (To₂+ 51/60 + 51 Resource Figura 24)	ОК	ОК	Aguantan bien mecánicamente y en la inmersión.
Mix comercial 2 (50-50) + 5% resina (TT 600°C) (ОК	ОК	No se separan tanto como las anteriores (TT 70-600ºC).
Mix comercial 2 (60% ZnO Comercial-40% TiO ₂) (TT 600°C) (ОК	ОК	Buen comportamiento tanto mecánicamente como en inmersión.
ZnO AIJU-2% GO + 2% resina (ОК	ОК	Buen comportamiento tanto mecánicamente como en inmersión.











Figura 27)			
ZnO AIJU-2% GO + 5% resina (ОК	ОК	Buen comportamiento tanto mecánicamente como en inmersión.
ZnO AIJU-2% GO + 10% resina (Figura 29 ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.)	ОК	ОК	Buen comportamiento tanto mecánicamente como en inmersión.







FOTOGRAFENO **Resumen Ejecutivo**





Figura 14. ZnO AIJU + 2% resina (TT 600°C).



Figura 17. ZnO Comercial + 5% resina (TT 550°C).



Cordierita + 2% resina (1370ºC).



Figura 23. TiO2-GO (1%) + 5% resina (TT 70°C).











Figura 15. ZnO AIJU + 5% resina (TT 600ºC).

vial + 51. Re

My (200 Tig) Come

Interneto term



Figura 16. ZnO Comercial + 2% resina (TT 550ºC).



Figura 19. Cordierita (1000°C).



Figura 18. MIX + 5% resina (TT

550ºC).

Figura 21. ZnO AIJU-GO (5%).





Figura 25. Mix comercial 2 (50-50) + 5% resina (TT 600°C).



Figura 28. ZnO AIJU-2%GO +







T.O2 + 11.60 + 51 Resin

Figura 24. TiO2-GO (1%) + 5% resina (TT 270ºC).



Figura 27. ZnO AIJU-2%GO +





Resumen Ejecutivo



Mix comercial 2 (60% ZnO-40% TiO2 Comercial) 600ºC. 2% RESINA.

5% RESINA.



Figura 29. ZnO AIJU-2%GO + 10% RESINA.

Tarea 4.4. Caracterización y selección monolitos fotoactivos

Una vez desarrollados los soportes monolíticos, se llevó a cabo la caracterización de sus parámetros físicos-mecánicos. Para ello se utilizaron las siguientes técnicas:

- Difracción de rayos X (DRX) (Figura 30).
- Microscopía electrónica de barrido (MEB/SEM) (Figura 31).
- Análisis de la textura porosa de sólidos (Porosimetría de mercurio) (Figura 32).



Figura 30. Equipo DRX.







FOTOGRAFENO Resumen Ejecutivo





Figura 31. Microscopio electrónico de barrido.



Figura 32. Porosímetro POREMASTER 60 GT.

En los resultados obtenidos (Figura 33, Figura 34 y Figura 35), se confirmó que la composición correspondía a la esperada y que la superficie de los monolitos, a priori, era la adecuada para obtener elevada reactividad y por tanto rendimiento fotocatalítico.











Resumen Ejecutivo



Figura 33. Análisis DRX monolito ZnO GREENZO (sin).











Resumen Ejecutivo

El	AN	Series	unn.C [wt.%]	norm.C [wt.%]	Atom.C [at.%]	Error [wt.%]
C	6	K-series	7.99	7.68	18.78	1.6
O	8	K-series	21.66	20.83	38.25	2.7
Al	13	K-series	17.13	16.48	17.94	0.9
Si	14	K-series	0.57	0.54	0.57	0.1
Zn	30	K-series	56.63	54.46	24.46	1.6

103.97 100.00 100.00 Total:

Figura 34. DRX y tabla composición monolito ZnO GREENZO sin.







Figura 35. SEM monolito con. a) BSE, b) MAPPING, c) Zn, d) Al, e) C, f) C+Al.







Resumen Ejecutivo





Tarea 4.5. Aplicación catalizadores fotoactivos por sprayado e inmersión.

Durante esta anualidad se ha continuado con la deposición de fotocatalizadores sobre los soportes de cordierita. De las dos posibles rutas exploradas la anterior anualidad para recubrir los monolitos (film de TiO_2 obtenido mediante sol-gel, recubrimiento con nanopartículas de TiO_2 obtenidas previamente mediante tecnología sol-gel), se ha optado por la ruta del film obtenido mediante sol-gel. La ruta mediante el film de sol-gel es más sencilla y además el film tiene un mayor anclaje sobre el monolito que las nanopartículas de TiO_2 adsorbidas sobre el monolito de cordierita.

Así pues, durante la segunda anualidad del proyecto, se ha intentado optimizar el tiempo de inmersión de los monolitos en la disolución precursora de tetraisopropóxido de titanio (que da lugar a la formación del film de TiO_2).

Para ello se ha probado el efecto del tiempo de inmersión en el recubrimiento obtenido sobre monolitos de cordierita. Se han probado los siguientes tiempos de inmersión:

- 15 s
- 30 s
- 60 s
- 120 s

Durante la anterior anualidad quedaron por realizar también otros recubrimientos, que han sido obtenidos en la presente anualidad:

• Monolito de cordierita recubierto solo con óxido de grafeno; para estudiar la distribución del óxido de grafeno en la superficie del monolito mediante microscopía electrónica.

Adicionalmente se ha realizado la caracterización mediante microscopía electrónica de algunos recubrimientos que se obtuvieron la anterior anualidad, pero que han sido caracterizados durante la presente anualidad:

- Monolito de cordierita sin ningún recubrimiento.
- Monolito de cordierita (sin recubrimiento de RGO) recubierto con nanopartículas de TiO₂.
- Monolito de cordierita (sin recubrimiento de RGO) recubierto con un film de TiO₂ obtenido mediante tecnología sol-gel.









Tarea 4.6. Caracterización y selección catalizador sprayado/sumergido.

Durante la anterior anualidad se realizó la caracterización morfológica mediante FESEM y EDX de los monolitos de cordierita recubiertos con RGO y TiO₂ (en forma de nanopartículas o en forma de film obtenido mediante tecnología sol-gel). Sin embargo, durante la anterior anualidad el monolito de cordierita sin recubrir, así como el monolito de cordierita recubierto con RGO no habían sido caracterizados. La **Figura 36** muestra las micrografías de un monolito de cordierita sin recubrir, donde se puede observar la morfología del monolito. Se puede observar que el monolito obtenido tiene una estructura bastante porosa.



Figura 36. Micrografías FESEM de un monolito de cordierita. a) x500, b) x200, c) x500, d) x1000











Resumen Ejecutivo

Los monolitos fueron posteriormente recubiertos con GO. La **Figura 37** muestra las micrografías de los monolitos recubiertos con GO. A bajos aumentos no se puede observar el GO (**Figura 37**-a-d). Sin embargo, a altos aumentos se puede observar la estructura característica del GO, con su superficie ondulada (**Figura 37**-e,f).



Figura 37. Micrografías FESEM de un monolito de cordierita recubierto con RGO. a) x100, b) x500, c) x1000, d) x10000, e) x10000, f) x30000.









Resumen Ejecutivo

Se realizaron pruebas de recubrimiento con menor tiempo de inmersión en el sol de TiO_2 . Las **Figura 38**, **Figura 39**, **Figura 40** y **Figura 41** muestran las micrografías de monolitos de cordierita recubiertos con óxido de grafeno y con un sol de TiO_2 durante 15 s, 30 s, 60 s y 120 s, respectivamente. En todos los casos se puede observar una cubrición total del monolito por parte del TiO_2 . Se puede observar también que el recubrimiento se encuentra agrietado en todos los casos independientemente del tiempo de inmersión en el sol de TiO_2 .



Figura 38. Micrografías FESEM de un monolito de cordierita recubierto con RGO y recubierto con un sol de TiO₂ (tiempo de inmersión de 15 s). a) x100, b) x500, c) x1000, d) x2000, e) x5000, f) x10000.











Figura 39. Micrografías FESEM de un monolito de cordierita recubierto con RGO y recubierto con un sol de TiO₂ (tiempo de inmersión de 30 s). a) x100, b) x1000, c) x500, d) x5000, e) x x10000.











Figura 40. Micrografías FESEM de un monolito de cordierita recubierto con RGO y recubierto con un sol de TiO₂ (tiempo de inmersión de 60 s). a) x100, b) x500, c) x1000, d) x2000, e) x5000, f) x10000.











Figura 41. Micrografías FESEM de un monolito de cordierita recubierto con un sol de TiO_2 durante 120 s. a) x100, b) x500, c) x1000, d) x2000, e) x5000, f) x10000.











La técnica de EDX que incorpora el equipo de FESEM permite realizar una caracterización elemental semicuantitativa para conocer la composición del recubrimiento, así como asegurar la formación del recubrimiento. La **Figura 42** muestra un análisis EDX de un monolito de cordierita recubierto con un film de TiO₂ obtenido mediante la aplicación de un sol por inmersión. En los diferentes análisis se puede observar una presencia importante de Ti en la composición atómica, lo que indica la formación del film de TiO₂.





Figura 42. Micrografía FESEM y análisis EDX de un monolito de cordierita recubierto con un sol de TiO₂.









En la **Figura 43** se muestra un mapeado de elementos de un monolito de cordierita recubierto con RGO y recubierto con un film de TiO_2 obtenido mediante la aplicación de un sol de TiO_2 . Se puede observar la presencia de Ti proveniente del TiO_2 , así como otros elementos provenientes de la cordierita que presenta la siguiente fórmula: (Mg,Fe)₂Al₄Si₅O₁₈.



Figura 43. Micrografía FESEM y mapeado de elementos de Al, Ti, O, Si, Mg, C, Ca, y Cl sobre un monolito de cordierita recubierto con RGO y recubierto con un sol de TiO₂ mediante inmersión.





Resumen Ejecutivo



6. PRUEBAS DE ESTABILIDAD Y ACTIVIDAD CATALÍTICA

Tarea 5.1. Pruebas de eficacia de los catalizadores con contaminante control.

Para realizar una adecuada selección de los fotocatalizadores soportados, en primer lugar, se les realizó una serie de ensayos (Figura 44 y Figura 45) para evaluar su eficacia y su actividad catalítica.



Figura 44. Montaje simulador solar.



Figura 45. Catalizadores soportados.

A continuación, se detalla el listado de soportes testados (discos cóncavos/monolitos, discos convexos/pastillas):

 Monolitos: ZnO AIJU, ZnO Comercial, ZnO AIJU-Cordierita, Cordierita recubierta de "TiO₂ sol-gel", Cordierita recubierta de "GO + TiO₂ sol-gel", Cordierita recubierta de "TiO₂ NPs" y Cordierita recubierta de "RGO + TiO₂ NPs".





Resumen Ejecutivo





Pastillas: ZnO AIJU, ZnO AIJU (resina + TT), ZnO Comercial (resina + TT), TiO₂ Comercial (resina + TT), Mix Comercial (resina + TT), ZnO AIJU-Cordierita, ZnO AIJU-GO, ZnO AIJU-GO (resina + TT), ZnO Comercial-GO (resina + TT) y TiO₂ Comercial-GO (resina + TT).

Las conclusiones obtenidas fueron:

- En el caso de los monolitos:
 - Los monolitos compuestos íntegramente por material fotoactivo (ZnO AIJU y ZnO Comercial), tienen un rendimiento de degradación fotocatalítica muy bajo, de entre 2'5-3'2 %D/cm².
 - Los monolitos compuestos por mezcla de soporte cerámico y material fotoactivo (ZnO AIJU-Cordierita) disponen de un rendimiento también bajo (3'2 %D/cm²), y en gran medida debido a la capacidad adsorbente de la cordierita, lo cual queda refrendado en la repetición (2'6 %D/cm²).
 - Los monolitos cerámicos (cordierita) con recubrimiento superficial de material fotoactivo (Cordierita recubierta de "TiO₂ sol-gel", Cordierita recubierta de "GO + TiO₂ sol-gel", Cordierita recubierta de "TiO₂ NPs" y Cordierita recubierta de "RGO + TiO₂ NPs") tienen unos rendimientos bastante más elevados de entre 7-8 %D/cm², aunque también se aprecia la adsorción debido a la cordierita, obteniendo unos rendimientos en la repetición en torno al 5-6'5 %D/cm².
- En el caso de las pastillas:
 - Existen formulaciones de pastillas que no se van a considerar (ZnO AIJU, TiO₂ Comercial (resina + TT), Mix Comercial (2% resina + TT (550°C), Mix Comercial 2 (5% resina + TT (70-600°C), Mix Comercial 2 (5% resina + TT (600°C), ZnO AIJU-Cordierita, ZnO AIJU-GO (2% y 5%), ZnO comercial-1% GO (5% resina + TT (550°C) y TiO₂ Comercial-1% GO (5% resina + TT (550°C)), ya que no tienen resistencia mecánica y se rompen al estar en contacto con el agua residual a tratar.
 - Del resto de formulaciones con una buena resistencia mecánica, el rendimiento de degradación fotocatalítica obtenido fue:
 - ZnO AIJU (2% resina + TT (550°C)): 3'99%D/cm².
 - ZnO AIJU (5% resina + TT (550°C)): 3'78%D/cm².
 - ZnO comercial (2% resina + TT (550°C)): 4'53%D/cm².
 - ZnO comercial (5% resina + TT (550°C)): 5'47%D/cm².
 - Mix Comercial (5% resina + TT (550°C)): 4'57%D/cm².
 - ZnO AIJU-2%GO (2% resina + TT (120°C): 5'30%D/cm².
 - ZnO AIJU-2%GO (5% resina + TT (120°C): 5'15%D/cm².
 - ZnO AIJU-2%GO (10% resina + TT (120ºC): 4'18%D/cm².
 - Con los resultados obtenidos, la formulación que mejores prestaciones tiene, tanto mecánicas como en rendimiento fotocatalítico, es la de ZnO AIJU-2%GO (2% resina + TT (120°C)). esta formulación prevalece frente a la de ZnO comercial (5% resina + TT (550°C)) por la procedencia "eco" del ZnO AIJU frente al ZnO comercial.













Tarea 5.2. Pruebas de estabilidad de los soportes con luz UV.

Finalmente se realizaron las pruebas de estabilidad de los diferentes soportes seleccionados para evaluar su degradación con respecto a la radiación UV y así finalmente poder seleccionar el que mejores prestaciones técnicas (mecánicas y rendimiento fotocatalítico) y de durabilidad tenga.

Por una parte, se realizaron ensayos de envejecimiento acelerado de los catalizadores soportados sobre monolitos cerámicos (cordierita) mediante el uso de una cámara QUV. Las condiciones del ensayo se muestran a continuación, en las que se alternaron periodos de exposición a la radiación UV y periodos de lluvia:

RESISTENCIA AL ENVEJECIMIENTO ACELERADO CON LÁMPARA UV

Norma de ensayo: UNE-EN ISO 16474-3:2013

Equipo de ensayo: Q-UV Spray

Método de ensayo: Método B (spray)

Lámpara: UVA 340

Ciclos: 5h periodo seco (UV) a 50°C

1h spray a 25°C

Irradiancia (E): 0.83W/m² a 340nm

Temperatura panel negro:

Durante Periodo seco:	(50±3)°C
-----------------------	----------

Durante Periodo Iluvia: (25±3)°C

Tiempo de exposición 200 horas.

Evaluación: Inspección visual.











Resumen Ejecutivo

A continuación, se muestra el aspecto inicial de las diferentes muestras ensayadas:

Probetas Proyecto Fotografeno Descripción:

Ref. muestra	Descripción s/ cliente	Imagen antes de ensayo	
1	CORDIERITA	CORDIERTA	
2	CORDIERITA + RGO	CORDIGRITA tRCO H2	
3	Cordierita + TiO ₂ sol-gel	TIO2 5-9 MB	
4	Cordierita + nanopartículas TiO ₂	TOZ. NARS	
5	Cordierita + RGO + nanopartículas TiO ₂	Ting MAS R.C.O MS	
6	Cordierita + RGO + TiO ₂ sol- gel	Tioz S-9 RGD MG	









Resultados obtenidos:

Muestra 1.

Tras 200 horas de ensayo no se observan cambios significativos en la superficie expuesta de la muestra.

Fin del ensayo (Figura 46).



Figura 46. Muestra 1 tras 200 horas de ensayo.

Muestra 2.

Tras 200 horas de ensayo se observa leve oscurecimiento de la superficie expuesta de la muestra.

Fin del ensayo (Figura 47).



Figura 47. Muestra 2 tras 200 horas de ensayo.









Muestra 3.

Tras 200 horas de ensayo se observa oscurecimiento de la muestra, acabando de color marrón claro.

Fin del ensayo (Figura 48).



Figura 48. Muestra 3 tras 200 horas de ensayo.

Muestra 4.

Tras 200 horas de ensayo se observa mucho oscurecimiento de la muestra, acabando de color marrón oscuro.

Fin del ensayo (Figura 49).



Figura 49. Muestra 4 tras 200 horas de ensayo.











Muestra 5.

Tras 200 horas de ensayo se observa mucho oscurecimiento de la muestra, acabando de color marrón oscuro-grisáceo.

Fin del ensayo (Figura 50).



Figura 50. Muestra 5 tras 200 horas de ensayo.

Muestra 6.

Tras 200 horas de ensayo se observa oscurecimiento de la muestra, pasando de color gris a negro.

Fin del ensayo (Figura 51).



Figura 51. Muestra 6 tras 200 horas de ensayo.

Posteriormente se realizó una caracterización mediante microscopía electrónica de barrido de las diferentes muestras después de realizar el ensayo de envejecimiento acelerado mediante QUV.











Resumen Ejecutivo

En la Figura 52 se muestra un monolito de cordierita tras el ensayo de envejecimiento, la estructura no parece haber sido degradada por parte del ensayo.



Figura 52. Micrografías de un monolito de cordierita tras realizar el ensayo de envejecimiento acelerado con lámpara UV. a) x100, b) x500, c) x1000, d) x2000, e) x5000, f) x10000.







Resumen Ejecutivo

En la Figura 53 se muestra un monolito de cordierita recubierto con RGO tras ser sometido al ensayo de envejecimiento. Tampoco se observa degradación aparente y se puede observar la presencia de láminas de RGO en la superficie de los monolitos, como por ejemplo en la Figura 53-e,f.



Figura 53. Micrografías de un monolito de cordierita + RGO tras realizar el ensayo de envejecimiento acelerado con lámpara UV. a) x100, b) x200, c) x1000, d) x2000, e) x5000, f) x10000.







Resumen Ejecutivo

En la Figura 54 se muestra un monolito de cordierita recubierta con una capa de TiO_2 obtenida mediante sol-gel tras ser sometido al ensayo acelerado. Se puede observar la presencia del TiO_2 , aunque en algunas zonas se ha producido la pérdida de este debido al ensayo acelerado y la baja adherencia del TiO_2 sobre la superficie del monolito de cordierita.



Figura 54. Micrografías de un monolito de cordierita + TiO_2 obtenido mediante sol-gel tras realizar el ensayo de envejecimiento acelerado con lámpara UV. a) x100, b) x200, c) x500, d) x1000, e) x500, f) x500.



Resumen Ejecutivo





La Figura 55 muestra un monolito de cordierita recubierto con RGO y TiO_2 obtenido mediante sol-gel después de realizar el ensayo acelerado. Al igual que en el caso anterior, se observa la pérdida de recubrimiento de TiO_2 en algunas zonas.



Figura 55. Micrografías de un monolito de cordierita + $RGO + TiO_2$ obtenido mediante sol-gel tras realizar el ensayo de envejecimiento acelerado con lámpara UV. a) x100, b) x200, c) x500, d) x1000, e) x2000, f) x20000.





Resumen Ejecutivo





La Figura 56 muestra un monolito de cordierita recubierto con nanopartículas de TiO_2 obtenidas mediante sol-gel después de realizar el ensayo acelerado. Se puede observar la presencia de las nanopartículas de TiO_2 en algunas zonas y en otras las nanopartículas no están presentes debido a que han sido eliminadas al realizar el ensayo acelerado.

La Figura 57 muestra un monolito de cordierita recubierto con RGO y nanopartículas de TiO_2 generadas mediante sol-gel después de realizar el ensayo acelerado. Se puede observar claramente como en algunas zonas las nanopartículas de TiO_2 continúan estando presentes, mientras que en otras se ha producido una eliminación de las mismas debido al ensayo acelerado.

Tras realizar los ensayos acelerados QUV se ha podido observar visualmente una degradación de los monolitos ensayados. La degradación ha sido corroborada mediante la observación de las muestras mediante microscopía electrónica de barrido de efecto campo (FESEM). En las micrografías se ha podido observar una pérdida del material fotocatalítico tanto en el caso del TiO₂ obtenido mediante sol-gel o en el caso de recubrir el monolito mediante nanopartículas de TiO₂ obtenidas mediante sol-gel.

Por ello, se decidió incorporar el catalizador como componente de todo el monolito y no solo como un recubrimiento.



Figura 56. Micrografías de un monolito de cordierita + nanopartículas de TiO_2 obtenidas mediante sol-gel tras realizar el ensayo de envejecimiento acelerado con lámpara UV. a) x100, b) x200, c) x500, d) x1000.









Figura 57. Micrografías de un monolito de cordierita + RGO + nanopartículas de TiO2 obtenidas mediante sol-gel tras realizar el ensayo de envejecimiento acelerado con lámpara UV. a) x200, b) x500, c) x2000, d) x5000, e) x10000, f) x20000.







Resumen Ejecutivo





Por último, se hizo un estudio final de degradación frente a UV de la formulación base, así como de la formulación que finalmente se seleccionó (ZnO AIJU y ZnO AIJU-2% GO) para validarlo en la planta piloto. Para ello se utilizó una cámara UV (SLA -DLP SD 3D) (Figura 58) para la simulación de la radiación UV y posteriormente se procedió a la medición del cambio de color de la superficie de los soportes mediante un colorímetro MINOLTA (Figura 59).





Figura 58. Cámara UV SLA-DLP SD 3D.

Figura 59. Colorímetro MINOLTA.

Tras 132 horas de exposición, el comportamiento fue bueno ya que la diferencia de color no fue apreciable, por lo que se consideró que los soportes no sufrían desgaste por la radiación UV.

Teniendo en cuenta todo lo anterior, y tras las pruebas que se realizaron con los soportes desarrollados de medida de la eficacia y de la estabilidad, la geometría y formulación seleccionada finalmente para la validación en la planta piloto fue la de las **pastillas** de **ZnO AIJU-2%GO** (Figura 60) frente a los monolitos cerámicos (cordierita) con recubrimiento superficial de material fotoactivo (TiO₂ sol-gel/NPs con o sin RGO), ya que estas segundas tenían un ciclo de vida mucho más corto.





Figura 60. Detalle pastillas ZnO AIJU-2% GO.





Resumen Ejecutivo



7. DESARROLLO DE PROTOTIPO

Tarea 6.1. Diseño y construcción del reactor.

Se ha diseñado un reactor fotocatalítico mediante un programa de CAD. El reactor se ha diseñado en forma modular con módulos independientes, de forma que se pueden construir los módulos independientemente según las necesidades de volumen de tratamiento, etc. Inicialmente se ha construido un módulo del reactor fotocatalítico para poder realizar los ensayos.

Se ha elegido una longitud de onda de emisión de los LEDs de 365 nm. Los LEDs han sido comprados en forma de tira, las tiras se muestran en la Figura 61. Cada tira LED está compuesta de 20 LEDs. Se ha empleado cuarzo como material por donde pasa el agua y está en contacto con el fotocatalizador.

Para alimentar las tiras LED se ha empleado unas fuentes de alimentación (Figura 2).



Figura 61. Tiras LED compradas para la construcción del reactor.











Figura 62. Fuentes de alimentación empleadas para iluminar los LEDs.

En la Figura 63 se muestran imágenes de algunas tiras LED en funcionamiento.





Para el exterior del reactor se compraron tubos de cuarzo (Figura 64).









Figura 64. Tubo de cuarzo empleado en la construcción del reactor del proyecto.

Dado que la eficiencia de los LEDs no es del 100 % se emplean disipadores de calor para evitar que la temperatura de la placa base exceda la temperatura recomendada por el fabricante, que es de 45°C. Adicionalmente se empleó una pasta conductora térmica para conseguir una buena conductividad térmica en el contacto entre el LED y el disipador.

Finalmente, para conseguir una buena disipación del calor en el disipador, se emplean ventiladores para conseguir la transferencia de calor del disipador al aire.

Los anteriores elementos son elementos comerciales. Los componentes del reactor fueron diseñados y fabricados mediante dos subcontrataciones, una para la fabricación de componentes interiores del reactor y otra para la fabricación y mecanizado de elementos exteriores/estructurales.

Las diferentes piezas fueron modeladas mediante un programa de CAD y finalmente fabricadas mediante fabricación aditiva.

Con la otra subcontratación se realizó el mecanizado de los disipadores para poder fijar los LEDs, ventiladores y otros elementos estructurales.

Tarea 6.2. Soporte de catalizador en reactor.

Para la fijación del catalizador en el reactor se sintetizaron unos 3 kg de ZnO recuperado con un 2 % de óxido de grafeno. Finalmente se obtuvieron pastillas con el fotocatalizador sintetizado con unas dimensiones de 10 mm de diámetro x 2-3 mm de espesor como las que se muestran en la Figura 65.











Figura 65. Pastillas de ZnO recuperado / GO (2 %) tratadas térmicamente.

Tarea 6.3. Puesta en marcha.

La Figura 66 muestra una bolsa con unas 330 pastillas de fotocatalizador para ser montadas en el reactor.



Figura 66. Bolsa con pastillas de fotocatalizador.

Para la puesta en marcha del reactor se conectó el reactor con la bomba de recirculación y un depósito de agua como se muestra en la Figura 67. Para esta fase solo se probó el reactor sin los LEDs y los disipadores, ya que solo se quería probar la estanqueidad del reactor. El agua se inyecta por la parte inferior del reactor y va subiendo por el mismo hasta llegar a la parte superior del reactor, donde finalmente sale hasta llegar al depósito, donde se repite el ciclo.









Figura 67. Montaje para la puesta en marcha del reactor.







Resumen Ejecutivo





MONTAJE DE LOS LEDS

Una vez comprobada la estanqueidad del sistema se procedió a realizar el montaje de los LEDs. Para ello se extendió la pasta conductora térmica sobre la superficie del disipador donde van a ser fijadas las tiras LED. Finalmente, los LEDS, y ventiladores fueron conectados eléctricamente.

En la Figura 68 se muestra el reactor en funcionamiento. Donde se puede observar la emisión de luz UV.



Figura 68. Reactor fotocatalítico del proyecto FOTOGRAFENO en funcionamiento.





Resumen Ejecutivo



8. PRUEBAS DEMOSTRATIVAS

Se ha procedido a realizar la recogida de muestras de aguas residuales de las empresas de los diferentes sectores involucrados, así como su caracterización. Se han realizado las primeras pruebas de degradación en simulador solar. Las empresas colaboradoras en el proyecto se encuentran dentro de uno de los siguientes sectores:

- Sector cartonaje.
- Sector procesado de metales.
- Sector químico.
- Sector aguas residuales.





