

2019-  
2020

# 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/2019/7 (AIDIMME)

Nº Expte IMDEEA/2019/15 (AIJU)

Este documento recoge información sobre el proyecto Fotografeno

PARTNERS: AIDIMME y AIJU



**Contenido**

<b>1. OBJETIVOS.....</b>	<b>3</b>
<b>2. OBJETIVOS DEL PROYECTO.....</b>	<b>3</b>
<b>3. PRUEBAS DEMOSTRATIVAS.....</b>	<b>4</b>

## 1. OBJETIVOS

El principal objetivo de este documento es mostrar los principales resultados obtenidos en la tercera anualidad del proyecto FOTOGRAFENO.

## 2. OBJETIVOS DEL PROYECTO

El objetivo general del proyecto es **desarrollar un prototipo de reactor fotocatalítico con eficiencia mejorada**, basado en **catalizadores de TiO<sub>2</sub> 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 sprayado)**. 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](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 fotocátalisis. 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 TiO<sub>2</sub> 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, 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 segunda anualidad del proyecto.

### 3. PRUEBAS DEMOSTRATIVAS

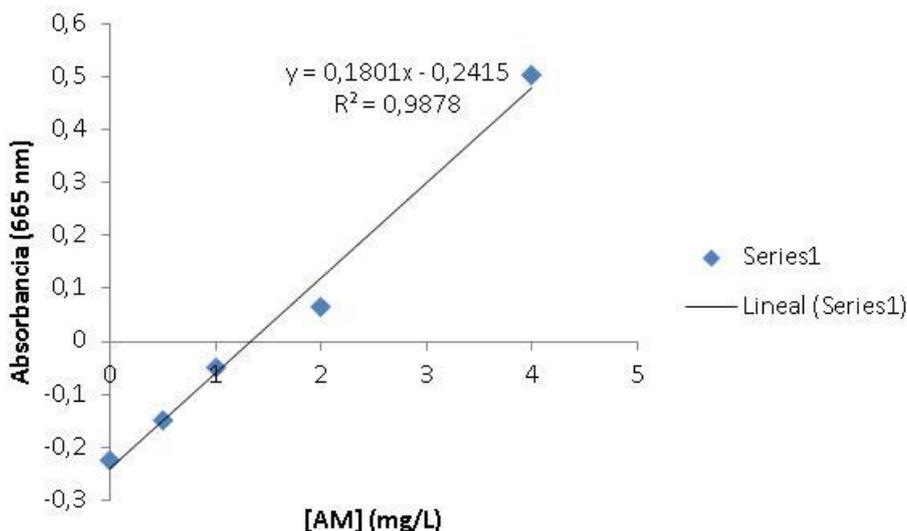
Se ha procedido a realizar la recogida de muestras de aguas residuales de las empresas de los diferentes sectores involucrados, así como su caracterización. Se han realizado las primeras pruebas de degradación en simulador solar. Las empresas colaboradoras en el proyecto se encuentran dentro de uno de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

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

Los resultados de las diferentes empresas no se harán públicos debido a la protección de datos requerida por parte de las empresas. A continuación se muestra la validación del reactor para la degradación de un colorante (Azul de metileno) y dos pesticidas (Diuron y Chlorpyrifos).

Se han realizado pruebas previas de degradación de disoluciones acuosas de azul de metileno. Primero se realizó una recta de calibrado con diferentes concentraciones de colorante y se midió su absorbancia, para así poder tener una ecuación que relacione la concentración de azul de metileno con la absorbancia medida, que va ser el parámetro medido mediante la utilización de un espectrofotómetro.

En la Figura 1 se muestra la recta de calibrado obtenida. A partir de la ecuación de ajuste, se puede obtener la concentración de azul de metileno en cualquier muestra a partir de la absorbancia. La determinación de la absorbancia se realizó a 665 nm, longitud de onda cercana a la longitud de onda de máxima absorción del azul de metileno.



**Figura 1. Recta de calibrado de la absorbancia vs. concentración de azul de metileno (mg/L).**

En las pruebas de degradación en el reactor se empleó una concentración de azul de metileno de  $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  y un volumen de 5 litros de disolución con colorante.

En el experimento, lo primero que se realizó fue una prueba de adsorción, para ello se dejó en recirculación el agua con el contaminante durante 3 horas. El catalizador, dependiendo de su naturaleza adsorberá una cantidad de colorante distinta. Por ello es importante determinar en primer lugar la capacidad de adsorción, para así poder diferenciar los procesos de adsorción de los procesos de degradación fotocatalítica.

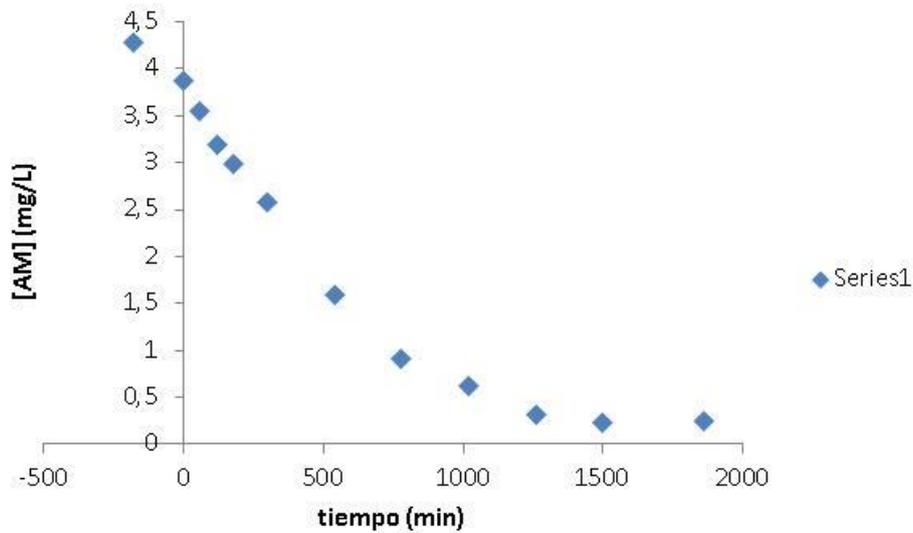
A continuación se muestran los diferentes experimentos realizados:

### Experimento de degradación con pastillas de ZnO:

En la tabla 1 se muestran los datos obtenidos para los diferentes tiempos de análisis. En la Figura 2 se muestra la concentración de azul de metileno medida a 665 nm en función del tiempo de tratamiento de fotocatalisis aplicado.

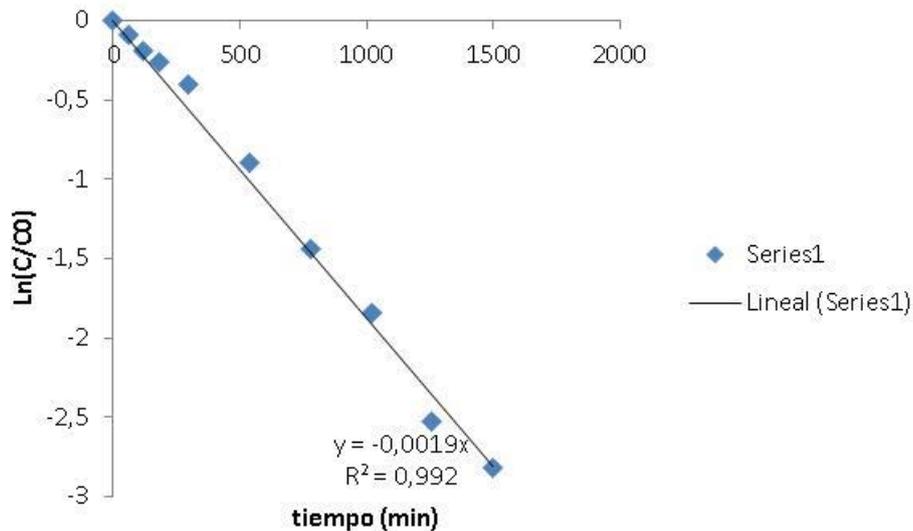
**Tabla 1. Datos de absorbancia, concentración de azul de metileno, % de degradación y  $\ln(C/C_0)$  en función del tiempo de tratamiento de la muestra. El tiempo inicial corresponde al tiempo cuando se prepara la disolución. El tiempo 0 h contempla la adsorción durante 3 horas. A partir de cuando finalizan las 3 horas de adsorción, empieza a contar el tiempo de fotocatalisis. Catalizador: pastillas de ZnO.**

Tiempo (min)	Abs	Concentración AM (mg/L)	tiempo (min)	% degradación	$\ln(C/C_0)$
inicial	0,53	4,28	-180		
0h	0,456	3,87	0	0	0
1h	0,397	3,54	60	8,45	-0,088
2h	0,334	3,19	120	17,49	-0,192
3h	0,296	2,98	180	22,93	-0,260
5h	0,223	2,57	300	33,40	-0,406
9h	0,044	1,58	540	59,06	-0,893
13 h	-0,077	0,91	780	76,41	-1,444
17h	-0,131	0,61	1020	84,15	-1,842
21h	-0,186	0,30	1260	92,04	-2,531
25 h	-0,2	0,23	1500	94,05	-2,821
31 h	-0,197	0,24	1860	93,62	-2,752
36 h	-0,197	0,24	2160	93,62	-2,752



**Figura 2. Degradación de azul de metileno con pastillas de ZnO en el reactor.**

En la Figura 3 se muestra la cinética de degradación del azul de metileno en función de tiempo de tratamiento aplicado. Se puede observar como la representación de  $\ln(C/C_0)$  frente al tiempo da una línea recta, lo que nos indica que la cinética de degradación es de pseudo-primer orden. Cuanto menor es la degradación de azul de metileno, más tiempo se tarda en degradar el compuesto, debido a que hay una limitación en la transferencia de masa hacia el catalizador.



**Figura 3. Cinética de degradación de azul de metileno con pastillas de ZnO en el reactor.**

En la Figura 4 se muestran las imágenes del reactor a diferentes tiempos de reacción, donde se puede observar la pérdida progresiva del color de la disolución con el aumento del tiempo de tratamiento aplicado.

El pH final de la disolución tratada fue 7.66.

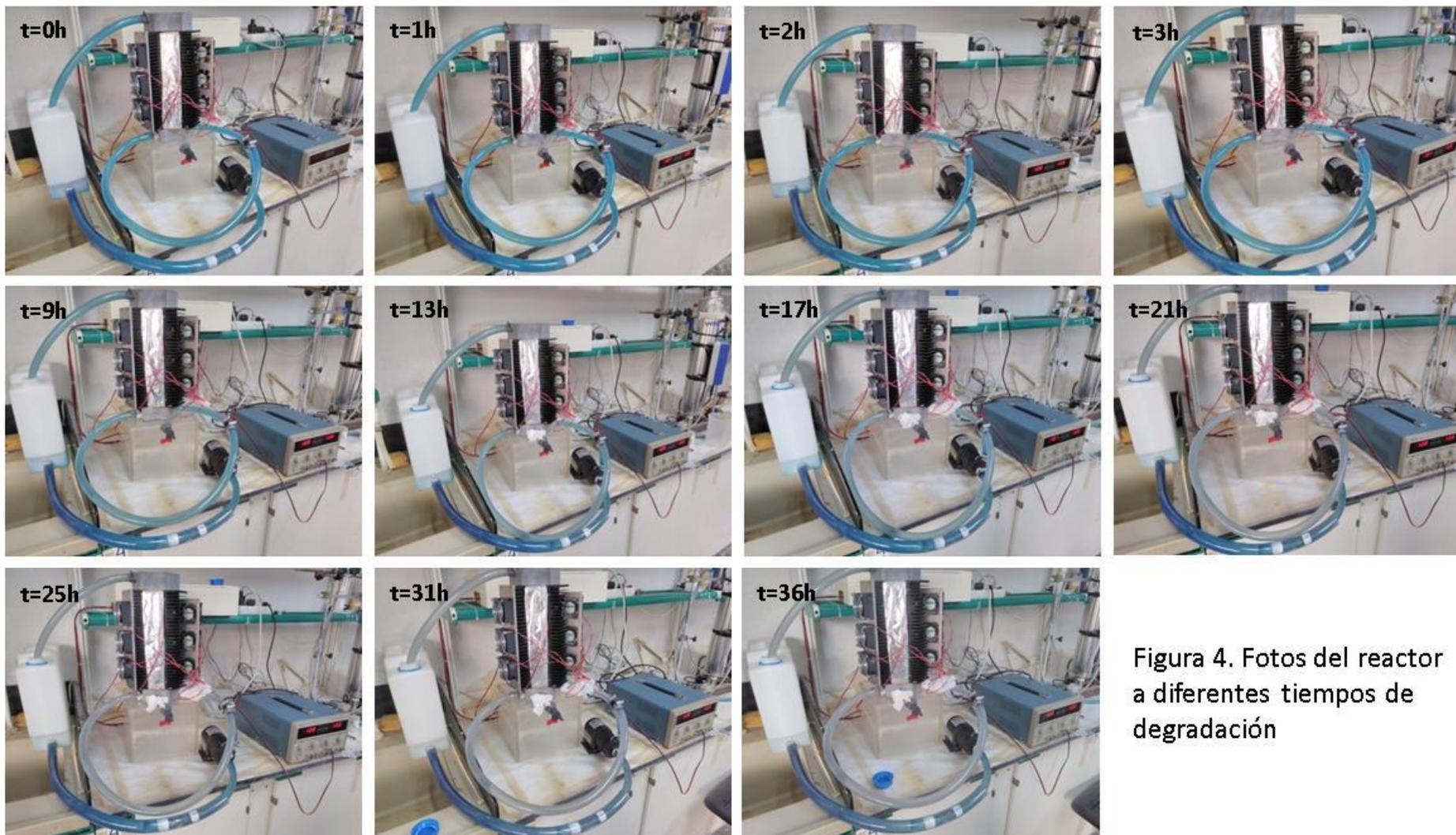


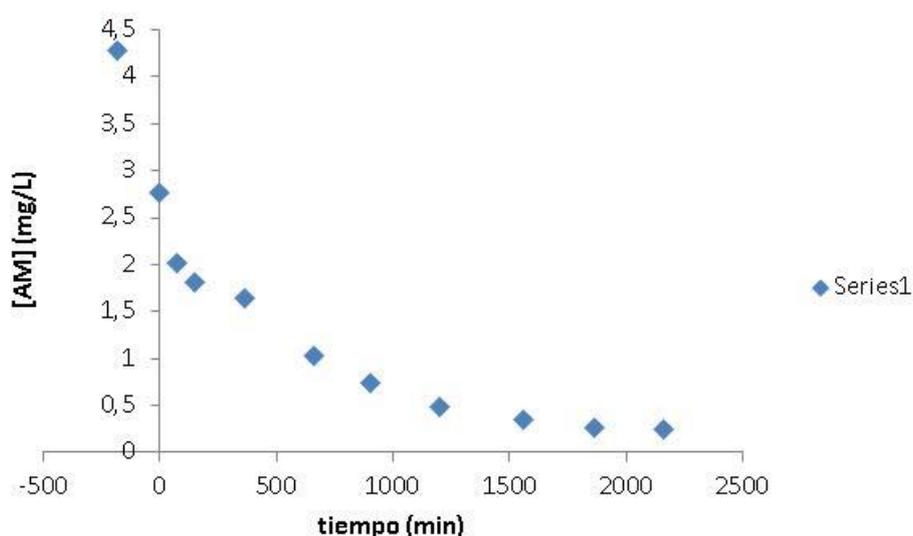
Figura 4. Fotos del reactor a diferentes tiempos de degradación

### Experimento de degradación con pastillas de ZnO-RGO:

En la tabla 2 se muestran los datos obtenidos para los diferentes tiempos de análisis. En la Figura 5 se muestra la concentración de azul de metileno medida a 665 nm en función del tiempo de tratamiento de fotocatalisis aplicado.

**Tabla 2. Datos de absorbancia, concentración de azul de metileno, % de degradación y  $\ln(C/C_0)$  en función del tiempo de tratamiento de la muestra. El tiempo inicial corresponde al tiempo cuando se prepara la disolución. El tiempo 0h contempla la adsorción durante 3 horas. A partir de cuando finalizan las 3 horas de adsorción, empieza a contar el tiempo de fotocatalisis. Catalizador: pastillas de ZnO/RGO.**

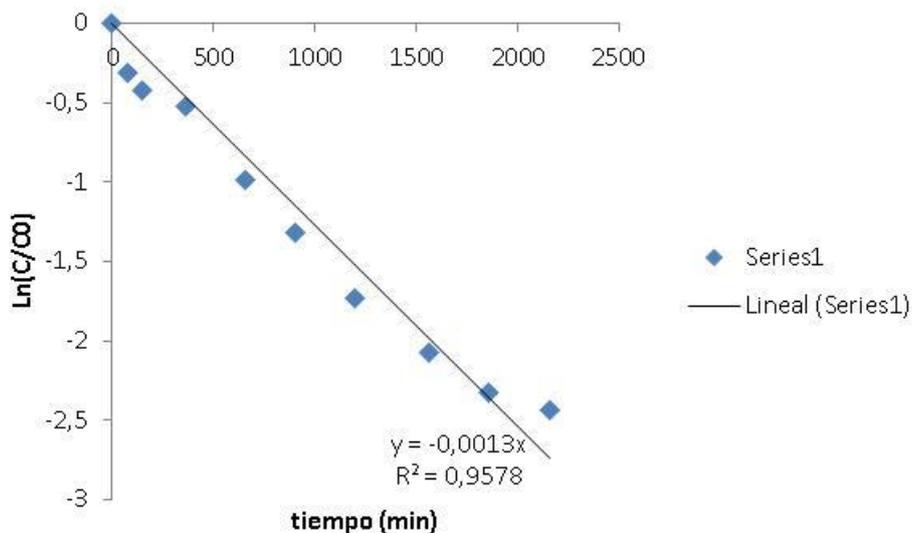
Tiempo (min)	Abs	Concentración AM (mg/L)	Tiempo (min)	% degradación	$\ln(C/C_0)$
inicial	0,53	4,28	-180		
0h	0,257	2,76	0	0	0
1,25h	0,122	2,01	75	27,08	-0,315
2,5h	0,085	1,81	150	34,50	-0,423
6h	0,053	1,63	360	40,92	-0,526
11h	-0,055	1,03	660	62,58	-0,983
15h	-0,108	0,74	900	73,21	-1,317
20h	-0,153	0,49	1200	82,24	-1,728
26h	-0,179	0,34	1560	87,46	-2,076
31h	-0,193	0,26	1860	90,27	-2,330
36h	-0,198	0,24	2160	91,27	-2,438



**Figura 5. Degradación de azul de metileno con pastillas de ZnO-RGO en el reactor.**

## Entregable Publicable

En la Figura 6 se muestra la cinética de degradación del azul de metileno en función de tiempo de tratamiento aplicado. Se puede observar como la representación del  $\ln(C/C_0)$  frente al tiempo da una línea recta, lo que nos indica que la cinética de degradación es de pseudo-primer orden. Cuanto menor es la degradación de azul de metileno, más tiempo se tarda en degradar el compuesto, debido a que hay una limitación en la transferencia de masa hacia el catalizador.



**Figura 6. Cinética de degradación de azul de metileno con pastillas de ZnO-RGO en el reactor.**

En la Figura 7 se muestran las imágenes del reactor a diferentes tiempos de reacción, donde se puede observar la pérdida progresiva del color de la disolución con el aumento del tiempo de tratamiento aplicado.

El pH final de la disolución tratada fue 7.39.

Entregable Publicable

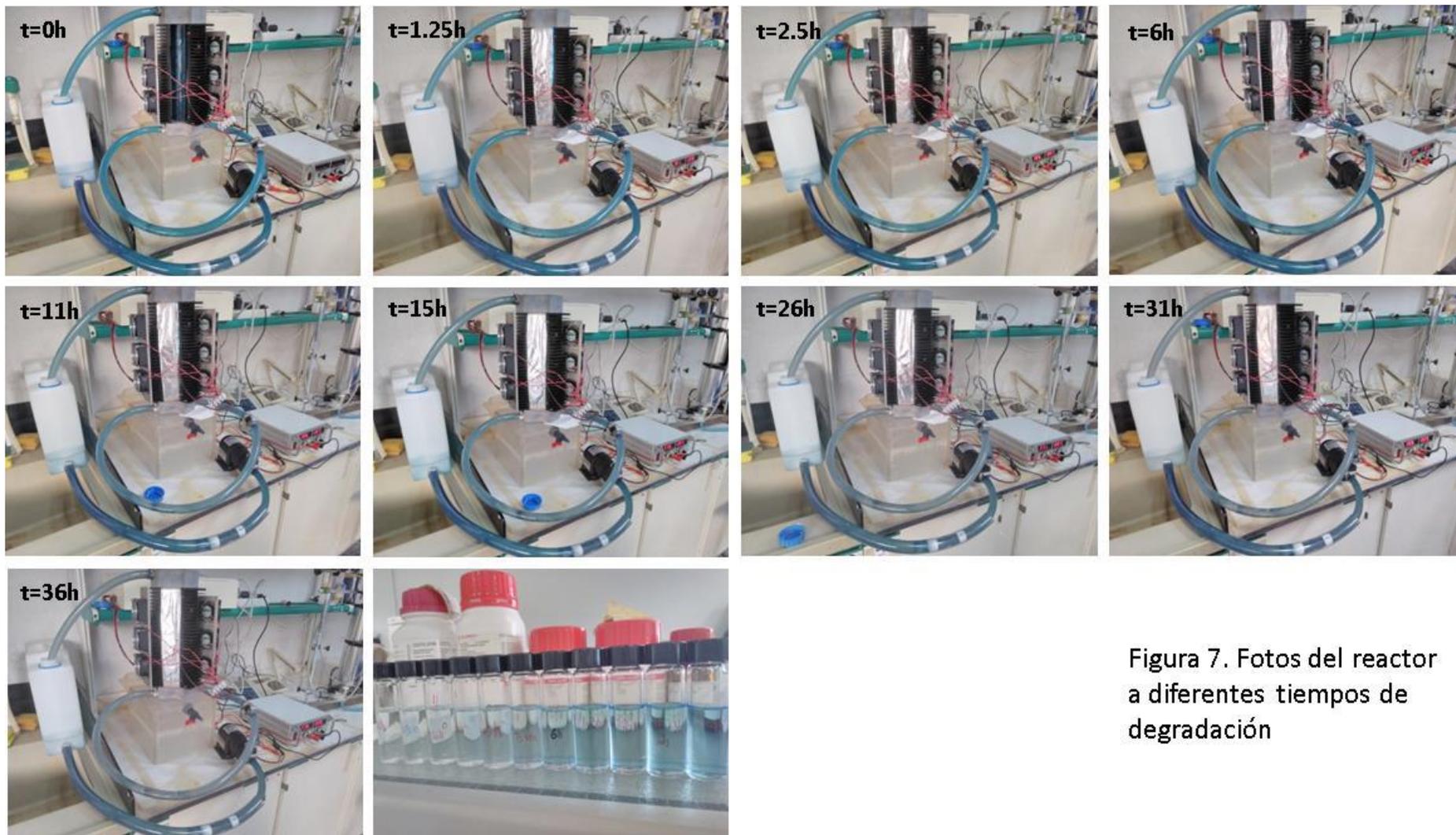


Figura 7. Fotos del reactor a diferentes tiempos de degradación

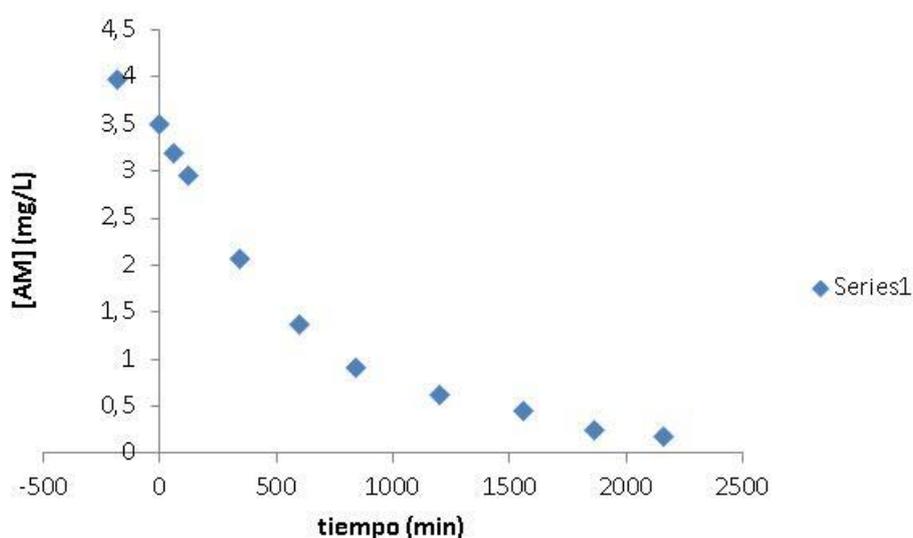
Entregable Publicable

### Experimento de degradación 2 con pastillas de ZnO-RGO:

En la tabla 3 se muestran los datos obtenidos para los diferentes tiempos de análisis. En la Figura 8 se muestra la concentración de azul de metileno medida a 665 nm en función del tiempo de tratamiento de fotocatalisis aplicado.

**Tabla 3. Datos de absorbancia, concentración de azul de metileno, % de degradación y  $\ln(C/C_0)$  en función del tiempo de tratamiento de la muestra. El tiempo inicial corresponde al tiempo cuando se prepara la disolución. El tiempo 0h contempla la adsorción durante 3 horas. A partir de cuando finalizan las 3 horas de adsorción, empieza a contar el tiempo de fotocatalisis. Catalizador: pastillas de ZnO/RGO.**

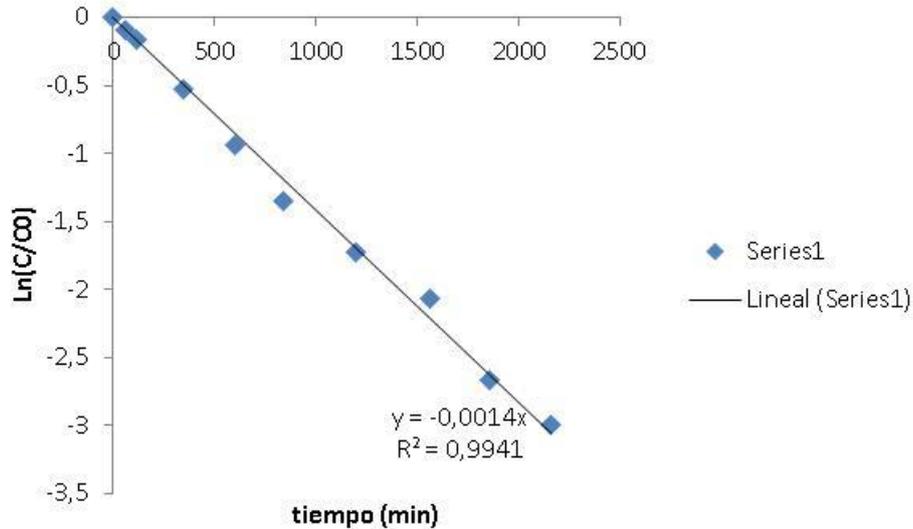
Tiempo (min)	Abs	Concentración AM (mg/L)	Tiempo (min)	% degradación	$\ln(C/C_0)$
inicial	0,474	3,97	-180		
0h	0,388	3,49	0	0	0
1h	0,334	3,19	60	8,57	-0,089
2h	0,29	2,95	120	15,56	-0,169
5h45	0,13	2,06	345	40,98	-0,527
10h	0,004	1,36	600	61,00	-0,941
14h	-0,079	0,90	840	74,18	-1,354
18h	-0,129	0,62	1200	82,12	-1,721
24h	-0,162	0,44	1560	87,37	-2,069
30h	-0,198	0,24	1860	93,08	-2,672
36h	-0,21	0,17	2160	94,99	-2,994



**Figura 8. Degradación de azul de metileno con pastillas de ZnO-RGO en el reactor.**

## Entregable Publicable

En la Figura 9 se muestra la cinética de degradación del azul de metileno en función de tiempo de tratamiento aplicado. Se puede observar como la representación del  $\ln(C/C_0)$  frente al tiempo da una línea recta, lo que nos indica que la cinética de degradación es de pseudo-primer orden. Cuanto menor es la degradación de azul de metileno, más tiempo se tarda en degradar el compuesto, debido a que hay una limitación en la transferencia de masa hacia el catalizador.



**Figura 9. Cinética de degradación de azul de metileno con pastillas de ZnO-RGO en el reactor.**

En la Figura 10 se muestran las imágenes del reactor a diferentes tiempos de reacción, donde se puede observar la pérdida progresiva del color de la disolución con el aumento del tiempo de tratamiento aplicado.

El pH final de la disolución tratada fue 5.78.

Entregable Publicable

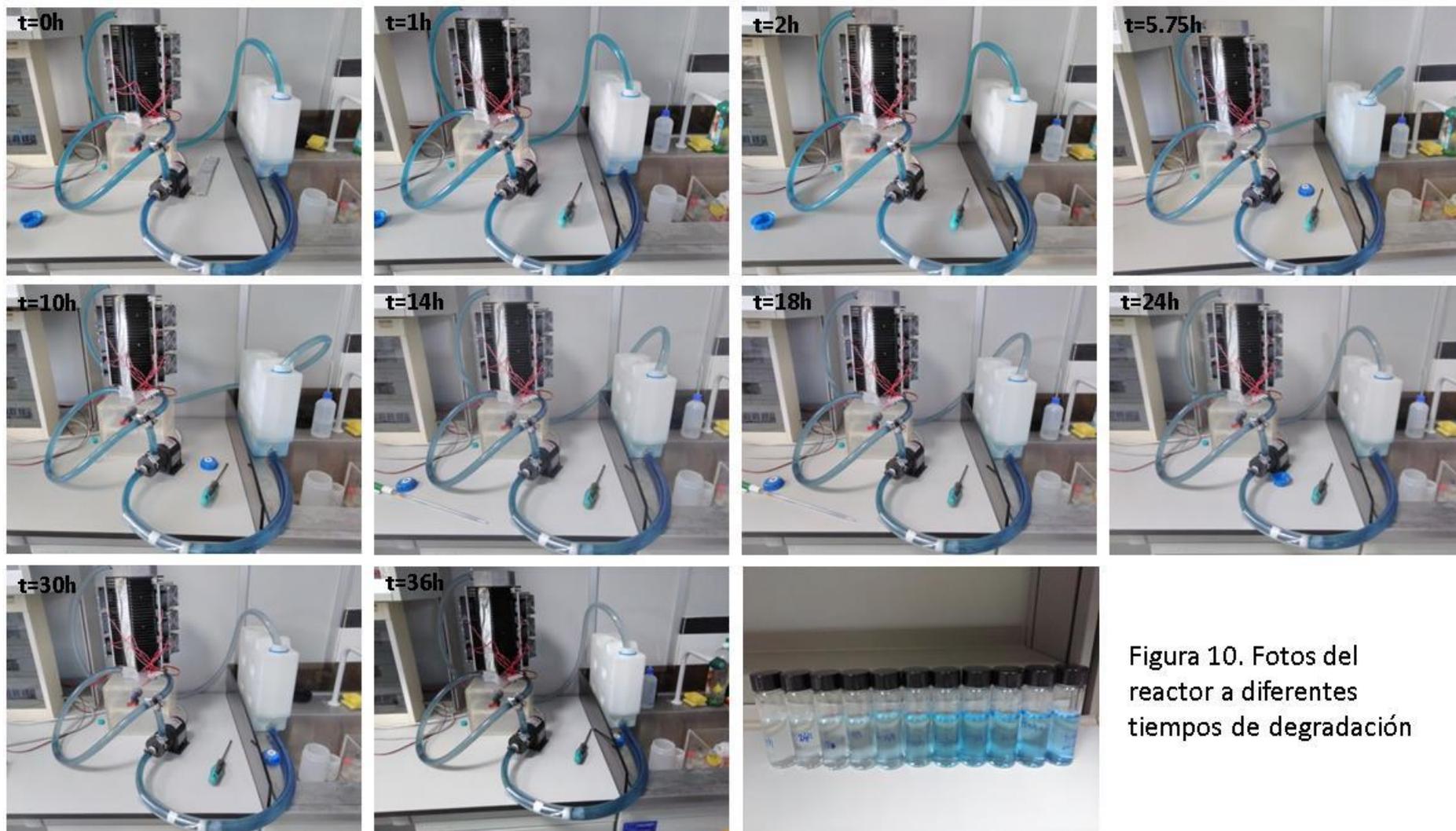


Figura 10. Fotos del reactor a diferentes tiempos de degradación

Entregable Publicable

**Cromatografía de gases-masas (GC-MS)**

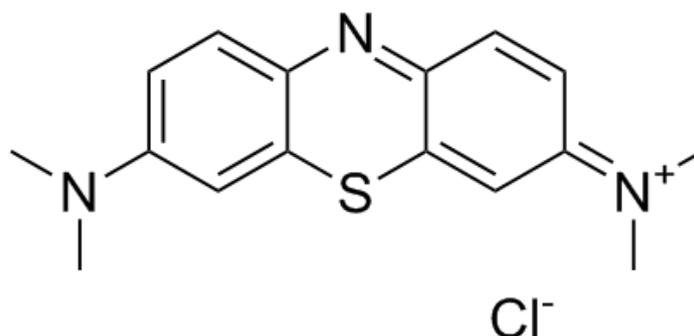
Se realizó un análisis de cromatografía de gases-masas para la disolución tras el experimento de fotocatalisis. Se realiza una extracción líquido-líquido de la muestra acuosa con hexano. El hexano se inyecta en el equipo gases-masas de Agilent a 250°C en una columna BPX5 con detector de masas. Se inyecta 1 µl de la muestra en splitless con la siguiente rampa de temperatura:

v (°C/min)	T (°C)	t(min)
		40
<b>10</b>		300
		0

Después se estudia de forma cualitativa los posibles compuestos presentes con una probabilidad determinada, que está comparada con la biblioteca del equipo.

A continuación se muestran algunos de los intermedio de reacción que fueron encontrados en el análisis:

En la Figura 11 se muestra la estructura de la molécula de colorante azul de metileno.

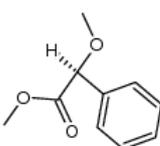


**Figura 11. Estructura de la molécula de colorante azul de metileno.**

En la Figura 12, 13 y 14 se muestran posibles intermedios de reacción

CAS No.56143-21-6 (S)-α-methoxyphenylacetic acid methyl ester

Properties



NMR Spectrum

**Formula:** C10H12O3

**Synonyms:** .methyl (S)-

**Figura 12. Intermedio de reacción 1: CAS 56143-21-6 Probabilidad: 82,69%**

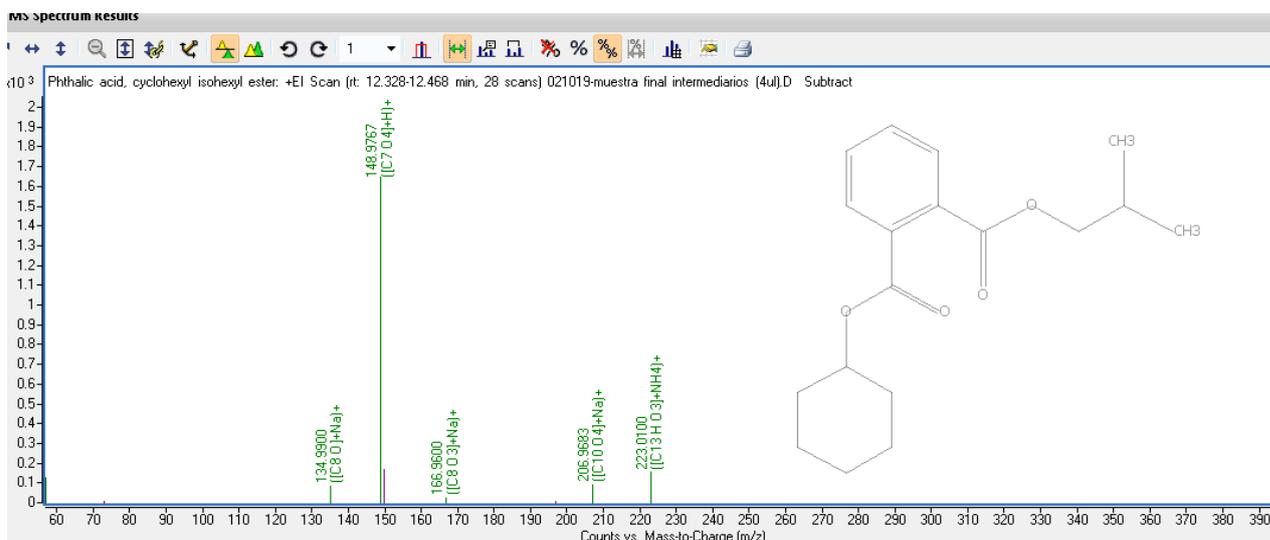


Figura 13. Intermedio de reacción 2: CAS 1000315-34-0 Probabilidad: 74,45%

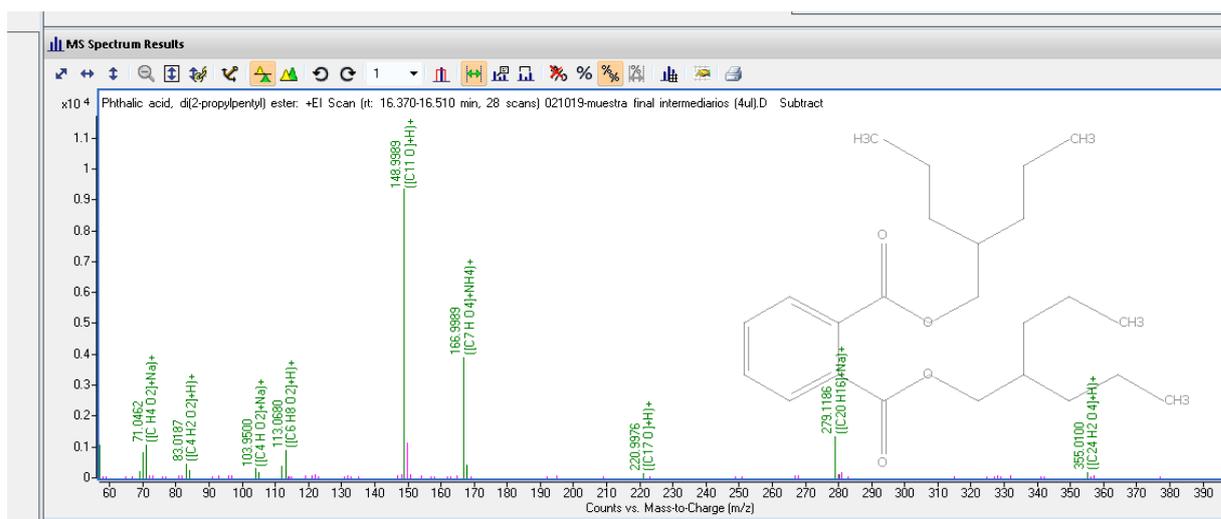


Figura 14: Intermedio de reacción 3: CAS 1000377-93-5 Probabilidad: 87,66%

Entregable Publicable

**ESTABILIDAD PASTILLAS**

En la Figura 15 se muestran dos fotos de las pastillas antes de realizar los experimentos de fotocatalisis y después de realizar los experimentos de fotocatalisis. Se puede observar un oscurecimiento de las pastillas.



**Figura 15. Comparación de las pastillas de ZnO antes de realizar los ensayos de fotocatalisis (izquierda) y después de realizar los ensayos de fotocatalisis (derecha).**

En el caso de las pastillas de ZnO/RGO (Figura 16) ocurre lo mismo y se observa en este caso un oscurecimiento mayor que en el caso anterior. Posteriormente se realizó un análisis mediante FESEM y EDX.



**Figura 16. Comparación de las pastillas de ZnO/RGO antes de realizar los ensayos de fotocatalisis (izquierda) y después de realizar los ensayos de fotocatalisis (derecha).**

Entregable Publicable

En la Figura 17 se muestran las pastillas de ZnO/RGO colocadas en el reactor, después de realizar los experimentos de fotocatalisis.



**Figura 17. Pastillas de ZnO/RGO colocadas en el reactor, después de realizar experimentos de fotocatalisis.**

Entregable Publicable

A continuación se muestran algunas de las micrografías obtenidas, así como análisis de energía dispersiva de rayos-X.

### Pastillas de ZnO/RGO antes de realizar experimentos de fotocatalisis

En la Figura 18 y 19 se muestran micrografías de las pastillas de ZnO/RGO antes de realizar los experimentos de fotocatalisis. Se puede observar que las pastillas están formadas por polvo de ZnO, cabe destacar la existencia de algún hueco en el interior de las pastillas debido a que se obtiene mediante prensado de los polvos.

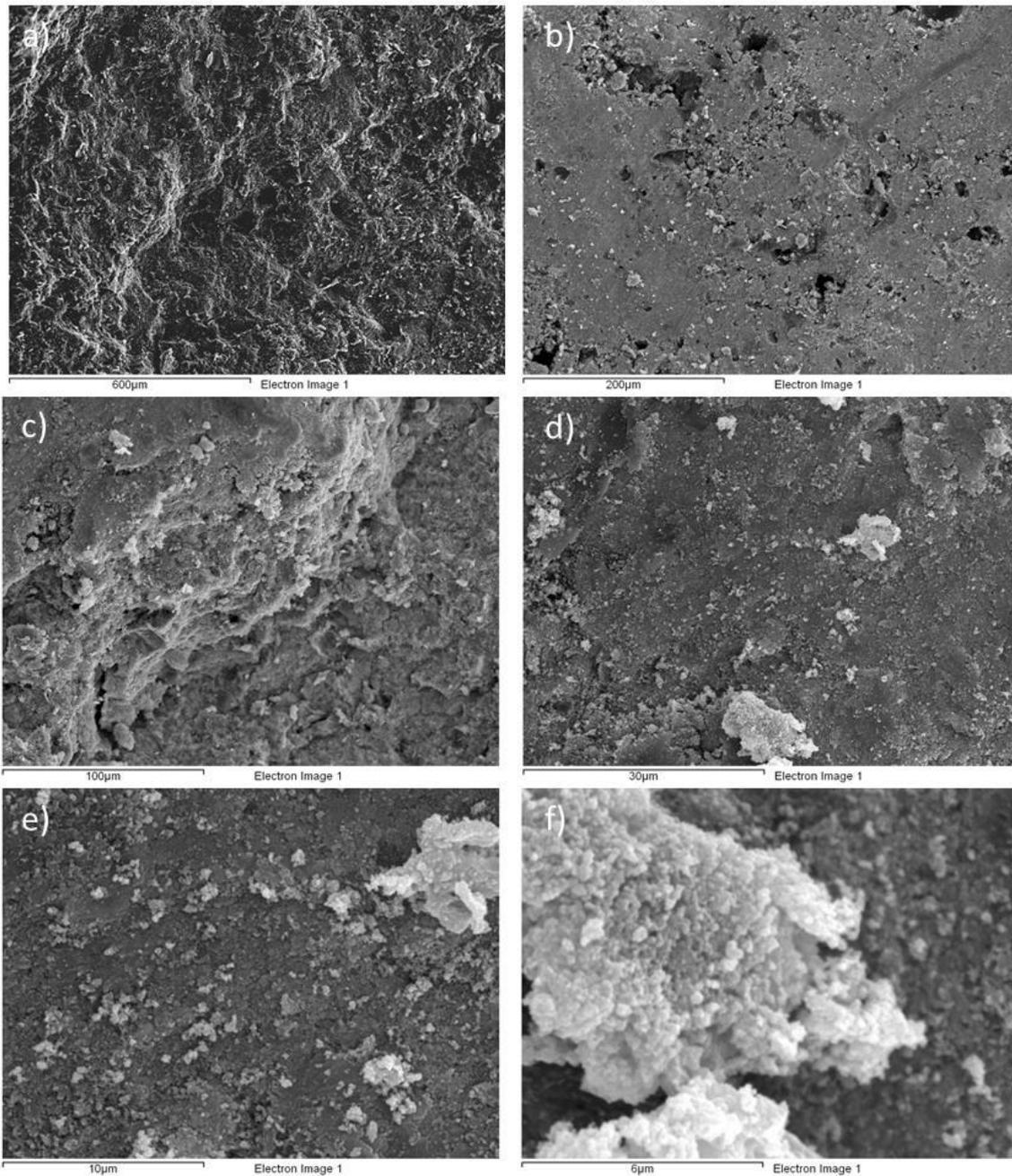
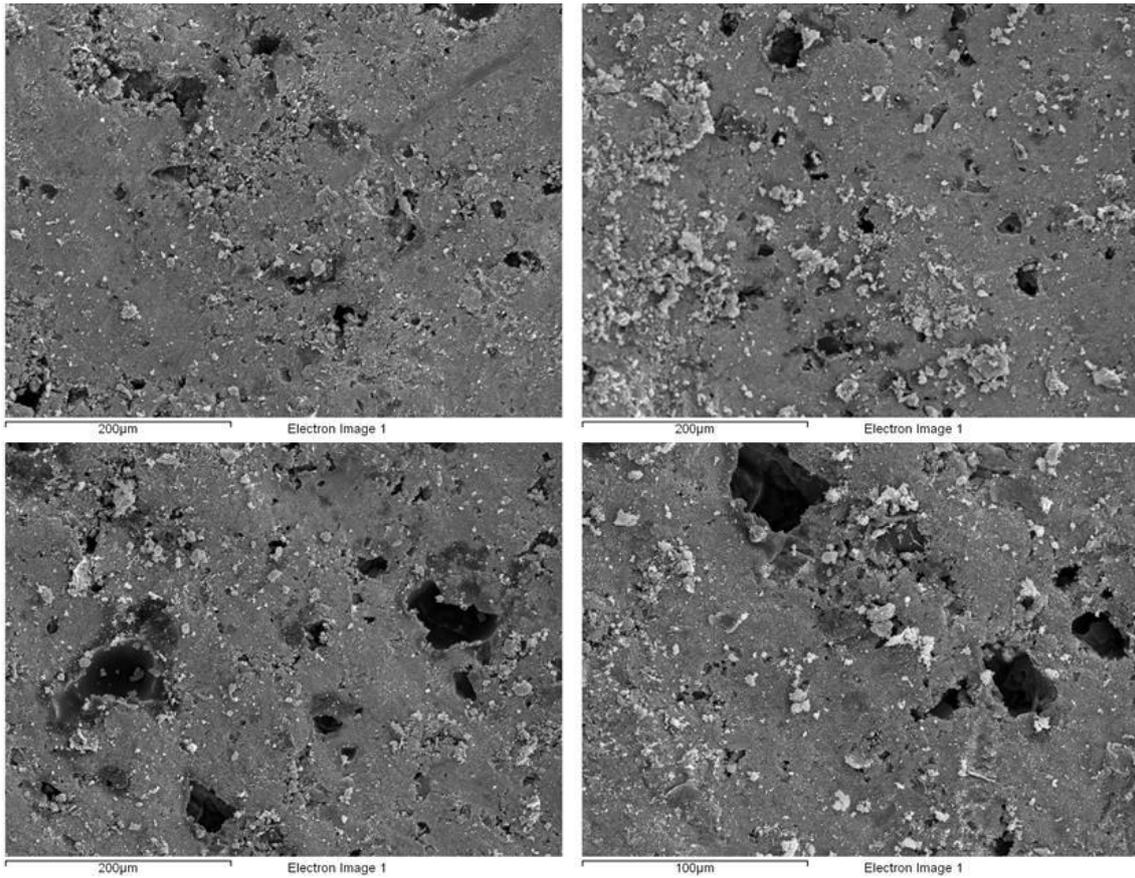


Figura 18. Micrografía FESEM de una pastilla ZnO/RGO antes de ser empleada en experimentos de fotocatalisis.

Entregable Publicable



**Figura 19. Micrografía FESEM de una pastilla ZnO/RGO antes de ser empleada en experimentos de fotocatalisis.**

## Entregable Publicable

En las Figuras 20, 21, 22 y 23 se muestra la caracterización mediante EDX de las pastillas de ZnO/RGO antes de llevar a cabo los experimentos de fotocatalisis. En la composición se puede observar la presencia de Zn, Cu y Al, aparte del C y O y del Au que proviene del recubrimiento aplicado para conseguir una buena conductividad de la muestra y así poder ser analizadas mediante microscopía electrónica de barrido así como energía dispersiva de rayos-X. El Zn proviene del ZnO y el Al y el Cu aparecen en un pequeño porcentaje debido a que en el proceso de valorización del Zn, aparecen Cu y Al como impurezas.

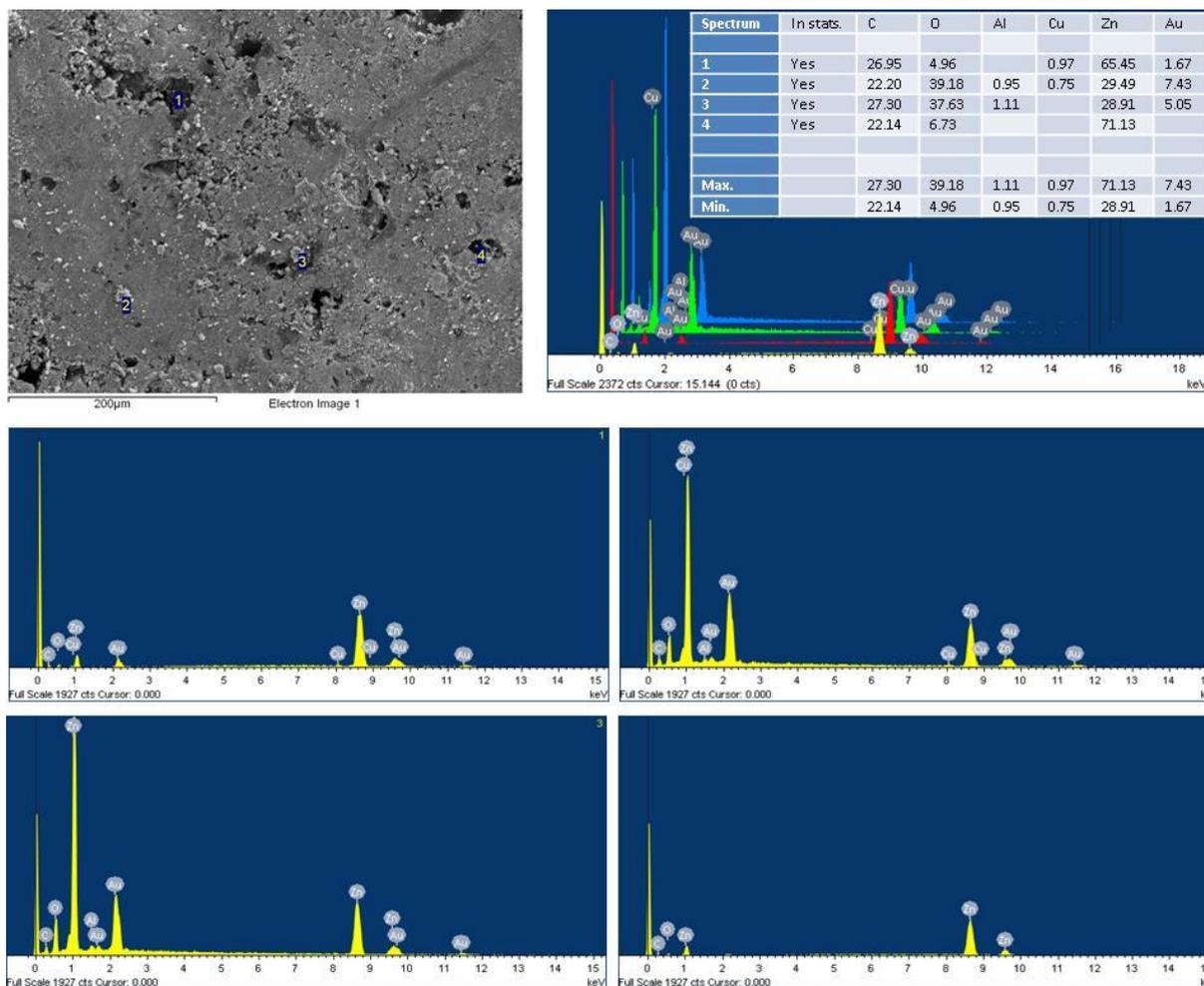


Figura 20. Micrografía FESEM y análisis de energía dispersiva de rayos-X en 4 puntos diferentes de una pastilla de ZnO/RGO antes de ser empleada en fotocatalisis.

Entregable Publicable

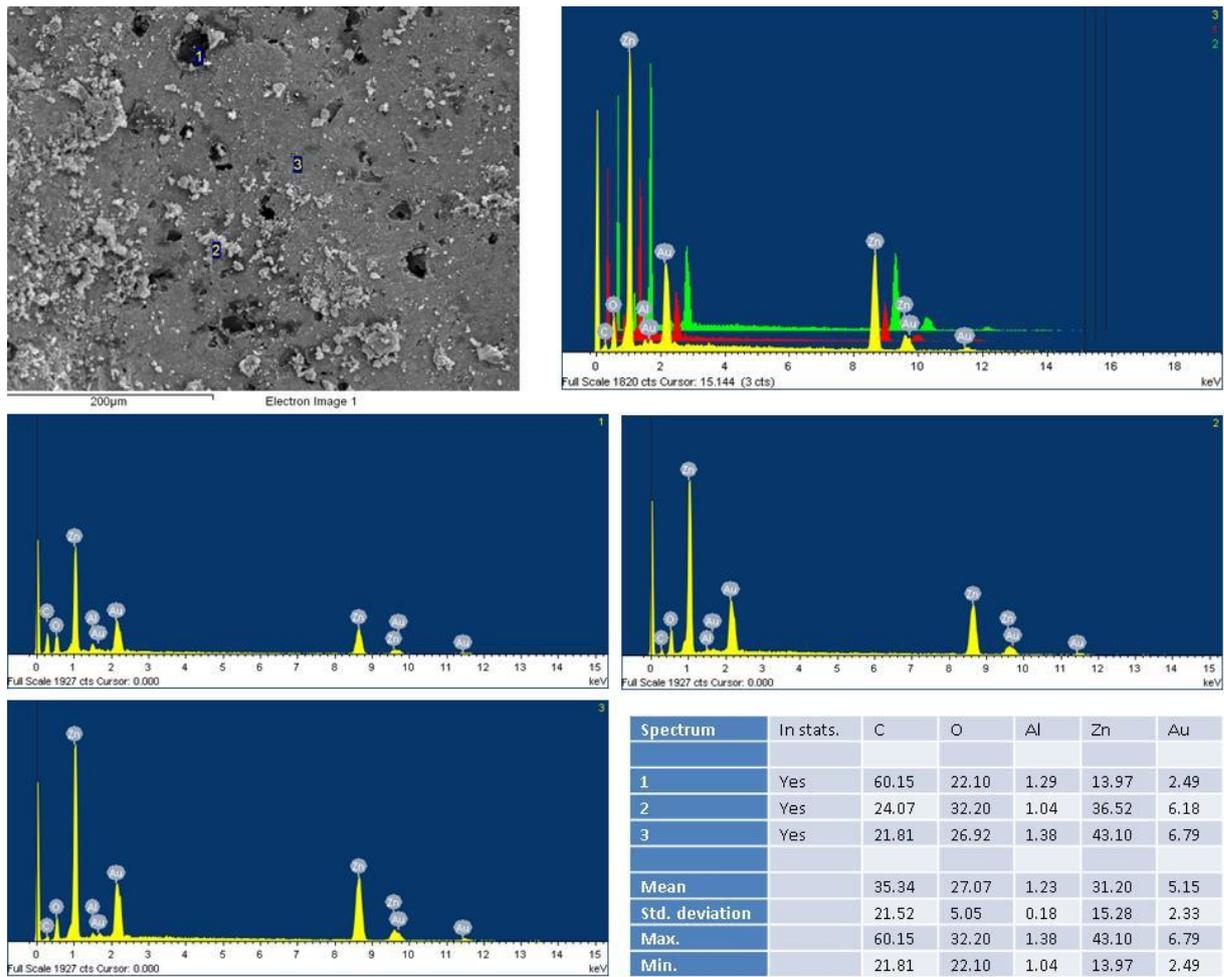


Figura 21. Micrografía FESEM y análisis de energía dispersiva de rayos-X en 3 puntos diferentes de una pastilla de ZnO/RGO antes de ser empleada en fotocatalisis.

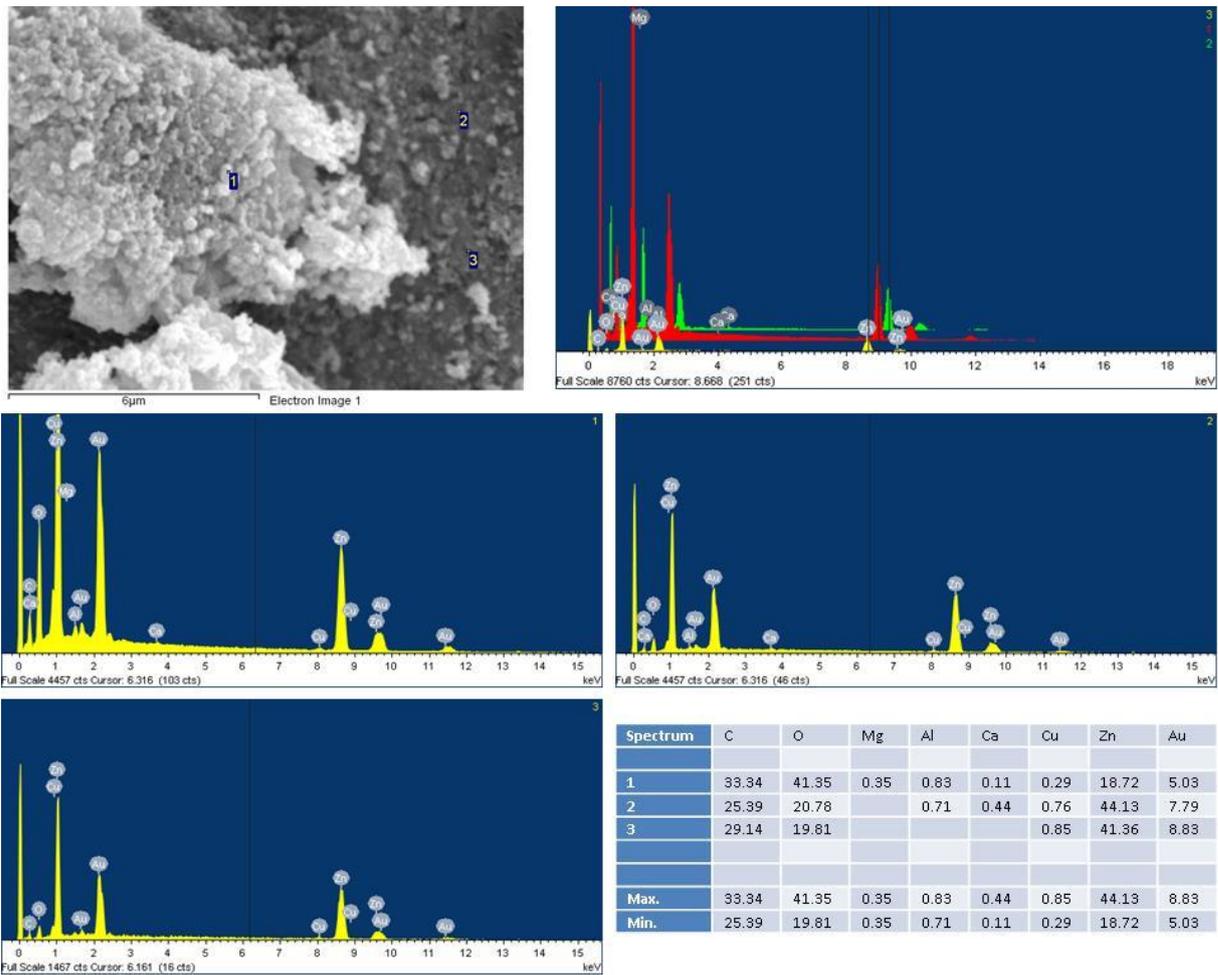
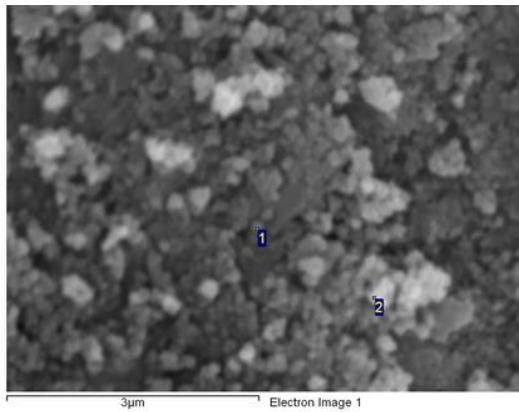
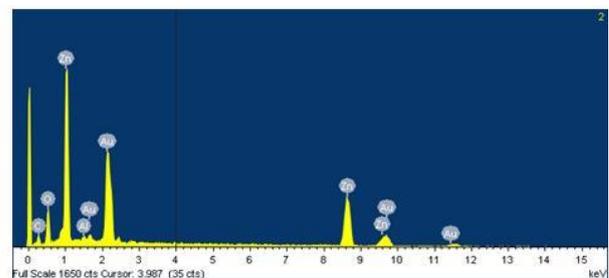
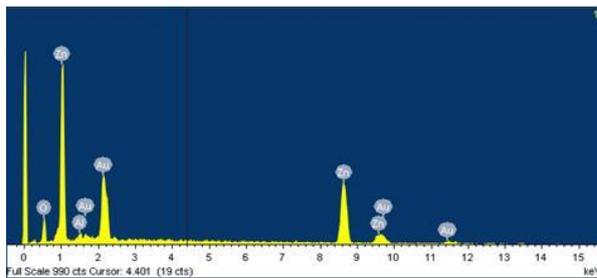


Figura 22. Micrografía FESEM y análisis de energía dispersiva de rayos-X en 3 puntos diferentes de una pastilla de ZnO/RGO antes de ser empleada en fotocatalisis.



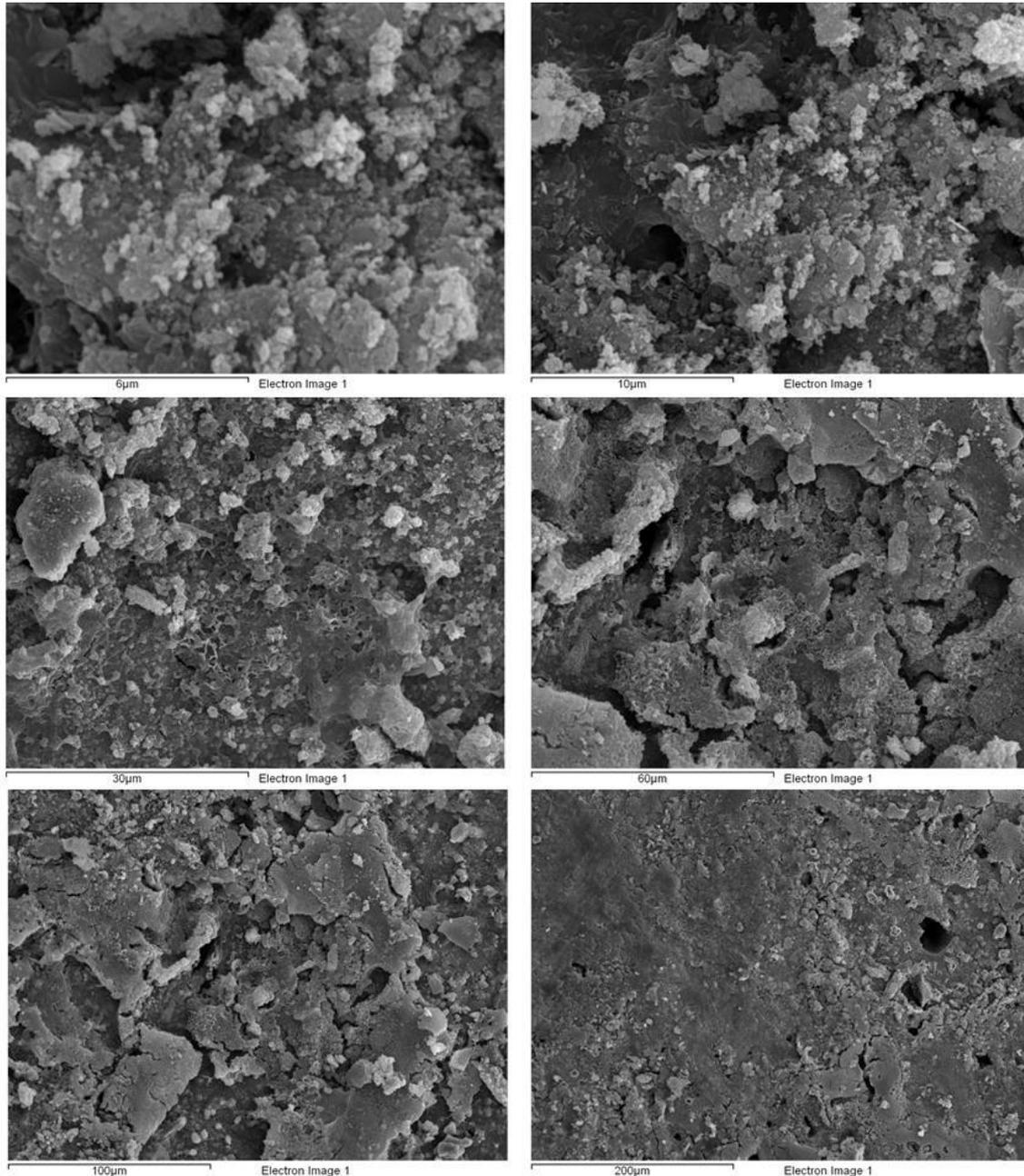
Spectrum	In stats.	C	O	Al	Zn	Au
1	Yes		37.94	2.16	50.48	9.43
2	Yes	28.52	35.87	0.91	26.76	7.94
Max.		28.52	37.94	2.16	50.48	9.43
Min.		28.52	35.87	0.91	26.76	7.94



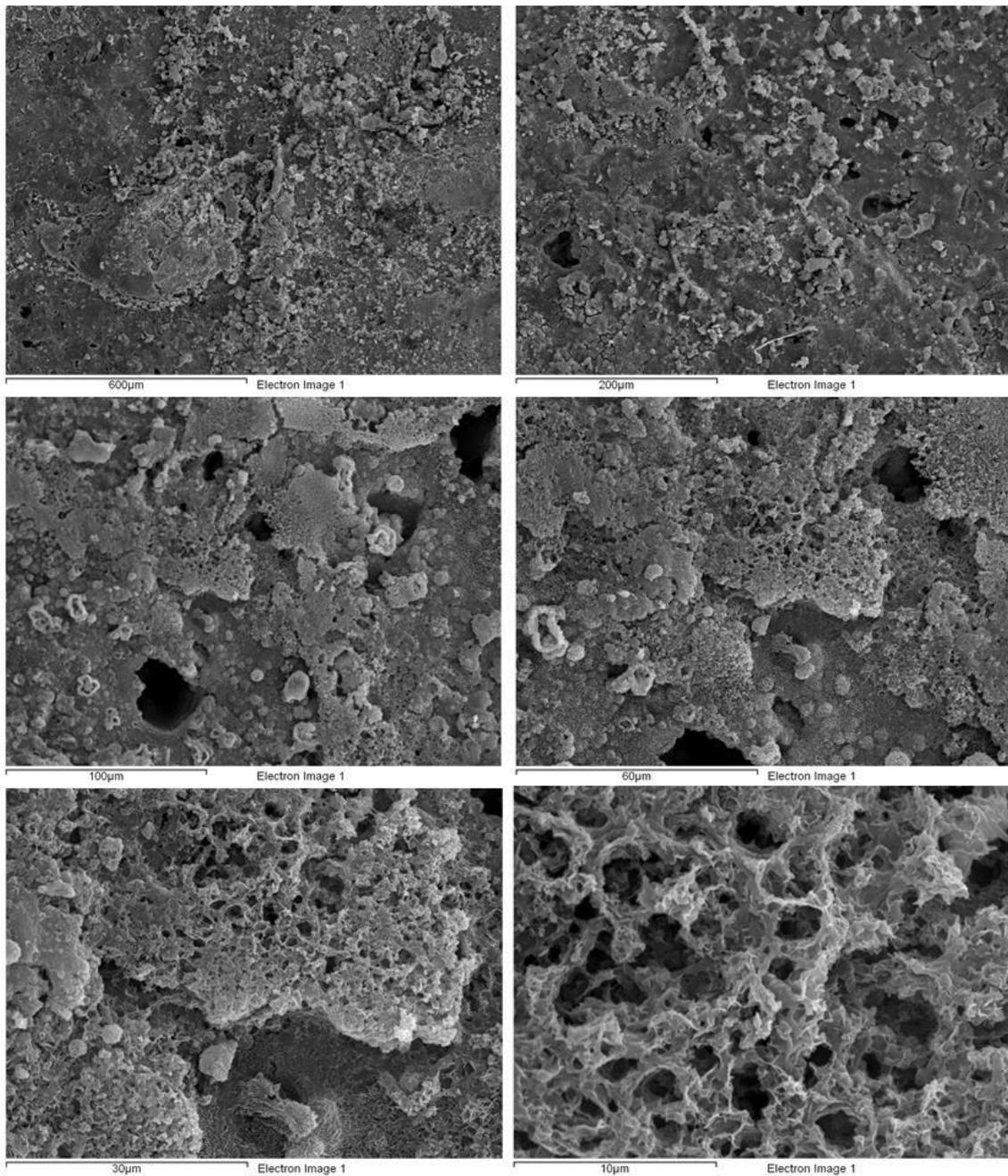
**Figura 23. Micrografía FESEM y análisis de energía dispersiva de rayos-X en 2 puntos diferentes de una pastilla de ZnO/RGO antes de ser empleada en fotocatalisis.**

**Pastillas de ZnO/RGO después de realizar experimentos de fotocatalisis**

En las Figuras 24, 25 y 26 se muestran micrografías de las pastillas de ZnO/RGO después de realizar los experimentos de fotocatalisis. En algunas zonas se puede observar la recristalización del ZnO (Figura 26) o la aparición de estructuras porosas (Figura 25) que pueden ser atribuidas al óxido de grafeno reducido (RGO) o al polímero empleado como aglutinante en el proceso de síntesis de las pastillas.

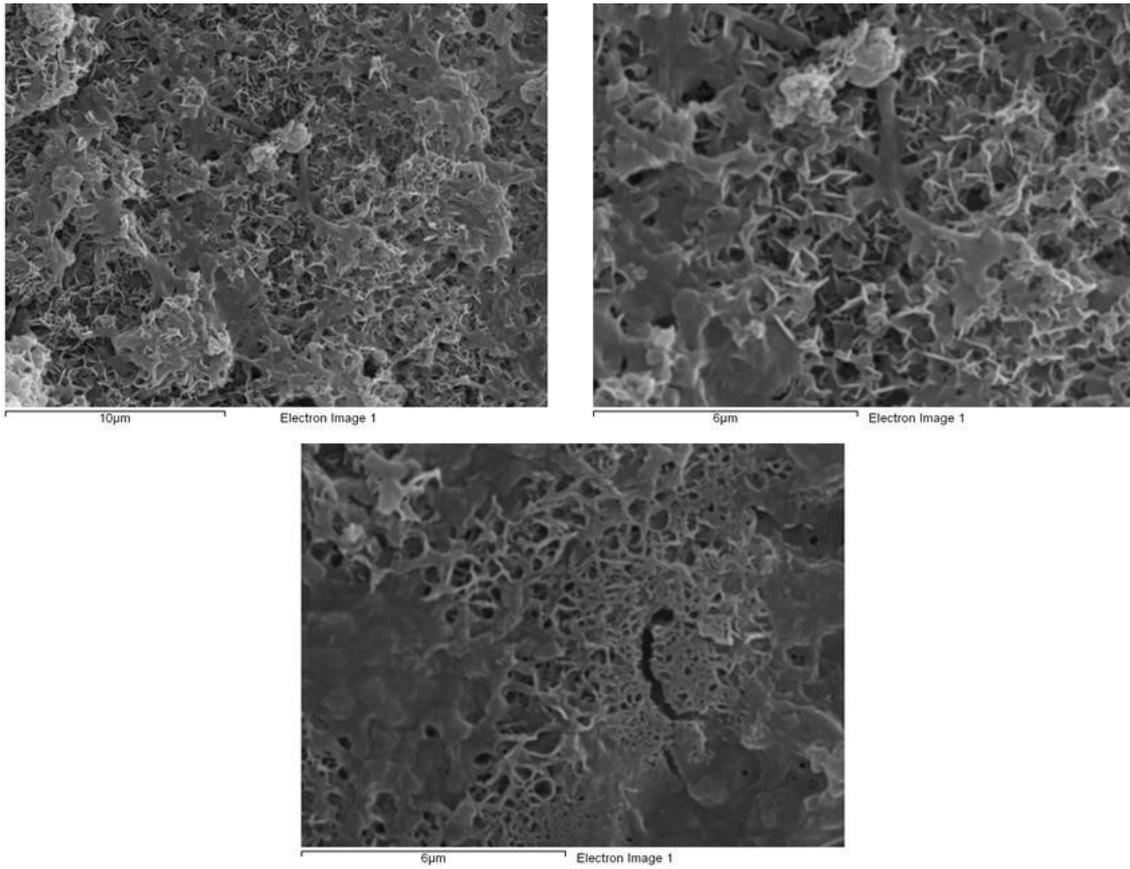


**Figura 24. Micrografías FESEM de una pastilla de ZnO/RGO después de ser empleada en experimentos de fotocatalisis.**



**Figura 25. Micrografías FESEM de una pastilla ZnO/RGO después de ser empleada en experimentos de fotocatalisis.**

Entregable Publicable



**Figura 26. Micrografías FESEM de una pastilla ZnO/RGO después de ser empleada en experimentos de fotocatalisis.**

Entregable Publicable

En las Figuras 27, 28 y 29 se muestra la caracterización mediante EDX de las pastillas de ZnO/RGO después de llevar a cabo los experimentos de fotocatalisis. Como en el caso de la pastillas antes de realizar el tratamiento de fotocatalisis, en la composición se puede observar la presencia de Zn, Cu y Al, aparte del C y O y del Au que proviene del recubrimiento aplicado para conseguir una buena conductividad de la muestra para así poder ser analizadas mediante microscopía electrónica de barrido así como energía dispersiva de rayos-X. Además se observa la presencia de Mg, con un porcentaje pequeño debido a que aparece como impureza en la valorización del Zn.

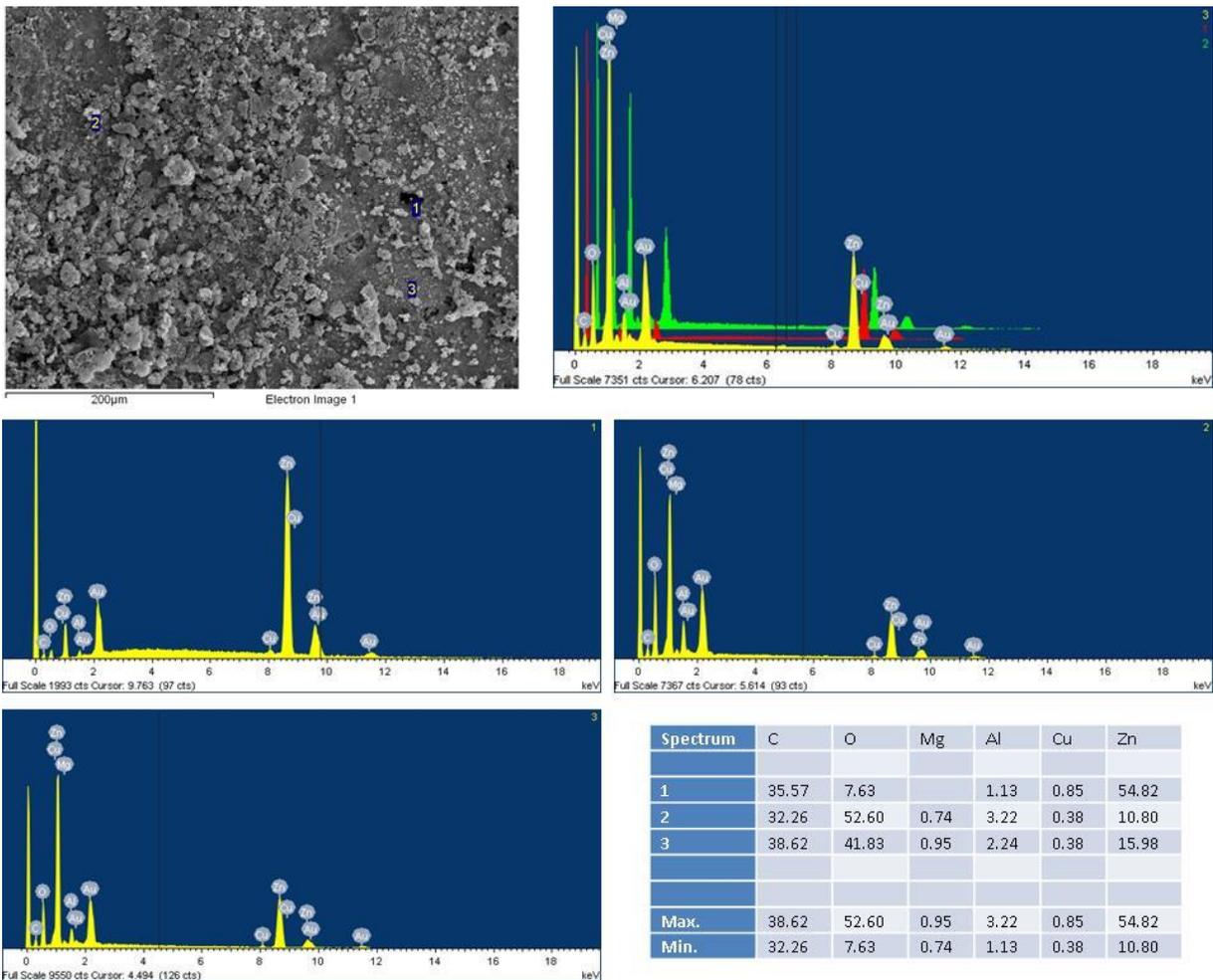
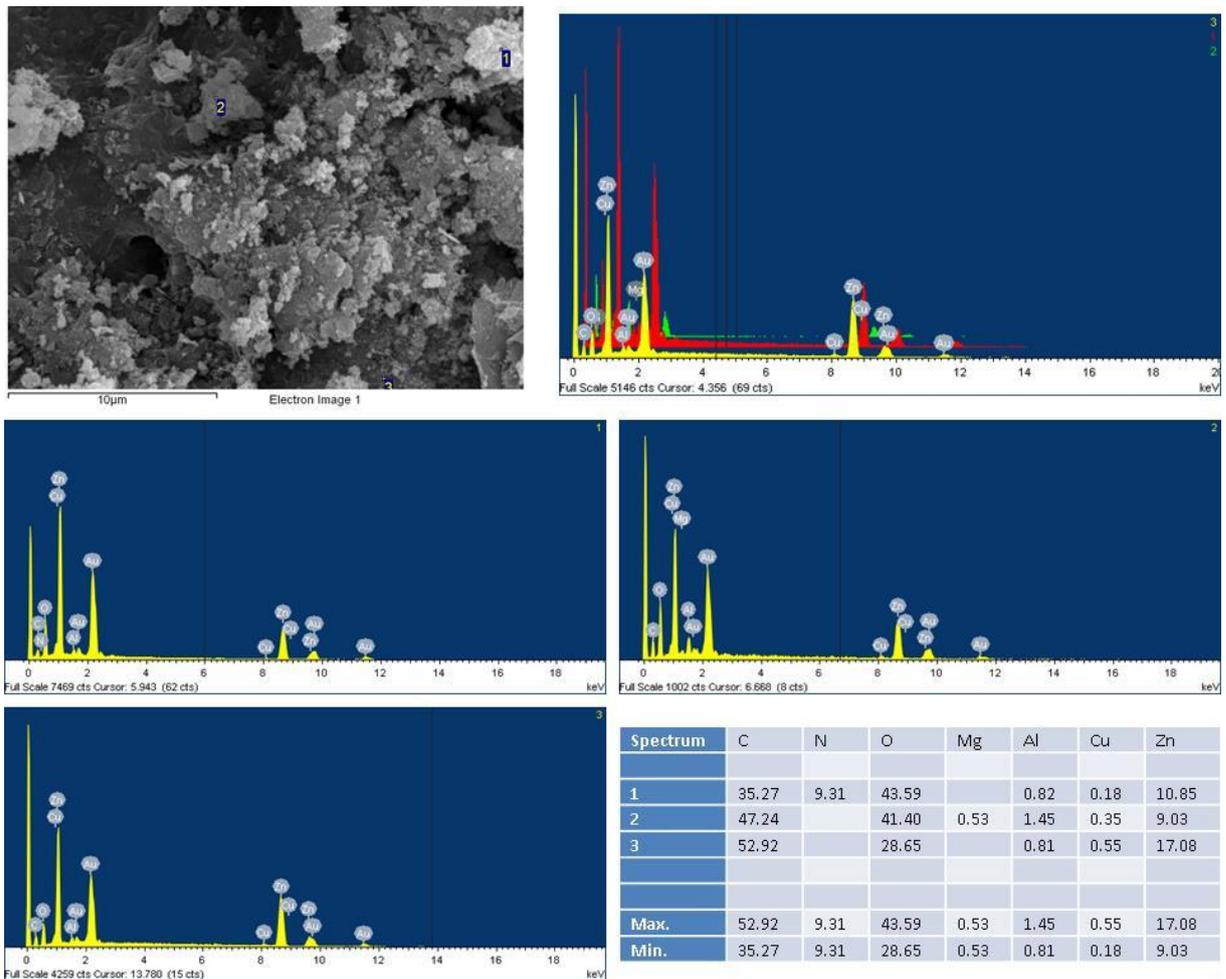
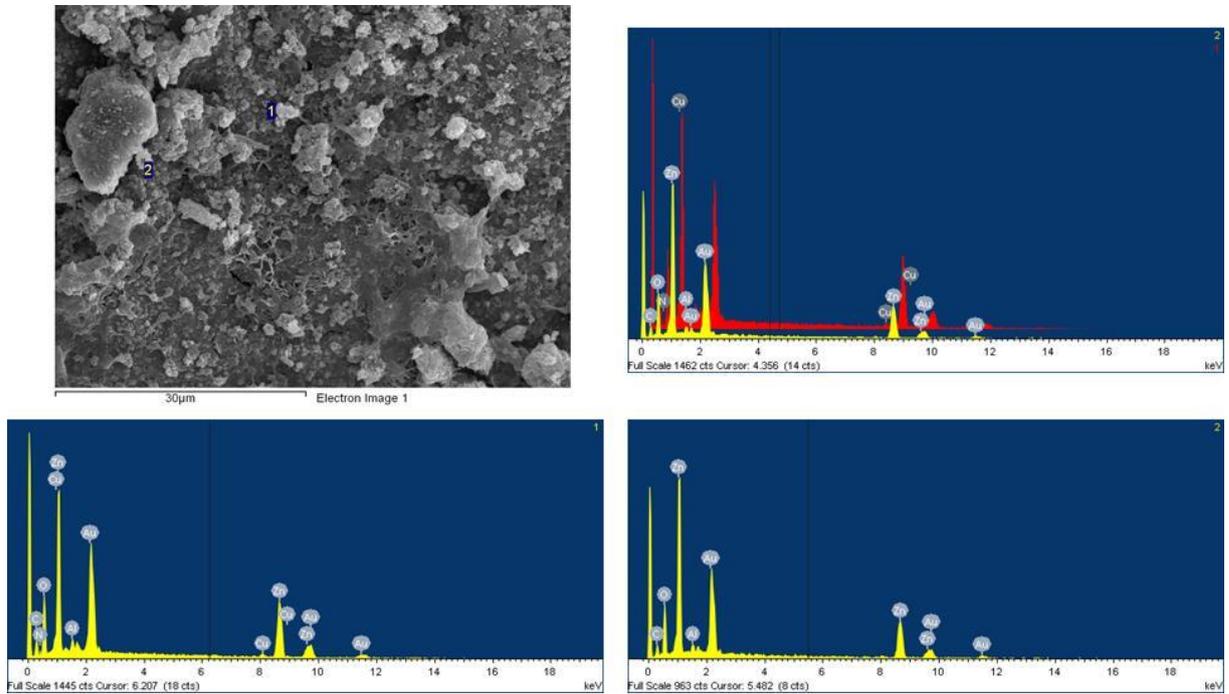


Figura 27. Micrografía FESEM y análisis de energía dispersiva de rayos-X en 3 puntos diferentes de una pastilla de ZnO/RGO después de ser empleada en fotocatalisis.



**Figura 28. Micrografía FESEM y análisis de energía dispersiva de rayos-X en 3 puntos diferentes de una pastilla de ZnO/RGO después de ser empleada en fotocatalisis.**



**Figura 29. Micrografía FESEM y análisis de energía dispersiva de rayos-X en 2 puntos diferentes de una pastilla de ZnO/RGO después de ser empleada en fotocatalisis.**

Entregable Publicable

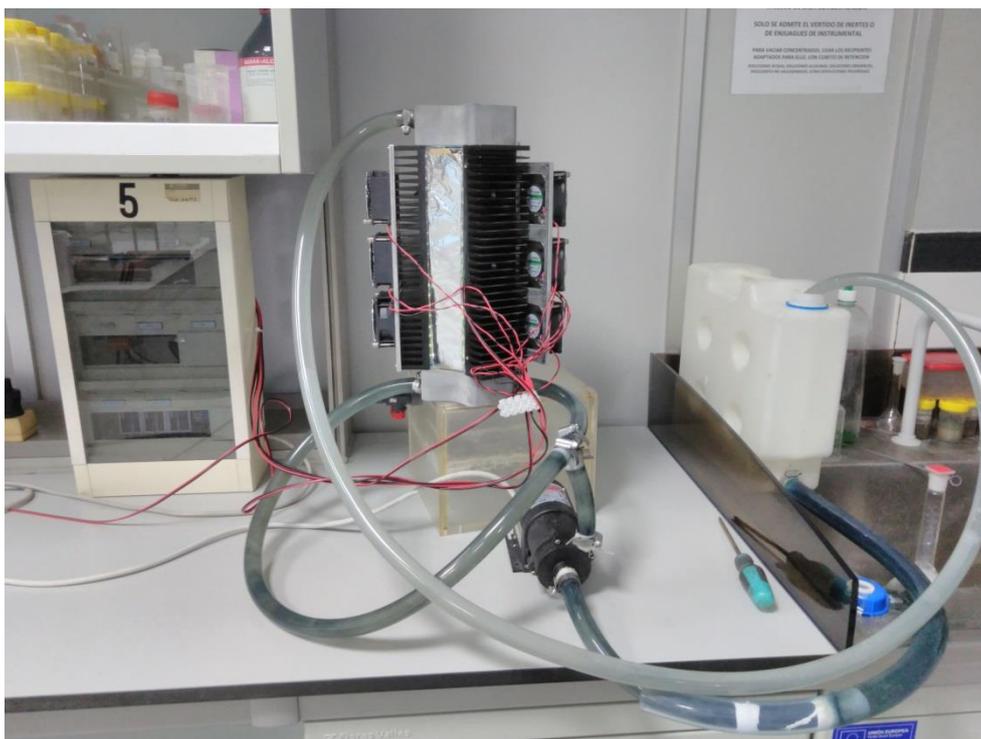
**Degradación contaminantes emergentes**

Se han realizado experimentos de degradación de diferentes contaminantes emergentes (Diuron y Chlorpyrifos). Para ello se prepararon 5 litros de cada uno de los contaminantes emergentes con las siguientes concentraciones aproximadas:

- Diuron: ~15 mg/L.
- Chlorpyrifos: ~2 mg/L.
- Carbamazepina: ~15 mg/L.

En la Figura 30, 31 y 32 se muestran fotografías del reactor en funcionamiento en el proceso de degradación de una disolución de Diuron (15 mg/L). El experimento transcurrió durante 36 h, tomando 10 mL de muestra a diferentes tiempos (0 h, 1 h, 3 h, 5 h, 7 h, 10 h, 13 h, 16 h, 20 h, 24 h, 30 h, 36 h). Previamente se realizó una etapa de adsorción durante 3 horas con el reactor en recirculación pero sin estar los LEDs activos, para cuantificar la posible adsorción de los pesticidas en las pastillas del reactor y en el mismo reactor.

Se realizaron medidas de DQO, pero las medidas mostraron que la medida de DQO estaban fuera de rango  $< 10$  mg/L, por lo que para cuantificar la degradación del pesticida se realizaron medidas con cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).



**Figura 30. Fotografía del reactor en funcionamiento en el proceso de degradación del Diuron (15 mg/L).**



Figura 31. Fotografía del reactor en funcionamiento en el proceso de degradación del Diuron (15 mg/L).



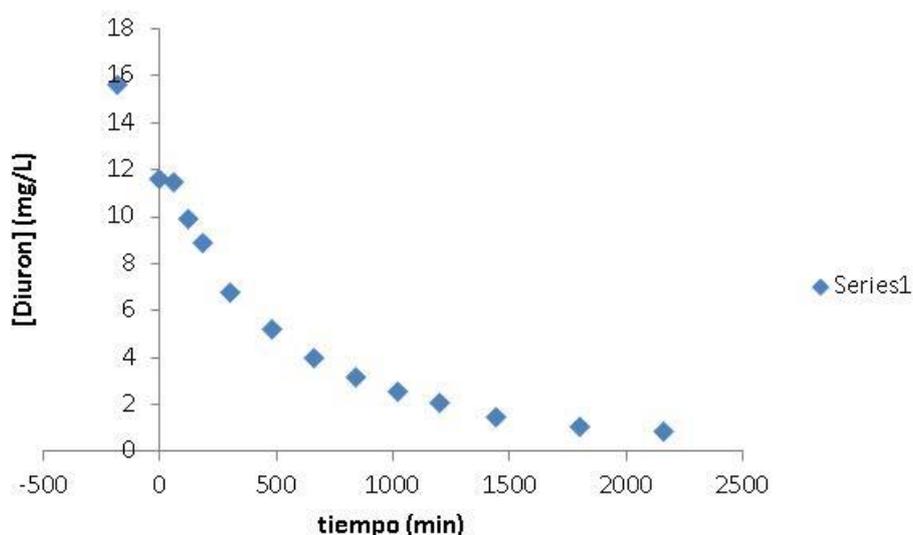
Figura 32. Fotografía del reactor en funcionamiento en el proceso de degradación del Diuron (15 mg/L).

## Entregable Publicable

En la tabla 4 se muestran los datos obtenidos para los diferentes tiempos de análisis. En la Figura 33 se muestra la concentración de Diuron en función del tiempo de tratamiento de fotocatalisis aplicado.

**Tabla 4. Datos de concentración de Diuron y  $\ln(C/C_0)$  en función del tiempo de tratamiento de la muestra. El tiempo inicial corresponde al tiempo cuando se prepara la disolución. El tiempo 0 h contempla la adsorción durante 3 horas. A partir de cuando finalizan las 3 horas de adsorción, empieza a contar el tiempo de fotocatalisis. Catalizador: pastillas de ZnO/RGO.**

Tiempo (h)	Concentración (ppm)	Tiempo (min)	% degradación	$\ln(C/C_0)$
inicial	15,6	-180		
0h	11,57	0	0	0
1h	11,44	60	1,12	-0,01
2h	9,91	120	14,34	-0,15
3h	8,89	180	23,16	-0,26
5h	6,74	300	41,74	-0,54
8h	5,23	480	54,79	-0,79
11h	4,01	660	65,34	-1,05
14h	3,13	840	72,94	-1,30
17h	2,57	1020	77,78	-1,50
20h	2,06	1200	82,19	-1,72
24h	1,48	1440	87,20	-2,05
30h	1,07	1800	90,75	-2,38
36h	0,85	2160	92,65	-2,61



**Figura 33. Degradación de diuron con pastillas de ZnO-RGO en el reactor.**

## Entregable Publicable

En la Figura 34 se muestra la cinética de degradación del Diuron en función del tiempo de tratamiento aplicado. Se puede observar como la representación del  $\ln(C/C_0)$  frente al tiempo da una línea recta, lo que nos indica que la cinética de degradación es de pseudo-primer orden. Cuanto menor es la concentración de diuron, más tiempo se tarda en degradar el compuesto, debido a que hay una limitación en la transferencia de masa hacia el catalizador.

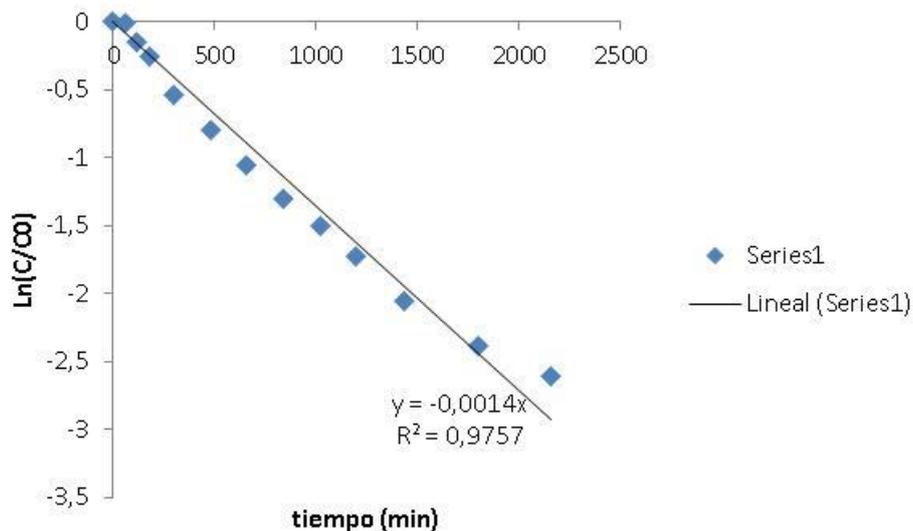


Figura 34. Cinética de degradación de Diuron con pastillas de ZnO-GO en el reactor.

En este caso no se muestran las imágenes del reactor a diferentes tiempos, ya que el contaminante no presenta color como el azul de metileno y la degradación no puede observarse a simple vista.

Entregable Publicable

### Degradación de disoluciones de chlorpyrifos

En el caso del chlorpyrifos se realizó el experimento de degradación, aunque no se puede realizar una cuantificación adecuada de la degradación del compuesto debido a que es muy poco soluble en agua (2 mg/L) y su límite de cuantificación mediante HPLC no permite su correcta determinación.

**Tabla 5. Datos de concentración de chlorpyrifos en función del tiempo de tratamiento de la muestra. El tiempo inicial corresponde al tiempo cuando se prepara la disolución. El tiempo 0h contempla la adsorción durante 3 horas. A partir de cuando finalizan las 3 horas de adsorción, empieza a contar el tiempo de fotocatalisis. Catalizador: pastillas de ZnO/RGO.**

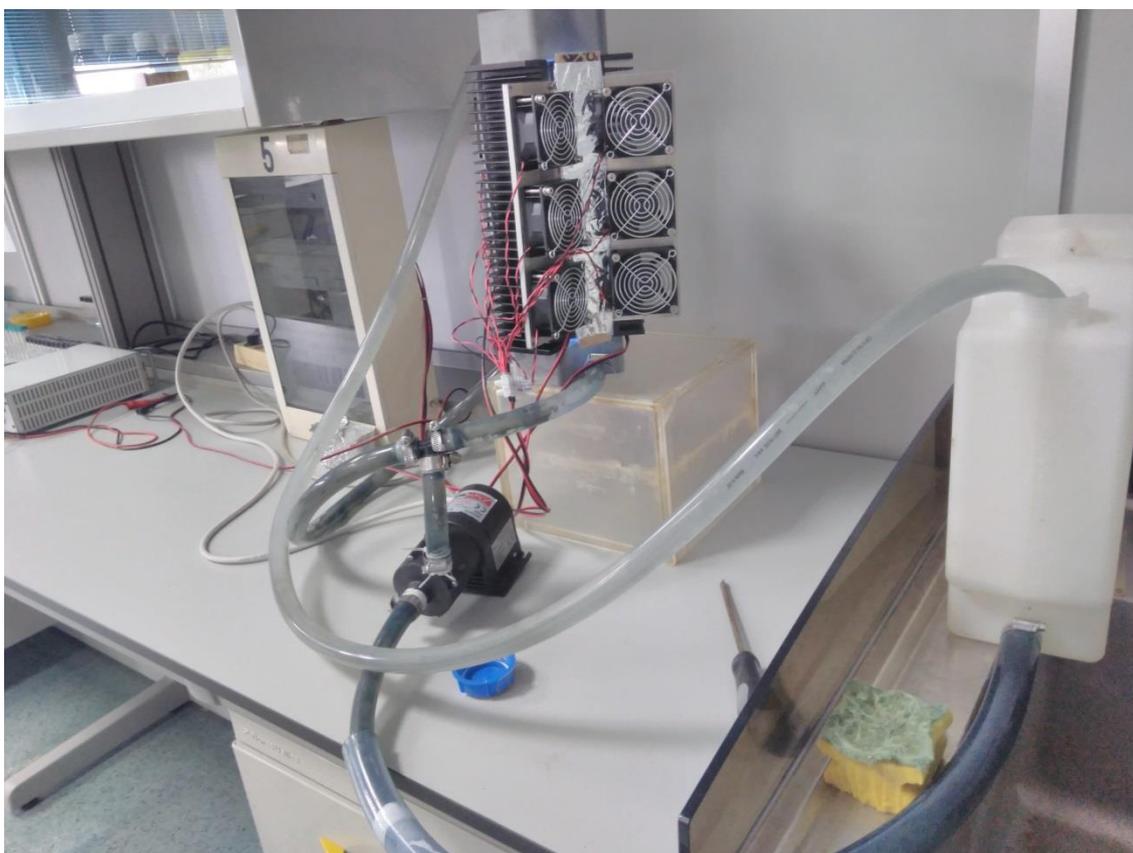
	Concentración (ppm)
Inicial	0,06
0h	0,01
1h	0,01
2h	<0,01
3h	<0,01
5h	<0,01
8h	<0,01
11h	<0,01
14h	<0,07
17h	<0,01
20h	<0,01
24h	<0,01
30h	<0,01
36h	<0,01

Entregable Publicable

**Degradación de disoluciones de carbamazepina**

En la Figura 35 se muestra una fotografía del reactor en funcionamiento en el proceso de degradación de una disolución de carbamazepina (15 mg/L). El experimento transcurrió durante 36 h, tomando 10 mL de muestra a diferentes tiempos (0 h, 1 h, 2 h, 3 h, 5 h, 8 h, 11 h, 14 h, 17 h, 20 h, 24 h, 30 h, 36 h). Previamente se realizó una etapa de adsorción durante 3 horas con el reactor en recirculación pero sin estar los LEDs activos, para cuantificar la posible adsorción del pesticida en las pastillas del reactor y en el mismo reactor.

Se realizaron medidas de DQO, pero las medidas mostraron que la medida de DQO estaban fuera de rango  $< 10$  mg/L, por lo que para cuantificar la degradación del pesticida se realizaron medidas con cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).



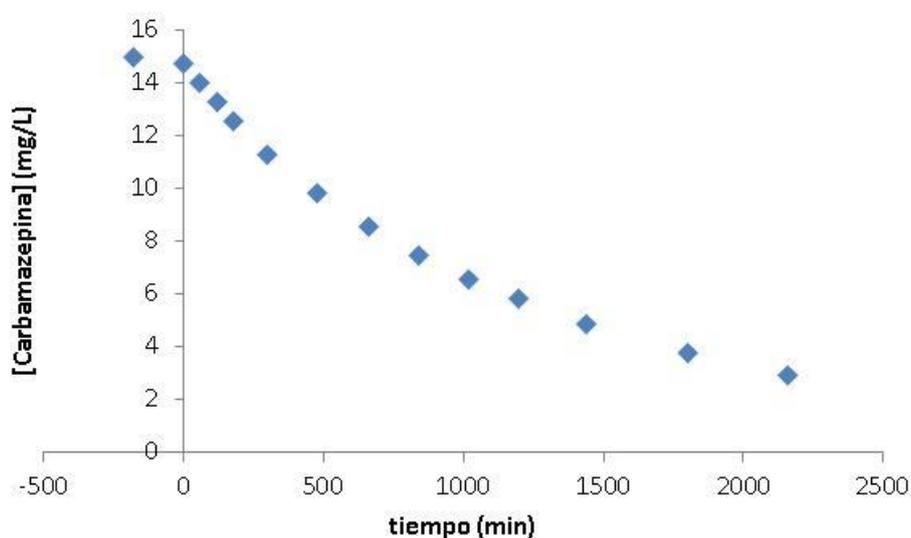
**Figura 35. Fotografía del reactor en funcionamiento en el proceso de degradación de la carbamazepina (15 mg/L).**

En la tabla 6 se muestran los datos obtenidos para los diferentes tiempos de análisis. En la Figura 36 se muestra la concentración de Diuron en función del tiempo de tratamiento de fotocátalisis aplicado.

Entregable Publicable

**Tabla 6. Datos de concentración de carbamazepina y  $\ln(C/C_0)$  en función del tiempo de tratamiento de la muestra. El tiempo inicial corresponde al tiempo cuando se prepara la disolución. El tiempo 0 h contempla la adsorción durante 3 horas. A partir de cuando finalizan las 3 horas de adsorción, empieza a contar el tiempo de fotocatalisis. Catalizador: pastillas de ZnO/RGO.**

	Concentración (ppm)	Tiempo (min)	% degradación	$\ln(C/C_0)$
inicial	14,98	-180		
0h	14,7	0	0	0
1h	13,98	60	4,89	-0,05
2h	13,3	120	9,52	-0,10
3h	12,54	180	14,69	-0,15
5h	11,31	300	23,06	-0,26
8h	9,81	480	33,26	-0,40
11h	8,54	660	41,90	-0,54
14h	7,48	840	49,11	-0,67
17h	6,57	1020	55,30	-0,80
20h	5,81	1200	60,47	-0,92
24h	4,89	1440	66,73	-1,10
30h	3,75	1800	74,48	-1,36
36h	2,92	2160	80,13	-1,61

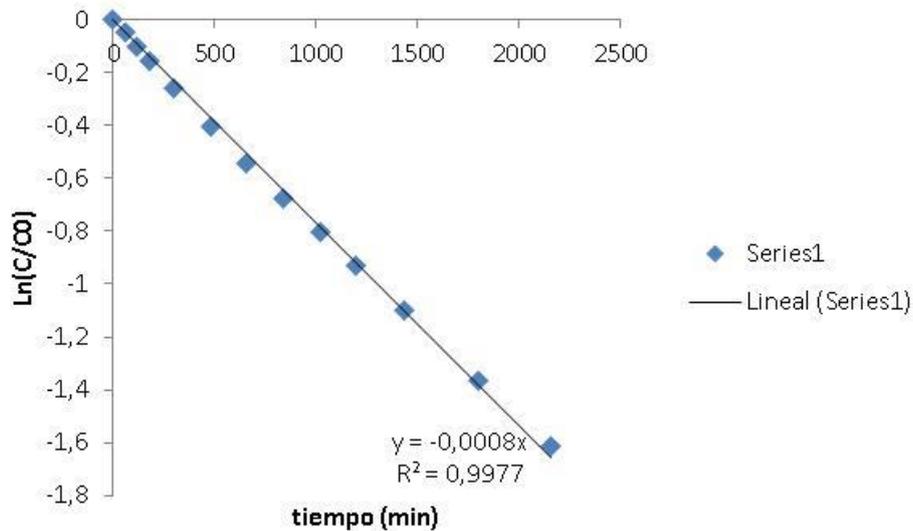


**Figura 36. Degradación de carbamazepina con pastillas de ZnO-RGO en el reactor.**

En la Figura 37 se muestra la cinética de degradación del carbamazepina en función del tiempo de tratamiento aplicado. Se puede observar como la representación del  $\ln(C/C_0)$  frente al tiempo da una línea recta, lo que nos indica que la cinética de degradación es de pseudo-primer orden. Cuanto menor es la concentración de la carbamazepina, más tiempo se tarda en

## Entregable Publicable

degradar el compuesto, debido a que hay una limitación en la transferencia de masa hacia el catalizador. La degradación de la carbamazepina es un poco más lenta que la degradación del diuron (1.75 veces), lo que se puede comprobar en el pendiente de la recta, que es menor en el caso de la carbamazepina que en el caso del diuron (0.0008 vs. 0.0014).



**Figura 37. Cinética de degradación de carbamazepina con pastillas de ZnO-GO en el reactor.**

En este caso no se muestran las imágenes del reactor a diferentes tiempos, ya que el contaminante no presenta color como el azul de metileno y la degradación no puede observarse a simple vista.

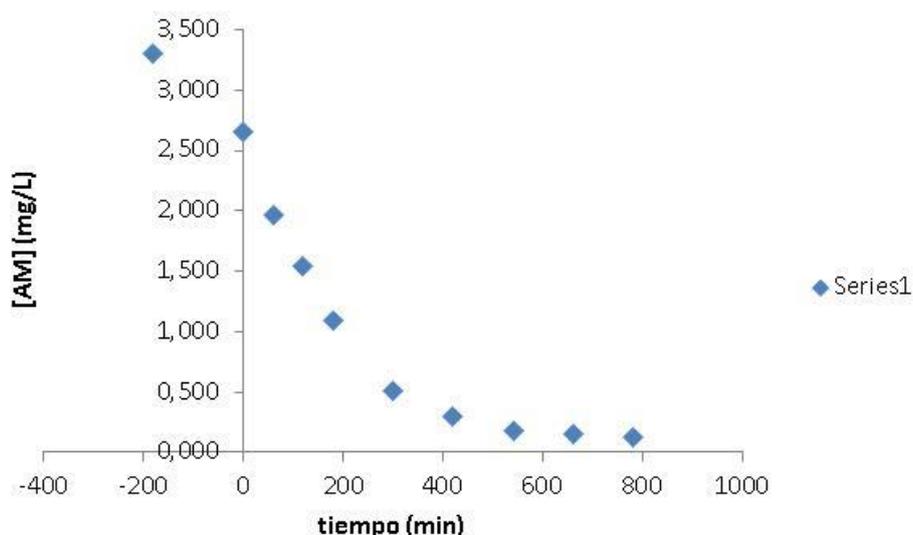
Entregable Publicable

## Degradación azul de metileno con el reactor de 5 módulos

En la tabla 7 se muestran los datos obtenidos para los diferentes tiempos de análisis de la degradación de 10 litros de azul de metileno 4 mg/L en el reactor de 5 módulos. En la Figura 38 se muestra la concentración de azul de metileno medida a 665 nm en función del tiempo de tratamiento de fotocatalisis aplicado.

**Tabla 7. Datos de absorbancia, concentración de azul de metileno, % de degradación y  $\ln(C/C_0)$  en función del tiempo de tratamiento de la muestra. El tiempo inicial corresponde al tiempo cuando se prepara la disolución. El tiempo 0h contempla la adsorción durante 3 horas. A partir de cuando finalizan las 3 horas de adsorción, empieza a contar el tiempo de fotocatalisis. Catalizador: pastillas de ZnO/RGO. Reactor de 5 módulos, volumen de tratamiento de 10 L.**

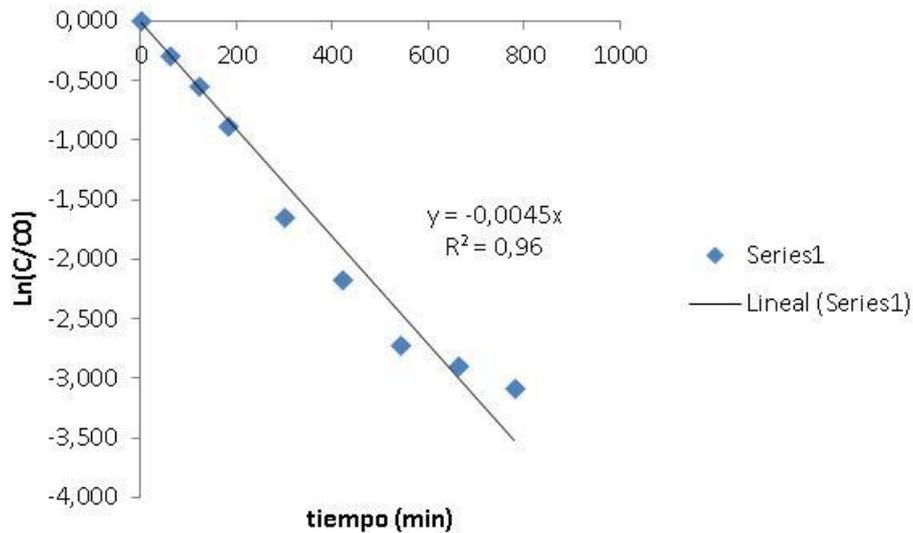
Tiempo (min)	Abs	Concentración AM (mg/L)	Tiempo (min)	% degradación	$\ln(C/C_0)$
inicial	1,179	3,300	-180		
0	0,944	2,650	0	0,000	0,000
60	0,698	1,970	60	25,684	-0,297
120	0,541	1,535	120	42,076	-0,546
180	0,381	1,092	180	58,781	-0,886
300	0,169	0,506	300	80,915	-1,656
420	0,095	0,301	420	88,641	-2,175
540	0,049	0,174	540	93,443	-2,725
660	0,039	0,146	660	94,487	-2,898
780	0,030	0,121	780	95,427	-3,085
900	-0,007	0,019	900	99,290	-4,948



**Figura 38. Degradación de azul de metileno con pastillas de ZnO-RGO en el reactor.**

## Entregable Publicable

En la Figura 39 se muestra la cinética de degradación del azul de metileno en función de tiempo de tratamiento aplicado. Se puede observar como la representación del  $\ln(C/C_0)$  frente al tiempo da una línea recta, lo que nos indica que la cinética de degradación es de pseudo-primer orden. Cuanto menor es la degradación de azul de metileno, más tiempo se tarda en degradar el compuesto, debido a que hay una limitación en la transferencia de masa hacia el catalizador.



**Figura 39. Cinética de degradación de azul de metileno con pastillas de ZnO en el reactor de 5 módulos, 10 L de volumen de tratamiento.**

En la Figura 40 se muestran las imágenes del reactor a diferentes tiempos de reacción, donde se puede observar la pérdida progresiva del color de la disolución con el aumento del tiempo de tratamiento aplicado.

Entregable Publicable

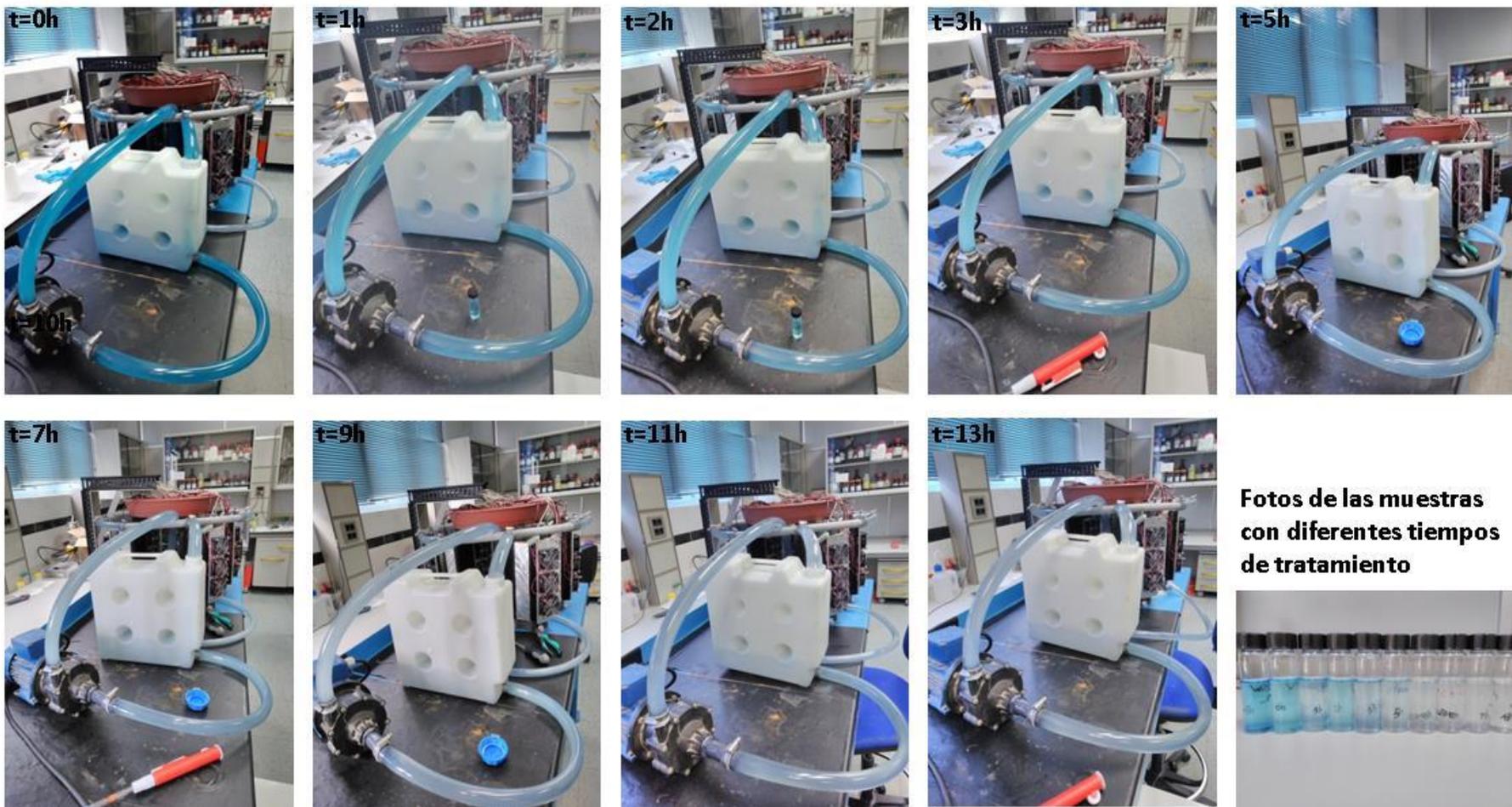


Figura 40. Fotos del reactor a diferentes tiempos de degradación.

**DEGRADACIÓN DIURON Y CARBAMAZEPINA CON EL REACTOR DE 5 MÓDULOS**

Se realizó un experimento en el cuál se realizó la degradación simultánea de diuron y la carbamazepina con un reactor de 5 módulos. Se empleó una concentración de 15 mg/L para cada uno de los contaminantes. A continuación se muestran los resultados para cada uno de los contaminantes tratados.

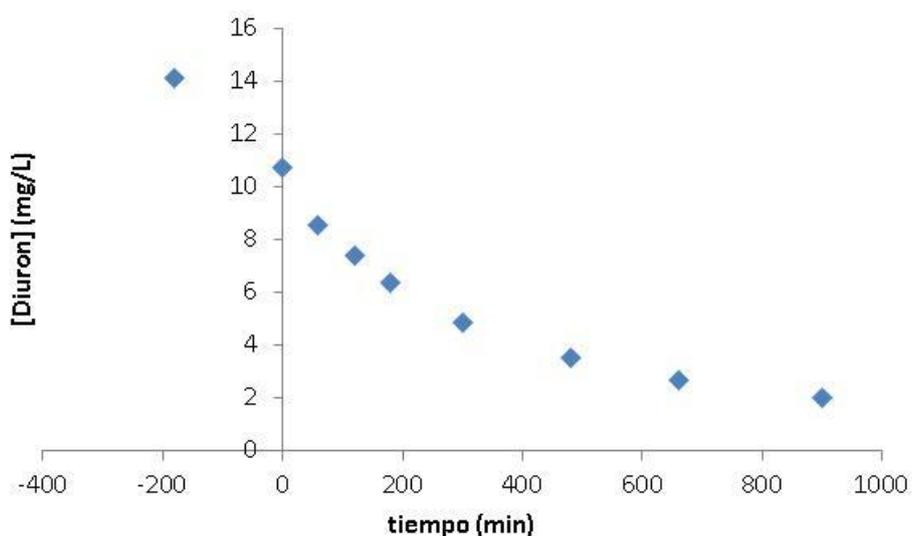
En la tabla 8 se muestran los datos obtenidos para la degradación del diuron y los diferentes tiempos de tratamiento/análisis.

**Tabla 8. Datos de concentración de diuron, % de degradación y  $\ln(C/C_0)$  en función del tiempo de tratamiento de la muestra. El tiempo inicial corresponde al tiempo cuando se prepara la disolución. El tiempo 0h contempla la adsorción durante 3 horas. A partir de cuando finalizan las 3 horas de adsorción, empieza a contar el tiempo de fotocátalisis. Catalizador: pastillas de ZnO/RGO. Reactor con 5 módulos.  $C_0$  diuron= 15 mg/L.**

	Concentración Diuron (mg/L)	Tiempo (min)	% degradación	$\ln(C/C_0)$
inicial	14,11	-180		
0h	10,74	0	0,00	0,00
1h	8,53	60	20,58	-0,23
2h	7,42	120	30,91	-0,37
3h	6,36	180	40,78	-0,52
5h	4,88	300	54,56	-0,79
8h	3,55	480	66,95	-1,11
11h	2,71	660	74,77	-1,38
15h	2,02	900	81,19	-1,67

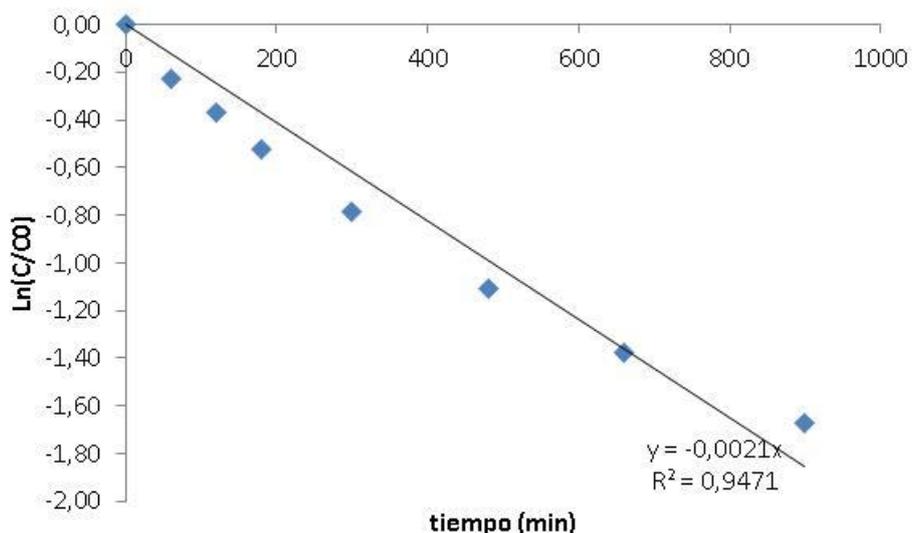
En la Figura 41 se muestra la concentración del diuron en función del tiempo de tratamiento de fotocátalisis aplicado.

Resumen Ejecutivo



**Figura 41. Degradación de diuron (15 mg/L) con pastillas de ZnO-RGO en el reactor de 5 módulos.**

En la Figura 42 se muestra la cinética de degradación del diuron en función de tiempo de tratamiento aplicado. Se puede observar como la representación de del  $\ln(C/C_0)$  frente al tiempo da una línea recta, lo que nos indica que la cinética de degradación es de pseudo-primer orden. Cuanto menor es la concentración de diuron, más tiempo se tarda en degradar el compuesto, debido a que hay una limitación en la transferencia de masa hacia el catalizador.



**Figura 42. Cinética de degradación de diuron (15 mg/L) con pastillas de ZnO-RGO en el reactor de 5 módulos.**

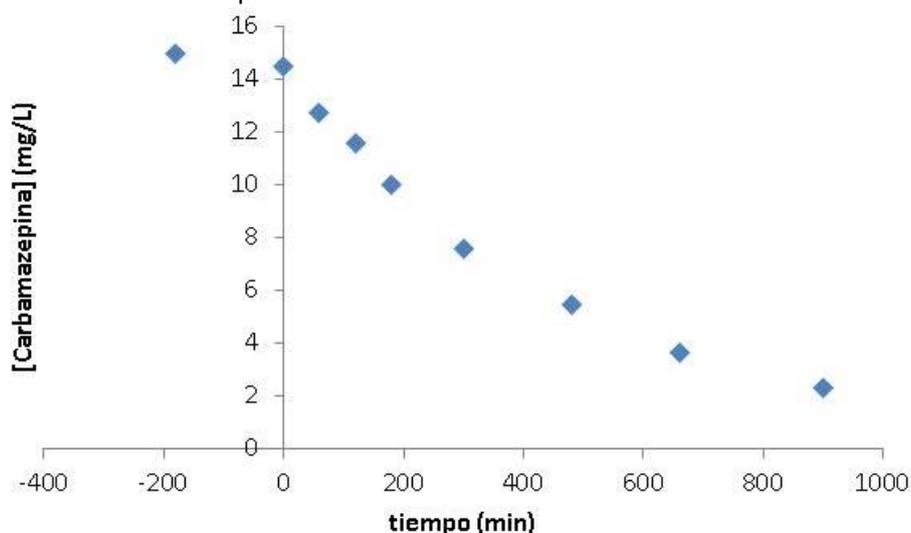
## Resumen Ejecutivo

En la tabla 9 se muestran los datos obtenidos para la degradación de la carbamazepina y los diferentes tiempos de tratamiento/análisis.

**Tabla 9. Datos de concentración de carbamazepina, % de degradación y  $\ln(C/C_0)$  en función del tiempo de tratamiento de la muestra. El tiempo inicial corresponde al tiempo cuando se prepara la disolución. El tiempo 0h contempla la adsorción durante 3 horas. A partir de cuando finalizan las 3 horas de adsorción, empieza a contar el tiempo de fotocatalisis. Catalizador: pastillas de ZnO/RGO. Reactor con 5 módulos.  $C_0$  carbamazepina = 15 mg/L.**

Tiempo (h)	Concentración carbamazepina (mg/L)	Tiempo (min)	% degradación	$\ln(C/C_0)$
inicial	14,98	-180		
0h	14,49	0	0,00	0,00
1h	12,76	60	11,94	-0,13
2h	11,57	120	20,15	-0,23
3h	10,01	180	30,92	-0,37
5h	7,56	300	47,83	-0,65
8h	5,47	480	62,25	-0,97
11h	3,63	660	74,95	-1,38
15h	2,32	900	83,99	-1,83

En la Figura 43 se muestra la concentración de carbamazepina en función del tiempo de tratamiento de fotocatalisis aplicado.



**Figura 43. Degradación de carbamazepina (15 mg/L) con pastillas de ZnO-RGO en el reactor de 5 módulos.**

## Resumen Ejecutivo

En la Figura 44 se muestra la cinética de degradación de la carbamazepina en función de tiempo de tratamiento aplicado. Se puede observar como la representación del  $\ln(C/C_0)$  frente al tiempo da una línea recta, lo que nos indica que la cinética de degradación es de pseudo-primer orden. Cuanto menor es la concentración de carbamazepina, más tiempo se tarda en degradar el compuesto, debido a que hay una limitación en la transferencia de masa hacia el catalizador.

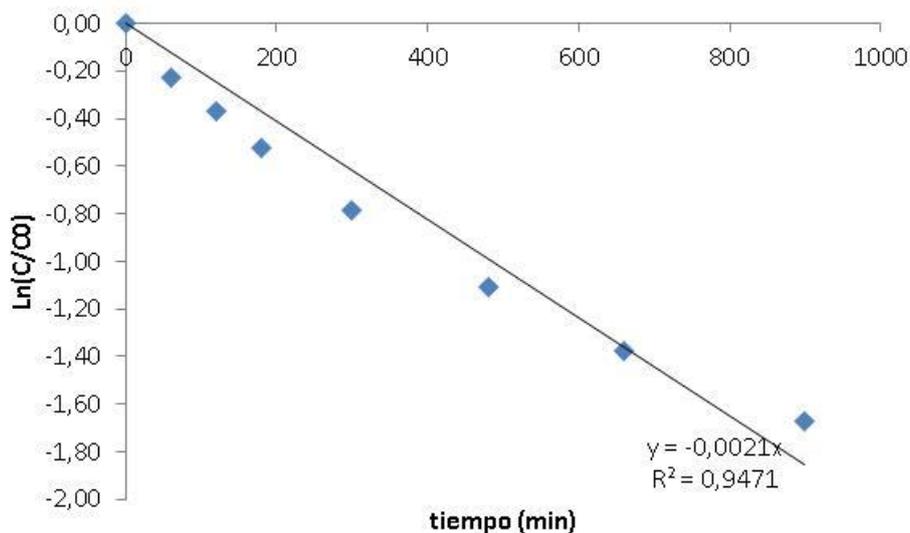


Figura 44. Cinética de degradación de carbamazepina (15 mg/L) con pastillas de ZnO-RGO en el reactor de 5 módulos.

En la Figura 45 se muestra una comparación de la evolución de la concentración del diuron y la carbamazepina en el experimento realizado.

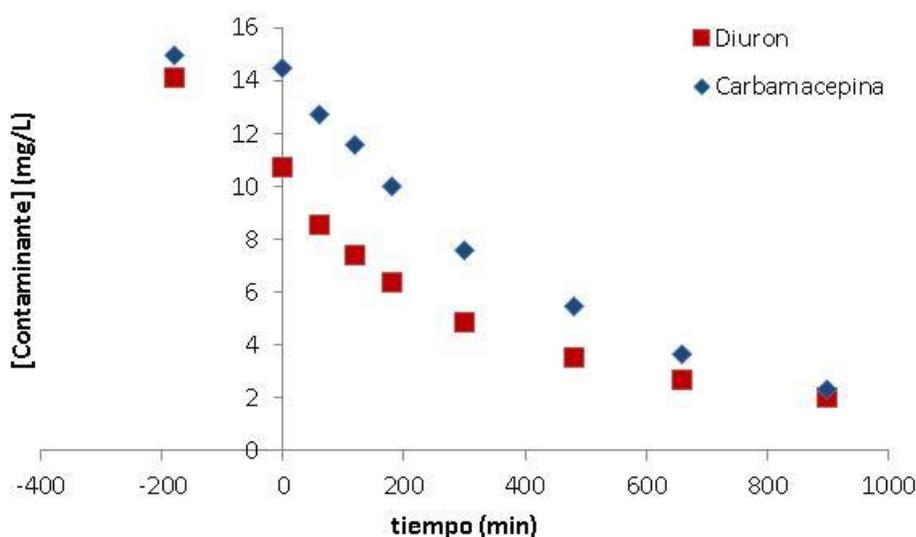


Figura 45. Degradación de diuron y carbamazepina (15 mg/L) con pastillas de ZnO-RGO en el reactor de 5 módulos.

## Resumen Ejecutivo

En la Figura 46 se muestra la comparación de la cinética de degradación del diuron y la carbamazepina, se puede observar que la velocidad de degradación es prácticamente igual para ambas moléculas.

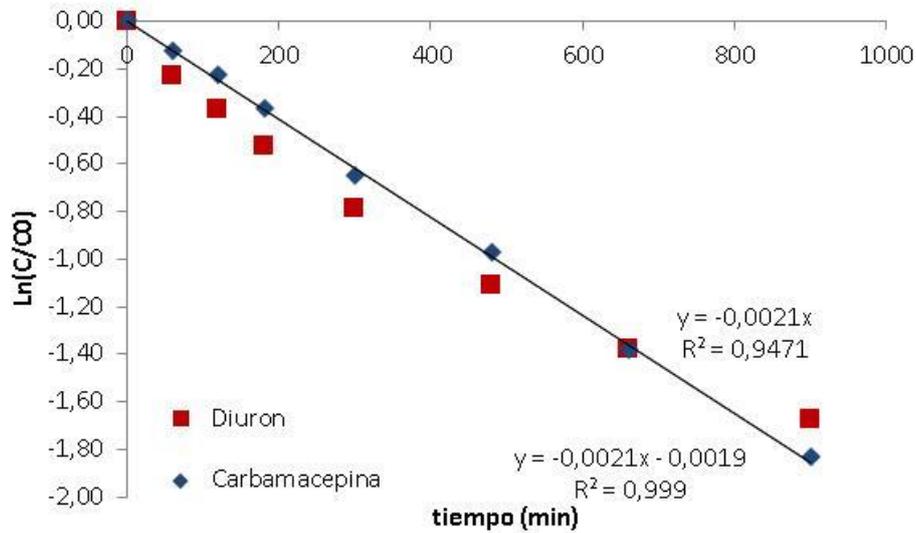


Figura 46. Cinética de degradación de diuron y carbamazepina (15 mg/L) con pastillas de ZnO-RGO en el reactor de 5 módulos.