

2015

# NANO $H_2O$

Actividades desarrolladas 2015

Nº EXPEDIENTE: IMDEEA/2015/7

PROGRAMA: PROYECTOS DE I+D PROPIA

ACTUACIÓN SUBVENCIONABLE: IMDEEA-Proyectos de I+D propia

Breve descripción:

Recopilación de los principales resultados obtenidos durante el año 2015 en el proyecto “Desarrollo de nuevos sistemas de depuración fotocatalítica de aguas residuales mediante la utilización de nanocompuestos reutilizables”

Realizado por:



23/12/2015



## Índice

- 1. Informe sobre el estado del arte de las diferentes técnicas y nanocompuestos para la depuración fotocatalítica de aguas ..... 3**
- 2. Revisión de las aplicaciones de la fotocatalisis en la depuración de aguas ..... 18**
- 3. Descripción y caracterización de nanopartículas comerciales..... 24**
- 4. Difusión realizada en el proyecto durante el año 2015..... 44**

## 1. Informe sobre el estado del arte de las diferentes técnicas y nanocompuestos para la depuración fotocatalítica de aguas

En esta tarea se ha realizado una revisión bibliográfica a través de la consulta de las bases de datos, artículos científicos y revistas técnicas disponibles, sobre las técnicas habituales y las más novedosas utilizadas para la depuración fotocatalítica de efluentes acuosos. En esta búsqueda, se ha revisado también los materiales susceptibles de ser utilizados como fotocatalizadores y las distintas configuraciones y nanosistemas que se han utilizado para la depuración de aguas residuales.

### 1.1.1. Principios de la depuración fotocatalítica

La falta de acceso a fuentes de agua seguras y fiables sigue siendo un problema crítico para millones de personas en todo el mundo, donde enfermedades relacionadas con la ingesta de aguas contaminadas causa hasta a 1,8 millones de muertes al año (WHO, 2008).

Es por esta razón que se están desarrollando nuevas tecnologías de depuración de aguas sólidas, de bajo coste y energéticamente viables para que los países en vía de desarrollo puedan acceder a ellas (Shannon et al., 2008). Una de las tecnologías que está ganando cada vez más adeptos es el desarrollo de materiales a nanoescala como alternativa a los procesos físico-químicos de purificación de aguas actuales (Shannon et al., 2008; Rizzello et al., 2014; Qu et al., 2013; Eckhardt et al., 2013; Chernousova et al., 2013; Melanie et al., 2009)

La oxidación fotocatalítica consiste en la destrucción de los contaminantes mediante el empleo de radiación solar ultravioleta y catalizadores con el objeto de formar radicales hidroxilo, los cuales posteriormente tendrán un efecto oxidante sobre los contaminantes químicos. En este proceso la oxidación tiene lugar directamente en la superficie de la partícula que se utiliza como catalizador o semiconductor (TiO<sub>2</sub>, entre otros), siendo la radiación solar la única fuente de energía.

La etapa inicial del proceso consiste en la generación de un par electrón-hueco en las partículas del semiconductor. Cuando un fotón con energía  $h\nu$ , que iguala o supera la energía del salto de banda del semiconductor,  $E_g$ , incide sobre éste, se promueve un electrón,  $e^-$ , de la banda de valencia hacia la banda de conducción, generándose un hueco,  $h^+$ , en la banda de valencia. La energía de banda prohibida se define como la diferencia energética de la banda de valencia y la banda de conducción de un fotocatalizador.

El proceso puede ser de dos tipos: homogéneo o heterogéneo.

En la fotocatalisis homogénea, existen los reactivos y los fotocatalizadores en la misma fase. Los fotocatalizadores homogéneos más comúnmente usados incluyen, ozono, óxido de metal de transición y foto-Fenton sistemas ( $Fe^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  /  $H_2O_2$ ). Las especies reactivas es el  $\bullet OH$  que se utiliza para diferentes propósitos. El mecanismo de la producción de radicales hidroxilo por el ozono puede seguir dos caminos.  $O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O(1D)$   $O(1D) + H_2O \rightarrow \bullet OH + OH$   $O(1D) + H_2O \rightarrow H_2O_2$   $H_2O_2 + h\nu \rightarrow \bullet OH + OH \bullet$ .

La fotocatalisis heterogénea tiene el catalizador en una fase diferente de los reactivos. Este tipo de fotocatalisis es una disciplina que incluye una gran variedad de reacciones: oxidaciones leves o totales, deshidrogenación, transferencia de hidrógeno,  $18\text{O}_2 - 16\text{O}_2$  y el intercambio isotópico de deuterio-alcano, la deposición de metales, la desintoxicación del agua, la eliminación de contaminantes gaseosos.

Los procesos de Oxidación avanzada tienen una aplicación en los siguientes campos:

- Olores y Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs)
- Agua de piscina
- Desinfección
- Reciclado de aguas
- Aguas subterráneas
- Aguas superficiales
- Aguas residuales industriales
- Lodos industriales
- Lodos municipales
- Lixiviados
- Aguas residuales municipales
- Agua Ultrapura

Los métodos pueden usarse solos o combinados entre ellos o con métodos convencionales, pudiendo ser aplicados también a contaminantes de aire y suelos.

Como comentado, para ser eficientes estos procesos tienen que generar altas concentraciones de radicales hidroxilo para oxidar los radicales existentes. A continuación se adjunta una tabla que resume este potencial de varias especies diferentes:

Especie	Potencial de Oxidación (V)
Flúor	3,03
Radical Hidróxilo	2,80
Oxígeno atómico	2,42
Ozono	2,07
Peróxido de hidrogeno	1,78
Radical per hidroxilo	1,70
Permanganato	1,68
Ácido hipo bromoso	1,59
Dióxido de cloro	1,57
Acido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Yodo	0,54

### La radiación solar y aplicaciones en la fotocatalisis

A partir del siglo XX las investigaciones relativas a la interacción de la materia con la luz se realizan desde el punto de vista microscópico, considerando la interacción como un proceso de absorción de un fotón que conlleva la creación de un par electrón-hueco o la emisión o destrucción de un fotón creando excitaciones. La materia puede interactuar con la luz en un amplio rango de longitudes de onda y con diversos cambios en la estructura de las moléculas. Las radiaciones cerca al espectro visible o ultravioleta (240-700 nm) interactúan con los electrones de una molécula y estas reacciones son las más importantes desde el punto de vista ambiental.

### La fotólisis

Los métodos fotolíticos para la degradación de contaminantes disueltos en el agua se basan en proporcionar energía a los compuestos químicos en forma de radiación, que es absorbida por las distintas moléculas para alcanzar estados excitados en el tiempo necesario para experimentar reacciones. En presencia de radiación ultravioleta se produce la fotólisis de un gran número de compuestos orgánicos. El proceso tiene lugar en el dominio del UV-C (210– 230 nm) y se basa en la formación de radicales C-centrados; es decir, radicales libres.

La eficiencia del proceso depende principalmente de la capacidad de absorción de radiación y de la presencia de otros compuestos que absorben la misma longitud de onda. En los procesos de oxidación fotolíticos normalmente se utilizan lámparas de mercurio de baja presión (254 nm, 471 KJ/mol) empleadas tanto en la desinfección como en la depuración de las aguas. Sin embargo es necesario llevarlas a longitudes de onda más bajas (170-200 nm), ya que llevan asociada una mayor energía (704-598 KJ/mol) y son más eficientes en la ruptura de los enlaces de los compuestos orgánicos.

### La fotooxidación

La luz promueve reacciones de oxidación iniciadas por la presencia de radicales libres. Para que estos procesos se lleven a cabo es necesaria la presencia de agentes oxidantes, los que permiten la formación de dichos radicales, de los cuales los más reconocidos y utilizados son el peróxido de hidrógeno, el ozono, etc. Entre los distintos procesos de aplicación para el tratamiento de aguas, la combinación de radiación ultravioleta y el peróxido de hidrógeno es muy interesante cuando se desea un agua con un alto grado de pureza. El peróxido de hidrógeno es un potente agente oxidante no selectivo y una excelente fuente de radicales libres; es además un aditivo deseable ecológicamente ya que durante su descomposición únicamente se genera agua y/o oxígeno. El mecanismo más normalmente aceptado para la fotólisis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es la ruptura del enlace O-O por la acción de la luz ultravioleta. El rendimiento cuántico de este proceso es muy elevado, formándose como máximo dos radicales hidroxilo, e invariable con la longitud de onda aplicada.



### 1.1.2.- ¿Cuáles son las técnicas actuales de depuración fotocatalítica?

Dentro de las tecnologías de oxidación, la fotooxidación mediante luz ultravioleta, ha pasado de ser una investigación básica a escala de laboratorio a un proceso industrial en desarrollo y de grandes perspectivas en el campo de la depuración de aguas contaminadas por compuestos de alta toxicidad, o simplemente de difícil eliminación por otros procedimientos.

Estos sistemas se basan en la adición de agentes oxidantes como peróxido de hidrógeno, oxígeno y/o ozono a un agua iluminada mediante luz ultravioleta y con la presencia o no de algún agente catalítico. A pesar de que estos agentes de por sí reaccionan directamente con los contaminantes en el agua, el proceso es mucho más eficiente al absorber radiación ultravioleta y generar radicales reactivos. Estos radicales constituyen un poderoso agente oxidante que virtualmente atacará con posterioridad cualquier compuesto orgánico.

Existe una variedad de estos procesos, todos pueden clasificarse en dos grandes grupos, considerando el proceso como técnica foto-catalítica o no. A continuación la clasificación:

Procesos no foto-catalíticos	Procesos foto-catalíticos
Ozonización en medio alcalino	Fotólisis del agua en el ultravioleta (UVV)
Ozonización con peróxido de hidrogeno	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Procesos Fenton y relacionados	UV/O <sub>3</sub>
Oxidación electroquímica	Foto-Fenton y relacionados
Radiólisis y tratamiento con haces de electrones	Fotocatálisis heterogénea
Plasma no térmico	Oxidación en agua sub y supercrítica
Descarga electrohidráulica	

En el caso de los procesos fotocatalíticos, las técnicas más comúnmente desarrolladas o en fase de investigación son las siguientes:

#### A. Tratamientos con agentes catalíticos en presencia de luz Ultravioleta (UVV)

Se emplea el rango espectral del ultravioleta comprendido entre los 315 y 380 nm, alcanzado el límite del visible en algunos sistemas, lo cual permite el uso de la radiación solar, a diferencia de otros procesos fotoquímicos que quedan reducidos al uso de luz ultravioleta artificial. El catalizador puede aumentar su eficiencia en la absorción fotónica mediante la presencia de compuestos "sensibilizadores", caso de los colorantes. El propio concepto de catalizador supone que no existe consumo del mismo y por lo tanto es reciclable en el proceso, sin embargo, su recuperación, en el caso de emplearse como polvo, o la obtención de catalizadores soportados que no mermen sus propiedades catalíticas, continúan siendo un reto. Como ventaja, el tratamiento fotocatalítico no necesita de condiciones elevadas ni de presión ni de temperatura, lo que hace más fácil su implantación.

### B. Tratamiento con peróxido de hidrógeno (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Este proceso, que se encuentra actualmente en fase de producción, se basa en la descomposición del peróxido de hidrógeno mediante un agente catalítico o por fotólisis, y presenta la ventaja de una alta eficiencia en cuanto a que necesita cortos tiempos de residencia en el reactor. Sin embargo sus desventajas se centran en que el peróxido de hidrógeno es producido por un limitado número de fabricantes y su incidencia en el coste total de la operación es altamente significativa. Por otra parte, la fotólisis del peróxido de hidrógeno está prácticamente restringida al dominio espectral del ultravioleta de longitud de onda inferior a 280 nm y su eficiencia, por tanto, puede verse fuertemente disminuida por el efecto filtrante de los contaminantes dispersos o disueltos. Glaze, W.; Lay, Y. y Kang, J. (1995) han estudiado esta técnica para la oxidación en medio acuoso del 1,2 dibromo-3-cloropropano. Muchos catalizadores han sido desarrollados para procesos de oxidación mediante la descomposición del peróxido de hidrógeno encontrándose esta tecnología, actualmente, también en proceso de producción ya que, al igual que el anterior, presenta una eficacia elevada. Sus inconvenientes se basan, por una parte, en el coste asociado al peróxido y por otra a que su uso está limitado a las aplicaciones de purificación de aguas potables.

### C. Tratamientos con ozono (UV/O<sub>3</sub>)

Otra posibilidad es la descomposición térmica mediante ozono con las mismas particularidades del caso anterior. Además, el tratamiento térmico precisa la adición de álcalis, lo que requiere un ajuste del pH después del tratamiento con los consiguientes efectos negativos en la salinidad en el caso de aplicaciones de purificación de aguas potables. Este proceso presenta una eficiencia intermedia.

### D. Fotocatálisis con reactivo Fenton

La adición de sales de hierro como catalizador en presencia de peróxido de hidrógeno, conocida como reactivo Fenton, es uno de los métodos clásicos de producción de radicales hidroxilo resultando así uno de los agentes oxidantes más potentes a pH ácidos (pH 3 – 5). El hierro puede ser añadido como sal ferrosa o férrica. Estos radicales inician una cadena de reacciones para eliminar toda la materia oxidable.

Recientemente se ha descubierto cómo la reacción UV/visible acelera las reacciones fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ), favoreciéndose así la degradación de contaminantes orgánicos, incluidos compuestos aromáticos y alifáticos. Este reactivo presenta una mayor efectividad a pH ácido, debido a la aparición de hidróxidos de hierro como precipitados coloidales a pH mayor de 3, lo cual hace necesario su separación mediante un proceso adicional de tipo coagulación, sedimentación o filtración.

Las principales sales conocidas que son utilizadas en este proceso de oxidación son el fluoruro, bromuro y cloruro. El cloruro de hierro generalmente se encuentra hexahidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) y en la forma de grumos amarillos. Además del  $\text{Fe}^{3+}$  existen otras especies que son fotoactivas tales como  $\text{FeOH}_2^+$  y  $\text{Fe}_2(\text{OH})_4^+$  y su importancia depende del pH y de la longitud de onda de la reacción.



E. Fotocatálisis heterogénea

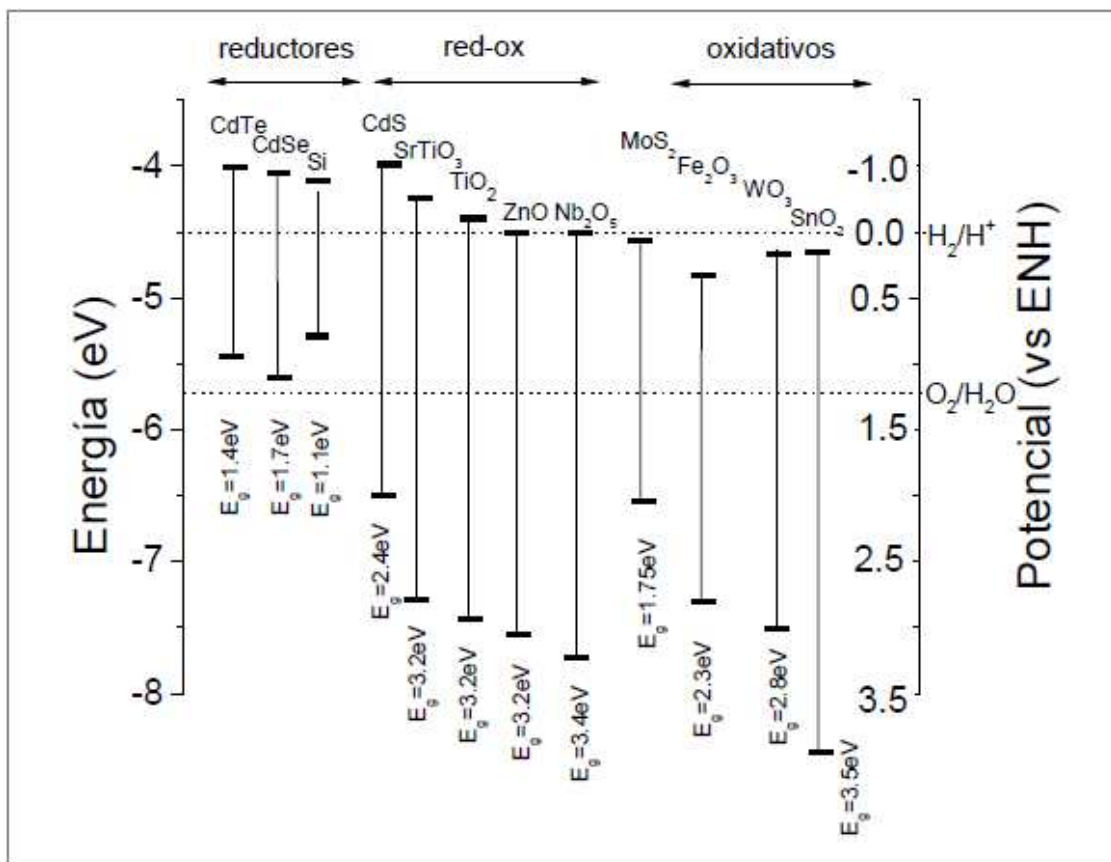
Los procesos fotoquímicos en fase heterogénea, han sido protagonistas en los últimos años de una gran cantidad de estudios e investigaciones ya que, junto a las aplicaciones en las que demostraron desde un principio, ser eficientes como, descomposición del agua, y reacciones de síntesis selectiva. Se manifestaron como excelentes catalizadores, a la hora de la eliminación de diversos productos contaminantes de frecuente presencia en las aguas.

De acuerdo al potencial de estos semiconductores para la oxidación o reducción del agua se pueden dividir en tres grupos:

*Reductivos:* Pueden producir la reducción del agua y generar H<sub>2</sub>, sin embargo su potencial de oxidación es muy débil para oxidarla, como ejemplos se tienen: CdTe, CdSe y Si.

*Redox:* En este caso existe la posibilidad de oxidar y reducir el agua, como ejemplos se tienen al CdS, SrTiO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

*Oxidativos:* Pueden producir la oxidación del agua y generar O<sub>2</sub>, ya que la banda de valencia está localizada a un potencial energético suficientemente negativo. Sin embargo el potencial de reducción de la banda de conducción es insuficiente para reducir el agua, como ejemplos se tienen al MoS<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> y SnO<sub>2</sub>.



Fuente: El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones

La fotocatalisis heterogénea se centra en los catalizadores del grupo redox. Se han utilizado varios calcogenuros (óxidos y sulfuros): TiO<sub>2</sub>, ZnO, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CdS, ZnS, etc. Se observa en general que los mejores desempeños fotocatalíticos, con máximos rendimientos, se obtienen siempre con dióxido de titanio.

#### *i. Fotocatalisis heterogénea con dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>)*

Se trata de una de las líneas de investigación más en auge por la efectividad y el bajo coste del TiO<sub>2</sub>. A priori, será una de las líneas de investigación contempladas en el proyecto NANO<sub>H2O</sub> buscando como novedad objetiva su recuperabilidad y su posible reutilización posterior.

Este tipo de fotocatalisis implica la combinación de la fotoquímica con la fotocatalisis. Ambos, luz y catalizador, son necesarios para alcanzar o acelerar una reacción química. Así, la fotocatalisis puede ser definida como la aceleración de una fotorreacción mediante un catalizador. En el caso de la fotocatalisis heterogénea, se emplean semiconductores (sólidos en suspensión acuosa o gaseosa). Existen múltiples de estos fotosensibilizadores tales como: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>. Sin embargo, el más ampliamente usado en aplicaciones fotocatalíticas es el dióxido de titanio Evonik/Degussa AEROXIDE® P25 en forma de anatasa 99% y en forma de rutilo 1%, ya que presenta una mayor actividad fotocatalítica, no es tóxico, es estable en soluciones acuosa y no es costoso, habiéndose evaluado diferentes estructuras del mismo. Para el caso del TiO<sub>2</sub>, en forma de anatasa, se somete a radiación con una longitud de onda inferior de 400 nm, se genera un exceso de electrones en la banda de conducción y huecos positivos h<sup>+</sup> en la banda de valencia. En la superficie del TiO<sub>2</sub>, los huecos reaccionan tanto con H<sub>2</sub>O absorbida como con grupos OH<sup>-</sup> para formar radicales hidroxilo (OH·). Por su parte, los electrones en exceso de la banda de conducción reaccionan con el oxígeno molecular para formar radicales superóxido y peróxido de hidrógeno.

Existen varios parámetros que influyen cualitativa y cuantitativamente en el proceso de óxido-reducción fotocatalítico. A continuación se presentan los más importantes:

- **Longitud de onda e intensidad de la luz**

El dióxido de titanio absorbe longitudes de onda inferiores a 400 nm, que corresponden al espectro ultravioleta. El aprovechamiento de la energía absorbida es mayor cuanto menor es la longitud de onda empleada

- **El catalizador**

Cuanto mayor sea la dosis del catalizador, mayor será en principio la eficiencia obtenida, si bien el efecto de la turbidez ocasionada por sus partículas también aumenta, dificultando la difusión de la luz ultravioleta. En lo que respecta a su disposición, el dióxido de titanio puede estar en suspensión o inmovilizado

La utilización de partículas de  $\text{TiO}_2$  ocasiona la aparición de sólidos suspendidos, parámetro limitado por la legislación en materia de vertidos. Por lo tanto, es necesario separar las partículas de  $\text{TiO}_2$  de las aguas tratadas antes de su vertido o reutilización, siendo éste uno de los principales inconvenientes a la hora de aplicar esta tecnología debido a su reducido tamaño. Para su separación se pueden usar técnicas de filtración, que encarecerán el tratamiento. La aplicación de técnicas de decantación, dado el reducido peso y tamaño de las partículas a separar, obliga a tiempos de residencia excesivos para que el proceso resulte económico. Para solucionar este problema existen dos alternativas: aumentar el tamaño de las partículas o adherirlas a soportes (vidrio, policarbonato, estireno, etc.) de mayor tamaño para mejorar la decantación y evitar utilizar el catalizador en suspensión, depositándolo sobre las paredes iluminadas del fotorreactor o sobre materiales transparentes a la radiación.

- **Efecto del oxígeno**

La presencia de oxígeno es por tanto esencial para que se produzca una oxidación efectiva. Por otro lado, una aireación controlada permite la continua suspensión del catalizador en la disolución, favoreciendo una degradación más homogénea.

- **Temperatura y pH**

La variación de la temperatura no afecta significativamente la velocidad de las reacciones fotocatalíticas. Aparentemente el pH no afecta notablemente este tratamiento ya que se han obtenido buenos resultados empleando  $\text{TiO}_2$  a diferentes rangos de pH. Debe trabajarse a un pH diferente al punto isoeléctrico para el  $\text{TiO}_2$  (pH 7), donde la superficie del óxido no está cargada.

- **Concentración inicial del contaminante**

Las cinéticas de degradación fotocatalítica siguen generalmente el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood donde la velocidad de reacción varía proporcionalmente a la fracción de superficie cubierta por el sustrato:

$$\frac{dC}{dt} = r = k \frac{KC}{1 + KC}$$

*inicial*

Donde  $k$  es la constante de velocidad de reacción y  $K$  es la constante de adsorción del compuesto. Los valores de las constantes son influenciadas por el pH, la temperatura, el catalizador y la intensidad de la radiación además de las propiedades de los compuestos involucrados.

- **Calidad del agua a tratar**

La presencia de turbidez, sólidos en suspensión y materia orgánica e inorgánica en el agua a tratar pueden restar eficiencia a la oxidación fotocatalítica con  $\text{TiO}_2$ . La turbidez interfiere en la interacción de la luz ultravioleta y el catalizador, reduciendo la eficacia de la reacción de destoxificación.

### F. Oxidación en agua sub y supercrítica

La Oxidación con Agua Supercrítica consiste en generar un sistema oxidativo altamente eficiente, capaz de degradar diversos elementos, mediante la generación de un fluido supercrítico donde se ha alcanzado la temperatura y presión críticas.

El proceso consiste en mezclar agua residual y aire (agente oxidante) en condiciones supercríticas (374 °C y 221 bar), para generar una fase única donde el oxígeno penetra en poros pequeños siendo capaz de oxidar cualquier sustancia. En este sistema se genera además "in situ" radicales hidróxilos que poseen un gran poder oxidante. Para asegurar la degradación completa de los elementos se complementa con uso de catalizadores.

El agua subcrítica se refiere al agua cuya temperatura está comprendida entre el punto de ebullición (100 °C) y la temperatura crítica (374 °C) y que se mantiene líquida por efecto de la presión. También se conoce como agua sobrecalentada y agua caliente a presión.

Muchas de las propiedades anómalas del agua se deben a enlaces de hidrógeno muy fuertes. En una amplia gama de temperaturas de sobrecalentamiento, los enlaces de hidrógeno se rompen, cambiando sus propiedades más de lo que normalmente se esperaría mediante un aumento de temperatura por sí solo. El agua se convierte de hecho en menos polar y se comporta más como un disolvente orgánico, como el metanol o el etanol. En ella aumenta notablemente la solubilidad de los materiales orgánicos y gases, y puede actuar como un disolvente, reactivo o catalizador en aplicaciones industriales y de análisis, incluida la destilación, reacciones químicas y la limpieza.

#### **1.1.3.- Análisis de sistemas fotocatalíticos comerciales con posible aprovechamiento a escala semi-industrial**

Existen diversos proveedores que ofrecen dióxido de titanio particulado, no necesariamente manufacturado por el mismo proveedor; la siguiente tabla resume algunas de sus propiedades. De todos ellos el Evonik/Degussa AEROXIDE® P-25 es el que ha encontrado un uso más extendido en fotocatalisis; puede advertirse que en general los materiales contienen partículas muy pequeñas, pero que la tendencia a la agregación de las mismas es elevada.

Proveedor	Diámetro de partícula (nm)	Diámetro de los agregados (nm)	Área superficial por unidad de masa (m <sup>2</sup> /g)
Aldrich	150 -200	300	9.6
Merck	100 -200	300	10
Fisher	100 -300	400	8.8
Fluka	100 -400	370	9.2
Degussa	30 -90	700	48
Hombikat	80- 100	900	352
Kemira 5-230	-----	-----	230

Fuente: El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones

Las aplicaciones tecnológicas de los catalizadores para la depuración de las aguas suelen ser para sistemas de filtrado, en el cual el catalizador se impregna en el soporte. Un ejemplo es la tecnología con “canastas” donde el  $\text{TiO}_2$  se carga en una tela de fibra de vidrio. Las *canastas* están compuestas por placas metálicas perforadas que sostienen tela de vidrio previamente impregnada con dióxido de titanio con el objeto de proveer un contacto controlado del agua contaminada con el fotocatalizador iluminado.

Otro ejemplo es el poner el  $\text{TiO}_2$  en suspensión dentro de un reactor anular el cual es iluminado internamente usando luz ultravioleta y externamente por medio de luz directa o dispersa. Este sistema tiene la ventaja de la doble iluminación y se está especialmente indicado para separar plomo de soluciones acuosas. En casos específicos de caudales de agua industrial la desventaja de la solución es que después del proceso de oxidación, el dióxido de titanio debería ser recuperable para volver a usarse.

Por esta razón las investigaciones sobre los sistemas industriales de tratamiento de aguas están más enfocadas a sistemas fijos (membranas, filtros, etc) impregnados con  $\text{TiO}_2$  ya que el objetivo es no perder el catalizador durante el proceso y poderlo reutilizar reactivándolo con luz UV. Por otro lado el aspecto negativo de la impregnación es que solo una parte del catalizador estará en contacto con el caudal de agua a tratar. Es decir la eficiencia del proceso de tratamiento es inferior, en término general, al de suspensión. Últimamente la tendencia es intentar unir las ventajas de los dos procesos (eficiencia por superficie de contacto del catalizador con el agua a tratar y la recuperabilidad e activación del catalizador tras el proceso de tratamiento). Un ejemplo son algunas investigaciones que demuestran a escala laboratorio la posibilidad de encapsular el dióxido de titanio en vectores (por ejemplo magnéticos) con los cuales es posible recuperar el catalizador en suspensión tras su función y recircularlo sin necesidad de filtros, planteamiento que pretende asimismo abordar la presente investigación.

**1.1.4.- Desinfección y control microbiológico en el tratamiento de aguas residuales**

Son muchos y diversos los estudios que se están llevando a cabo para el tratamiento de aguas residuales mediante el uso de nanopartículas (NP) debido a la efectividad por la que se caracterizan como son su especificidad, fácil disolución, elevada reactividad y una fuerte sorción. Otra de las ventajas que presentan es que pueden magnetizarse mediante la resonancia de plasmones superficiales o mediante un efecto de confinamiento cuántico.

Existe un gran dilema con la desinfección de aguas debido a la formación de subproductos tóxicos como halogenados, nitrosaminas cancerígenas, etc. partir del uso del cloro o el ozono. La desinfección con luz UV es una alternativa que ha sido desarrollada para evitar este problema ya que desinfecta sin formar estos subproductos tóxicos pero requiere de elevadas dosis para poder ser efectivo frente a determinados virus como por ejemplo los adenovirus.

La nanotecnología en la desinfección presenta un gran potencial en el control microbiano (Li et al., 2008). De hecho, muchos nanomateriales, incluyendo nano-Ag, nano-ZnO, nanoTiO<sub>2</sub>, nanoCe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CNT, y los fullerenos, presentan propiedades antimicrobianas sin fuertes reacciones de oxidación, por lo que tienden a formar en menor medida subproductos tóxicos.

Nanomaterials	Antimicrobial mechanisms
Nano-Ag	Release of silver ions, protein damage, suppression of DNA replication, membrane damage
Nano-TiO <sub>2</sub>	Production of ROS
Nano-ZnO	Release of zinc ions, production of H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , membrane damage
Nano-MgO	Membrane damage
Nano-Ce <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Membrane damage
nC <sub>60</sub>	ROS-independent oxidation
Fullerol and aminofullerene	Production of ROS
Carbon nanotubes	Membrane damage, oxidative stress
Graphene-based nanomaterials	Membrane damage, oxidative stress

Tabla 1. Mecanismos antimicrobianos de los diferentes nanomateriales

El mecanismo antimicrobiológico de las NP pueden ser a través de interactuar directamente con la célula interrumpiendo la transferencia de electrones transmembrana, interrumpiendo o penetrando en la membrana celular, oxidando componentes celulares o produciendo productos secundarios (como especies de oxígeno reactivas o iones de metales pesados disueltos) que causan un importante daño celular (Ver Fig. 2).

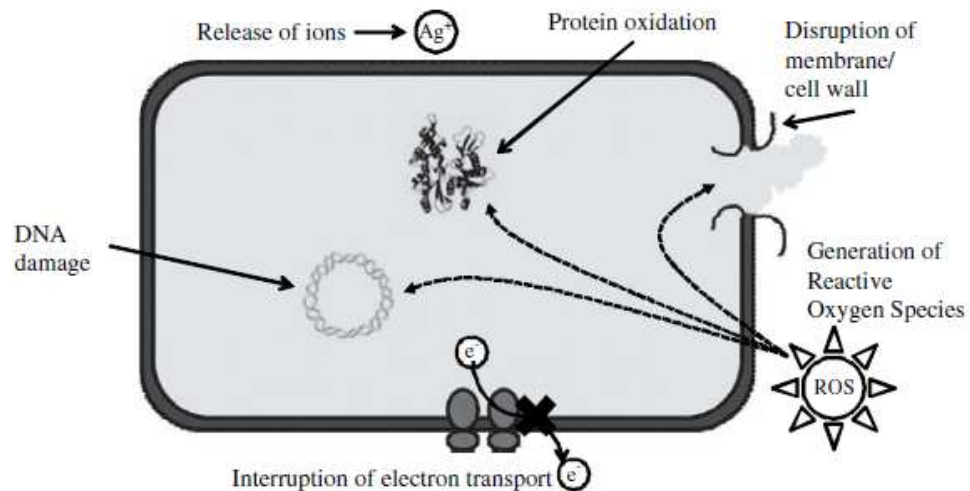


Fig. 2. Se muestran diferentes mecanismos antimicrobiológicos llevados a cabo por nanomateriales

Existen diferentes nanomateriales en el mercado con propiedades antimicrobianas como son:

- Quitosano
- Ag
- TiO<sub>2</sub>
- ZnO
- Fullerenos

#### 1.1.4.1. Quitosano

El quitosano (Fig. 3), obtenido a partir de la quitina de conchas de artrópodos, ha destacado por su actividad antibacteriana, por lo que se ha aprovechado esta característica recientemente a través de NP. El quitosano a nanoescala y sus derivados presenta propiedades antimicrobiológicas frente bacterias, hongos y virus. Aunque parece ser que es más efectivo frente hongos y virus que frente bacterias (Rabea et al., 2003). El mecanismo antimicrobiano que presenta el quitosano parece ser que se debe a que al estar cargado positivamente puede penetrar fácilmente la membrana de las células (cargadas negativamente) disgregándolas y dañando a la célula (Qi et al., 2004). Otro mecanismo propuesto es que tiene la capacidad de quelar metales imprescindibles para la actividad de determinados enzimas por lo que impide su correcto funcionamiento (Rabea et al., 2003). En células de hongos se hipotetiza que el quitosano consigue penetrar la pared celular consiguiendo llegar hasta el núcleo, unirse al ADN e inhibir el proceso de transcripción (Rabea et al., 2003)

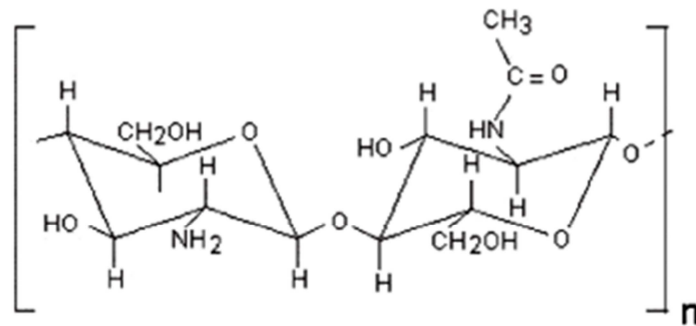


Fig. 3. Estructura del quitosano

#### 1.1.4.2. Nanopartículas de plata (NPAg)

La aplicación de partículas de Ag (NPAg) para la purificación de aguas a nivel microbiológico actualmente se está viendo limitada por temas de dispersión y disolución por lo que la tecnología están incorporando este tipo de NP en forma de suspensiones, matrices y filtros (Su et al., 2009; Su et al., 2011; Dankovich et al., 2011; Alonso et al., 2013; Park et al., 2013; Zhang et al., 2013), los cuales presentan la capacidad de reducir la carga microbiana en 3 log en solo media hora.

Las síntesis de NPAg se obtienen a través de la reducción de sales de Ag con agentes como el citrato, la glucosa o etilenglicol. Esta reacción de reducción puede llevarse a cabo en agua como en solventes orgánicos. Durante este proceso para evitar la agregación de las NPAg se añaden agentes estabilizadores (Fig. 4).

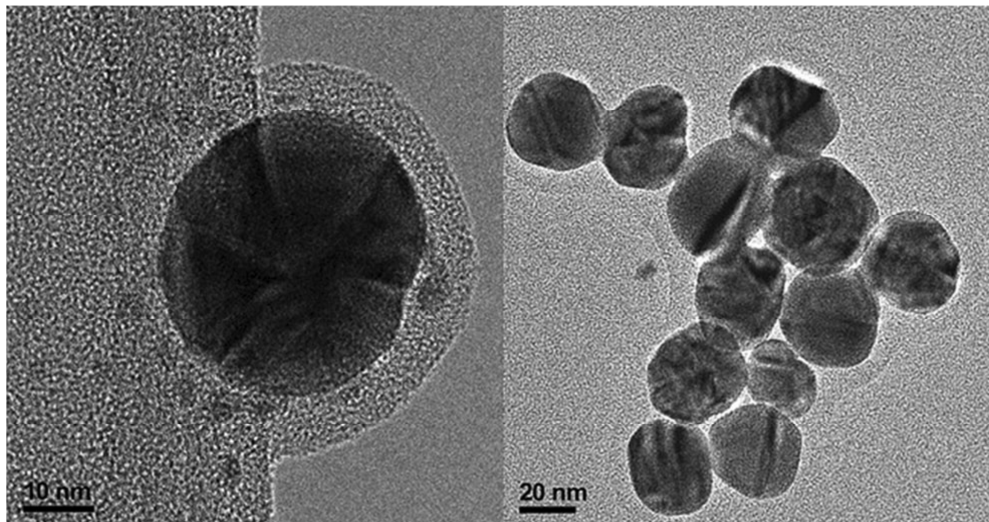


Fig. 4. Microscopía de transmisión electrónica de alta resolución de NPAg estabilizadas. A la izquierda NPAg después de su reducción con citrato y estabilizadas con poli(N-vinilpirrolidona) (PVP). A la derecha, NPAg después de ser reducidas con citrato sin funcionalización adicional. Fte.: Kittler et al., 2010

Otra forma de sintetizar las NPAg es mediante una fase gaseosa (Backman et al., 2002). Con este tipo de NP no se obtienen con una superficie funcionalizada, no son dispersables en agua, y se encuentran de forma muy aglomerada. Su ablación con láser se ha



convertido en una atractiva manera de preparar dispersiones de coloidales de Ag (Barcikowski et al., Stelzig et al.,). Otro tipo de síntesis se lleva a cabo a través de llama a partir de la fase de gas (Loher et al., 2008).

La nanoplata ha adquirido cierta popularidad entre los consumidores. Por ejemplo, refrigeradores, teléfonos móviles, ropa, yesos, cepillos de dientes y cosméticos contienen plata para obtener un efecto antibacteriano. El objetivo siempre es por la acción antimicrobiana que desempeña puesto que combate aquellos gérmenes que incluso han conseguido desarrollar resistencias a antibióticos. La función antimicrobiana que presenta se debe a que el catión de Ag presenta una elevada afinidad por el azufre y también por el nitrógeno, por lo que tiene la capacidad de alterar los procesos bioquímicos de los seres vivos. Además, puede reaccionar con grupos tiol, aminoácidos de las proteínas, con ácidos nucleicos además de tener la capacidad de unirse a las membranas plasmáticas de las células. También se ha observado sus capacidad de formar especies reactivas de oxígeno (Carlson et al., 2008), aunque este caso depende del tipo de célula que esté involucrada (Greulich et al., 2011).

En general, las células presenta la capacidad de absorber rápidamente las NP. Las células eucariotas pueden tomar las NP<sub>Ag</sub> a través de un proceso de endocitosis y macropinocitosis. De hecho a través de distintas técnicas de microscopía se observa como las células envuelven las NP con una especie de corona de proteínas (Mueller et al., 2010) que facilita una mejor interacción con la célula.

Las propiedades físicoquímicas juegan un papel muy importante en cuanto a la actividad antimicrobiana de las NP<sub>Ag</sub>. En general, las partículas de menos de 10 nm son más tóxicas hacia las bacterias como *Escherichia coli* y *Pseudomonas aeruginosa* (Xu et al., 2004; Gogoi et al., 2006). Las NP<sub>Ag</sub> que se encuentran entre el rango de tamaños de 1 a 10 nm inhibe ciertos virus uniéndose a ellos a través de una serie de glicoproteínas (Elichiguerra et al., 2005). Además, las NP<sub>Ag</sub> que son triangulares contienen más planos reactivos que los encontrados en aquellas que son esferas, barras o como iones Ag<sup>+</sup> (Pal et al., 2007).

## 2. Revisión de las aplicaciones de la fotocatalisis en la depuración de aguas

En el sector de la fabricación de mobiliario las dos principales fuentes de aguas residuales son las siguientes:

- Las aguas de las cabinas de pintura húmedas.
- Las aguas generadas en la limpieza de los instrumentos de aplicación de colas (encoladoras a rodillos).



Figura 5.- Encoladora de tableros (Tableros Vicente Folgado)

### Proceso de acabado

El proceso de pintado o barnizado en la fabricación de muebles tiene lugar en sección de acabado.

Los métodos de aplicación de la pintura sobre el mobiliario pueden ser variados (brocha, rodillo, sistemas de rociado o aerosol, por baño, por cortina de pintura, por rodillos, por inmersión, electrodeposición, etc). Cada método necesita de una pintura con diferentes características (viscosidad).

Cada método de aplicación, requieren pinturas o barnices con diferente consistencia (diferente viscosidad), pero en todos los casos, el principio es el mismo: cuando mayor sea el contenido de polímero disuelto en la pintura o barniz, más viscosa será. El porcentaje en peso del material no volátil que se encuentra en la pintura o barniz, se denomina contenido en sólidos. Mediante el ajuste del contenido en sólidos se ajusta la viscosidad que se requiere para cada tipo de aplicación de la pintura o barniz.

En la práctica, a nivel industrial, la aplicación de las pinturas o barnices a los diferentes muebles, se realiza principalmente mediante aerosol. Otros sistemas frecuentemente utilizados sobretodo en piezas planas, son el acabado a través de cortina de pintura o a través de rodillos.

Estos sistemas (cortina o rodillo) son sistemas con un aprovechamiento de la materia prima (pintura) de cerca del 99 %, debido a que son sistemas donde el exceso de producto

se recupera a través de un sistema de reutilización. En estos procesos no se utiliza agua. Por tanto, estos sistemas no generan aguas residuales.

Como se ha comentado anteriormente, la mayoría de productos del sector son acabados (debido a su geometría) a través de sistemas que generan aerosoles de pintura (por aire comprimido, al vacío, atomizadores electrostáticos, etc). Estos sistemas se aplican en cabinas de pintura (pequeños espacios en teoría confinados, con cierta presurización para evitar imperfecciones en la aplicación de este producto). Las cabinas de pintura, son de dos tipos:

- Secas: se aplica el producto en frente de unas placas de cartón (filtros de cartón) diseñadas para recoger restos de pintura. En estas cabinas, como su nombre indica, no se utiliza agua y por tanto no se generan aguas residuales. Estas cabinas son las que actualmente más se emplean en el sector por este hecho, evitando a la empresa problemas de vertido. Sin embargo, necesitan un mantenimiento periódico (cambio de filtros de cartón) que se suele retrasar demasiado en el tiempo, provocando obturaciones del filtro que provoca su mal funcionamiento, aumentando las emisiones de sólidos a la atmósfera a través de las extracciones de la cabina de pintura.



Figura 6.- Cabina de pintura seca (Manufacturas Celda)

- Húmedas: El producto es aplicado frente a una cortina de agua. Esta cortina tiene la función, al igual que en la cabina seca, de recoger restos de pintura que escapa al producto a pintar. Tal y como su nombre indica, estas cabinas utilizan agua (en un sistema de recirculación en continuo) y con el tiempo, el agua de la cabina de pintura se ha de cambiar por que puede provocar obturaciones en los sistemas de recirculación. La cantidad de agua media por cabina de pintura es de 3 m<sup>3</sup> y por regla general, ésta suele ser cambiada de una a dos veces por mes (depende mucho de las horas de trabajo que se han realizado en la cabina).



Figura 7.- Esquema de una cabina de pintura con cortina de agua

### Proceso de Encolado

Las encoladoras se utilizan principalmente en el rechapado o recubrimiento de tableros. En el chapado, se pueden utilizar chapas naturales o sintéticas como la melamina o los diferentes laminados (dependiendo del acabado o aplicación que se requiera).



Figura 8.- Chapa sintética, impresión en papel melaminado (Lamdecor) izq. y chapa natural (furniturehomedesing.com) dcha.

Los productos utilizados son adhesivos o colas termoendurecibles basadas en la molécula del formaldehído (urea-formaldehído, fenol-formaldehído y melamina-formaldehído). Para que las chapas o recubrimientos se adhieran a la superficie del tablero, los adhesivos se vierten en los rodillos de la encoladora, para que éstos se impregnen en toda su área. Al pasar el tablero entre los rodillos, la cola va impregnando toda el área del tablero. A continuación, se superpone (o coloca) la chapa sobre el tablero impregnado de cola y se aplica una temperatura y presión durante un tiempo determinado. El tablero recubierto con la chapa está listo para pasar a la sección de mecanizado, donde se mecanizará conforme a los diseños elaborados en la oficina técnica.

Para un correcto funcionamiento de los rodillos, éstos han de ser limpiados cada vez que se cambia de cola, o si no se cambia de cola, cada vez que se realice una parada de más de 1 hora aproximadamente.

Para limpiar los rodillos, se utiliza agua de abastecimiento que en ocasiones (y sobretodo en invierno), se calienta a una temperatura ligeramente superior a los 50 °C. De esta manera, la cola se disuelve en el agua de limpieza más rápido y se utiliza menos agua para realizar la limpieza.

No todas las empresas del sector de la fabricación de muebles, cuentan con una encoladora en su proceso industrial, ya que el proceso de encolado es fácil de subcontratar o externalizar, pues los tableros se pueden adquirir en el mercado con las características deseadas y son incorporados a la línea de producción una vez recibidos del proveedor.

Sin embargo, el proceso de acabado, donde se utilizan las cabinas de pintura, no es fácil de deslocalizar o externalizar, pues el mueble mecanizado debe ser acabado (pintado) antes de su montado final y distribución. Para ello deberían de generarse una red logística con un sobrecoste de transporte, tiempo y gestión que no suele ser viable económicamente.

A continuación se muestra la concentración media encontrada, en estudios previos realizados por AIDIMA, en aguas de cabina de pintura y encoladora:

Parámetro	[inicial] <sub>encoladora</sub>	[inicial] <sub>cabina de pintura</sub>
pH	5,68	8,18
Conductividad (uS/cm)	2.880	1.914
Sólidos en suspensión (ppm)	3.428	338
Fósforo total (ppm)	1,8	-
DQO (ppm)	30.275	3.122
Fenoles (ppm)	0,6	-
Formaldehído (ppm)	17.000	-

Como se puede observar, la principal fuente de contaminación es la contaminación orgánica (DQO), que en el caso de la encoladora es bastante más elevada que en el caso de las cabinas de pintura. Ésta proviene de los polímeros utilizados en las diferentes materias primas (urea-formaldehído en el de las encoladoras y poliuretano o poliéster en las cabinas de pintura). En el caso de las aguas generadas en la limpieza de las encoladoras, la concentración de materia orgánica es muy elevada y necesitarían de un pre-tratamiento antes de aplicar un proceso de oxidación avanzada. Dicho tratamiento podría ser un tratamiento de evaporación, como se ha comprobado en estudios anteriores.

En resumen, las aguas de cabinas de pintura tienen una contaminación orgánica que puede ser tratada por procesos de oxidación avanzada (catálisis heterogénea con dióxido de titanio) y las aguas de encoladora (aunque no se generan en todas las empresas del sector) también pueden ser tratadas por estos procesos siempre que se cuente previamente con un pretratamiento (como por ejemplo, un tratamiento de evaporación).

Por último, comentar que las aguas de la limpieza de las encoladoras tienen una elevada concentración de formaldehído (o fenol, si la cola es de urea-fenol), molécula que confiere una elevada toxicidad a dichas aguas por ser una sustancia peligrosa.

El formaldehído ha sido estudiado en procesos de Oxidación avanzada con el siguiente mecanismo propuesto (Liu et al 2006):

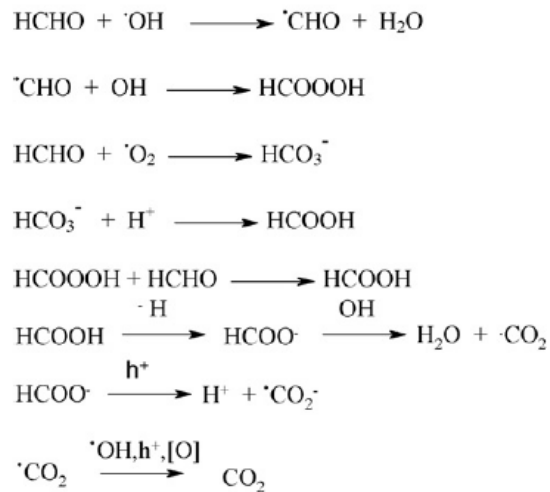


Figura 9.- Mecanismo de oxidación del formaldehído

Como se ha comentado anteriormente, otra cola utilizada es la basada en la urea-fenol. La mineralización del fenol también se ha estudiado en procesos de oxidación avanzada a través de catálisis heterogénea con dióxido de titanio, cuyo mecanismo también se puede observar en la siguiente figura 9 (Guo et al, 2006):

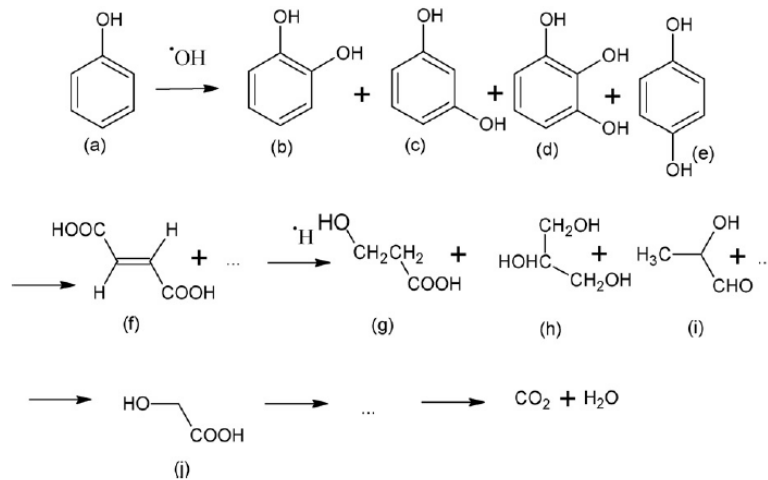


Figura 10.- mecanismo de oxidación del fenol

Por otro lado, en la industria del cartón ondulado, los principales contaminantes en las aguas residuales son colas de origen vegetal junto con tintas del proceso de acabado de los productos según diseño y color especificados por el cliente. Asimismo, estudios recientes confirman que diferentes compuestos organoclorados están presentes en la composición de los efluentes de blanqueamiento de la pasta celulósica, entre los cuales se pueden citar: clorofenol, clorobenceno, cloroguaicol, dibenzofurano y dibenzodioxinas. Este tipo de contaminación también ha sido estudiado por diferentes autores con rendimientos en la eliminación del contaminante elevados (Almeida et al, 2004).

En este proyecto se estudiarán este tipo de contaminantes – **formaldehído, fenoles, clorofenoles, clorobenceno**, etc – con los catalizadores (sobre todo el dióxido de titanio) suspendidos en la matriz con tamaño nanométrico (nano catálisis heterogénea en aguas), con el reto de poder superar uno de los mayores retos del proyecto: su recuperación tras el proceso de depuración para su posterior reutilización.

### 3. Descripción y caracterización de nanopartículas comerciales

Una vez adquiridas se ha procedido a su caracterización en los laboratorios de AIDIMA. Dicha caracterización consiste en la realización de medidas de tamaño de partícula, dispersión y potencial Z en disolución acuosa. Las muestras también han sido analizadas con el microscopio de fuerza atómica (AFM).

Por otro lado, se ha realizado un estudio de la efectividad del efecto fotocatalítico de las distintas nano- o microestructuras de dióxido de titanio, así como un análisis de la efectividad biocida de las NPs de Ag

#### **Caracterización microscópica y de tamaño de partícula**

Como se comentó en la tarea anterior, las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> son muy reactivas a escala nanométrica por su elevada superficie específica, así como versátiles en la capacidad de catalizar múltiples reacciones de óxido reducción sensibilizado con la luz ultravioleta principalmente. Así en presencia de agentes oxidantes, como el aire, es posible oxidar todo tipo de nitrógeno amoniacal, y sustancias orgánicas, mineralizando los posibles contaminantes.

A continuación se presentan algunas caracterizaciones realizadas en AIDIMA.

#### **ALDRICH anatasa/rutilo (80:20)%**

Se comercializa en forma de dispersión con una concentración de 33-37 p. % en agua.

Tiene un tamaño de partícula <150 nm (medidos como tamaño medio en volumen, DLS) siendo 21 nm el tamaño de partícula primaria. La suspensión comercial tiene un punto de ebullición de 100 °C, que corresponde con el del medio en que van dispersadas.

Descripción general.

Fase Cristalina: anatasa/rutilo (proporción 80:20)

Se dispensa en frascos de cristal de 25, 100 g.

Las nanopartículas son relativamente estables en suspensión. Con el tiempo, por probabilidad de encuentros entre nanopartículas, quedan más o menos adheridas entre sí y van aglomerando y depositándose en las paredes. Es por ello que las nanopartículas vienen estabilizadas comercialmente por grupos orgánicos, que se adhieren más efectivamente que las partículas entre sí, y además producen repulsiones entre ellas.



Sinónimos : Titanium dioxide

Formula : O<sub>2</sub>Ti

Peso molecular : 79,87 g/mol

**Ingredientes peligrosos de acuerdo con el Reglamento (CE) N° 1272/2008**

Componente	Clasificación	Concentración
<b>[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]acetic acid</b>		
No. CAS	16024-58-1	5 - 10 %
No. CE	240-162-1	

**Ingrediente peligroso según la Directiva 1999/45/CE**

Componente	Clasificación	Concentración
<b>[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]acetic acid</b>		
No. CAS	16024-58-1	5 - 10 %
No. CE	240-162-1	

Una vez adquiridas, las nanopartículas son dispersadas en agua a una concentración elevada. La dispersión dinámica de luz (DLS) produce una luz dispersada dependiendo del espacio recorrido por las partículas por difusión en el medio; siendo las más pequeñas las que más recorrido recorren, y presentan mayores coeficientes de difusión. A continuación se muestra el equipo que se estuvo empleando para realizar dichas medidas:



Figura 11- Equipo de medición de tamaños de partícula por DLS

De este modo las nanopartículas fueron caracterizadas en cuanto a su tamaño en dispersión, mediante DLS, tal y como se muestra a continuación.

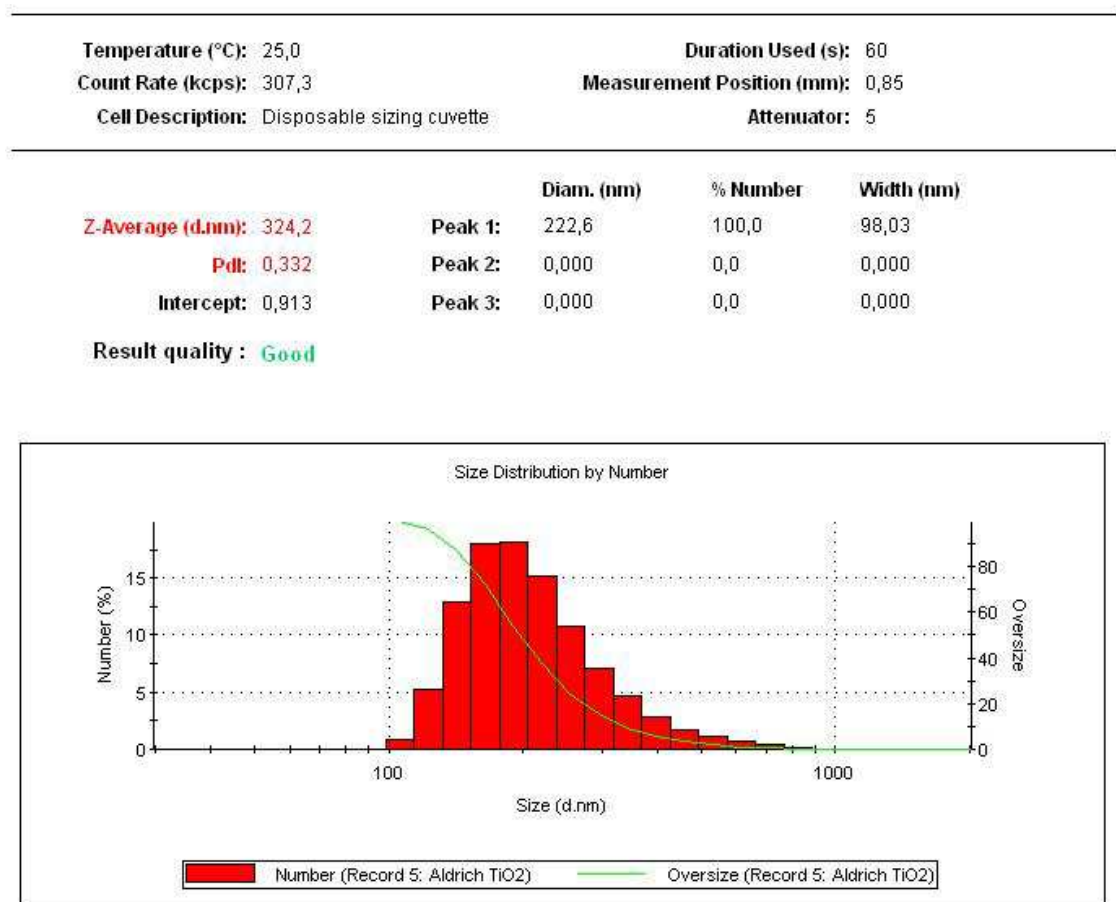


Figura 12.- Análisis de tamaño de partícula de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> ref. Aldrich

Como se puede apreciar el tamaño medido se encuentra en el intervalo de 100 a 800 nm, con una población máxima de tamaños alrededor de 200 nm. Las medias cumplieron con la conformidad de los estándares, debido principalmente a la menor polidispersidad encontrada de sólo 0,332.

Asimismo se midió con microscopio de fuerza atómica (AFM), las nanopartículas dispersadas, depositándolas en dispersión sobre una superficie con un fondo de rugosidad controlado y, en cualquier caso, menor al tamaño de las nanopartículas a medir. La superficie se desecó en condiciones suaves para posteriormente analizarse en el AFM. El AFM empleado no es capaz de cuantificar la fuerza atómica de forma absoluta, pero sí actuar para que siempre detecte la misma fuerza con un tiempo de respuesta muy rápido. Así el sensor, que consiste en una punta muy fina, de unos pocos nanómetros, toma un primer contacto con la superficie de la muestra, toma la fuerza dependiendo del modo que se quiera, esto es por fuerzas de repulsión electrónica o por fuerzas de atracción de London. El cantiléver, que es como se denomina la parte más sensible, barre la superficie con una trayectoria muy organizada manteniendo la fuerza con la superficie. El controlador de respuesta corrige la posición manteniendo la misma fuerza. Es esta corrección la que describe la orografía a escala nanométrica de la superficie que se muestra a continuación.

Las medidas son comparables a las obtenidas con la técnica de DLS.

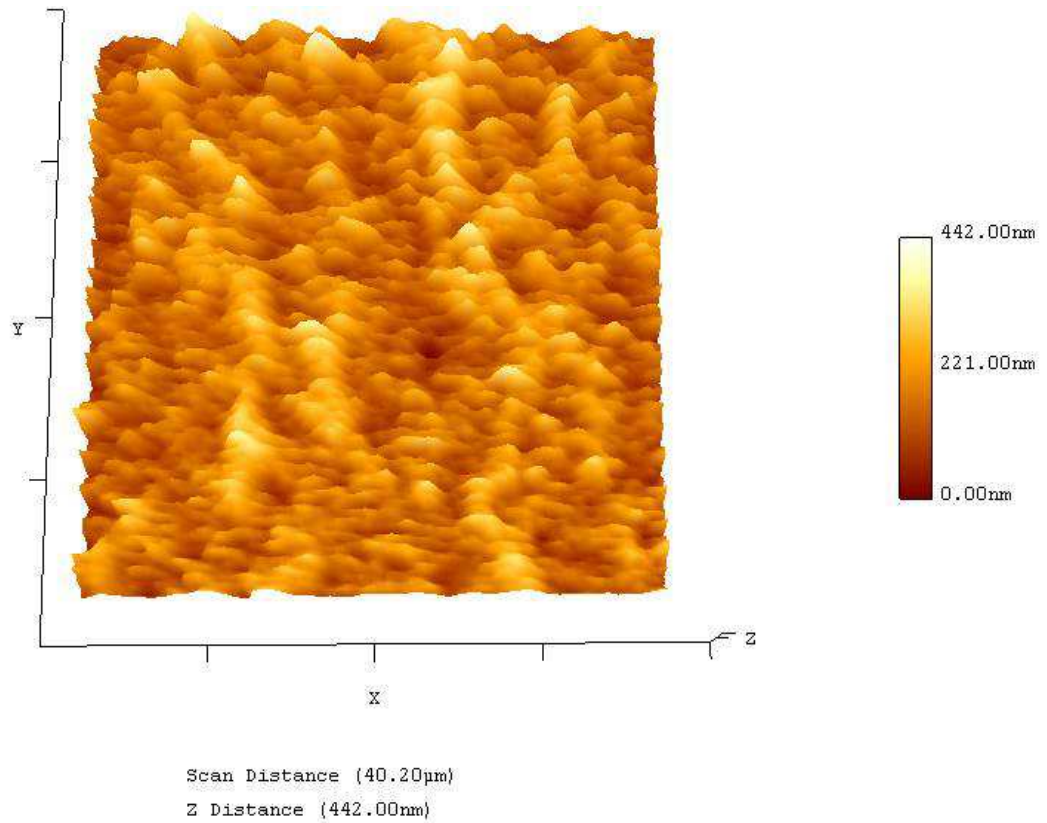


Figura 13.- Imagen de microscopia AFM de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> ref. Aldrich

En la siguiente tabla el programa informático que lleva incorporado el AFM, es capaz de mostrar algunos parámetros de relevancia y datos estadísticos.

Total Objects								
Item	Area (µm <sup>2</sup> )	Perimeter (µm)	Volume (µm <sup>3</sup> )	Height (nm)	Radius (µm)	Length (µm)	Width (µm)	AspectRatio
Total	180.95	621.84	49.50	5.74e+004	79.77	210.03	93.00	482.90
Avg.	0.82	2.80	0.22	258.43	0.36	0.95	0.42	2.18
Max.	14.75	26.07	4.15	323.42	2.67	4.23	2.40	7.02
Min.	0.025	0.16	0.006	241.09	0.0	0.16	0.0	0.0
Range	14.72	25.91	4.14	82.33	2.67	4.07	2.40	7.02
St.	1.75	3.73	0.49	14.03	0.39	0.74	0.34	1.27
Total Particles:		222						

En la siguiente fotografía se muestra el AFM empleado:



Figura 1.- Microscopia de Fuerza Atómica, para observación de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  ref. Aldrich

Otra muestra caracterizada ha sido la **AEROXIDE®  $\text{TiO}_2$  P 25** - Dióxido de titanio hidrofílico aerosolizado (Hydrophilic Fumed Titanium Dioxide)

Actualmente contiene las nanopartículas con mejores propiedades fotocatalíticas comerciales del mercado. El proceso requiere procesos de alta temperatura y numerosos controles, ya que se obtiene en condiciones de atmósferas plasma.

AIDIMA tuvo acceso a una muestra que caracterizó por microscopía electrónica de barrido (SEM). Este equipo es capaz de magnificar detalles del orden de nanómetros o incluso menores dependiendo del modelo. Esto es debido a la masa superior del electrón en comparación a la del fotón de la luz visible, llevando asociada una longitud de onda más pequeña y resolviendo geometrías del mismo orden. El electrón a su vez puede focalizarse y permite visualizar su reflexión con ayuda de lentes ficticias consistentes en campos electrónicos y magnéticos por ser portador de carga neta y de spin a diferencia de los fotones.

Las nanopartículas se visualizaron con el microscopio electrónico en AIDIMA con el que se tomó la siguiente fotografía.

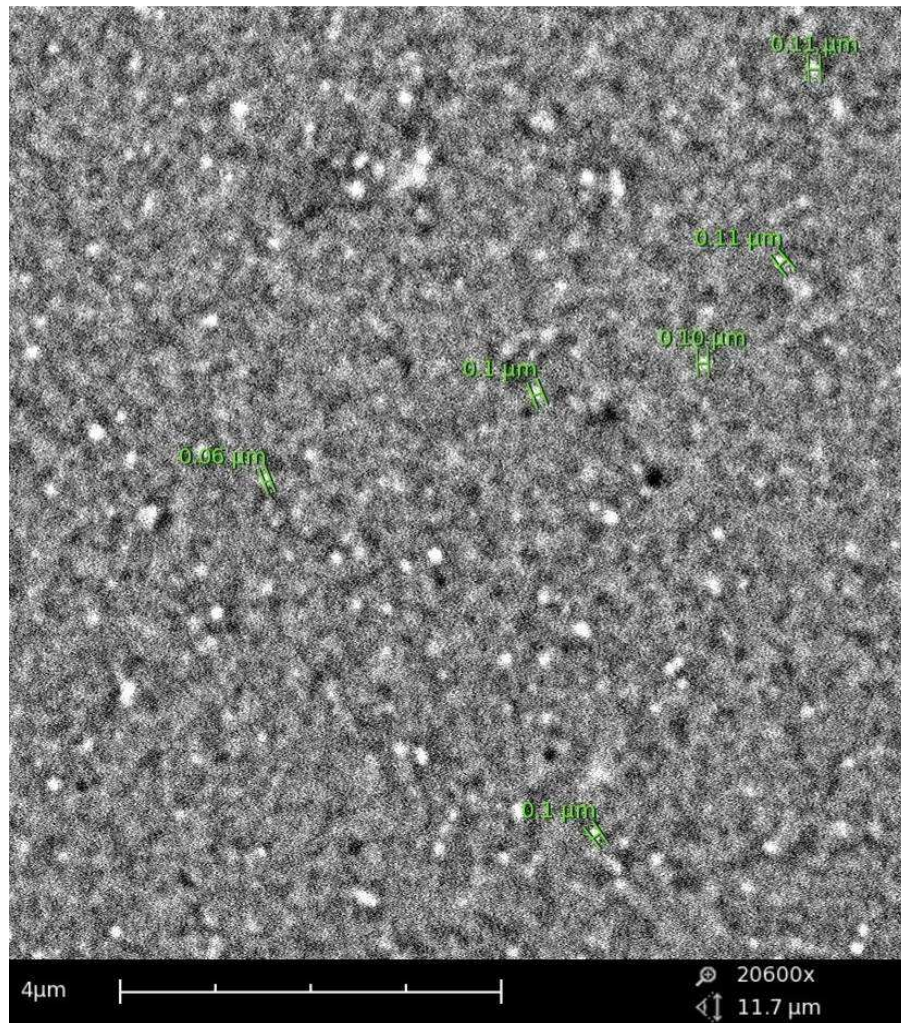


Figura 15.- Microscopia electrónica de barrido SEM, para observación de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , ref. AEROXIDE®  $\text{TiO}_2$  P 25

Las nanopartículas visualizadas tienen un tamaño inferior a 110 nm. En la siguiente fotografía se muestra el equipo empleado para las distintas mediciones del SEM.



Figura 16.- Equipo de microscopía electrónica de barrido SEM

Así mismo se midió las mismas nanopartículas comerciales con AFM en AIDIMA depositadas sobre un portamuestras, y se obtuvieron los siguientes resultados estadísticos mediante el programa que analiza la imagen de la muestra a continuación.

Total Objects								
Item	Area ( $\mu\text{m}^2$ )	Perimeter ( $\mu\text{m}$ )	Volume ( $\mu\text{m}^3$ )	Height (nm)	Radius ( $\mu\text{m}$ )	Length ( $\mu\text{m}$ )	Width ( $\mu\text{m}$ )	AspectRatio
Total	54.32	167.00	26.01	3.03e+004	22.02	48.93	27.93	129.00
Avg.	0.80	2.46	0.38	445.62	0.32	0.72	0.41	1.90
Max.	8.67	15.53	4.76	549.00	2.00	3.84	2.47	9.22
Min	0.006	0.080	0.003	431.15	0.0	0.080	0.0	0.0
Range	8.66	15.45	4.76	117.85	2.00	3.76	2.47	9.22
St.	1.67	3.69	0.84	18.96	0.44	0.90	0.52	1.47
Total Particles:		68						

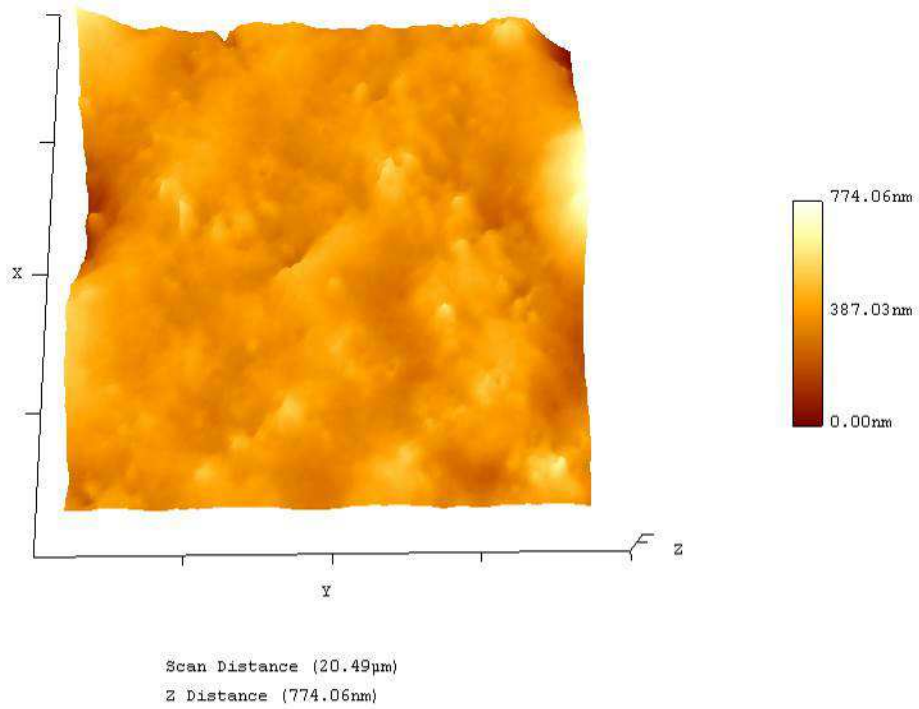


Figura 17.- Microscopia AFM, para observación de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, ref. AEROXIDE® TiO<sub>2</sub> P 25

Un procedimiento para fijar las nanopartículas sin modificar apreciablemente sus características fotocatalíticas, consiste en depositarlas en un vidrio y calcinarlo a 450 °C durante menos de una hora. En este caso la medida realizada de las nanopartículas sobre el vidrio con AFM se corresponde más con las del SEM. En la siguiente tabla se muestra algunos datos estadísticos obtenidos de la fotografía de AFM.

Total Objects								
Item	Area (µm <sup>2</sup> )	Perimeter (µm)	Volume (µm <sup>3</sup> )	Height (nm)	Radius (µm)	Length (µm)	Width (µm)	AspectRatio
Total	13.21	73.86	4.93	3.59e+004	11.55	20.64	13.35	142.90
Avg.	0.13	0.72	0.048	352.30	0.11	0.20	0.13	1.40
Max.	3.53	14.33	1.27	396.71	1.46	1.98	1.35	6.00
Min.	0.001	0.037	4.56e-004	340.92	0.037	0.037	0.0	0.0
Range	3.53	14.30	1.27	55.79	1.43	1.94	1.35	6.00
St.	0.46	1.93	0.17	11.01	0.22	0.35	0.23	0.90
Total Particles:		102						



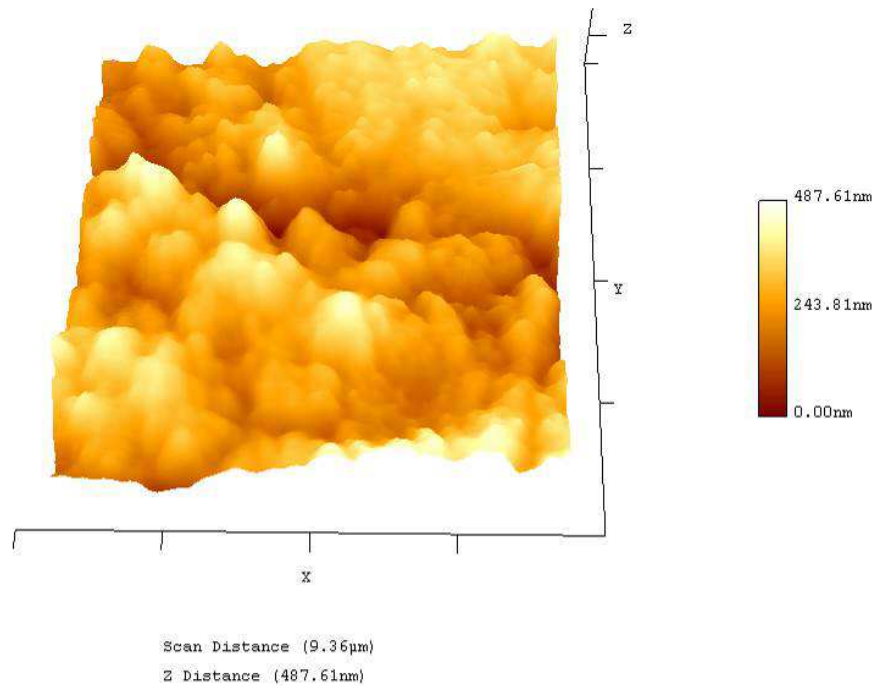


Figura 18.- Microscopia AFM, para observación de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  tras deposición y calcinación, ref. AEROXIDE®  $\text{TiO}_2$  P 25

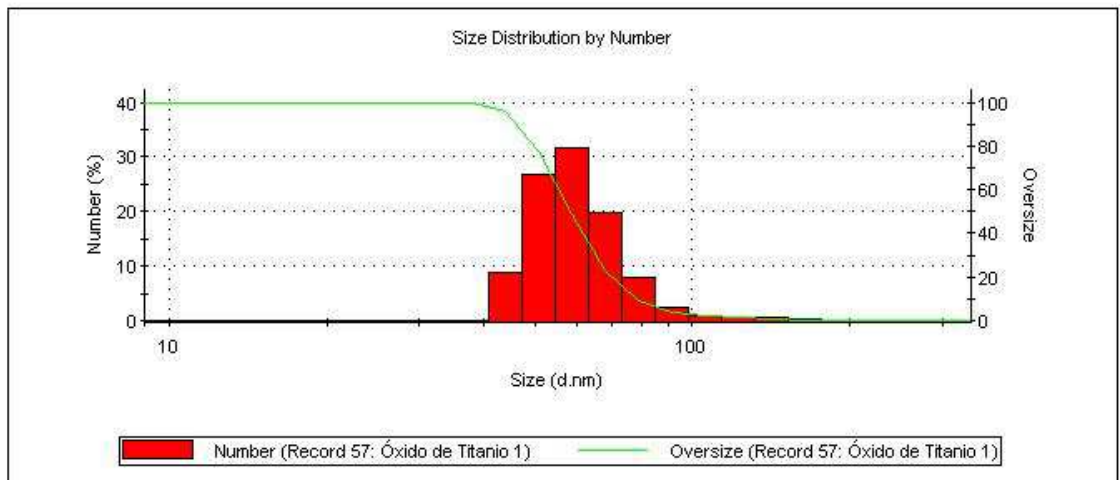
En esta imagen se observa radios medios de tamaños de partícula de 110 nm y valores mínimos de 37 nm.

En cuanto a la caracterización de la referencia Tecnan  $\text{TiO}_2$ , fueron caracterizadas mediante DLS en AIDIMA obteniéndose las siguientes características, indicando que están bien dispersas mediante una polidispersidad medida menor. Esto indica que cumple los criterios de medida que expone los estándares.

<b>Temperature (°C):</b> 25,0	<b>Duration Used (s):</b> 70
<b>Count Rate (kcps):</b> 203,4	<b>Measurement Position (mm):</b> 0,65
<b>Cell Description:</b> Disposable sizing cuvette	<b>Attenuator:</b> 3

	Diam. (nm)	% Number	Width (nm)
<b>Z-Average (d.nm):</b> 155,7	<b>Peak 1:</b> 61,63	100,0	16,72
<b>PdI:</b> 0,220	<b>Peak 2:</b> 0,000	0,0	0,000
<b>Intercept:</b> 0,966	<b>Peak 3:</b> 0,000	0,0	0,000

**Result quality :** Good



Las nanopartículas también se analizaron con el microscopio electrónico con el que se obtuvieron imágenes como la siguiente:

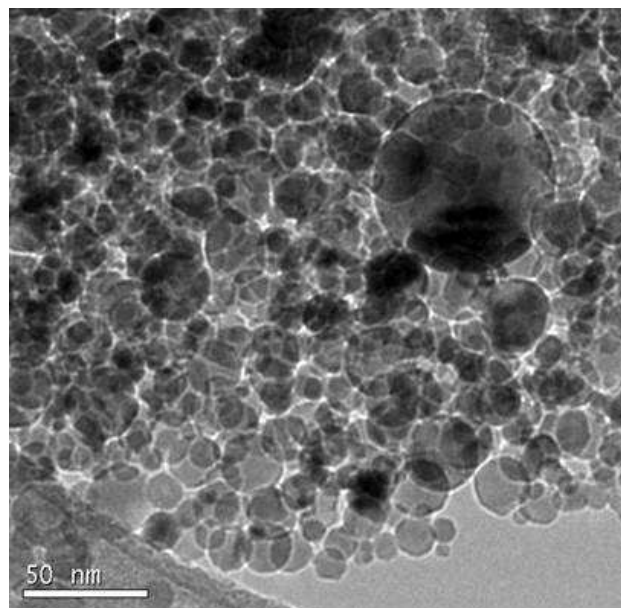


Figura 19.- Microscopia TEM Tecnan TiO<sub>2</sub>

Lo cual tiene concordancia con los datos de DLS obtenidos para la misma dispersión.

Con las caracterizaciones microscópicas y de tamaño de partículas realizadas, AIDIMA dispone de una base de conocimiento necesaria para futuras etapas del proyecto. A modo de resumen, se incluye, a continuación, alguno de los análisis realizados a nanopartículas de **plata, óxido de zinc, óxido de cerio y magnetita**.

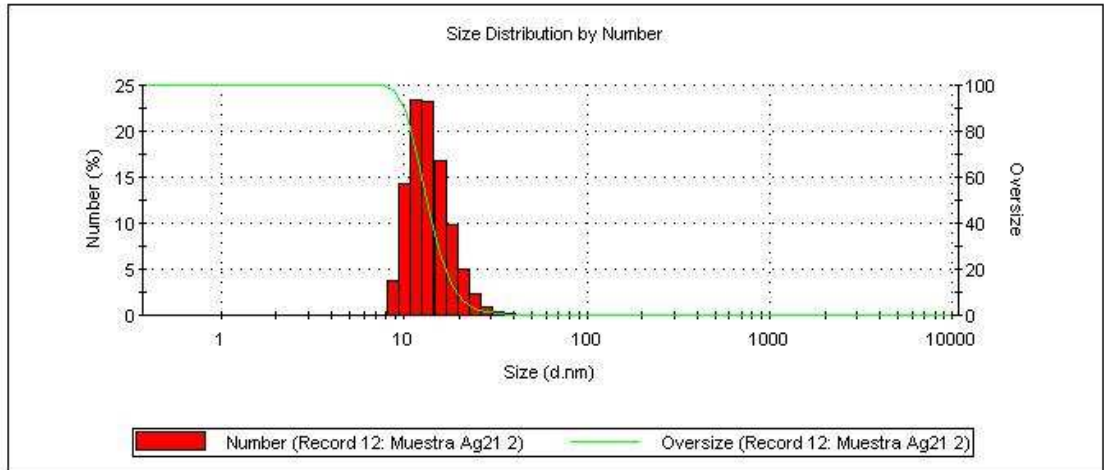
En cuanto a las nanopartículas de plata, destacar que el equipo las mide pero no encuentra criterio de conformidad con los estándares debido a su mayor polidispersidad.

<b>Temperature (°C):</b> 24,9	<b>Duration Used (s):</b> 80
<b>Count Rate (kcps):</b> 182,1	<b>Measurement Position (mm):</b> 0,85
<b>Cell Description:</b> Disposable sizing cuvette	<b>Attenuator:</b> 7

	Diam. (nm)	% Number	Width (nm)
<b>Z-Average (d.nm):</b> 66,87	<b>Peak 1:</b> 14,18	100,0	4,226
<b>Pdl:</b> 0,594	<b>Peak 2:</b> 0,000	0,0	0,000
<b>Intercept:</b> 0,798	<b>Peak 3:</b> 0,000	0,0	0,000

**Result quality :** POOR - see result quality report



También se caracterizaron mediante AFM. En la siguiente tabla se muestra algunos datos estadísticos obtenidos de la imagen de AFM.

Total Objects								
Item	Area (µm²)	Perimeter (µm)	Volume (µm³)	Height (nm)	Radius (µm)	Length (µm)	Width (µm)	AspectRatio
Total	6.95	55.09	0.082	3480.4	9.71	17.12	10.43	370.25
Avg.	0.022	0.17	2.60e-004	11.01	0.031	0.054	0.033	1.17
Max.	4.62	19.15	0.056	15.05	1.24	2.73	0.47	8.44
Min.	4.03e-004	0.020	3.98e-006	9.89	0.0	0.0	0.0	0.0
Range	4.62	19.13	0.056	5.16	1.24	2.73	0.47	8.44
St.	0.27	1.29	0.003	1.20	0.084	0.19	0.046	0.71

Total Particles: 316

Los datos muestran una ligera desviación con los datos obtenidos mediante DLS. A continuación se muestra la fotografía tomada.

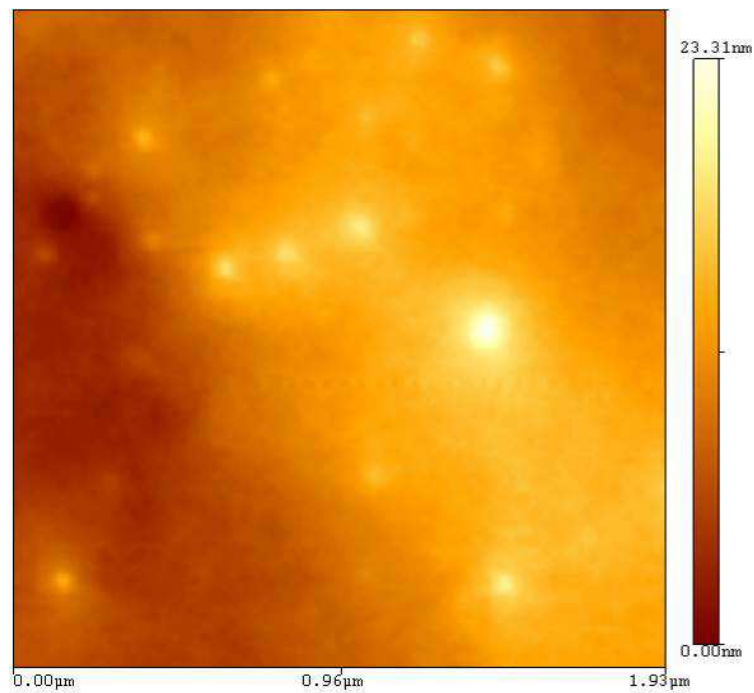


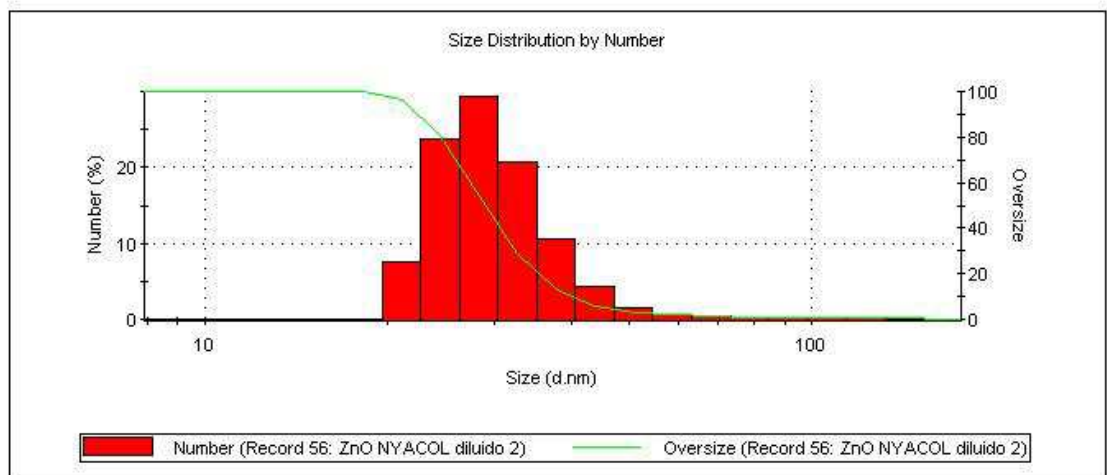
Figura 20.- Microscopia AFM, para observación de nanopartículas de Ag

En cuanto a las nanopartículas de óxido de zinc de ref. Nyacol DP5370, fueron caracterizadas mediante DLS en AIDIMA obteniéndose las siguientes características:

<b>Temperature (°C):</b> 25,0	<b>Duration Used (s):</b> 70
<b>Count Rate (kcps):</b> 228,9	<b>Measurement Position (mm):</b> 4,65
<b>Cell Description:</b> Disposable sizing cuvette	<b>Attenuator:</b> 6

	Diam. (nm)	% Number	Width (nm)
<b>Z-Average (d.nm):</b> 236,9	<b>Peak 1:</b> 31,57	100,0	20,01
<b>Pdl:</b> 0,282	<b>Peak 2:</b> 0,000	0,0	0,000
<b>Intercept:</b> 0,968	<b>Peak 3:</b> 0,000	0,0	0,000

**Result quality:** Good



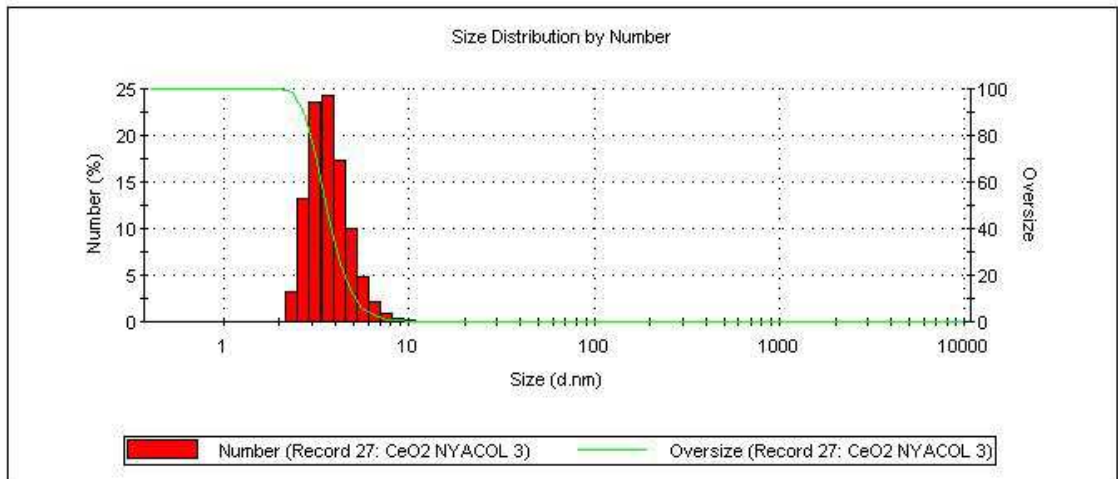
Y en cuanto a las nanopartículas de óxido de cerio de ref. Nyacol CeO<sub>2</sub>, fueron caracterizadas mediante DLS en AIDIMA obteniéndose las siguientes características

<b>Temperature (°C):</b> 25,0	<b>Duration Used (s):</b> 60
<b>Count Rate (kcps):</b> 418,7	<b>Measurement Position (mm):</b> 4,65
<b>Cell Description:</b> Disposable sizing cuvette	<b>Attenuator:</b> 5

	Diam. (nm)	% Number	Width (nm)
<b>Z-Average (d.nm):</b> 20,63	<b>Peak 1:</b> 3,790	100,0	1,092
<b>Pdi:</b> 0,443	<b>Peak 2:</b> 0,000	0,0	0,000
<b>Intercept:</b> 0,943	<b>Peak 3:</b> 0,000	0,0	0,000

**Result quality:** Good



Que indica que las nanopartículas están bien estabilizadas y dispersas ya que no supera los valores descritos por el fabricante.

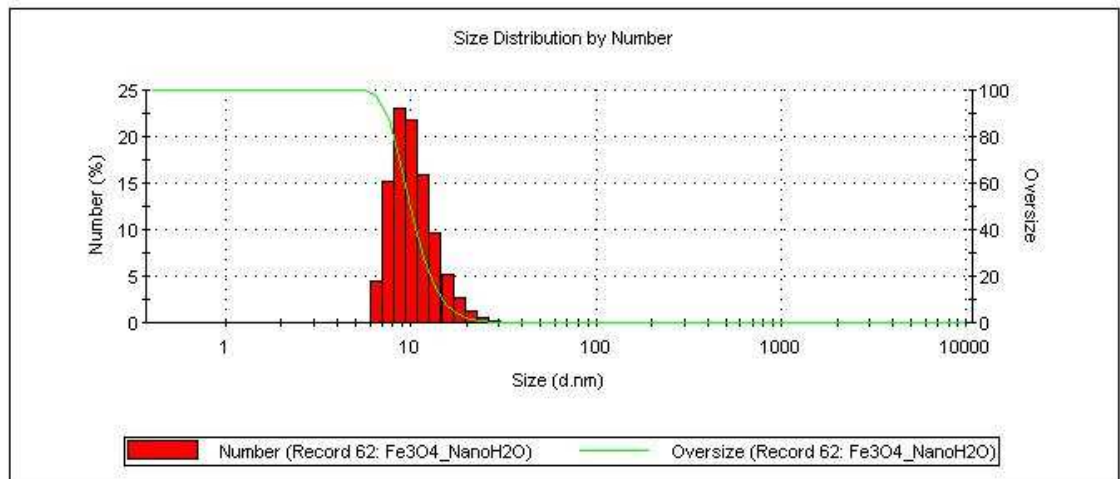
También han sido caracterizadas muestras de nanopartículas de magnetita mediante DLS y AFM.

<b>Temperature (°C):</b> 25,0	<b>Duration Used (s):</b> 70
<b>Count Rate (kcps):</b> 196,4	<b>Measurement Position (mm):</b> 4,65
<b>Cell Description:</b> Glass cuvette with square aperture	<b>Attenuator:</b> 11

	<b>Diam. (nm)</b>	<b>% Number</b>	<b>Width (nm)</b>
<b>Z-Average (d.nm):</b> 35,72	<b>Peak 1:</b> 10,60	100,0	3,289
<b>Pdi:</b> 0,479	<b>Peak 2:</b> 0,000	0,0	0,000
<b>Intercept:</b> 0,831	<b>Peak 3:</b> 0,000	0,0	0,000

**Result quality:** Good



En cambio cuando se caracterizan mediante AFM, se observa un tamaño medio mucho mayor de acuerdo con la siguiente tabla, cuando son depositadas sobre una superficie de rugosidad controlada.

Total Objects									
Item	Area (µm²)	Perimeter (µm)	Volume (µm³)	Height (nm)	Radius (µm)	Length (µm)	Width (µm)	AspectRatio	
Total	443.99	276.95	204.13	6332.8	26.91	36.03	18.61	35.27	
Avg.	27.75	17.31	12.76	395.80	1.68	2.25	1.16	2.20	
Max.	322.19	153.39	149.89	465.23	11.82	20.89	9.53	10.00	
Min	0.014	0.12	0.005	376.55	0.12	0.12	0.0	0.0	
Range	322.18	153.27	149.89	88.69	11.70	20.77	9.53	10.00	
St.	80.42	41.87	37.30	27.87	3.57	4.95	2.43	2.39	

Total Particles: 16

En la siguiente fotografía se muestra el AFM obtenido cuando las nanopartículas se depositan en dispersión y se desecan a temperatura ambiente.

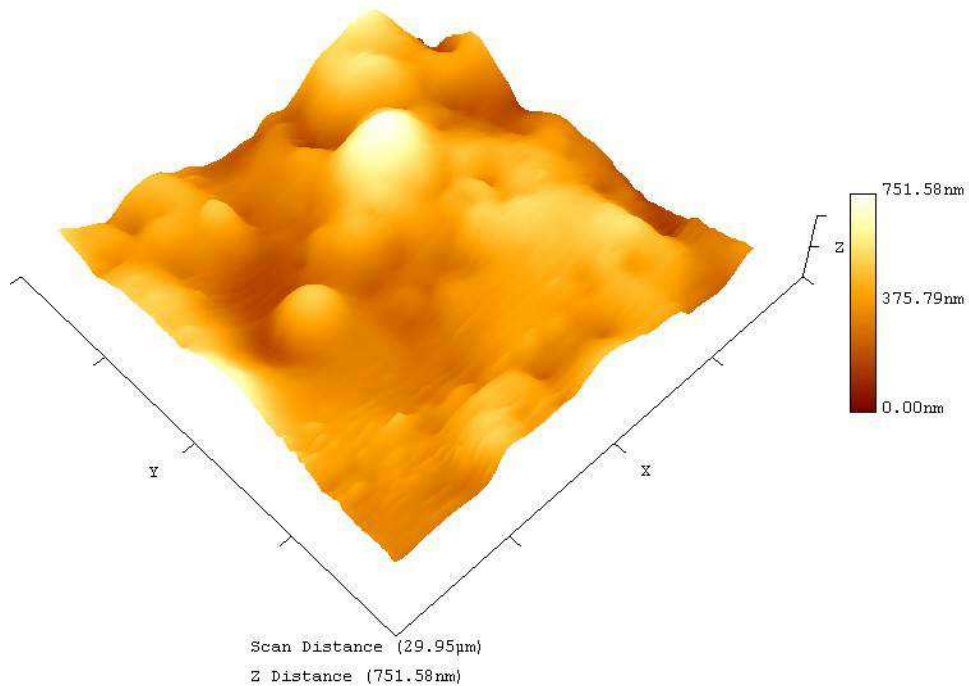


Figura 21.- Microscopia AFM, para observación de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

La gran diferencia en el tamaño entre ambas técnicas – AFM y DLS – confirma el carácter estabilizante del medio dispersante, ya que cuando este medio dispersante se evapora las nanopartículas tienden a aglomerarse entre sí.

### ***Eficacia biocida de las nanopartículas comerciales***

Para llevar a cabo la determinación de la eficacia biocida de las NP de Ag, se llevó a cabo un ensayo de tipo cualitativo, en el que se examina si las dos especies de hongos de ensayo cubren o no la superficie de las probetas de madera tratadas con las NP de Ag.

Se tomaron como soporte de madera de ensayo las especies: *Fagus sylvatica* (haya) como frondosa y del pino *Pinus sylvestris* como conífera. Así pues, se prepararon probetas de (50x25x5) mm de cada una de las especies, y se trataron mediante un proceso de acabado por pincelado con la preparación de NP de Ag a una única concentración (7,5 μg/ml). Tras un período de acondicionamiento de las probetas a 20 °C y 65 % de humedad, hasta alcanzar una masa constante, se esterilizaron en autoclave, para ser posteriormente puestas en contacto con cada una de las dos especies de hongos en crecimiento activo. Tras 4 semanas de incubación en condiciones de laboratorio (22 °C y 60 %), las probetas se examinaron visualmente con el fin de comprobar la extensión de los hongos de ensayo. La virulencia de los hongos para validar el ensayo se lleva a cabo mediante el mismo ensayo pero con probetas de pino y de haya sin tratar. Si el micelio de los hongos recubre la totalidad



de la superficie de las probetas control de virulencia, se considera el ensayo validado. Se comprueba la eficacia de la solución de las NP de Ag con la siguiente tabla:

Evaluación		Potencial fungicida
Efectividad	Extensión micelio*	
Nula	0	Nula efectividad
Escasa	25	Medianamente efectivo
Mediana	75	Muy efectivo
Completa	100	




\*Extensión del micelio sobre cada uno de los porcentajes del área de las probetas

### **Resultados**

#### I. Control de virulencia

Según los resultados reflejados en la siguiente tabla, en los controles de virulencia de los hongos el ensayo queda validado.

Hongo	Probeta	Especie madera	Extensión micelio
<i>Coniophora puteana</i>	1	haya	100
	2	haya	100
	1	pino	100
	2	pino	100
	3	pino	100
<i>Coriolus versicolor</i>	1	pino	100
	2	pino	100
	3	pino	100



<p><i>Probetas ensayo de virulencia sometidas al hongo Coniophora puteana en madera de haya</i></p>	
<p><i>Probetas ensayo de virulencia sometidas al hongo Coniophora puteana en madera de pino</i></p>	
<p><i>Probetas ensayo de virulencia sometidas al hongo Coriolus versicolor en madera de pino</i></p>	

## II. Ensayo de eficacia fungicida

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla que se expone a continuación. Se observa cómo, en ambos casos, los hongos no llegan a recubrir por completo las probetas de ensayo, por lo que consideramos que la solución de NP de Ag presenta cierta efectividad frente a estas dos especies de hongos xilófagos. Sin embargo, se debe mencionar, que la efectividad fungicida no es completa a la concentración ensayada, ya que los hongos llegan a recubrir parte de las probetas, en un 75 % en el caso del hongo *C. puteana* y del 25 % en el caso de *C. versicolor*.

Con los resultados obtenidos, se considera que se deberían de realizar más ensayos de eficacia biocida en un rango mayor de concentraciones para conseguir definir mejor la mínima concentración efectiva frente al ataque de hongos de pudrición.

Hongo	Probeta	Especie madera	Extensión micelio
<i>Coniophora puteana</i>	1	haya	75
	2	haya	75
	3	haya	75
<i>Coriolus versicolor</i>	1	pino	25
	2	pino	25
	3	pino	25

<p><i>Probetas ensayo sometidas al hongo <i>Coniophora puteana</i> en madera de pino</i></p>	
<p><i>Probetas ensayo sometidas al hongo <i>Coriolus versicolor</i> en madera de pino</i></p>	

**4. Difusión realizada en el proyecto durante el año 2015**

- o AIDIMA INFORMA Nº 75



## Desarrollo de nuevos sistemas de depuración fotocatalítica de aguas residuales mediante la utilización de nanocompuestos reutilizables

Los contaminantes procedentes de las aguas municipales e industriales consisten en una combinación de materia orgánica e inorgánica, aceites, grasas, sustancias tóxicas, y microorganismos patógenos. Estos vertidos, sin un tratamiento apropiado, presentan potencialmente un elevado peligro de infección y toxicidad para la población, especialmente en el caso de los contaminantes xenobióticos (\*) o recalcitrantes donde actualmente existe un grave problema en la eliminación de los vertidos.

■ Julian Moratalla  
Dpto. de Materiales y Medio Ambiente

Además, en la actualidad la mayoría de los países industrializados deben hacer frente a problemas crecientes en cuanto a la depuración de las aguas potables, ya que cada vez hay más demanda de aguas limpias, hay más sequías, la población crece y la normativa de salubridad es cada vez más estricta. De ahí la gran importancia que posee una correcta depuración de aguas, así como la investigación para la mejora de la eficiencia de las técnicas actuales utilizadas y sus costes asociados.

Es en este contexto surge este proyecto que consistirá en desarrollar nuevas técnicas de depuración fotocatalítica de aguas mediante la utilización de nanomateriales recuperables y reutilizables basados en nanopartículas con efecto fotocatalítico, dentro del Programa de proyectos de I+D propia, cofinanciado por el Instituto Valenciano de Competitividad Empresarial, IVACE, y el Fondo Europeo de Desarrollo Regional, FEDER.

En los últimos años se han llevado a cabo numerosas investigaciones en las que se observa la elevada efectividad que ciertas nanopartículas presentan para la oxidación, adsorción y eliminación de contaminantes, especialmente orgánicos, e incluso como biocidas. Es por ello que se espera de las nanopartículas un papel crucial en las futuras técnicas de depuración de aguas.

### Control de los nanofotocatalizadores

La desventaja que presentan las nanopartículas es que son extremadamente difíciles de retener y son arrastradas por las aguas tratadas. Por este motivo se está estudiando su anclaje en lechos, soportes o membranas, sin embargo eso conlleva normalmente una importante disminución de su actividad fotocatalítica inherente a la elevada relación de superficie/volumen, ya que esta relación disminuye cuando las nanopartículas son fijadas en soportes.

Con todo esto, los objetivos que este proyecto persigue, son en primer lugar, el estudio de la actividad fotocatalítica de diversas nanopartículas o nanocompuestos, y en segundo lugar, analizar las diferentes técnicas que se pueden utilizar para su recuperación. Dichas técnicas consistirán en funcionalizar las nanopartículas con compuestos con actividad magnética, de modo que se puedan recuperar con la aplicación de campos magnéticos. También se seguirá la estrategia de funcionalizar los (nano)fotocatalizadores de manera que se puedan anclar a una superficie determinada y permanecer fijos, o impregnar de nanopartículas sustratos porosos, etc.



© AIDIMA - Separación magnética de nanocompuestos para su reutilización en la depuración de aguas residuales.

Las técnicas de recuperación desarrolladas en el proyecto deberán permitir que los nanocompuestos mantengan en gran medida su actividad fotocatalítica, presentando una superficie activa adecuada para la degradación fotocatalítica de ciertos contaminantes y una mínima lixiviación o pérdida de eficacia con el tiempo de los nanocompuestos.

(\*) El concepto de xenobiótico se aplica a los compuestos cuya estructura química en la naturaleza es poco frecuente o inexistente debido a que son compuestos sintetizados por el ser humano en el laboratorio. Por otro lado, los contaminantes recalcitrantes son aquellos que por tener una estructura muy estable químicamente, se resisten al ataque de los microorganismos o de cualquier mecanismo de degradación sea biológico o químico.

Más información a través del correo electrónico [redaccion@aidima.es](mailto:redaccion@aidima.es)



**AIDIMA** INSTITUTO TECNOLÓGICO MUEBLES, MADERA, EMPALME Y AFINES

AIDIMA Instituto Tecnológico del Mueble, Madera, Embalaje y Afines  
Parque Tecnológico - Calle Teniente Franco, 11  
Avenida de 30 - 46100 Burjassot (Valencia) ESPAÑA  
Tel.: 96 136 50 70 Fax: 96 126 61 63  
e-mail: [aidima@aidima.es](mailto:aidima@aidima.es) • [www.aidima.es](http://www.aidima.es)

[www.aidima.es](http://www.aidima.es)  
[facebook.com/aidima.instituto.tecnologico](https://www.facebook.com/aidima.instituto.tecnologico)

- o Flash Tecnológico 2015. Sector Mueble, Maderas y Afines

En los últimos años se han llevado a cabo numerosas investigaciones en las que se observa la elevada efectividad que ciertas nanopartículas presentan para la oxidación, adsorción y eliminación de contaminantes, especialmente orgánicos, e incluso como biocidas. Es por ello que se espera de las nanopartículas un papel crucial en las futuras técnicas de depuración de aguas.

Los contaminantes procedentes de las aguas municipales e industriales consisten en una combinación de materia orgánica e inorgánica, aceites, grasas, sustancias tóxicas, y microorganismos patógenos. Estos vertidos, sin un tratamiento apropiado, presentan potencialmente un elevado peligro de infección y toxicidad para la población, especialmente en el caso de los contaminantes xenobióticos o recalcitrantes<sup>2</sup> donde actualmente existe un grave problema en la eliminación de los vertidos.

Además, la mayoría de los países industrializados debe hacer frente en la actualidad a problemas crecientes en cuanto a la depuración de las aguas potables, ya que cada vez hay más demanda de aguas limpias, hay más sequías, la población crece y la normativa de salubridad es cada vez más estricta.

De ahí la gran importancia que posee una correcta depuración de aguas, así como la investigación para la mejora de la eficiencia de las técnicas actuales utilizadas y sus costes asociados. Es en este contexto donde surge el proyecto de I+D, NANOH2O, desarrollado por AIDIMA, que consiste en desarrollar nuevas técnicas de depuración fotocatalítica de aguas mediante la utilización de nanomateriales recuperables y reutilizables basados en nanopartículas con efecto fotocatalítico. La desventaja que presenta el uso de nanopartículas en la depuración de aguas residuales es que son extremadamente difíciles de retener, y son arrastradas por las aguas tratadas. Por este motivo se está estudiando su anclaje en lechos, soportes o membranas. Sin embargo eso conlleva normalmente una importante disminución de su actividad fotocatalítica inherente a la elevada relación de superficie/volumen, ya que esta relación disminuye cuando las nanopartículas son fijadas en soportes.

Las técnicas de recuperación desarrolladas en el proyecto deberán permitir que los nanocompuestos mantengan en gran medida su actividad fotocatalítica, presentando una superficie activa adecuada para la degradación fotocatalítica de ciertos contaminantes y una mínima lixiviación o pérdida de eficacia con el tiempo de los nanocompuestos.



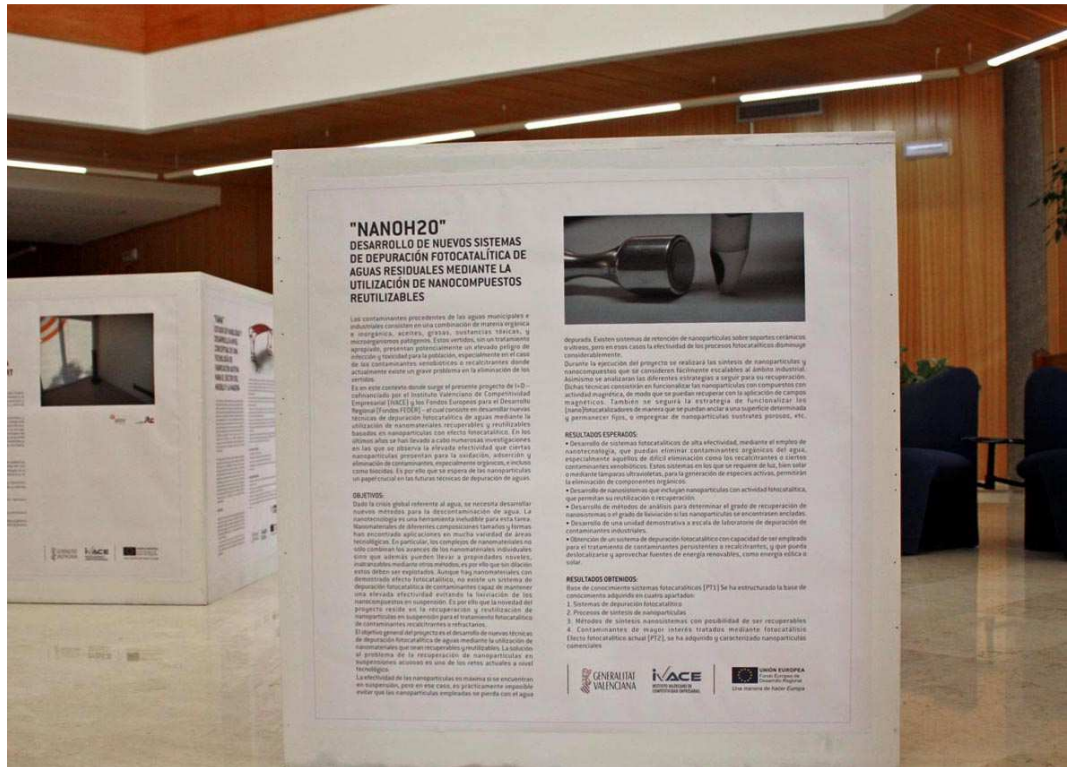
Proyecto NANOH2O

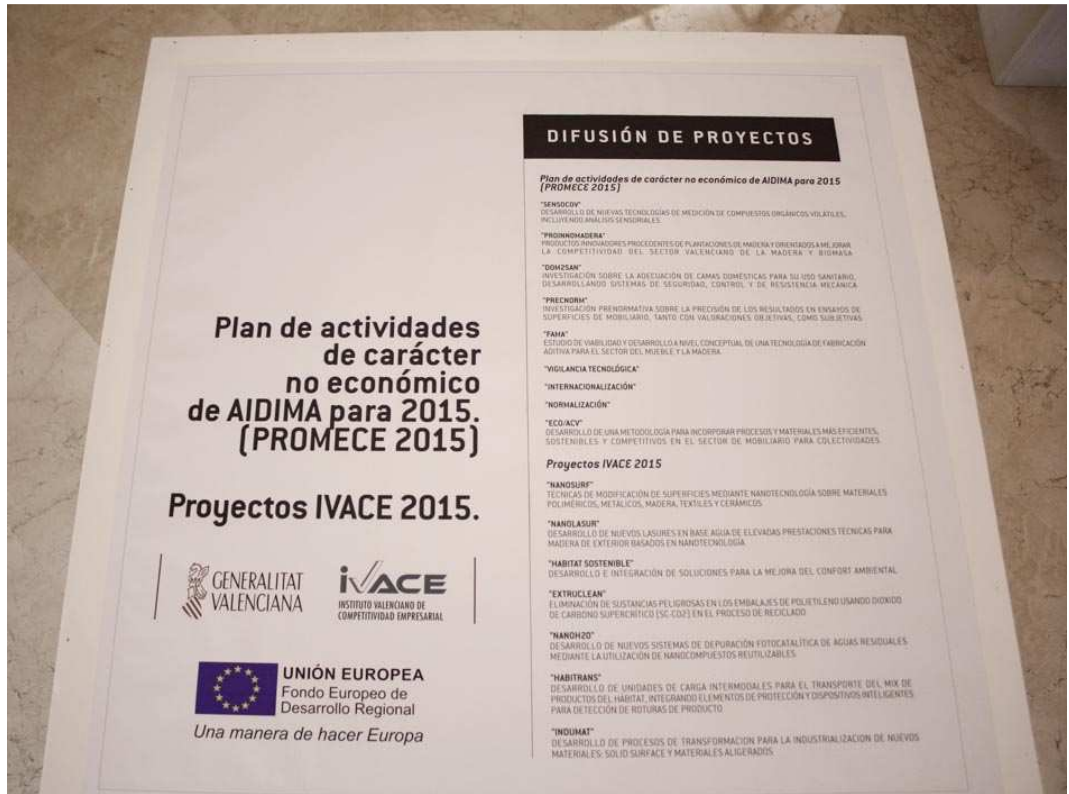


<sup>2</sup> El concepto de xenobiótico se aplica a los compuestos cuya estructura química en la naturaleza es poco frecuente o inexistente debido a que son compuestos sintetizados por el ser humano en el laboratorio. Por otro lado, los contaminantes recalcitrantes son aquellos que por tener una estructura muy estable químicamente, se resisten al ataque de los microorganismos o de cualquier mecanismo de degradación sea biológica o química.

- Cartel con información sobre el proyecto en las instalaciones de AIDIMA









- Presentación del proyecto en Feria Hábitat Valencia



