# 2016

# NANOH2O

Actividades desarrolladas 2016

Nº EXPEDIENTE: IMAMCC/2016/1 PROGRAMA: LÍNEA NOMINATIVA. PLAN DE ACTIVIDADES DE CARÁCTER NO ECONÓMICO DE AIDIMME PARA 2016

Breve descripción:

Recopilación de los principales resultados obtenidos durante el año 2016 en el proyecto "Desarrollo de nuevos sistemas de depuración fotocatalítica de aguas residuales mediante la utilización de nanocompuestos reutilizables"

Realizado por:











01/01/2016

## Índice

1.

	1.1. Síntesis de nanopartículas
	1.2. Síntesis de nanocompuestos
	1.3. Preparación de microrreactores
	1.4. Caracterización de las síntesis realizadas
2. efecti	Estudio de los procedimientos de medida que se utilizarán para determinar la vidad de las nanopartículas seleccionadas34
3.	Resumen de difusión realizada en el proyecto durante el año 201645

Informe sobre la síntesis y caracterización de nanocompuestos......3







### 1. Informe sobre la síntesis y caracterización de nanocompuestos

Con la ejecución de este paquete de trabajo se ha desarrollado los métodos de síntesis de nanopartículas y de nanocompuestos, y se han llevado a cabo las síntesis en los laboratorios de AIDIMME. Estos compuestos se han caracterizado físico-químicamente, por microscopia electrónica SEM y, en algunos casos, se ha evaluado la eficacia biocida.

### 1.1. <u>Síntesis de Nanopartículas</u>

En la siguiente tabla se muestra las cantidades y características de los reactivos empleados.

Medido	РМ	R%	D kg/L	Concen- tración	V (mL)	Masa (g)	Volumen (mL)
FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	198,81	63,00	Sólido	Puro		3,996	10,0
FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	270,30	99,80	Sólido	Puro		6,774	25,0
ÁCIDO CLORHÍDRICO	36,46	37,00	1,190	2,005 M	8,30	9,877	50,0
AMONIACO	17,03	29,00	0,897	0,703 M	2,30	2,06	50,0

Se tomó 1,0 mL de la disolución de FeCl<sub>2</sub> y 4,0 mL de la disolución de FeCl<sub>3</sub> anteriormente preparadas. Ambas disoluciones se añadieron gota a gota por medio de sendas jeringas al matraz esférico que contuvo 50 mL de NH<sub>3</sub> acuoso 0,7 M, manteniendo una agitación magnética vigorosa y flujo de nitrógeno (ausencia de oxígeno). De inmediato se formó un precipitado negro correspondiente a la magnetita. Se dejó agitando durante 20 minutos y después se mantuvo en reposo durante al menos otros 20 minutos.









Imagen 1 – Reactor sellado y lleno de nitrógeno gas con el medio de reacción de síntesis. Por los extremos se adiciona las disoluciones ácidas de férrico y ferroso gota a gota.

Se realizó la decantación magnética de la disolución resultante, eliminando el precipitado con el objeto de obtener una menor variabilidad de los tamaños de partícula.

			Size (d.n	% Number:	St Dev (d
Z-Average (d.nm):	35,41	Peak 1:	15,48	100,0	5,254
PdI:	0,234	Peak 2:	0,000	0,0	0,000
Intercept:	0,959	Peak 3:	0,000	0,0	0,000
Result quality	Good				



Gráfica 2. Medida de la distribución y tamaño de la dispersión de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> con DLS mediante Zsizer de Malvern. Tamaño en número más probable 15,5 nm.

Adicionalmente, se hizo la síntesis propuesta por Chen, Qian y Wei publicada en Journal of Material Science (2010) 45:6018–6024.







Medido	РМ	R%	D kg/L	Concen- tración	V (mL)	Masa (g)	Volumen (mL)
FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	198,81	63,00	Sólido	Puro		0,040	40,0
PEG 4000	4000	-	-	Puro		35,5	15,5 (H <sub>2</sub> O)
Agua oxigenada	34,01	30,00	-	0,06%	<u>2,5</u> 1250,0	-	12,0
NaOH	40,00	100,00	Sólido	3,00 M	-	6,0	50,0

En la siguiente tabla se muestran las proporciones y reactivos para la síntesis:

El método de síntesis es el que se describe a continuación: se le aplica ultrasonidos en un baño a 35,5 g PEG y 15 mL H<sub>2</sub>O en un matraz redondo de tres bocas. Posteriormente se calentó a reflujo con agitación vigorosa mientras se añadía 40 mL de agua al 1% de FeCl<sub>2</sub> gota a gota en atmósfera inerte de nitrógeno. Cuando la disolución tuvo un aspecto homogéneo se añadió, gota a gota, 12,0 mL de agua oxigenada al 0,06%. Se ajustó el pH con una disolución NaOH 3M hasta pH=13.



Imagen 3. Comprobación del pH=13, banda indicadora.

Se prosiguió la síntesis a 55 °C durante 3 horas.









Imagen 4. Disolución PEG con sal ferrosa, adición de agua oxigenada.

El fluido magnético se precipitó y se separó con un imán de neodimio. La dispersión se lavó y separó una vez cada 4 horas con agua desionizada hasta conseguir agua de lavado neutra. Finalmente las nanopartículas fueron redispersadas en 25 mL de agua desionizada consiguiendo una concentración de 0,039 g/L.

En la siguiente gráfica se muestra la caracterización mediante DLS de las nanopartículas de magnetita con el equipo Z-sizer de Malvern.

			Size (d.n	% Number:	St Dev (d
Z-Average (d.nm):	640,0	Peak 1:	38,28	99,7	6,169
Pdl:	0,566	Peak 2:	436,2	0,3	93,18
Intercept:	0,969	Peak 3:	0,000	0,0	0,000
Result quality	Refer to quali	ity report			



Gráfica 5. Medida de la distribución y tamaño de la dispersión de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> con DLS mediante Zsizer de Malvern. Tamaño en número más probable 38,3 nm.







### SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA

Se añadió 30 mL de una disolución de borohidruro sódico (NaBH<sub>4</sub>) de concentración 0,002 M, en un erlenmeyer. Asimismo para la agitación se introdujo una barra magnética. Todo el sistema se sumergió en un baño de hielo sobre un agitador magnético y la disolución se enfrió durante 20 minutos con agitación constante.

A continuación se añaden 2 mL de nitrato de plata (AgNO<sub>3</sub>) al 0,001 M gota a gota en la disolución de borohidruro bajo agitación constante y refrigeración. La agitación termina tan pronto como se haya añadido todo el nitrato de plata.

Se midieron las nanopartículas obtenidas en dispersión acuosa. En la siguiente gráfica se muestra la dispersión de tamaños en fracción volumen en forma de histograma y curva acumulada.

			Size (d.n	% Number:	St Dev (d
Z-Average (d.nm):	89,17	Peak 1:	2,072	100,0	0,4710
Pdl:	0,151	Peak 2:	8,347	0,0	1,987
Intercept:	0,795	Peak 3:	0,000	0,0	0,000
Result quality	Refer to quali	ty report			



Gráfica 6. Medida de la distribución y tamaño de la dispersión de nanopartículas de plata con DLS mediante Zsizer de Malvern. Tamaño en número más probable 2,1 nm.









Imagen 7. Color amarillo, característico del plasmón electrónico de la superficie confinada de las nanopartículas de plata resultantes.

### SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ANATASA TIO<sub>2</sub>

### Síntesis con precursor de tetraisopropilato de titanio

Para la síntesis de nanopartículas de óxido de titanio se siguieron las directrices de la siguiente publicación: **Tung WS, Daoud WA (2008) J Colloid Interface Sci 326:283**.

En la siguiente tabla se muestran las proporciones y reactivos necesarios para la síntesis de un gramo de dispersión de nanopartículas:

	PM	R%	D kg/l	C (mol/L)	C (%)	Masa (g)	Me	zcla
		11,0	2	c (, _,	• (,,,,	(8)	V (mL)	Masa (g)
TETRAISOPROPILATO	284 25	97.00	0.965	Puro	5.0	0.05155	0.05340	0.05155
DE TITANIO	204,23	57,00	0,505	1 di O	5,0	0,00100	0,00040	0,00100
ÁCIDO CLORHÍDRICO	36,46	100,00	1,006	0,5000	1,4	0,01400	0,76796	0,77257
ÁCIDO ACÉTICO	60,05	96,00	1,060	Puro	5,0	0,05208	0,04914	0,05208
AGUA	DESTI	LADA	0,995	Puro	88,6	0,88600	0,12879	0,12808

Se mezclan todos los reactivos añadiendo en última instancia el tetraisopropilato de titanio, y se lleva a agitación constante a 60 °C. En estas condiciones se produce una hidrólisis controlada que da paso a las nanopartículas de óxido de titanio.

El reactor fue encamisado en una pieza metálica que se mueve con la base de la placa calefactora. En la siguiente figura se muestra el recipiente de reacción.









Imagen 8. Nanopartículas de óxido de titanio después de dos horas de agitación a 60 °C.

En la siguiente gráfica se muestra la caracterización mediante DLS de las nanopartículas de óxido de titanio en el equipo Z-sizer de Malvern.

			Size (d.n	% Number:	St Dev (d
Z-Average (d.nm):	50,95	Peak 1:	9,840	100,0	3,059
PdI:	0,431	Peak 2:	0,000	0,0	0,000
Intercept:	0,948	Peak 3:	0,000	0,0	0,000
Result quality	Good				



Gráfica 9. Medida de la distribución y tamaño de la dispersión de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> con DLS mediante Zsizer de Malvern. Tamaño en número más probable 9,8 nm.







### Síntesis con precursor de isopropóxido de titanio

En este caso se procedió como en el caso anterior, pero empleando isopropóxido de titanio en lugar de tetraisopropilato de titanio. Se aumentó la cantidad de este compuesto frente al anterior con el objetivo de obtener un mayor rendimiento. En la siguiente tabla se muestran las cantidades empleadas modificando la síntesis publicada en *Tung WS, Daoud WA (2008) J Colloid Interface Sci 326:283.* 

	PM	PM	PM R% D kg/L C (mol/L) C (%) M	Masa (g)	Mezcla			
				- (	- ( )		V (mL)	Masa (g)
ISOPROPÓXIDO	284 25	97.00	0 965	Puro	5.0	0 21000	0 21797	0 21034
DE TITANIO	204,25	57,00	0,505	1 010	5,0	0,21000	0,21757	0,21034
ÁCIDO CLORHÍDRICO	36,46	100,00	1,006	0,5000	1,4	0,01400	0,76796	0,77257
ÁCIDO ACÉTICO	60,05	96,00	1,060	Puro	5,0	0,05208	0,04914	0,05208
AGUA	DEST	LADA	0,995	Puro	88,6	0,88600	0,12879	0,12808

Se actuó de la misma forma que se describe en el apartado anterior, se llevó la mezcla a 60  $^{\circ}{\rm C}$  con agitación vigorosa durante una hora.

En la siguiente **Gráfica 10**, se muestra que la dispersión de nanopartículas obtenidas es más ancha, comprendiendo más tamaños. Esto estaría dentro del objetivo de este estudio, ya que como se sabe, la absorbancia de luz depende del tamaño de nanopartículas, siendo este caso mejor para fuentes de luz no tan monocromáticas, como la que se ha empleado en una segunda propuesta, con una amplitud de longitudes de onda de hasta 40 nm.







			Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d	.nm): 31,09	Peak 1:	22,09	32,3	10,14
	Pdl: 0,251	Peak 2:	7,231	67,6	1,794
Inter	cept: 0,960	Peak 3:	5175	0,0	779,1
Pecult a	uality Good				



Gráfica 10. Medida de la distribución y tamaño de la dispersión de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> con DLS mediante Zsizer de Malvern. Tamaño en número más probable 7,2 nm, aunque se obtiene otro tipo de nanopartículas con una frecuencia también elevada de 22,1 nm.

### Síntesis por molienda

A continuación se detalla cómo se realizó la síntesis de nanopartículas de  $TiO_2$  por molienda, las cuales posteriormente se emplearon para la preparación de microrreactores. Es un proceso mecánico en que el óxido de titanio comercial de tamaño micrométrico se somete, en condiciones cinéticas, a un medio más duro, como es el  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  milimétrico.

Se emplearon micropartículas de óxido de titanio, adquiridas comercialmente para disminuir su tamaño y aumentar la superficie específica (área BET), y con ello, su actividad fotocatalítica.

Para ello se empleó un método de los denominados *top-down* o físicos, mediante el empleo de un molino de bolas de 0,5 mm de óxido de circonio estabilizado con ytrio, que se disponen en un almirez de acero reforzado en su parte interior con carburo de wolframio.

Tras realizar varias pruebas para ajustar el método, se parte de una mezcla de 500 g de perlas, a las que se añaden 100 g de material micrométrico y 10 mL de agua destilada. Se muele la mezcla haciendo rotar el almirez a 600 rpm durante 50 minutos.

El producto obtenido tiene un aspecto pastoso y lechoso antes de la adición de 100 mL de agua destilada para su estabilización.

En la siguiente figura se muestra la caracterización de las nanopartículas obtenidas mediante DLS medido con el equipo Nano Z-sizer.







			Size (d.n	% Number:	St Dev (d
Z-Average (d.nm):	203,2	Peak 1:	174,9	100,0	59,76
PdI:	0,211	Peak 2:	0,000	0,0	0,000
Intercept:	0,903	Peak 3:	0,000	0,0	0,000



Gráfica 11. Dispersión de tamaños en número de partículas medidas con el Nano Z-Sizer.







### 1.2. <u>Síntesis de nanocompuestos</u>

Durante la ejecución de esta tarea se ha procedido a la síntesis de nanocompuestos que incluyan un núcleo magnético, ya que el objetivo es que sean fotoactivos y recuperables para su posterior reutilización.

# SÍNTESIS DE NANOCOMPUESTOS CON NÚCLEO DE MAGNETITA Y RECUBRIMIENTO DE ANATASA

### A. SÍNTESIS DE Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub> MEDIANTE EL MÉTODO DE CHEN, QIAN Y WEI.

Este método consiste en la oxidación ácida y co-precipitación (sol-ácido) descrito en el artículo científico de *J. Chen, Y. Qian y X. Wei [Journal Material Science 45 (2010) 6018-6024]* 

Inicialmente se hace la síntesis del núcleo magnético. La síntesis de la magnetita comprende varios componentes que acondicionan el medio de reacción.

	Cantidad experimental
PEG-4000	35,5 g
H <sub>2</sub> O (destilada)	15 mL

Se agita vigorosamente ambas sustancias en un matraz redondo de tres bocas y se lleva a una temperatura de 52 °C con un baño de agua, con agitación constante bajo atmósfera inerte de nitrógeno.

En primer lugar, se preparó una disolución de 0,1 g de FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O disueltos en 40 g de H<sub>2</sub>O en un vaso de precipitados añadiéndose gota a gota al matraz de triple boca.

Cuando la disolución tuvo aspecto homogéneo se añadieron 12 mL de la disolución de agua oxigenada 0,06 %, ajustándose el pH a 11-13 con la ayuda de una disolución de NaOH 3M

Se agitó durante 3 horas y 55 °C. Después se trasvasó a un vaso de precipitados donde se realizó la decantación magnética. Una vez se dispuso de los núcleos magnéticos, se continuó con la síntesis del nanocompuesto  $TiO_2/Fe_3O_4$ , en la que se produce un anclaje de las estructuras cristalinas de anatasa sobre las nanopartículas de magnetita.

Para la síntesis del nanocompuesto Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub> se calculó previamente los componentes de los productos a preparar, mezclando ambos componentes hasta disolución homogénea con un agitador magnético.

Posteriormente se añadieron 20 mL de ácido nítrico 1M, y se ajustó el pH a 1,5 empleando una disolución de hidróxido sódico 1M. A dicha disolución resultante se añadió la magnetita y se agitó durante 3 horas vigorosamente a 100 °C. Como resultado se obtuvo una pasta de nanopartículas de color marrón como se observa en la **Figura 12**.









Imagen 12. Nanocompuesto obtenido del recubrimiento de nanopartículas de magnetita.

Finalmente se desecó y posteriormente se redispersó la cantidad deseada en el medio para fotocatálisis.

La caracterización de las nanopartículas mediante dispersión dinámica de luz DLS lleva al siguiente gráfico:

			Size (d.n	% Number:	St Dev (d
Z-Average (d.nm):	606,2	Peak 1:	102,7	96,9	31,48
Pdl:	0,727	Peak 2:	739,7	3,1	239,5
Intercept:	0,940	Peak 3:	0,000	0,0	0,000
Result quality	Refer to qual	ity report			



Gráfica 13. Dispersión de tamaño en número obtenido de una suspensión de nanocompuestos Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub>. El tamaño de las nanopartículas compuestas más numeroso es de 103 nm.



Una manera de hacer Europa

UNIÓN EUROPEA Fondo Europeo de Desarrollo Regional





En la siguiente fotografía se muestra el tamaño de los nanocompuestos mediante microscopía SEM del catalizador  $Fe_3O_4/TiO_2$ .



De acuerdo con la fotografía SEM tomada, las nanopartículas se encuentran en mayor proporción entre los 100 nm a 300 nm, que tiene concordancia con el resultado de DLS de la anterior figura.

### B. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> POR EL MÉTODO DE CO-PRECIPITACIÓN (SOL-GEL)

A continuación se describe la síntesis del nanocompuesto  $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ . Esta síntesis se propone debido a que el recubrimiento de anatasa puede interaccionar con el tiempo con el núcleo de magnetita eliminando las propiedades magnéticas que hacen factible la recuperación y reutilización. Mediante la intercalación de una capa de SiO<sub>2</sub> se evita el fenómeno de oxidación de la magnetita.







Esta síntesis está basada en la separata de P.M. Álvarez y col. publicada en: [Applied Catalysis B: Environmental 100 (2010) 338-345].

### SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> del núcleo por el método de co-precipitación

Para la síntesis de la magnetita se calcula previamente las cantidades necesarias de los reactivos de partida. Para la síntesis en primer lugar, se preparan, por un lado 3,9788 g de  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  disueltos en 10 mL de HCl 2 M en un vaso de precipitados. En otro vaso se prepara una disolución de 6,7868 g del  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  disueltos en 25 mL de HCl 2 M. Las condiciones ácidas previenen la formación de hidróxidos de hierro.

De ambas disoluciones de hierro con ácido, se toma 1 mL de la disolución de  $FeCl_2$  y 4 mL de la disolución de  $FeCl_3$  en dos jeringas independientes. Ambas disoluciones se añaden gota a gota por medio de jeringas a un matraz esférico que contiene 50 mL de NH<sub>3</sub> acuoso 0,7 M, manteniendo una agitación magnética vigorosa y flujo de N<sub>2</sub> en el sistema (ausencia de O<sub>2</sub>).

En la siguiente figura se puede observar el procedimiento de mezcla, el guante de nitrilo azul sirve para ejercer una sobrepresión que evite la entrada de oxígeno en el medio de reacción.



Imagen 14. Síntesis de magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) en atmósfera de N<sub>2</sub> a Tamb.

Conforme se va adicionando gradualmente las disoluciones de FeCl<sub>2</sub> y FeCl<sub>3</sub> al matraz con el amoníaco acuoso se forma un precipitado negro que corresponde con la magnetita que se está generando.

Seguidamente, se procede a la decantación magnética de la disolución resultante con un imán.









Imagen 15. Decantación magnética por efecto NPs magnetita-imán y resultado del líquido sobrenadante (transparente).

### Nanocompuesto SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Se comienza la síntesis dispersando, con ayuda del equipo de ultrasonidos, una cantidad de magnetita desecada en 125 mL de n-propanol durante 19 min.

Posteriormente se añade a lo anterior 126 mL de agua destilada, 117 mL de n-propanol, 12,5 mL de NH₄OH y 300 µL de TEOS (fuente de sílice), sonicando todo durante 60 min.

Por último, para asegurar una buena hidrólisis del TEOS bajos condiciones alcalinas, dejamos sonicando en el baño ultrasonidos durante 3 h.

### Nanocompuesto TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Para la incorporación del titanio al catalizador, se añade una cantidad de TISOP (fuente de Ti), a la mezcla de la reacción final del día anterior, sonicando todo durante 3 h, (T < 35  $^{\circ}$ C).

Las partículas catalíticas resultantes se separan magnéticamente, y se realizan 3 lavados con etanol, 20-25 mL. En la siguiente figura podemos ver el efecto magnético de dichas nanopartículas en la pared del vaso.



Imagen 16. Efecto magnético NPs TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> con imán en las paredes del vaso precipitados.









Imagen 17. Evolución-decantación magnética NPs TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> con imán y líquido sobrenadante, n-propanol (todavía con algo de turbidez por partículas dispersas).

En la siguiente figura se muestra la caracterización del nanocompuesto mediante dispersión dinámica de luz, DLS.

			Size (d.n	% Number:	St Dev (d
Z-Average (d.nm):	2140	Peak 1:	1335	13,2	345,3
PdI:	0,498	Peak 2:	187,1	86,7	37,36
Intercept:	0,929	Peak 3:	5590	0,1	579,8
Pocult quality	Pofor to quali	turoport			

Result quality Refer to quality report



Gráfica 18. Dispersión de tamaños en cantidad de partículas medidas con el Nano Z-sizer. El tamaño con mayor frecuencia de partículas corresponde con 187 nm.

En la siguiente fotografía se muestra la microscopía SEM obtenida de este nanocompuesto:









De acuerdo con la fotografía SEM, las nanopartículas  $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$  están mayoritariamente comprendidas en tamaño entre 4 y 17 micras, que coincide parcialmente con la tabla estadística obtenida de DLS anterior.

### SÍNTESIS DE NANOCOMPUESTOS DE Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Esta síntesis está basada en la publicación de *M. Mandal y col.* en la revista científica [Journal of Colloid and Interface Science 286 (2005) 187-194]

Se emplea como núcleo la misma síntesis de magnetita llevada a cabo para el anterior nanocompuesto, verificando que después de los lavados no queda restos de cloruros. Para ello se lavó con agua destilada hasta eliminar todo resto detectable de cloruros en un volumen final de 20 mL.

Aproximadamente la mitad de magnetita recuperada de la síntesis se llevó a una proporción molar de 2:1 frente a Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Esto corresponde la siguiente ecuación de reducción de la plata que se deposita sobre la magnetita.









Figura 19. Estequiometría de la síntesis del recubrimiento de plata.

Se sonicó la mezcla durante 15 minutos y posteriormente se calentó en baño de agua durante una hora.

Al final se observó una suspensión de nanopartículas de color marrón rojizo. Se decantó con un campo magnético constante de un imán de neodimio y realizando lavados con agua destilada.

La caracterización mediante dispersión de luz dinámica se realizó con el NANO Z-SIZER de Malvern Instruments. En la siguiente figura se muestra los resultados.

### Results

			Size (d.n	% Number:	St Dev (d
Z-Average (d.nm):	6526	Peak 1:	5385	20,7	653,8
PdI:	0,240	Peak 2:	724,7	79,3	123,9
Intercept:	0,439	Peak 3:	0,000	0,0	0,000
Recult quality	Pefer to quali	ty report			

Result quality Refer to quality report



Gráfica 20. Dispersión del tamaño en número de las partículas de nanocompuesto de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ag. El tamaño más frecuente en número de nanopartículas corresponde con 725 nm.

Como se puede apreciar el recubrimiento de plata incrementa considerablemente el tamaño del nanocompuesto.







### SÍNTESIS DE NANOCOMPUESTOS DE Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Basado en la publicación de *M. Mandal y col.* en la revista científica *[Journal of Colloid and Interface Science 286 (2005) 187-194]* y tomando como base la síntesis realizada para el núcleo  $TiO_2/SiO_2/Fe_3O_4$  mediante Álvarez y col. descrita anteriormente.

El procedimiento es el siguiente: se redispersa en 20 mL una cantidad conocida del sólido obtenido de la síntesis de Álvarez ( $TiO_2/SiO_2/Fe_3O_4$ ). En este caso se emplearon 0,2312 gramos.

Se añade una proporción frente a  $Ag_2SO_4$ . Esto corresponde con la descripción de **Mandal y** *col.* considerando el núcleo compuesto por sólo magnetita.

Se sonica la mezcla durante 15 minutos y posteriormente se calienta en un baño de agua durante una hora con agitación constante.

Al final se observa una suspensión de nanopartículas de color marrón rojizo análoga a la anterior. Se decantan con el campo magnético constante de un imán de neodimio y realizando lavados con agua destilada.

En la siguiente figura se muestra la caracterización mediante dispersión dinámica de luz realizada con el instrumento NANO Z-SIZER de Malvern Instruments.

Results

			Size (d.n	% Number:	St Dev (d
Z-Average (d.nm):	1627	Peak 1:	1274	100,0	838,3
Pdl:	0,269	Peak 2:	0,000	0,0	0,000
Intercept:	0,821	Peak 3:	0,000	0,0	0,000
Result quality	Good				



Gráfica 21. Determinación de la dispersión de tamaño de partícula en número para el nanocompuesto Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>@Ag. El tamaño alrededor del que se engloba el mayor número de partículas corresponde a 1274 nm.







Como se puede apreciar de un tamaño original de partícula para el núcleo de 138 nm, ahora con una capa de plata, el tamaño se incrementa considerablemente al igual que pasó con la síntesis de  $Fe_3O_4@Ag$  a partir de nanomagnetita.

### 1.3. Preparación de microrreactores

Durante la ejecución de esta tarea se ha llevado a cabo la preparación de microrreactores basados en un fototocatalizador nanoparticulado.

La ventaja que puede suponer fijar nanopartículas fotocatalíticas en microporos de un material cerámico, es que el régimen del fluido es diferente al de los reactores convencionales. El fluido en régimen laminar genera en la superficie remolinos en los microporos y con ello se mejora los procesos de intercambio de materia. En nuestro caso la cantidad de contaminante que puede entrar en contacto con el fotocatalizador repartido en los microporos puede ser mayor dependiendo de la cantidad de anatasa fijada en el soporte microporoso.

### EXPERIMENTOS INICIALES DE PUESTA A PUNTO DEL MICRORREACTOR

### A. CONTAMINANTE 1: FORMALDEHÍDO.

Partiendo de la experiencia y material de que se dispone, se realizó una primera fotodegradación de formaldehído con Aeroxide<sup>®</sup> P25 (TiO<sub>2</sub>), fijado sobre la cara interna de una arcilla fraguada en forma de tubo de marco cuadrado.

Una suspensión de nanopartículas P25 de concentración 100 mg/L se introdujo en el tubo arcilloso tapando una cara del tubo y sonicando el sistema durante media hora. Posteriormente, para asegurar la fijación del catalizador en las paredes internas del canal, se llevó el material a calcinación a 400 °C durante una hora.

El montaje experimental del microrreactor para la reacción de fotodegradación se muestra en la siguiente figura:









Imagen 22. Esquema del montaje experimental del microrreactor cerámico poroso.

La lámpara UV se posicionó en el hueco del canal del ladrillo impregnado de P25 dentro de un recipiente en el que se pone el agua residual con el contaminante en agitación vigorosa.

Los resultados de la fotodegradación del formaldehido no fueron muy satisfactorios, debido a que no se obtuvieron diferencias en las concentraciones de dicho contaminante entre la fotolisis y la fotocatálisis en cada instante del tiempo. Los valores de absorbancia a 412 nm se mantuvieron aproximadamente en igual valor, no se observaron cambios. Por lo tanto, se llega a la conclusión de que el catalizador P25 (TiO<sub>2</sub>) no quedó bien impregnado en las paredes del ladrillo microporoso no mejorando con ello la fotodegradación y por ello se tiene que mejorar esta etapa o procedimiento experimental de impregnación en la porosidad de las paredes internas del canal o cavidad porosa.









Fotolisis y Fotodegradación de HCHO con lámpara de 254 nm de mercurio de baja presión

La concentración inicial de HCHO fue de 9,5 mg/L en ambos casos, fotolisis y fotocatálisis. Debido a los resultados obtenidos, se observa como los valores con y sin catalizador son similares, por tanto la lámpara de 254 nm (de elevada energía) es demasiado energética y no necesita la ayuda de ningún catalizador para las condiciones experimentales planteadas. Como posibles hipótesis de mejora a tener en cuenta en el diseño experimental se plantean la sustitución de la lámpara a intensidad alta (mayor longitud de onda), la reducción de la concentración de formaldehido o la necesidad de cambiar a otro soporte microporoso para mejorar la etapa de impregnación del catalizador.

### B. CONTAMINANTE 2: AZUL DE METILENO

En base a estas hipótesis de mejora, se preparó el siguiente montaje alternativo, que rebaja la energía irradiada a una longitud de onda de máxima adsorción del catalizador, mediante un tubo fluorescente de 370  $\pm$  20 nm de la marca PHILIPS/08. Dicha alternativa quedó demostrada por un estudio previo de "Actinometría" realizado.

En la siguiente figura se muestra el montaje:









Imagen 23. Microrreactor con agitador magnético, placas microporosas de ladrillo y tubo fluorescente UV resguardado en otro tubo de vidrio.

En este caso se midió la fotodegradación de azul de metileno con dos tipos de fotocatalizadores impregnados en el ladrillo: P25 de referencia y dióxido de titanio producido por molienda de materia prima micrométrica, de la casa Panreac. La molienda se llevó a cabo con el molino Pulverisette del que AIDIMME dispone, capaz de rebajar el tamaño hasta el rango de los 200 nm.

En la siguiente figura se muestra el sistema funcionando para la fotólisis de azul de metileno, es decir, con los platos porosos sin ningún tipo de impregnación con fotocatalizadores.









Imagen 24. Proceso de Fotólisis momentos antes de su inicio y posterior encendido del tubo UV con agitación magnética.

Analizando los resultados obtenidos se concluye que no existe degradación alguna por fotólisis cuando los soportes porosos no están impregnados.

Llegados a este punto, se prepararon los microrreactores porosos con dos tipos de dióxido de titanio como se avanzaba anteriormente. Para ello se cortaron, limpiaron con ultrasonidos y se desecaron unas piezas porosas de geometrías adecuadas para el montaje.

Así se establecieron las concentraciones superficiales de cada material fotocatalítico a fijar.

Las concentraciones resultantes son las siguientes sobre cada placa en el reactor:

P25			molienda de	TiO <sub>2</sub> micromé	trico
Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4	Muestra 5	Muestra 6
1,36 mg/dm²	0,68 mg/dm²	0,14 mg/dm²	1,65 mg/dm²	0,83 mg/dm²	0,17 mg/dm²

A continuación se muestra los microrreactores con catalizador P25 y por molienda.









Imagen 25. Muestras después de haber perdido la mayor cantidad de agua. Serie de material de molienda. Muestras 4-6.

Se observó que el material fotocatalítico se adhirió eficientemente al plato microporoso, por lo que no se realizó ningún otro tratamiento posterior.

Se fijaron las superficies fotoactivas dirigidas hacia la lámpara por parejas de igual concentración superficial y se llevó a cabo la fotodegradación del azul de metileno. Se recogieron muestras cada 5 minutos y se midió su absorbancia a 650 nm, máximo de absorbancia para el azul de metileno.

Por otro lado, se constató que el depósito de nanopartículas de Aeroxide<sup>®</sup> P25 (TiO<sub>2</sub>) a 1,36 mg/dm<sup>2</sup> no se fijó bien en la superficie, cuarteando dicha película y formando grietas. Esta observación se detectó en menor medida en el recubrimiento de 0,68 mg/dm<sup>2</sup>, mientras que sí resultó adecuada para la concentración de 0,14 mg/dm<sup>2</sup>. Para los recubrimientos con óxido de titanio de molienda, todas las concentraciones establecidas fueron adecuadas, quedándose perfectamente fijadas.

A continuación se muestra los recubrimientos defectuosos de P25 sobre la placa, películas de catalizador cuarteadas:









Imagen 26. Formación de grietas en el gramaje 1,36 mg/dm<sup>2</sup> y picaduras en el de 0,68 mg/dm<sup>2</sup>.

La muestra de gramaje de 0,68 mg/dm<sup>2</sup> se llevó a la mufla para intentar que quedara fijado al soporte, pero ello no obtuvo el resultado esperado. El material fotocatalítico se desprende fácilmente del soporte.

Una posible mejora a la estrategia seguida sería buscar la máxima concentración de fotocatalizador en la impregnación inicial para que este no se uniera entre sí, sino con el sustrato, ya que a elevados gramajes las nanopartículas forman una película húmeda cristalizada e independiente y al secarse completamente se cuartean.

A continuación se muestran los resultados de degradación de azul de metileno en los microrreactores porosos basados en cerámica.









Del siguiente gráfico se desprende que la conversión que se ha obtenido para los microrreactores con fotocatalizador fijado sobre soporte cerámico, es menor que el fotocatalizador dispersado en el medio acuoso. Además, el TiO<sub>2</sub> comercial P25 ha degradado más en 40 min, 13,1 % (0,14 mg/dm<sup>2</sup>) que el de molienda 6,7 % (1,65 mg/dm<sup>2</sup>) en el mismo tiempo fijados en el mismo soporte cerámico. Por tanto, de entre todos ellos el más eficiente es el P25, que aun a bajo gramaje superficial decolora más que el óxido de titanio molido con gramaje diez veces superior. Como se indica anteriormente, habría que ver la manera de explorar los microrreactores de P25 con diferentes gramajes. Por otra parte, el titanio de molienda 0,83 y 0,17 mg/dm<sup>2</sup> prácticamente no han decolorado, manteniendo una tendencia casi similar a la fotólisis.

En el diagrama de barras se muestra la tasa de reducción de demanda química de oxígeno (DQO) para los diferentes microrreactores que se han podido comprobar. El titanio comercial P25 ha sido el que más ha reducido la materia orgánica.









Así como se observa que la decoloración es lenta, la reducción de DQO en el caso de azul de metileno es más acusada.

### EFECTO DEL CAMBIO EN LA POROSIDAD DE LOS REACTORES

Para mejorar el resultado se hizo un recubrimiento sobre bloque de hormigón, a razón de (1 mg/dm<sup>2</sup>) un total de 0,81 dm<sup>2</sup> en seis superficies de 60 x 22 mm de marco.

Cuando se emplea el hormigón como lecho fijo y microporoso de nanopartículas P25 fotocatalíticas, puede elevarse el gramaje en contraste con lo que pasaba con la cerámica.

Debido a la fragilidad del material hormigón el sistema de reacción se modificó levemente como se muestra en las siguientes imágenes.



Imagen 27. Disposición de los trozos de bloque de hormigón en el recipiente de reacción. Sólo la cara que mira hacia el centro del reactor cilíndrico está impregnada a razón de 1,05 mg/ dm<sup>2</sup> con P25 fotocatalítico.







Así, el efecto fotocatalítico aumenta para un gramaje de 1,05 mg/dm<sup>2</sup> sobre la superficie definida con el marco, como se puede apreciar en la siguiente gráfica en que se representa con los datos obtenidos de degradación de azul de metileno sobre microporo cerámico.



Azul de metileno (Microreactores )

t (min)







### 1.4. Caracterización de las síntesis realizadas

Cada una de los compuestos sintetizados han sido caracterizados por técnicas microscópicas, mediante difracción dinámica de la luz (tamaño de partículas), por Infrarrojo e ICP (para comprobar los elementos que conforman las síntesis), y han sido sometidos a campos magnéticos (para constatar la presencia de la magnetita).

Además, aquéllas muestras con nanopartículas de plata han sido sometidas a pruebas de eficacia biocida.







# 2. Estudio de los procedimientos de medida que se utilizarán para determinar la efectividad de las nanopartículas seleccionadas

Durante esta tarea, se ha llevado a cabo el diseño y desarrollo de un reactor para evaluar la actividad fotocatalítica de los sistemas de nanopartículas desarrollados en el proyecto.

Asimismo esta tarea ha servido para revisar cada una de las síntesis realizadas desde el punto de vista de las concentraciones de partida a emplear y del modo de conservación de las mismas. Se incluyen en esta tarea también la replicación de las distintas síntesis para obtener material nanométrico suficiente para su empleo en este paquete de trabajo.

### A. EXPERIMENTOS INICIALES DE PUESTA A PUNTO DEL REACTOR FOTOCATALÍTICO

Inicialmente se propone un diseño de reactor fotocatalítico como el que se muestra a continuación:



Imagen 28. Estado estacionario de la lámpara de luz (254 nm) colocada en el interior de un reactor de 1 L de volumen y con agitación magnética.

Para comprobar la validez de este diseño en la evaluación de la eficiencia de los fotocatalizadores desarrollados, inicialmente se realiza una fotólisis del contaminante seleccionado. La fotólisis consiste en realizar el proceso de radiación ultravioleta sobre el fluido contaminado sin añadir los nanocompuestos fotocatalíticos. El contaminante



UNIÓN EUROPEA Fondo Europeo de Desarrollo Regional

Una manera de hacer Europa





33 de 59

seleccionado para el desarrollo del reactor fotocatalítico es el azul de metileno, simulante ampliamente empleado en la bibliografía científica consultada.

Analizando los resultados obtenidos tras esta fotolisis, pueden extraerse las siguientes conclusiones:

Tras el transcurso del experimento de la decoloración del azul de metileno sin el catalizador, se comprueba que se ha degradado completamente la molécula orgánica en tan solo 30 minutos, donde supuestamente se afirmaba que esta posibilidad no sería viable sin la ayuda de un catalizador. En este sentido, contrastando con la bibliografía consultada, **A. Houas et al./Applied Catalysis B: Environmental 31 (2001) 145-157** y **L. Zheng et al./Journal of Hazardous Materials 315 (2016) 11-22**, los experimentos de fotólisis tienen una tendencia diferente, no existe apenas variación de las concentraciones de sus contaminantes con el incremento del tiempo, manteniéndose una tendencia casi paralela con el tiempo. Por tanto, vistos los resultados obtenidos, y comparándolos con las condiciones de estos artículos, se decide cambiar de lámpara UV por otra de menor energía y de mayor intensidad de radiación. Por tanto, en estas condiciones de trabajo, dicha lámpara con radiación de 254 nm y sin catalizador, es demasiado energética para las condiciones experimentales propias de este simulante de contaminante.

Como gráfica representativa de este ejemplo de fotólisis no comparativa con la literatura publicada se obtuvieron los siguientes valores:



Por otra parte, trabajando también con la misma lámpara UV de 254 nm, se llevan a cabo también experimentos de fotocatálisis con algunos de los nanomateriales sintetizados, además del Aeroxide<sup>®</sup> P25.







### B. PROPUESTAS DE MEJORA DEL DISEÑO INICIAL

### PROPUESTA DE MEJORA 1: ajuste de la concentración de contaminante

Según los resultados obtenidos anteriormente en los experimentos de fotolisis y fotocatálisis con la lámpara de 254 nm (de elevada energía), existe una degradación significativa del contaminante en el experimento de fotolisis con sólo la exposición a la luz UV y sin presencia de catalizador. Para compensar este efecto se pueden mejorar los diseños experimentales siguiendo con dicha lámpara UV de 254 nm, pero modificando la concentración inicial del contaminante azul de metileno para hacerlo más concentrado, ya que la radiación emitida es elevada y se pretende conseguir una correlación comparable con publicaciones existentes de otros grupos de investigación.

Tras la modificación propuesta, los resultados no mejoraron. Como se puede ver en los datos obtenidos, las concentraciones en la fotólisis siguen disminuyendo aun partiendo de una mayor concentración inicial del contaminante.



### PROPUESTA DE MEJORA 2: reducción del volumen del reactor.

Otra de las propuestas abordadas para mejorar los valores de absorbancia y concentración en el experimento de fotolisis, fue sustituir el reactor de 1 L a uno más pequeño de 206 mL, manteniendo la concentración inicial de contaminante anterior de  $5 \cdot 10^{-5}$  mol/L. De este modo el paso de luz ultravioleta tiene un menor recorrido y se reduce la energía aportada al sistema.









Imagen 29. Montaje Reactor de 206 mL con lámpara de 254 nm.

Tras realizar unas nuevas mediciones, se comprueba que tampoco se mejora el diseño del reactor fotocatalítico con este nuevo volumen del reactor. Se observa que en tan solo 5 minutos se degrada de forma significativa el contaminante de azul de metileno para este nuevo experimento de fotólisis.

En definitiva, en vista de los resultados obtenidos se decide sustituir la lámpara de radiación de 254 nm por otra lámpara alternativa. Para ello se propone realizar un estudio previo de actinometría con el objetivo de confirmar una emisión de radiación acorde y comparable con publicaciones científicas previas en este campo. El estudio aplicado de actinometría se fundamenta en comprobar la emisión de irradiación real de la lámpara que se emplee, es decir, si emite lo que especifica el fabricante y a su vez, ver si con el tiempo se ha deteriorado la emisión. Para ello se selecciona otra lámpara con una longitud de onda de 350-390 nm (de menor energía). Concretamente, la nueva lámpara a probar es un tubo fluorescente UV con unas características técnicas dadas.

### PROPUESTA DE MEJORA 3: ACTINOMETRÍA.

Se necesita mejorar el diseño del reactor fotocatalítico haciendo un estudio de actinometría con otra lámpara de menor energía y por tanto de una mayor longitud de onda para acercarse a las condiciones de reacción óptimas y comprobar cuánto irradia realmente esta nueva lámpara.

Anteriormente al estudio de depuración de agua se decide medir el flujo fotónico en el nuevo sistema de reacción. La actinometría, que así se denomina a la determinación del flujo fotónico, se realiza para comprobar el buen estado de la lámpara empleada y la idoneidad de la energía emitida con respecto a la energía eléctrica aportada por el circuito eléctrico instalado.

La actinometría se basa en la reacción de un compuesto cuyo rendimiento cuántico es conocido, permitiendo determinar el flujo de fotones de un sistema específico. Si este compuesto recibe unos cuantos de luz o fotones, hay una proporción de estos fotones muy definida para este compuesto que da lugar a la reacción determinada, frente a procesos de relajación en energía térmica u otros fenómenos de desexcitación.







Se comprueba por actinometría que la intensidad de la lámpara es adecuada para el objetivo buscado, de encontrar un sistema fotocatalítico empleando anatasa más eficiente con su posible recuperación mediante motores magnéticos. La siguiente gráfica justifica el empleo de una lámpara menos energética y de mayor longitud de onda.











Figura 30. Montaje experimental, pudiendo albergar hasta 1150 mL en continua agitación.

A modo de resumen se presenta la evolución de los diseños experimentales para obtener un reactor fotocatalítico y las características técnicas de ese reactor final:

















### Realización de las medidas y resultados obtenidos

En este punto se compara los resultados obtenidos con los distintos catalizadores respecto a la degradación de los diferentes contaminantes tenidos en cuenta (azul de metileno y formaldehído). También se estudia la posible influencia del efecto del pH sobre un mismo catalizador, en particular con el Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> y en el proceso de fotolisis sin catalizador. Por último, también es interesante ver el porcentaje de reducción de la demanda química de oxígeno (DQO) de la materia orgánica tras su degradación en la fotocatálisis para cada catalizador.

1 Fotodegradación de azul de metileno con diversos catalizadores.

Se procede a comparar los diferentes catalizadores, tanto comerciales como sintetizados anteriormente, frente a la degradación de azul de metileno.

Procedimiento experimental

Se prepara una disolución de azul de metileno de una concentración 8,70  $\mu$ M y se dispersa en su seno la cantidad de catalizador anteriormente indicada con ayuda de un equipo de ultrasonidos. De esta disolución se separa una alícuota que será considerada como t = 0 a la hora de comprobar la degradación del reactivo.

A continuación, se introduce dentro del reactor toda la disolución restante y se hace circular a través de un encamisado de vidrio de forma que la lámpara UV ( $\lambda$  = 370 nm) sea capaz de irradiar sobre la mayor parte de la muestra.



Imagen 31. Fotocatálisis en el encamisado del reactor con el encendido de la lámpara UV (λ = 370 nm) y bombeo peristáltico (Velocidad bomba reductora 3,0).

A partir de entonces, se pone en marcha la lámpara mientras se hace circular la muestra a través del reactor, tomándose alícuotas cada 5 minutos para su análisis mediante







espectroscopía UV. Esto nos dará información sobre la degradación del azul de metileno con el tiempo.

Resultados obtenidos

Con los datos obtenidos de la reacción de fotodegradación se obtienen los resultados mostrados en la siguiente tabla. Como se puede observar, el catalizador comercial Aeroxide<sup>®</sup> P25 (TiO<sub>2</sub>) degrada más que el resto de catalizadores en el mismo intervalo de tiempo, llegando a alcanzar un 87% de degradación en 50 minutos. Del resto de nanocompuestos empleados como catalizadores, le siguen en orden de degradación el Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Ag (59%), el Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> (52%) y muy por debajo el Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ag, cuyo rendimiento se aproxima al de la fotólisis sin ayuda de catalizador, lo cual indica que son poco activos a la hora de degradar el azul de metileno.



Gráfica 32. Fotocatálisis del azul de metileno.







### Influencia del pH en la reacción de fotodegradación

El azul de metileno es una molécula de configuración catiónica según su grupo funcional, por lo que su adsorción puede verse favorecida a pH altos. Por ello, es posible que el pH juegue un papel importante en el proceso de fotodegradación y fotocatálisis que sufre esta molécula al ser irradiada por luz ultravioleta. Por ello, se decide realizar una serie de experimentos que muestren si la acidez del medio afecta a la reacción.

Para ello, se repiten los experimentos siguiendo el procedimiento anteriormente descrito donde se modifica la acidez del medio de reacción. Empleando como catalizador  $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$ , se lleva a cabo el experimento a pH 2,6, 6 y 10,5 y se comparan los resultados frente a la reacción sin catalizador a pH 6 y 10,5.











Gráfica 33 y 34. Evolución de los rendimientos de la reacción de fotodegradación con la variación del pH.

A la vista de estos resultados podemos decir que la fotodegradación ha sido mucho más efectiva a pH básico cuando se emplea  $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$  como catalizador. Alcanzándose un rendimiento del 91,1%. Por el contrario, acidificar la disolución conlleva una reducción considerable en la degradación del azul de metileno.

Por otro lado, la fotólisis en ausencia de catalizador también se ve beneficiada de la presencia de medio básico, obteniéndose un rendimiento de un 74,1% a los 45 minutos frente al 43% que se obtienen a pH 6.







3. Resumen de difusión realizada en el proyecto durante el año 2016

### **MEDIOS DE DIFUSIÓN GENERAL**

#### NEWSLETTER #1 - 2016 DIFUSIÓN DEL PROYECTO NANOH2O. Α.

### 01/07/2016 Proyecto NANOH<sub>2</sub>O: DESARROLLO DE NUEVOS SISTEMAS DE DEPURACIÓN FOTOCATALÍTICA DE AGUAS RESIDUALES MEDIANTE LA UTILIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS REUTILIZABLES Contacto: Julián Moratalla imoratalla@aidimme.es Newsletter # 1-2016 Difusión de proyectos El proyecto se centra en el desarrollo de nuevas técnicas de depuración fotocatalítica de aguas mediante la utilización de nanomateriales recuperables y reutilizables basados en nanopartículas con efecto fotocatalítico. AIDIMME / Proyecto NANOH2O/ Newsletter #1-2016 Para probar la efectividad de los nanocompuestos en desarrollo se ha seleccionado contaminantes de las aguas propios de la industria de los tableros derivados de la madera y de cabinas de pintura húmedas. En los últimos años se han llevado a cabo numerosas investigaciones en las que se observa la elevada efectividad que presentan ciertas nanopartículas 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. Un limitante al uso de nanopartículas en suspensión es que son extremadamente difíciles de retener y son arrastradas por las aquas tratadas. Por este motivo se está estudiando su anclaie en lechos, soportes o membranas; sin embargo, esto conlleva normalmente una importante disminución de su actividad fotocatalítica por la consecuente pérdida en la relación superficie/volumen. En el presente proyecto se está abordando una posible estrategia para solucionar esta limitación en el uso de la nanotecnología en la industria, consistente en funcionalizar las nanopartículas con compuestos con actividad magnética, de modo que se puedan recuperar con la aplicación de campos magnéticos. También se está evaluando la funcionalización de los

Newsletter # 1 - 2015/ Difusión de proyectos Proyecto financiado por IVACE y Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER)

permanecer fijos, o impregnando sustratos porosos.

(nano)fotocatalizadores de manera que se puedan anclar a una superficie determinada y



Una manera de hacer Europa





www.aidimme.es

### 

En cuanto a la situación actual del proyecto, se ha realizado con éxito las sintesis de las nanopartículas funcionales, esto es, nanopartículas de dióxido de titanio (TiO2 con actividad fotocatalítica y biocida), nanopatículas de plata (Ag con actividad biocida) y nanopartículas de magnetita (Fe3O4 que servirán de "motor magnético" de los nanocompuestos). Asimismo ya se han iniciado las primeras síntesis de los nanocompuestos funcionales, en los que se combina en una misma estructura nanométrica los compuestos indicados anteriormente.

Por otro lado, se está abordando una segunda estrategia destinada a la recuperabilidad de los nanocompuestos, consistente en la inclusión de nanoparticulas fotocatalíticas en microrreactores porosos.

En los próximos meses se evaluará la efectividad de los nanocompuestos frente a algunos contaminantes seleccionados, así como el grado de recuperación y las posibilidades de reutilización de los mismos.

Las técnicas de recuperación desarrolladas en el proyecto deberían 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 presente proyecto de I+D está cofinanciado por el Instituto Valenciano de Competitividad Empresarial (IVACE) y los Fondos Europeos para el Desarrollo Regional (Fondos FEDER).



Síntesis de nanopartículas de plata y de dióxido de titanio











### B. PUBLICACIÓN DE NOTAS DE PRENSA NEWSLETTER.









### **MEDIOS DE DIFUSIÓN SECTORIAL**

### C. WEB DE AIDIMME/AIDIMA – INFORMACIÓN DEL DESARROLLO DEL PROYECTO NANOH<sub>2</sub>O.









Es en este contexto donde surge el presente proyecto de I+D – cofinanciado por el Instituto Valenciano de Competitividad Empresarial (IVACE) y los Fondos Europeos para el Desarrollo Regional (Fondos FEDER) – el cual consiste en desarrollar nuevas técnicas de depuración fotocatalítica de aguas mediante la utilización de nanomateriales recuperables y reutilizables basados en nanopartículas con efecto fotocatalítico. 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.

### Objetivos

considerablemente.

Dado la crisis global referente al agua, se necesita desarrollar nuevos métodos para la descontaminación de agua. La nanotecnología es una herramienta ineludible para esta tarea. Nanomateriales de diferentes composiciones tamaños y formas han encontrado aplicaciones en numerosas áreas tecnológicas. En particular, los complejos de nanomateriales no sólo combinan los avanres de los nanomateriales individuales sino que además pueden llevar a propiedades noveles, inalcanzables mediante otros métodos; es por ello que sin dilación estos deben ser explotados. Aunque hay nanomateriales con demostrado efecto fotocatalítico, no existe un sistema de depuración fotocatalítica de contaminantes capaz de mantener una elevada efectividad evitando la livivación de los nanocompuestos en suspensión. Es por ello que la novedad del proyecto reside en la recuperación y reutilización de nanopartículas en suspensión para el tratamiento fotocatalítico de contaminantes reacicitrantes o refractarios.

El objetivo general del proyecto es el desarrollo de nuevas técnicas de depuración fotocatalitica de aguas mediante la utilización de nanomateriales que sean recuperables y reutilizables. La solución al problema de la recuperación de nanopartículas en suspensiones acuosas es uno de los retos actuales a nivel tecnológico. La efectividad de las nanopartículas es máxima si se encuentran en suspensión, pero en ese caso, es prácticamente imposible evitar que las nanopartículas empleadas se pierda con el agua deourada. Existen sistemas de retención de nanopartículas sobre soportes cerámicos o vítreos, pero en esos casos la efectividad de los procesos fotocatalitocos disminuve

Durante la ejecución del proyecto se realitará las síntesis de nanopartículas y nanocompuestos que se consideren fácilmente escalables al ámbito industrial. Asimismo se analizaran las diferentes estrategias a seguir 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 a una superficie determinada y permanecer fijos, o impregnar de nanopartículas sustratos porsoss, etc.

Se trata de un proyecto de I+D que se engloba dentro de las actividades no económicas de AIDIMME.

### Resultados obtenidos

Año 2016: Durante el presente año, se ha realizado la síntesis de nanopartículas con efecto fotocatalítico, biocida y magnético. Asimismo se ha sintetizado con éxito distintos nanocompuestos fotocatalíticos, se ha demostrado su efecto fotocatalítico - frente a distintos contaminantes - y se ha comprobado el grado de recuperación y su posible reutilización. Por otro lado, se prepararon distintos microreactores, que incorporan nanopartículas de dióxido de titanio, y se ha verificado su grado de efectividad fotocatalítica.

Entregables:

### Noticias publicadas

http://extranet.aidima.es/serviciosOnline/aidima\_digital/ficheros/id\_nanoH20\_55.pdf

Financiado por



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

UNIÓN EUROPEA Fondo Europeo de Desarrollo Regional





f E in Þ

D. AIDIMME INFORMA Nº 0 - Desarrollo de nuevos sistemas de depuración fotocatalítica de aguas residuales mediante la utilización de nanocompuestos reutilizables.

### GAIDIMME®

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

Julián Moratalla Materiales y Productos

En los últimos años se han llevado a cabo numerosas investigaciones en las que se observa la elevada efectividad que presentan ciertas nanopartículas 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.

Un limitante al uso de nanopartículas en suspensión es que son extremadamente dificiles de retener y son arrastradas por las aguas tratadas. Por este motivo se está estudiando su anclaje en lechos, soportes o membranas; sin embargo, esto conlleva normalmente una importante disminución de su actividad fotocatalítica por la consecuente pérdida en la relación superficie/volumen.

En el presente proyecto NANOH<sup>2</sup>O se está abordando una posible estrategia para solucionar esta limitación en el uso de la nanotecnología en la industria, consistente en funcionalizar las nanopartículas con compuestos con actividad magnética, de modo que se puedan recuperar con la aplicación de campos magnéticos. También se está evaluando la funcionalización de los (nano) fotocatalizadores de manera que se puedan anclar a una superficie determinada y permanecer fijos, o impregnando sustratos porosos.





AIDIMME - Síntesis de nanopartículas de plata y de dióxido

En cuanto a la situación actual del proyecto, se ha realizado con éxito las síntesis de las nanopartículas funcionales, esto es, nanopartículas de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub> con actividad fotocatalítica y biocida), nanopatículas de plata (Ag con actividad biocida) y nanopartículas de magnético (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> que servirán de "motor magnético" de los nanocompuestos). Asímismo ya se han iniciado las primeras síntesis de los nanocompuestos funcionales, en los que se combina en una misma estructura nanométrica los compuestos indicados anteriormente.

Por otro lado, se está abordando una segunda estrategia destinada a la recuperabilidad de los nanocompuestos, consistente en la inclusión de nanopartículas fotocatalíticas en microrreactores porosos.

En los próximos meses se evaluará la efectividad de los nanocompuestos frente a algunos contaminantes seleccionados, así como el grado de recuperación y las posibilidades de reutilización de los mismos. Las técnicas de recuperación desarrolladas en el proyecto deberían 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 proyecto NANOH<sup>2</sup>O es un proyecto de I+D, financiado por IVACE a través de Fondos FEDER, (Fondos Europeos para el Desarrollo Regional) de la Unión Europea.

Más información a través del correo electrónico redaccion@aidimme.es

> GENERALITAT VALENCIANA



NDIMME. INSTITUTO TECNOLÓGICO METALMECÁNICO, MUEBLE, MADERA, EMBALAJE Y AFINE

Dervictio fiscal Parque Tecnológico - Calle Benjanin Franklin, 13 CIF ESG46261590 - 46980 PATERNA (Valencia) ESPA Service 1 de en 31 - Escador Atel M

Parque Tecnológico - Avda, Leonardo Da Vinci, 3 46960 PATERNA (Valencia) ESPAÑA Tel:: 96 131 85 59 - Fax: 96 091 54 46

admme@admme.es







### E. Ecoboletín AIDIMA Nº 55 - Proyecto de desarrollo de nuevos sistemas de depuración fotocatalítica de aguas.



### DESARROLLO DE NUEVOS SISTEMAS DE DEPURACIÓN FOTOCATALÍTICA DE AGUAS RESIDUALES MEDIANTE LA UTILIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS

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.



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 consiste 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.

© AIDIMA 2016







### 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.

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.

Julian Moratalla
 Dpto. de Materiales y Medio Ambiente



© AIDIMA 2016







### F. ACTUALIDAD AIDIMME - BOLETÍN N° 12.

### GAIDIMME®

### Desarrollo de nuevos sistemas de depuración fotocatalítica de aguas residuales mediante la utilización de nanocompuestos reutilizables. Proyecto NANOH2O

El proyecto se centra en el desarrollo de nuevas técnicas de depuración fotocatalítica de aguas mediante la utilización de nanomateriales recuperables y reutilizables basados en nanopartículas con efecto fotocatalítico. Para probar la efectividad de los nanocompuestos sintetizados se ha seleccionado contaminantes de las aguas propios de la industria de los tableros derivados de la madera y de cabinas de pintura húmedas.



Fotodegradación del agua residual (con contaminantes) en distintos reactores

En el presente proyecto se está abordando una posible estrategia para solucionar la limitación existente en el uso de nanopartículas en dispersión en las depuradoras convencionales, consistente en funcionalizar las nanopartículas con compuestos con actividad magnética, de modo que se puedan recuperar con la aplicación de campos magnéticos. También se está evaluando la funcionalización de los (nano)fotocatalizadores de manera que se puedan anclar a una superficie determinada y permanecer fijos, o impregnando sustratos porosos.

En cuanto a la situación actual del proyecto, se ha realizado con éxito síntesis de nanocompuestos multifuncionales con efecto fotocatalítico, biocida y magnético. Se ha demostrado el efecto fotocatalítico – frente a distintos contaminantes, hasta el momento azul de metileno y formaldehído – de los nanocompuestos sintetizados de magnetita con dióxido de titanio, óxido de silicio y/o plata, y se está realizando la evaluación el grado de recuperación y su posible reutilización. El efecto biocida de alguno de estos nanocompuestos también ha sido evaluado. Por otro lado, se ha realizado avances en la segunda estrategia destinada a la recuperabilidad de los nanocompuestos, consistente en la inclusión de nanopartículas fotocatalíticas en microrreactores porosos. Se ha preparado microrreactores con distintas concentraciones de dióxido de titanio y se ha evaluado su comportamiento fotocatalítico.

Las técnicas de recuperación desarrolladas en el proyecto deberían 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 presente proyecto de I+D está cofinanciado por el Instituto Valenciano de Competitividad Empresarial (IVACE) y los Fondos Europeos para el Desarrollo Regional (Fondos FEDER).

Más información: redaccion@aidimme.es



UNIÓN EUROPEA Fondo Europeo de Desarroto Regional Una manaria de hacar Europa









#### ACTUALIDAD AIDIMME - BOLETÍN Nº 13. G.

### 

### "NANOH2O"

DESARROLLO DE NUEVOS SISTEMAS DE DEPURACIÓN FOTOCATALÍTICA DE AGUAS RESIDUALES MEDIANTE LA UTILIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS REUTILIZABLES



ceso de síntesis de mognet

### ABSTRACT

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.

Consiste en desarrollar nuevas técnicas de depuración fotocatalítica de aguas mediante la utilización de nanomateriales recuperables u reutilizables basados en nanopartículas con efecto fotocatalítico. 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

### **OBJETIVOS**

Dado la crisis global referente al agua, se necesita desarrollar nuevos métodos para la descontaminación de agua. La nanotecnología es una herramienta ineludible para esta tarea. Nanomateriales de diferentes composiciones tamaños y formas han encontrado aplicaciones en numerosas áreas tecnológicas. En particular, los complejos de nanomateriales no sólo combinan los avances de los nanomateriales individuales sino que además pueden llevar a propiedades noveles, inalcanzables mediante otros métodos; es por ello que sin dilación estos



NIÓN EUROPEA do Europeo de anollo Regional cer Ei

deben ser explotados. Aunque hay nanomateriales con demostrado efecto fotocatalítico, no existe un sistema de depuración fotocatalítica de contaminantes capaz de mantener una elevada efectividad evitando la lixiviación de los nanocompuestos en suspensión. Es por ello que la novedad del proyecto reside en la recuperación y reutilización de nanopartículas en suspensión para el tratamiento fotocatalítico de contaminantes recalcitrantes o refractarios.

El objetivo general del proyecto es el desarrollo de nuevas técnicas de depuración fotocatalítica de aguas mediante la utilización de nanomateriales que sean recuperables y reutilizables. La solución al problema de la recuperación de nanopartículas en suspensiones acuosas es uno de los retos actuales a nivel tecnológico.

Durante la ejecución del proyecto se realizará las síntesis de nanopartículas y nanocompuestos que se consideren fácilmente escalables al ámbito industrial. Asimismo se analizaran las diferentes estrategias a seguir 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

### RESULTADOS ESPERADOS

- Los principales resultados del proyecto serán:
- · Desarrollo de sistemas fotocatalíticos de alta efectividad, mediante el empleo de nanotecnología, que puedan eliminar contaminantes orgánicos del agua, especialmente aquéllos de dificil eliminación como los recalcitrantes o ciertos contaminantes xenobióticos. Estos sistemas en los que se requiere de luz, bien solar o mediante lámparas ultravioletas, para la generación de especies activas, permitirán la eliminación de componentes orgánicos.
- Desarrollo de nanosistemas que incluyan nanoparticulas con actividad fotocatalítica, que permitan su reutilización o recuperación.
- Desarrollo de métodos de análisis para determinar el grado de recuperación de nanosistemas o el grado de lixiviación si las nanopartículas se encontrasen ancladas.
- Desarrollo de una unidad demostrativa a escala de laboratorio de depuración de contaminantes industriales.
- Obtención de un sistema de depuración fotocatalítico con capacidad de ser empleado para el tratamiento de contaminantes persistentes o recalcitrantes, y que pueda deslocalizarse y aprovechar fuentes de energía renovables, como energía eólica o solar.

#### Financiado por:

IVACE. Instituto Valenciano de la Competitividad Empresarial UE. Fondos FEDER (Una manera de hacer Europa)



Una manera de hacer Europa

Fondo Europeo de Desarrollo Regional







### Н. CARTEL CON INFORMACIÓN SOBRE EL PROYECTO EN LAS INSTALACIONES DE AIDIMME.



### **GAIDIMME**

### "NANOH2O"

DESARROLLO DE NUEVOS SISTEMAS DE DEPURACIÓN FOTOCATALÍTICA DE AGUAS RESIDUALES MEDIANTE LA UTILIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS REUTILIZABLES



### ABSTRACT

ABSTRACT 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 xenoblóticos o recalcitrantes donde actualmente existe un grave problema en la eliminación de los vertidos. Lonsiste en desarrollar nuevas técnicas de depuración nanopartículas con efecto fotócatallito. En los últinos años se han llevado a cabo numerosas investigaciones

en las que se observa la elevada efectividad que ciertas nanoparticulas presentan para la oxidación, adsorción y eliminación de contaminantes, especialmente orgánicos, e incluso como biocidas. Es por ello que se espera de las nanoparticulas un papel crucial en las futuras técnicas de depuración de aguas.

respera de las hainuparticulas en paper ciudar en has futuras técnicas de depuración de aguas. **OBJETIVOS** Dado la crisis global referente al agua, se necesita desarrollar nuevos métodos para la descontaminación de agua, la nanotecnología es una herramienta ineludible para esta tañea. Nanomateriales de diferentes composiciones tamaños y formas han encontrado ablicaciones en numerosas áreas nanomateriales in oblo combinan los avantes de los nanomateriales no sobi combinan los este explotados. Aunque hay nanomateriales con de deprandora foro catalitica de no exeite una s camus de manteren una elevada efectividad evitando la lixiviación de los nanocompuestos en suspensión. Es por ello que la novedad del proyecto réside en la recuperación y reutilización de nanomateriales que sean necuerables y reutilización de nanomateriales que sea mediante la utización de nanomateriales que sea necuperables y reutilización de nanomateriales a espension El objetivo general del proyecto es el desarrollo de la recuperación y neutilización de nanomateriales apresion es uno de los retos acuales a nivel tecnológico. Durante la ejecución del proyecto se realizará las

Durante la ejecución del proyecto se realizará las sintesis de nánoparticulas (j nánocompuestos que se consideren facilmente escalables al anhibito indústrial. Asimismo se analizaran las diferentes estrategias a seguir para su recuperación. Dichas técnicas consistirán en funcionalizar las nanoparticulas con compuestos con actividad magnética, de molo que se pagnet, recupent con a Badicación endo que se pagneticos. Jambién se seguira la estrategia de

### DIFUSIÓN DE PROYECTOS 2016

funcionalizar los [nano]fotocatalizadores de manera que se puedan anclar a una superficie determinada y permanêcer fijos, o impregnar de nanopartículas sustratos porosos, etc.

### RESULTADOS ESPERADOS

- RESOLTADOS ESPERADOS
  Los principales resultados del proyecto serán:
  Desarrollo de sistemas fotocatalíticos de alta efectividad, mediante el empleo de nanotecnología, que puedan eliminar contaminantes orgánicos del agua, especialmente aquellos de difícil éliminación cómo los recalcitrantes o ciertos contaminantes exensibilitos. Estos sistemas en los que se requiere de luz, bien solar o mediante l'amparas ultravioletas, para la generación de especies activas, permitirán la eliminación de componentes orgánicos.
  Desarrollo de nanosistemás que altravioletas, para la generación de especies activas, permitirán la eliminación de componentes orgánicos.
  Desarrollo de métodos de analisis para determinar el grado de necuperación de enalosistemas o el grado de lixiviación si las nanoparticulas se encontrasen ancladas.
  Desarrollo de una unidad demostrativa a escala de laboratorio de depuración de contaminantes industriales.
  Obtención de uns sistema de depuración fotocatalitico con capacidad de ser empleado para el tratamiento de contaminantes y aprovechar fuentes de energía renovables, comó energía eólica o solar.

IVACE. Instituto Valenciano de Competitividad Emp UE Fondos FEDER (Unamanera de hacer Europa)



















### I. BLOG SECTORIAL: NOTICIAS HÁBITAT NEWSLETTER #1-2016 NANOH<sub>2</sub>O

Destade			Current and a second
Portaua	Acerca ue	Directorio del habitat	Suscripciones
Provecto ME	Al – Investigación de la intera	cción de Arranca el Provecto Si	HCity: gestión eficaz e inteligente
Proyecto ME materiales y (	AL – Investigación de la intera objetos metálicos y de madera	cción de Arranca el Proyecto Sł	HCity: gestión eficaz e inteligente del patrimonio histórico urbano
Proyecto ME materiales y d destinados a	AL – Investigación de la intera objetos metálicos y de madera entrar en contacto con alimen	cción de Arranca el Proyecto Sł tos	HCity: gestión eficaz e inteligente del patrimonio histórico urbano
Proyecto ME ( materiales y d destinados a	AL – Investigación de la intera objetos metálicos y de madera entrar en contacto con alimen	cción de Arranca el Proyecto Si tos	HCity: gestión eficaz e inteligente del patrimonio histórico urbano
Proyecto ME materiales y o destinados a	AL – Investigación de la intera objetos metálicos y de madera entrar en contacto con alimen loticias Habitat :: informacion s	cción de Arranca el Proyecto Si tos sector del mueble > Investigación y I	HCity: gestión eficaz e inteligente del patrimonio histórico urbano Desarrollo > Proyecto NANOH2O:
Proyecto ME (materiales y o destinados a DIMA Blogs > N sarrollo de nue nocompuestos	AL – Investigación de la intera objetos metálicos y de madera entrar en contacto con alimen loticias Habitat :: informacion e vos sistemas de depuración fe reutilizables	cción de Arranca el Proyecto Si tos sector del mueble > Investigación y D otocatalítica de aguas residuales me	HCity: gestión eficaz e inteligente del patrimonio histórico urbano Desarrollo > Proyecto NANOH2O: diante la utilización de

### Proyecto NANOH2O: Desarrollo de nuevos sistemas de depuración fotocatalítica de aguas residuales mediante la utilización de nanocompuestos reutilizables

- → El proyecto se centra en el desarrollo de nuevas técnicas de depuración fotocatalítica de aguas mediante la utilización de nanomateriales recuperables y reutilizables basados en nanopartículas con efecto fotocatalítico.
- → Para probar la efectividad de los nanocompuestos en desarrollo se ha seleccionado contaminantes de las aguas propios de la industria de los tableros derivados de la madera y de cabinas de pintura húmedas.

En los últimos años se han llevado a cabo numerosas investigaciones en las que se observa la elevada efectividad que presentan ciertas nanopartículas 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.

Un limitante al uso de nanopartículas en suspensión 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, esto conlleva normalmente una importante disminución de su actividad fotocatalítica por la consecuente pérdida en la relación superficie/volumen.







En el presente proyecto se está abordando una posible estrategia para solucionar esta limitación en el uso de la nanotecnología en la industria, consistente en funcionalizar las nanopartículas con compuestos con actividad magnética, de modo que se puedan recuperar con la aplicación de campos magnéticos. También se está evaluando la funcionalización de los (nano)fotocatalizadores de manera que se puedan anclar a una superficie determinada y permanecer fijos, o impregnando sustratos porosos.

En cuanto a la situación actual del proyecto, se ha realizado con éxito las síntesis de las nanopartículas funcionales, esto es, nanopartículas de dióxido de titanio (TiO2 con actividad fotocatalítica y biocida), nanopatículas de plata (Ag con actividad biocida) y nanopartículas de magnetita (Fe3O4 que servirán de "motor magnético" de los nanocompuestos). Asimismo ya se han iniciado las primeras síntesis de los nanocompuestos funcionales, en los que se combina en una misma estructura nanométrica los compuestos indicados anteriormente.

Por otro lado, se está abordando una segunda estrategia destinada a la recuperabilidad de los nanocompuestos, consistente en la inclusión de nanopartículas fotocatalíticas en microrreactores porosos.

En los próximos meses se evaluará la efectividad de los nanocompuestos frente a algunos contaminantes seleccionados, así como el grado de recuperación y las posibilidades de reutilización de los mismos.

Las técnicas de recuperación desarrolladas en el proyecto deberían 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 presente proyecto de I+D está cofinanciado por el Instituto Valenciano de Competitividad Empresarial (IVACE) y los Fondos Europeos para el Desarrollo Regional (Fondos FEDER).









### J. BLOG SECTORIAL: NOTICIAS HÁBITAT ARTÍCULO AVANCES NANOH<sub>2</sub>O

ortada	Acerca de	Directorio del Hábitat	Suscripciones
Desarrollo de procesos y m	una metodología para inco ateriales más eficientes, sos	rporar El arquitecto Kiyans tenibles, prototipo p	shid Hedjri presenta diseños d ara el proyecto Nodos-Turisn
competitivos e colectividades	en el sector de mobiliario pa s	ra	

### fotocatalítica de aguas residuales mediante la utilización de nanocompuestos reutilizables

### Proyecto NANOH2O

El proyecto se centra en el desarrollo de nuevas técnicas de depuración fotocatalítica de aguas mediante la utilización de nanomateriales recuperables y reutilizables basados en nanopartículas con efecto fotocatalítico. Para probar la efectividad de los nanocompuestos sintetizados se ha seleccionado contaminantes de las aguas propios de la industria de los tableros derivados de la madera y de cabinas de pintura húmedas.



Fotodegradación del agua residual (con contaminantes) en distintos reactores

En el presente proyecto se está abordando una posible estrategia para solucionar la limitación existente en el uso de nanopartículas en dispersión en las depuradoras convencionales, consistente en funcionalizar las nanopartículas con compuestos con actividad magnética, de modo que se puedan recuperar con la aplicación de campos magnéticos. También se está evaluando la funcionalización de los (nano)fotocatalizadores de manera que se puedan anclar a una superficie determinada y permanecer fijos, o impregnando sustratos porosos.







En cuanto a la situación actual del proyecto, se ha realizado con éxito síntesis de **nanocompuestos multifuncionales** con efecto fotocatalítico, biocida y magnético. Se ha demostrado el efecto fotocatalítico – frente a distintos contaminantes, hasta el momento azul de metileno y formaldehído – de los nanocompuestos sintetizados de magnetita con dióxido de titanio, óxido de silicio y/o plata, y se está realizando la evaluación el grado de recuperación y su posible reutilización. El efecto biocida de alguno de estos nanocompuestos también ha sido evaluado.

Por otro lado, se ha realizado avances en la segunda estrategia destinada a la recuperabilidad de los nanocompuestos, consistente en la inclusión de nanopartículas fotocatalíticas en microrreactores porosos. Se ha preparado microrreactores con distintas concentraciones de dióxido de titanio y se ha evaluado su comportamiento fotocatalítico.

Las técnicas de recuperación desarrolladas en el proyecto deberían 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 presente proyecto de I+D está cofinanciado por el Instituto Valenciano de Competitividad Empresarial (IVACE) y los Fondos Europeos para el Desarrollo Regional (Fondos FEDER).







