2017-18

NANOH2O

Actividades desarrolladas en 2017-2018

Número de Expediente: IMDEEA/2017/50 Programa: PROYECTOS DE I+D EN COOPERACIÓN CON EMPRESAS Actuación subvencionable: IMDEEA – PROYECTOS DE I+D EN COOPERACIÓN CON EMPRESAS

Breve descripción

Recopilación de los principales resultados obtenidos durante el año 2017-2018 en el proyecto "Desarrollo de nuevos sistemas de depuración fotocatalítica de aguas residuales mediante la utilización de nanocompuestos reutilizables

Realizado por:

GAIDIMME©













Contenido

RESUMEN EJE	ECUTIVO	5
1 PAQUE DEPURACIÓN	ETE DE TRABAJO 4 DESARROLLO DE MEDIDAS DE LA EFECTIVIDAD DE LAS NANOPARTÍCULAS SELECCIONADAS EN I FOTOCATALÍTICA DE AGUAS	LA 5
1.1	Tarea 4.3 Realización de medidas y resultados obtenidos	5
1.1.1	AZUL DE METILENO	6
1.1.2	FORMALDEHIDO	10
1.1.3	FENOL	12
1.1.4	CONCLUSIONES	15
2 PAQUE FOTOCATALÍI	ETE DE TRABAJO 5 MEDIDAS DE LA EFECTIVIDAD DE LOS NANOSISTEMAS SINTETIZADOS EN LA DEPURACIÓN FICA DE AGUAS Y CUANTIFICACIÓN DEL GRADO DE RECUPERACIÓN	16
2.1	Taraz 5.1 - Desarrollo de sistemas de cantación de nanocompuestos	16
2.1	COLOCACIÓN DE UN IMÁN EXTERNO	10
2.1.1	EMPLED DE LE FOTROIMANES	17
2.1.2	MEMBRANAS NANOPOROSAS DIAI (TICAS	17
2.1.4	CAMPOS MAGNÉTICOS GENERADOS POR SOLENOIDES	17
2.1.5	MEDICIÓN DEL GRADO DE RECUPERACIÓN DE LOS NANOSISTEMAS Y MICROREACTORES.	21
2.1.6	COLOCACIÓN DE UN SISTEMA MAGNÉTICO EXTERNO.	21
2.1.7	PROCEDIMIENTO EN LABORATORIO DE AIDIMME	22
2.2	Tarea 5.2. Evaluación de la efectividad fotocalítica de los nanosistemas y medidas del grado de recuperación de lo)S
nanosister	mas	25
2.2.1	ALTERNATIVAS DESARROLLADAS DE RECUPERACIÓN	26
2.2	1.1 IMAN EXTERNO ACOPLADO A LA CONDUCCION. SISTEMA JUNCO	26
2.2	.1.2 IMAN EXTERNO ACOPLADO A UN DEPOSITO DE CONTENCION.	26
2.2	1.3 EMPLEO DE ELECTROIMANES EN LA MISMA CONDUCCION.	27
2.2.2	PRUEBAS INICIALES DE RECUPERACION	28
2.2.3	PROCEDIMIENTO	28
2.2.4	IMAN EXTERNO ACOPLADO A LA CONDUCCION	29
2.2.5	IMAN EXTERNO ACOPLADO A UN DEPOSITO DE CONTENCION	29
2.2.6	ELECTROIMANES TIPO SOLENOIDE ACOPLADOS A LA CONDUCCION	30
2.2.7	RECUPERACIÓN MAGNETICA DE LOS NANOCOMPUESTOS	30
2.2.8	OPTIMIZACIÓN DE LA RECUPERACIÓN Y MEDIDA DE LA EFICACIA DEL NANOCOMPUESTO FOTOCATALÍTICO	33
2.2.9	PROCEDIMIENTO	33
2.2.10	CONCLUSIONES	35
2.2.11	OPTIMIZACION DE LA RECUPERACIÓN Y MEDIDA DE LA EFICACIÓN DELA NANOCOMPUESTO BIOCIDA	37
2.2	.11.1 TEST CUALITATIVO DEL EFECTO BIOCIDA. ADECUACIÓN DE LA MUESTRA Y PREPARACIÓN DEL ENSAYO.	37
PRE	PARACIÓN DE LAS MUESTRAS DE NANOCOMPOESTOS:	37
PRE	PARACIÓN DE LA SUSPENSIÓN BACTERIANA.	30 OV
REC	CIRCULACIÓN	40
3 PAQUE	TE DE TRABAJO 6 UNIDAD DEMOSTRATIVA	44
3.1	Tarea 6.1 Elección de los mejores nanosistemas.	44
3.2	ALTERNATIVAS DESARROLLADAS DE NANOCOMPUESTOS	45
3.3	SINTESIS DE NANOCOMPUESTOS A EMPLEAR EN UNIDAD DEMOSTRATIVA	46
3.3.1	NANOPARTICULAS DE TIO2 COMERCIAL	46
3.3.2	SINTESIS DE Fe/Ti EN EL LABORATORIO AIDIMME	46
3.3	.2.1 PROPUESTA 1: Pedro M. Alvarez (2010)	47
3.3	2.2 PROPUESTA 2: Chen, J. Mater Sci (2010)	47
3.3		47
3.3.3	SISTEMAS DE RECUPERACION EN EL DISENO DE LA UNIDAD DEMOSTRATIVA	49
3.3	.3.1 DETERIVITNACION DE LA RECUPERABILIDAD	49
3.3	.3.2 ΙΙVIAINES ΡΕΚΙVΙΑΙΝΕΙΝΤΕΣ	50
3.3.4		51
3.3	.4.1 ELECTRUIVIAN	วา







NANOH₂O - Actividades desarrolladas 2017-2018



4	3.4 3.4.1 3.4.2 3.4.3 <i>Tarea</i>	DESCRIPCIÓN Y REPRODUCCIÓN DE LOS CONTAMINANTES A EMPLEAR EN LA UNIDAD DEMOSTRATIVA AZUL DE METILENO FORMALDEHIDO FENOL	52 52 53 53 53
	1 1		
	4.1		
	4.2	CARACTERIZACIÓN DEL AGUA RESIDUAL	56
	4.3 GASes	DETECCIÓN DE OTROS CONTAMINANTES químicos EN EL AGUA RESIDUAL INDUSTRIAL POR CROMATOGRAFÍA de 58	
	4.3.1 4.3 4.3.2	FOTODEGRADACIÓN CON PRODUCTO COMERCIAL Y ADECUACIÓN DE PARAMETROS DE CONTROL 3.1.1 PARÁMETROS DE CONTROL DE LA UNIDAD DEMOSTRATIVA Y ADECUACIÓN DEL AGUA INDUSTRIAL CICLO DE FOTODEGRADACIÓN DE LAS AGUAS INDUSTRIALES	. 60 . 61 . 62
	4.3.3	FOTODEGRADACIÓN CON NANOPARTICULA DIÓXIDO TITANIO COMERCIAL	. 63
	4.3.4 4.3.5	CONCLUSIONES.	. 67
5	Tarea	6.3. Redacción de resultados y conclusiones	. 68
	5.1	FOTODEGRADACIÓN POR OXIDACIÓN CATALÍTICA DEL AZUL DE METILENO EN EL TIEMPO	. 68
	5.2 5.2.1 5.2.2	RECUPERACIÓN DEL COMPOSITE Fe-TI POR SEPARACIÓN MAGNÉTICA IMANES PERMANENTES (MUENKE 1 Y 3) DOS IMANES PERMANENTES Y UN ELECTROIMAN (MUENKE 1, 2 y 3)	. 69 . 71 . 72
6	Difusio	ón del proyecto en 2017	. 74
	6.1 6.1.1 6.1.2	MEDIOS DE DIFUSIÓN GENERAL NEWSLETTER - 2017 DIFUSIÓN DEL PROYECTO NANOH2O. A BASE DE DATOS + 5.000 EMPRESAS WEB AIDIMME	. 75 . 75 . 77
	6.2	MEDIOS DE DIFUSIÓN SECTORIAL	. 79
	ACTU	ALIDAD AIDIMME № 32	. 79
	NOTIC		. 84
	MEDI	IFORMA IN LERNACIONAL CLICKUG	. 87 . 88
	c 2		00
	CARTE	ESPACIOS Y EVENTOS DE DIFOSION ELERÍA Y PROYECCIÓN TV PERMANENTE EN AIDIMME	. 89
	6.4		02
	DIFUS	IÓN NANOH2O. ESTAND DE AIDIMME EN FIMMA-MADERALIA	. 93
	65	REDES SOCIALES	۵F
	FACEE	NOCK AIDIMME: NANOH2O	. 95
	INSTA	GRAM NANOH2O	. 96
	PINTE		97

INDICE DE TABLAS

;
L
)
)
)
2
;
)
)
Ĺ
2
2
3







NANOH₂O - Actividades desarrolladas 2017-2018



TABLA 14 COMPOSICIÓN DE LAS FASES DE CADA NANOCOMPUESTO JUNTO CON SU RECUPERABILIDAD MEDIANTE CAMPOS MAGNÉTICOS.	44
TABLA 15 DATOS DE RECUPERABILIDAD VALORADO MEDIANTE TURBIDIMETRÍA Y EFICIENCIA DE DECOLORACIÓN, ASÍ COMO REDUCCIÓN DE DQO	45
TABLA 16 DATOS DE RECUPERABILIDAD Y EFICIENCIA DE ELIMINACIÓN DEL NANOCOMPUESTO MÁS ACTIVO FRENTE AL FORMALDEHÍDO	45
TABLA 17 DATOS DE RECUPERABILIDAD Y EFICIENCIA DE ELIMINACIÓN DEL NANOCOMPUESTO MÁS ACTIVO FRENTE AL FORMALDEHÍDO	46
TABLA 18 PARÁMETROS DE MEDIDA PARA LA CARACTERIZACIÓN DEL AGUA RESIDUAL INDUSTRIAL	57
TABLA 19. PARÁMETROS DEL ENSAYO DE DEGRADACIÓN DE FORMALDEHIDO	61
TABLA 20 RESULTADOS DE RETENCIÓN EN PRIMERA CONFIGURACIÓN PROPUESTA	70
TABLA 21. RESULTADOS DE RETENCIÓN EN SEGUNDA CONFIGURACIÓN PROPUESTA.	71
Ταρία 22 Resultados de retención en tercera coneiguración propuesta	

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

ILUSTRACIÓN 1. RESULTADOS DE DEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO, PARA VARIAS CONDICIONES Y CATALIZADORES	6
ILUSTRACIÓN 2. INFLUENCIA DEL PH DEL MEDIO DE REACCIÓN EN EL PROCESO DE DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA	7
ILUSTRACIÓN 3. FOTÓLISIS Y FOTODEGRADACIÓN CATALÍTICA. INFLUENCIA DEL PH	8
ILUSTRACIÓN 4. REDUCCIÓN DE LA DQO DE LA DISOLUCIÓN DE AZUL DE METILENO. COMPARACIÓN DE RENDIMIENTOS	9
ILUSTRACIÓN 5. REACCIÓN DE FORMACIÓN DEL COMPUESTO COLOREADO DIACETILDIHIDROLUTININA A PARTIR DE HCHO. MÉTODO DE LA ACETILACETO	ONA
	10
ILUSTRACIÓN 6. VARIACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE FORMALDEHIDO, PARA VARIAS CONDICIONES DE ENSAYO	11
ILUSTRACIÓN 7. REACCIÓN GENERAL PARA DETERMINACIÓN DE FENOLES EN DISOLUCIÓN ACUOSAA	13
ILUSTRACIÓN 8. VARIACIÓN DE CONCENTRACIÓN DE FENOL EN DISOLUCIÓN PARA VARIAS CONDICIONES DE REACCIÓN	14
ILUSTRACIÓN 9. MAGNETIZACIÓN INDUCIDA EN UNA DISPERSIÓN DE NANOMAGNETITA POR UN CAMPO MAGNÉTICO EXTERNO. LA FUERZA QUE SE EJERC	CE ES
DIRECTAMENTE PROPORCIONAL AL FLUJO MAGNÉTICO H Y EL MOMENTO MAGNÉTICO DE LAS NANOPARTÍCULAS Y LA CONSTANTE DE	
PROPORCIONALIDAD ES LA PERMEABILIDAD MAGNÉTICA EN MEDIOS DIAMAGNÉTICOS	19
ILUSTRACIÓN 10 CONDUCCIÓN PASANTE POR UN SOLENOIDE POR LA QUE HA CIRCULADO UNA DISPERSIÓN DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DILUIDAS	SΑ
20 L/H. UNA VEZ DESMONTADO EL SISTEMA DE CAPTACIÓN SE HA DESPLAZADO EL TUBO PARA OBSERVAR LA RETENCIÓN DE LAS NANOPARTÍCUI	LAS
	20
ILUSTRACION 11 DECANTACION MAGNETICA DEL NANOCOMPUESTO FE_3U_4 (IIU_2 SINTETIZADO EN EL LABORATORIO	22
ILUSTRACION 12. CLARIFICADO EN FUNCION DEL TIEMPO DE UNA DISPERSION DE NANOPARTICULAS EN PRESENCIA DE UN IMAN DE NEODIMIO EN	•••
CONTACTO CON LA PARED DEL RECIPIENTE	23
ILUSTRACION 13. COMPARATIVA ICP VS I URBIDEZ	24
ILUSTRACION 14 REACCION POR FOTOCALIALISIS EN REACTOR ENCAMISADO.	25
ILUSTRACION 15 SISTEMA DEDICIO. IMAN DE REODINIO PERMANENTE RODEANDO EL TUBO DE PASO DE FLUIDO AL MAÑA DEDAAMENTE CILÍNICA	20
ILIOSTRACION TO'S JISTEMA DEPOSITO. CON ENTRADA VERTICAL E SALIDA LA TERAL CON BASE DONDE SE POEDE ALOJAK UN IMAN PERMAINENTE CILINDRI	27
NEODINIO.	27 77
ILISTRACIÓN 13 ESCIMA DEL MONTALE EINAL DEL DECATOR A ESCALA LADORATORIO DADA LA SEDARACIÓN MACHÉRICA DE MANOCAMULACIÓN CALACIÓN CALACIÓN CALACI	27
	28
ILLISTRACIÓN 19. DESCRIPCIÓN DE FLEMENTOS MONTAIE CON SEPARACIÓN MAGNÉTICA	29
LUISTRACIÓN 20. PORCENTALES DE RETENCIÓN DE LOS NANOSISTEMAS SINTETIZADOS DE MISMA CONCENTRACIÓN PARA LAS ALTERNATIVAS PROPUESTA	
MÉTODOS DE SEPARACIÓN MAGNÉTICA Y DISTINTOS ELUIOS DE RECIRCULACIÓN	32
ILUSTRACIÓN 21 LLENADO DEL CONTAMINANTE AZUL DE METILENO Y CATALIZADOR FE3O₄@TIO₂ Y POSTERIOR REACCIÓN FOTOCATALÍTICA DEL SISTEM	IA
REACTOR ENCAMISADO DE 1 L DE VOLUMEN, CON LÁMPARA UV PARA IRRADIAR (A = 370 NM), TRAMPA DE CONDENSADOS Y BOMBA PERISTÁ	LTICA
de recirculación con potencia de agitación 3,0	34
ILUSTRACIÓN 22. ADICIÓN DE UN SISTEMA MAGNÉTICO POR DECANTACIÓN PARA LA RECUPERACIÓN MÁXIMA DE CATALIZADOR TRAS EL PROCESO	
fotocatalítico. Proceso llevado a cabo sin encendido de la lámpara UV y con la disposición de dos imanes unidos en la base d	DE LA
TRAMPA DE CONDENSADOS O RECOGEMUESTRAS. LA BOMBA PERISTÁLTICA EN ESTA FASE TRABAJA CON UNA POTENCIA DE AGITACIÓN DE 2,0	34
ILUSTRACIÓN 23. PORCENTAJES DE LOS CICLOS DE FOTODEGRADACIÓN CON LÁMPARA UV Y REACTOR ENCAMISADO Y POSTERIOR DECANTACIÓN MAGN	IÉTICA
PARA Fe3O4@TiO2 EN UN SISTEMA DE RECIRCULACIÓN EN CONTINUO CON BOMBA PERISTÁLTICA	36
Ilustración 24 Formación del nanocompuesto Fe₃O₄@TiO₂ de color marrón y decantación magnética con lavados de agua destilat	da (4
0 5 CICLOS DE 40 ML).	48
ILUSTRACIÓN 25 MOLTURADO DEL NANOCOMPUESTO FE₃O₄@TIO₂ Y PESADO	49
ILUSTRACIÓN 26 EVOLUCIÓN DE LA TURBIDEZ CON EL TIEMPO DE LA MEZCLA CATALIZADOR-AGUA, APLICANDO UN CAMPO MAGNÉTICO EXTERNO CON II	MÁN
detallado arriba, al catalizador Fe $_3O_4$ diluido	50
ILUSTRACIÓN 27 ADICIÓN DE UN SISTEMA MAGNÉTICO POR DECANTACIÓN PARA LA RECUPERACIÓN MÁXIMA DE CATALIZADOR TRAS EL PROCESO	
FOTOCATALÍTICO. PROCESO LLEVADO A CABO SIN ENCENDIDO DE LA LÁMPARA UV Y CON LA DISPOSICIÓN DE DOS IMANES.	51
ILUSTRACIÓN 28 VISTA GENERAL DE LA UNIDAD DEMOSTRATIVA.	54
ILUSTRACION 29 AGUA INDUSTRIAL CONCENTRADA	55
ILUSTRACION 3U. AGUA INDUSTRIAL CONCENTRADA ANTES Y DESPUES DE LA FILTRACIÓN CON TAMAÑO DE PORO 0,45 μM	56
ILUSTRACION 31. CROMATOGRAFO DE GASES MODELO /82UA GC/59//B MSD	58
ILUSTRACION 32. CROMATOGRAMA DE LA MUESTRA DE AGUA RESIDUAL , TRAS EXTRACCION CON HEXANO	59
ILUSTRACION 33. ESTRUCTURA DEL PHENUL, 2,2 - METHYLENEBIS[0-(1,1-DIMETHYLETHYL)-4-ETHYL	60
ILUSTRACION 54. AGUA RESIDUAL INDUSTRIAL CON ELEVADO CONTENIDO EN FORMALDEHIDO, FOTOLISIS EN LA UDICON LAMPARA UV 370 NM, REAC	IUK CD
D L Y BUMBA PERISTALTICA A DUU RPM. DENTIDU DEL FLUJU DE LAS AGUJAS DEL RELOJ	v2











ILUSTRACIÓN 35. AGUA RESIDUAL INDUSTRIAL CON ELEVADO CONTENIDO EN FORMALDEHIDO Y NANOPARTÍCULAS DE TIO2 COMERCIAL, FOTOCATÁLISIS EN	I.
la UD con lámpara UV 370 nm, reactor 5 L y bomba peristáltica a 600 rpm	3
ILUSTRACIÓN 36. EVOLUCIÓN CON EL TIEMPO DE LA CONCENTRACIÓN DE FORMALDEHÍDO LIBRE PRESENTE EN LA MUESTRA A ENSAYAR DE AGUA RESIDUAL	
INDUSTRIAL AL APLICAR LUZ UV 370 NM EN LA UD	4
ILUSTRACIÓN 37 PRETRATAMIENTO EN CAMPANA DE LA ARI. 2 HORAS A 60 °C PH 2. POSTERIORMENTE, ENFRIAMIENTO Y NEUTRALIZACIÓN	5
ILUSTRACIÓN 38. GRÁFICA CON RESULTADOS DE LA ESTABILIZACIÓN DE LA MUESTRA DE AGUA RESIDUAL INDUSTRIAL.	6
ILUSTRACIÓN 39 GRÁFICA CON RESULTADOS PARA LA FOTOLISIS Y FOTOCATÁLISIS DE LA MUESTRA ESTABILIZADA DEL AGUA RESIDUAL INDUSTRIAL	
PROPORCIONADA POR LA EMPRESA COLABORADORA EN EL PROYECTO	7
ILUSTRACIÓN 40 RESULTADOS OBTENIDOS EN LA FOTOLISIS Y FOTOCATÁLISIS CON TIO2 COMERCIAL Y FE3O4/TIO2 SINTETIZADO EN LA FOTOLEGRADACIÓN	
CON USO DE LA UNIDAD DEMOSTRATIVA DESARROLLADA	9
ILUSTRACIÓN 41. ACTIVACIÓN DEL SISTEMA DE DECANTACIÓN MAGNÉTICA CON DOS IMANES PERMANENTES.	1
ILUSTRACIÓN 42. ACTIVACIÓN DEL SISTEMA DE DECANTACIÓN MAGNÉTICA CON DOS IMANES PERMANENTES Y EL ELECTROIMÁN GRANDE	2









RESUMEN EJECUTIVO

Durante esta anualidad del proyecto, se ha finalizado el paquete de trabajo 4 (tarea 4.3), y el paquete de trabajo 5 (tareas 5.1 y 5.2) y el paquete de trabajo 6 (Tarea 6.1, 6.2 y 6.3). Asimismo se ha finalizado los paquetes de trabajo relacionados con la difusión y transferencia de resultados, los paquetes de trabajo 7 y 8, con sus tareas incluidas (Tarea 7.1, Tarea 8.1 y Tarea 8.2). A continuación se desarrollan las actividades técnicas desarrolladas durante la presente anualidad (PT4, PT5 y PT6) y una relación de las actividades de difusión realizadas

1 PAQUETE DE TRABAJO 4.- DESARROLLO DE MEDIDAS DE LA EFECTIVIDAD DE LAS NANOPARTÍCULAS SELECCIONADAS EN LA DEPURACIÓN FOTOCATALÍTICA DE AGUAS

Con la ejecución de este paquete de trabajo se pretendía desarrollar los métodos de medida para determinar las propiedades fotocatalíticas de los sistemas de nanopartículas en suspensión, en un reactor, y poder evaluar empleando los mismos, la eficacia del tratamiento de los materiales sintetizados en los paquetes de trabajo anteriores, contrastando con la eficacia de referencia de los catalizadores comerciales existentes. En esta anualidad, se han realizado los trabajos de la tarea 4.3, a partir de los resultados de las tareas 4.1 y 4.2.

1.1 TAREA 4.3.- REALIZACIÓN DE MEDIDAS Y RESULTADOS OBTENIDOS

En el entregable E4.1 se diseñó el sistema de reacción donde llevar a cabo las reacciones de fotocatálisis dándole justificación al empleo de fotocatalizadores consistentes en nanocompuestos con motor magnético y recubrimiento semiconductor de óxido de titanio con una elevada fracción de anatasa como variedad alotrópica y elevada superficie específica. Anteriormente ya se descartó el uso de reactores con lámparas UV más energéticas en los que el hecho de emplear un fotocatalizador o no, era indiferente para la decoloración de azul de metileno.

Una vez optimizado el sistema de fotocatálisis: concentración de contaminante, geometría del reactor, lámpara UV para la evaluación de la descontaminación de compuestos orgánicos en agua; en esta tarea se evalúa la eficiencia de los nanocompuestos sintetizados en la tarea 3.2 de la anterior anualidad para el tratamiento de distintos contaminantes.

Para evaluar la efectividad de diferentes formulaciones de nanocompuestos con propiedades fotocatalíticas, se ha realizado una batería de experiencias creando una serie de disoluciones que simulan la presencia de contaminantes que se pueden encontrar en el sector de la madera mueble y afines.

Las experiencias se han realizado con Azul de metileno, Formaldehido y Fenol.

En todas ellas, se han empleado unas condiciones de partida similares, de forma que se pudieran comparar los resultados obtenidos.









1.1.1 AZUL DE METILENO

El seguimiento de la descomposición de este contaminante se realizó mediante lectura de Absorbancia a una determinada longitud de onda.

	MasaCat (mg)	Concentración	Volumen (L)
Catalizador ensayado	100	Alrededor de 90 (mg/L)	
Azul de Metileno		8,70E-06 (mol/L) / 2,78 mg/L	
Agua Destilada			1,150

 Tabla 1. Condiciones establecidas para ensayo de fotocatálisis degradación de azul de metileno

En todas las muestras se analiza pH, conductividad, absorbancia (650 nm), aromaticidad (254 nm) y DQO inicial (mg O_2/L). Todas las muestras se analizan filtradas previamente con un filtro de 0,2 micras con jeringa. Los ensayos se realizan con una lámpara UV irradiando con su longitud de onda (λ = 370 nm) hacia el volumen encamisado.

Los ensayos se realizaron variando el tipo de catalizador, y un ensayo se realizó sin catalizador alguno.

- Evonik/Degussa P25 (TiO₂)
- Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂
- Fe₃O₄/ TiO₂
- Fe₃O₄/ Ag
- Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂/Ag
- Sin catalizador (Fotólisis pura)



Los resultados obtenidos en cada caso, se pueden observar en la gráfica de la ilustración 1:

Ilustración 1. Resultados de degradación de Azul de Metileno, para varias condiciones y catalizadores









Como se puede observar, el catalizador comercial P25 EVONIK/DEGUSSA (TiO₂) parece degradar mucho más que el resto de catalizadores para un mismo intervalo de tiempo, llegando alcanzar en torno a un 87 % de degradación en 50 min. Del resto de nanocompuestos, le sigue el Fe-Si-Ti-Ag con un 59 % de degradación, algo inferior que el comercial pero el más eficiente comparado con los demás. El Fe-Ti arranca inicialmente tiene una velocidad de reacción algo peor que este último, pero termina acercándose bastante al cuaternario (Fe-Si-Ti-Ag), alrededor de un 52 % de degradación al mismo tiempo. Por otro lado, el Fe-Ag y Fe-Si-Ti parecen acercarse más al experimento de fotolisis sin catalizador, con lo cual indica que son poco activos a la hora de catalizar la degradación del colorante orgánico.

Debido a que determinados colorantes orgánicos, presentan naturaleza catiónica y aniónica, se realizó, de forma adicional un ensayo con un catalizador, el Fe-Si-Ti, variando las condiciones de pH del medio. En el caso del azul de metileno, por su naturaleza catiónica, puede verse favorecida su adsorción a los centros catalíticos a pH altos (medio básico).



Ilustración 2. Influencia del pH del medio de reacción en el proceso de degradación fotocatalítica

Al alcalinizar el medio acuoso residual con NaOH, hasta pH 10['],5 para este catalizador, la fotodecoloración ha sido mucho más efectiva según se ve en la evolución de C/C₀ vs t, es decir, en tan solo 10 min de reacción se ha decolorado la solución acuosa residual hasta un 91,1 %. La tendencia a decolorar ha sido la siguiente: pH = 10,5 > pH = 6 > 2,6. Por el contrario al acidificar el medio, la relación de concentraciones C/C₀ queda ligeramente por encima de la fotolisis, empeorando con ello el proceso de fotocatálisis.









Otros aspectos estudiados han sido la influencia del medio básico en el proceso de destrucción de la molécula de Azul de metileno, y el empleo del parámetro Demanda Química de Oxígeno, como parámetro analítico para evaluar el valor de materia orgánica e inorgánica oxidable presente en el medio de reacción, en condiciones iniciales y a diferentes tiempos de reacción.



Ilustración 3. Fotólisis y fotodegradación catalítica. Influencia del pH

Se puede destacar como, simplemente alcalinizando el medio hasta un pH 10 sin ayuda de un catalizador, la decoloración de la molécula orgánica de azul de metileno con tan solo la exposición de la luz UV es significativa con respecto a la FOTOLISIS sin basificar, alcanzando hasta un 74,1 % de degradación en 45 min, mientras sin basificar se obtenía un 43 % en el mismo tiempo, con lo cual esto corrobora que la molécula orgánica de azul de metileno a pH altos, es favorecida su fotodegradación y sin ayuda de un catalizador. Por otra parte, si se compara la FOTOLISIS alcalina con el catalizador Fe-Si-Ti a un mismo pH sobre 10, este sí que ayuda a degradar mucho más.











Ilustración 4. Reducción de la DQO de la disolución de Azul de Metileno. Comparación de rendimientos

En el gráfico se puede observar como el catalizador Fe-Ag (Fe₃O₄@Ag) ha sido el que más ha reducido el contenido de materia orgánica hasta un 41,8 %, seguido del Fe-Si-Ti con un 34,4 %. A destacar, en vista de estos resultados, que básicamente se ha decolorado en mayor medida la molécula orgánica que degradado en sus formas más oxidadas CO₂, NH₄⁺, NO₃⁻ y SO₄²⁻, esto quiere decir que los procesos de fotocatálisis empleados han favorecido en mayor medida la decoloración del cromóforo del azul de metileno, degradando (ruptura) la molécula orgánica de sus productos intermedios a sus especies más oxidadas. Posiblemente se necesitaría más exposición a radiación UV para poder degradar en mayor medida los compuestos intermedios a sus especies más oxidadas. Destacar también como el bajo % DQO del Fe-Si-Ti a pH 10,5 con tan solo un 24 %, donde sí que se observó claramente una clara decoloración del colorante azul hasta un 91,1 % en tan solo 10 min, siendo por tanto este un fenómeno característico. El resto de nanocompuestos no superaron el 30 % de reducción de DQO.









1.1.2 FORMALDEHIDO

Otra batería de análisis se realizó con disoluciones de Formaldehído. Este compuesto es característico por su presencia a nivel medioambiental en muchas muestras de aguas residuales del sector de la madera, al ser muy común en las composiciones de tableros de madera, partículas MDF, etc, y en las resinas aglutinantes termoendurecibles de urea-formol o en las resinas de barnices de recubrimientos aplicados a las superficies (Barnices amínicos endurecibles al ácido). Para estos ensayos, se utiliza el mismo montaje o diseño experimental, salvo que se desarrolló otro nuevo calibrado para relacionar las absorbancias del analito-HCHO a sus concentraciones en mg/L. El método (acetilacetona) que emplea es el que contemplan la normativa para la determinación de formaldehido en extractos acuosos.

2 CH₃COCH₂COCH₃ + HCHO + NH₄⁺
$$\xrightarrow{-H^+}_{-3 H_2O}$$
 H₃C OH
H₃C CH₃

Ilustración 5. Reacción de formación del compuesto coloreado diacetildihidrolutinina a partir de HCHO. Método de la acetilacetona









El fundamento de este método es la Reacción de Hantzsch entre la acetil acetona, formaldehido y el ión amonio para formar la molécula que da el color amarillento, la diacetildihidrolutinina, que se determina por colorimetría de absorción a 412 nm.

Las condiciones empleadas para los ensayos son:

	MasaCat (mg)	Concentración	Volumen (L)
EN CASO DE USO CATALIZADOR	100	87 mg/L	
Formaldehído		5,71E-05 (mol/L) / 1,71 (mg/L)	2.10-3
Agua Destilada			1,150

Tabla 2. Condiciones establecidas para ensayo de fotocatálisis degradación del formaldehido



Ilustración 6. Variación de la concentración inicial de formaldehido, para varias condiciones de ensayo









Los ensayos se realizaron variando el tipo de catalizador, y un ensayo se realizó sin catalizador alguno.

- Evonik/Degussa P25 (TiO₂)
- Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂
- Fe_3O_4/TiO_2
- Fe₃O₄/ Ag
- Sin catalizador (Fotólisis pura)

El catalizador comercial de TiO_2 (P25 DEGUSSA) ha sido el más efectivo de todos, degradando en mayor medida la molécula de formaldehído, alcanzando cerca de un 76 % en tan solo 45 min.

El resto de nanocompuestos no han respondido del todo bien, tanto el Fe-Si-Ti y Fe-Ag sus cinéticas son prácticamente idénticas a la reacción de FOTOLISIS, con lo cual es de suponer que o bien dichos nanomateriales no funcionan con la degradación de este contaminante, o bien necesitan mayor tiempo de activación para degradar, caso que otros trabajos publicados han realizado como por ejemplo "M. Khanmohammadi, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 20 (2014) 1841-1844", trabajando de 0 a 5-6 h.

El nanocompuesto de Fe-Ti parece haber degradado algo más que los anteriores pero tampoco ha sido efectivo en este intervalo de tiempo, alcanzando tan solo alrededor de unos 18 % de fotodegradación en los 45 min medidos. Por otra parte en este sentido, del mismo artículo citado anteriormente, trabajo referido a la "Fotodegradación de HCHO en un nanocompuesto de Fe₂O₃/TiO₂", la siguiente Tabla, detalla la tendencia cuantitativa de degradación de dicho contaminante HCHO en el tiempo, donde obtienen un valor similar tras 60 min de reacción, en torno a un 25 % de degradación o concentración relativa, y se obtiene un 18 % en 45 min con el catalizador Fe-Ti. Por lo tanto, es posible, que dichos materiales necesitan activarse durante un plazo de tiempo mayor para mejorar su actividad fotocatalítica.

1.1.3 FENOL

En el marco del desarrollo del proyecto también se ha estudiado otro posible contaminante en aguas residuales, como es el compuesto orgánico fenol, partiendo de una concentración de 1·10-5 mol/L.

Según se menciona en la bibliografía estudiada, el fenol se degrada de forma menos eficiente fotocatalíticamente que el formaldehído, posiblemente debido a su estructura molecular, más compleja y difícil de atacar, con muchos enlaces dobles o por los intermedios de degradación que producen especies secuestradoras o inhibidoras de radicales.

Para la determinación del fenol se empleó el método de análisis específico descrito, por la norma estándar para aguas residuales, la UNE 77053.







CAIDIMME () INSTITUTO TECNOLÓGICO METALMECÁNICO, MUEBLE, MADERA, EMBALAJE Y AFINES

Al igual que en casos anteriores, se forma un compuesto coloreado, proporcional a la cantidad de fenol presente, y se miden sus absorbancias con un espectrofotómetro a una longitud de onda de 500 nm y una cubeta de vidrio de 5 cm.



Ilustración 7. Reacción general para determinación de Fenoles en disolución acuosaa

Los ensayos se realizaron variando el tipo de catalizador, y un ensayo se realizó sin catalizador alguno.

- FOTÓLISIS
- EVONIK/DEGUSSA P25
- Fe₃O₄@Ag
- Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂
- Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂@Ag
- Fe₃O₄@TiO₂











Ilustración 8. Variación de concentración de fenol en disolución para varias condiciones de reacción

De entre todos ellos, el más eficiente es otra vez el TiO₂ P25 EVONIK/DEGUSSA, que en tan solo aprox. 15 min es el más efectivo, logrando un valor promedio aproximado del 85 % de degradación. El resto de nanocompuestos con magnetita son menos efectivos, no superando el 50 % de fotodegradación. Esto puede ser debido a que los intermedios producidos van generando un sistema de inhibición de radicales con compuestos como la hidroquinona. De entre todos los nanomateriales con hierro, el nanocompuesto Fe₃O₄@Ag parece ser el más efectivo, su eficiencia de degradación es cercana al 50 % una vez transcurrido 30 min. Los nanocompuestos que incluyen en su composición TiO₂ presentan degradación de fenol en el siguiente orden de actividad fotocatalítica:

 $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2 > Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2@Ag > Fe_3O_4@TiO_2$.









1.1.4 CONCLUSIONES

En el sistema desarrollado y para cualquier condición es el fotocatalizador comercial P25 el más activo, debido principalmente a su capacidad para adsorber el contaminante cualesquiera. De entre los contaminantes probados el azul de metileno para la probar la descoloración de aguas contaminadas con orgánicos ha sido el más estudiado. Así en condiciones neutras el orden de actividad de descoloración de aguas contaminadas ha sido en orden decreciente de actividad:

P25>Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂/Ag>Fe₃O₄/TiO₂>Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂>Fe₃O₄/Ag>Fotólisis

Por el contrario cuando se tratan aguas básicas, esto es condiciones alcalinas, la fotoactividad de decoloración del agua residual está exacerbada para todos los catalizadores, siendo el grado de fotólisis equiparable al de fotocatálisis en aguas neutras con P25.

Solamente se ha podido medir la reducción de DQO con azul de metileno, ya que a las concentraciones de reacción correspondían al rango de determinación del kit de DQO del laboratorio de AIDIMME, en contraposición al formaldehido y el fenol. En caso de la reducción de DQO se ha obtenido la siguiente secuencia decreciente de grado de reducción de DQO:

Fe₃O₄/Ag>Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂(pH=6)>Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂(pH=29,3)>Fe₃O₄/TiO₂>P25 P25>Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂(pH=10,5)>Fotólisis

Para el formaldehído al tratarse de un único grupo químico en general la fotodegradación ha sido más discreta, siendo el orden decreciente de eliminación del contaminante como se muestra en la siguiente secuencia: $P25>Fe_3O_4/TiO_2>Fe_3O_4/Ag=Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2=Fotólisis$

Así del mismo modo para el fenol, se ha obtenido la siguiente secuencia en el grado de degradación fotocatalítica:

P25>Fe₃O₄/Ag>Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂>Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂/Ag>Fe₃O₄/TiO₂>Fotólisis









2 PAQUETE DE TRABAJO 5.- MEDIDAS DE LA EFECTIVIDAD DE LOS NANOSISTEMAS SINTETIZADOS EN LA DEPURACIÓN FOTOCATALÍTICA DE AGUAS Y CUANTIFICACIÓN DEL GRADO DE RECUPERACIÓN

Los objetivos de este paquete de trabajo son determinar la eficacia como fotocatalizadores de los nanosistemas desarrollados y el desarrollo de la metodología adecuada para evaluar el grado de recuperación de los nanosistemas tras su uso en la depuración fotocatalítica de aguas residuales.

2.1 TAREA 5.1.- DESARROLLO DE SISTEMAS DE CAPTACIÓN DE NANOCOMPUESTOS

En la literatura científica se contemplan dos estrategias para facilitar la recuperación de las nanopartículas, las estructuras tipo "core-shell" con núcleo magnético (mediante imanes permanentes o electroimanes) o bien microreactores (mediante sistemas de filtración).

La separación magnética es un proceso adecuado para la eliminación y reutilización de los materiales magnéticos por aplicación de un campo magnético externo añadido. Uno de los puntos críticos en la reutilización de nanopartículas es la agregación de estas ya que en ausencia de recubrimientos muestran superficies hidrofóbicas y tienden a aglomerarse. La incorporación de partículas magnéticas de Fe_3O_4 en una matriz de TiO_2 , puede bloquear esta agregación y aumentar la durabilidad de los catalizadores. Además, tales catalizadores disponen de una alta área superficial y un tamaño de poro bien definido, aumentando con ello su actividad fotocatalítica.

Dadas las propiedades magnéticas de los catalizadores utilizados en este proyecto, surge la necesidad de valorar el potencial de separación magnética del nanocompuesto en el reactor y su reutilización en un nuevo ciclo. Con este objetivo, se ha llevado a cabo una investigación de la recuperación de la máxima cantidad posible de nanocompuesto acoplando un imán a la base de un reactor.

POSIBLES ALTERNATIVAS DE RECUPERACIÓN.

Las fuerzas magnéticas que actúan sobre las nanopartículas con motor magnético, son las responsables de su separación del medio de reacción, una vez finalizada la misma. La fuerza se puede estimar con la siguiente expresión

$$F_m = \mu_0 * V_p * (M_{P*}\nabla) * H_a$$









Dónde:

 $\mu_0 \, es$ la permeabilidad del espacio libre

M_p y V_p son el volumen y la magnetización de las partículas

H_a es la intensidad del campo magnético aplicado

Como se puede deducir de la anterior ecuación, a mayor volumen de partícula, mayor fuerza de atracción, pero puede ir en detrimento de la superficie de catálisis, por lo que muchas veces se debe llegar a un compromiso entre actividad catalítica y posibilidad de recuperación.

Después de la fotocatálisis en un tiempo determinado de los posibles contaminantes tratados, se intenta que la solución resultante (agua junto con el catalizador magnético dispersado) contenido en el batch o reactor, sea separado y reutilizado de nuevo en otro ciclo de depuración, y así se da salida al agua sobrenadante-clarificada con el fin de verterla, con una buena calidad de depuración.

Las posibles soluciones o alternativas para recuperar y reutilizar el catalizador podrían ser:

2.1.1 COLOCACIÓN DE UN IMÁN EXTERNO.

La colocación de un imán en las paredes externas de un reactor en reposo, creando un campo magnético en esa superficie, permite una separación eficaz de la mezcla acuosa junto con el catalizador, decantándose este por magnetismo

2.1.2 EMPLEO DE ELECTROIMANES.

Un posible diseño sería el empleo de electroimanes que transmitieran la fuerza magnética a un medio poroso o rejilla en el interior de la sección del reactor o tanque de depuración, simulando una filtración con una apertura de poro viable. Estos imanes se diseñarían para que la fuerza magnética se active por una corriente eléctrica para poder reutilizar los materiales nanomagnéticos retenidos en una etapa anterior.

2.1.3 MEMBRANAS NANOPOROSAS DIALÍTICAS.

Este tipo de tecnología se basa en el empleo de membranas nanoporosas dialíticas que solamente dejan pasar las moléculas más pequeñas junto con las de agua y así quede retenido el catalizador. Dicho proceso de flujo de agua a través de la membrana podría llevarse a cabo por medio de una ósmosis inversa, de mayor a nula concentración de nanopartículas magnéticas, aumentando la presión del flujo de agua en sentido contrario al natural. Debido a la baja presión osmótica que ejercerían los nanocompuestos magnéticos fotocatalíticos diluidos, el proceso no sería muy costoso.

2.1.4 CAMPOS MAGNÉTICOS GENERADOS POR SOLENOIDES.

Un solenoide es cualquier dispositivo físico capaz de crear un campo magnético sumamente uniforme e intenso en su interior, y muy débil en el exterior. Los solenoides son capaces de concentrar un alto gradiente de separación magnética, una técnica ampliamente empleada para este proceso denominado HGMS. Consiste en una pila de alambres de metal magnéticamente sensibles instalada dentro de un sistema electromagnético, en un HGMS. El mecanismo consiste en generar grandes gradientes de campo alrededor de los cables, distribuyendo y atrayendo las partículas magnéticas hacia las superficies de los alambres. La generación por tanto de estos gradientes es uno de los factores cruciales para la recogida de









partículas. El tamaño y las propiedades magnéticas de las partículas, y el área de las superficies magnetizadas también desempeñan funciones importantes para la recogida de dichas partículas. La recogida eficaz de dichas partículas requiere que la fuerza magnética domine a la gravitatoria, inercial, de arrastre de líquidos y de difusión de fuerzas cuando la suspensión de las partículas fluye a través de la unidad de separación. La fuerza magnética depende del tamaño de la partícula, ya que un gradiente de campo magnético limitado para partículas distantes, incluso unos centímetros de más, hace que dichas NPs no puedan ser atraídas, permaneciendo suspendidas en solución, por lo tanto se debe tener en cuenta además, la velocidad y la fuerza de arrastre de la corriente que fluye.

Como punto de partida para la recuperación de las nanopartículas magnéticas se han tomado dos métodos de separación, **la decantación magnética por uso de un imán de neodimio y la electromagnética con uso de un motor magnético por solenoides**. Los resultados obtenidos indican la necesidad de mejorar ambos sistemas sobre todo para un posible diseño en continuo con vertido directo del agua tratada. En el caso del solenoide, se debe tener en cuenta varios factores para la elección de la unidad de separación magnética. Un estudio previo indica que la aplicación de un campo magnético en una conducción mediante un solenoide sería capaz de retener nanopartículas de magnetita con unas propiedades magnéticas determinadas. Las principales propiedades para la caracterización de los materiales magnéticos son:

- Magnetización de saturación M_s
- Magnetización remanente M_R
- Coercitividad HC
- Permeabilidad magnética, μ_m,











Ilustración 9. Magnetización inducida en una dispersión de nanomagnetita por un campo magnético externo. La fuerza que se ejerce es directamente proporcional al flujo magnético H y el momento magnético de las nanopartículas y la constante de proporcionalidad es la permeabilidad magnética en medios diamagnéticos

Uno de los factores estudiados es el comportamiento de magnetización de las nanopartículas. Un campo magnético externo es capaz de mantener una magnetización en una dispersión de nanomagnetita. El pH de la suspensión es un factor que influye en el grado de magnetización. En el caso planteado en el presente proyecto, se han sintetizado núcleos de los nanocompuestos siempre con magnetita en medio amoniacal. Es por ello que en la Figura anterior la magnetización que corresponde a este sistema está más expandida verticalmente con respecto a otras realizadas en otras condiciones y que no se tienen en cuenta aquí.

Haciendo cálculos con los datos de la figura anterior, se llega por ejemplo a que si se aplica un campo magnético de 81 Oe, se podrían retener nanopartículas de 200 nm en una corriente de 85 L/h fluyendo con una velocidad de 0,075 m/s. Esto se calcula mediante el balance de fuerzas entre la fuerza magnética y la de rozamiento que tiene un nanocompuesto considerado como una esfera en el agua tratada, anulándose al menos o siendo la de rozamiento menor a la fuerza magnética.









Si se aplica una fuerza magnética mediante un solenoide, de acuerdo con la ecuación que rige el campo magnético de un solenoide, con las espiras y longitud del bobinado, así como con la corriente eléctrica, se llega a los siguientes parámetros de diseño:

Parámetro		Valor
Número de espiras:		64
Corriente Eléctrica:		2 A
Longitud del bobinado:		0,020 m
Campo generado:		6427 A/m
Material:	Cobre	3,17 ohm/m
Longitud del cable:		3,787 m
Voltaje:		24 Volts

 Tabla 3 Diseño inicial de un solenoide que es capaz de vencer la fuerza de arrastre del agua contaminada sobre nanomagnetita de 200 nm de diámetro de nanoesfera.

Para el ensayo con este tipo de dispositivo generador de un campo magnético, se adquirieron solenoides que más se ajustaban al diseño, y se pasó una suspensión de nanopartículas de magnetita diluidas a razón de 20 L/h.

En la siguiente figura se observa las nanopartículas que quedan retenidas en el tubo que pasa por el interior del solenoide. Cuando se desplaza el tubo interno, una vez desmontado el sistema, se observa como las nanopartículas han quedado retenidas en la zona donde el campo magnético era más intenso



Ilustración 10 Conducción pasante por un solenoide por la que ha circulado una dispersión de nanopartículas magnéticas diluidas a 20 L/h. Una vez desmontado el sistema de captación se ha desplazado el tubo para observar la retención de las nanopartículas









2.1.5 MEDICIÓN DEL GRADO DE RECUPERACIÓN DE LOS NANOSISTEMAS Y MICROREACTORES.

Tras la evaluación de la eficacia fotocatalítica de los nanosistemas, se realizarán medidas para determinar el grado de recuperación de los mismos. Para ello, se tendrán en cuenta dos criterios:

- El grado de recuperación del catalizador nanométrico, utilizando los sistemas indicados anteriormente y comprobando el contenido del fotocatalizador que queda retenido en dichos sistemas respecto al existente inicialmente.
- La reutilización en posteriores ciclos de depuración, determinando si existen variaciones de la actividad fotocatalítica tras su recuperación, que se tratará en el entregable E5-2.

2.1.6 COLOCACIÓN DE UN SISTEMA MAGNÉTICO EXTERNO.

Uno de las cuestiones de interés es disponer de un sistema de medida que nos pueda dar una idea de la cantidad de nanopartícula magnética que se recupera del medio de reacción. En este sentido el % de recuperación del catalizador magnético se calcula con la evolución del grado de turbidez con el tiempo. La turbidez se mide en Unidades Nefelométricas de turbidez, o Nephelometric Turbidity Unit (NTU). El instrumento usado para su medida es el nefelómetro o turbidímetro, que mide la intensidad de la luz dispersada a 90 grados cuando un rayo de luz pasa a través de una muestra de agua. La turbidez nos indica por tanto, la reducción de la transparencia de un líquido causada por la presencia de materia sin disolver

Para ello se establece un intervalo que va desde la turbidez del agua completamente clarificada en un extremo y otro extremo con la máxima dispersión del catalizador en el medio acuoso. Así por cada instante de tiempo se determina el % de turbidez en el agua y por equivalencia el del catalizador decantado/separado magnéticamente.



Evolución de la turbidez con el tiempo de la mezcla catalizador-agua, aplicando un campo magnético externo al catalizador Fe₃O₄ diluido según la experimentación realizada en el laboratorio de AIDIMME.









2.1.7 PROCEDIMIENTO EN LABORATORIO DE AIDIMME.

El procedimiento propuesto consiste en las siguientes etapas:

-Introducir 10 mL de disolución del catalizador sintetizado más otros 20 mL de agua destilada en un beaker de 50 mL.

-No se sónica para no reducir (romper) más el tamaño de partícula en la disolución, pero SÍ QUE SE AGITA VIGOROSAMENTE, manualmente, para una completa dispersión y generar el máximo de turbidez (instante inicial) para cuantificarlo.

-Inmediatamente se mide la turbidez máxima del catalizador totalmente dispersado a t = 0 min.

-También se mide la turbidez del agua limpia sin catalizador como referencia.

-Decantación magnética para cada catalizador probado con magnetita, midiendo la turbidez del sobrenadante con la evolución del tiempo, cogiendo para ello alícuotas de 5 mL de la parte superior del líquido-disolución, y por equivalencia obteniendo el % de clarificado. Los instantes de tiempo empleados han sido: 0, 0.5, 1, 2, 4, 9, 12, 15, 17 y 20 min. Para demostrar su reproducibilidad, se realizan los ensayos dos veces por cada catalizador.



Tipo de Imán empleado y creación del campo magnético.

Como se puede apreciar en las figuras siguientes, tras 20 minutos de decantación magnética empleando un imán en contacto con la pared de un reactor, se ha podido clarificar las diluciones de nanomagnetita y del nanocompuesto $Fe_3O_4@TiO_2$.



Ilustración 11 Decantación magnética del nanocompuesto Fe₃O₄@TiO₂ sintetizado en el laboratorio









Los resultados de los porcentajes de recuperación evaluada por turbidimetria para las nanopartículas sintetizadas en laboratorio se muestran en la figura siguiente, donde se observa que los de mayor porcentaje de hierro en su composición muestran mayor eficacia de separación. Posiblemente, la alta turbidez del Fe₃O₄-TiO₂ observada frente al Fe₃O₄ diluido a un mismo de tiempo, no llegándose a clarificar la solución final, sea debido a la re-dispersión de las nanopartículas en el agua debido a su pequeño tamaño de partícula y peso ligero, donde el campo magnético creado por el imán no llega a tener la suficiente intensidad para ejercer una la fuerza de atracción necesaria, manteniéndose suspendidas por el medio disuelto y no decantándose.



Ilustración 12. Clarificado en función del tiempo de una dispersión de nanopartículas en presencia de un imán de Neodimio en contacto con la pared del recipiente

Otra posibilidad que ofrece la existencia del equipamiento en los laboratorios de AIDIMME, es la realización de determinación de metales en disolución mediante el empleo de la técnica ICP (Inductive Coupling Plasma). Se ha observado un buen grado de correlación entre las medidas de turbidez e ICP.











Ilustración 13. Comparativa ICP vs TURBIDEZ









2.2 TAREA 5.2. EVALUACIÓN DE LA EFECTIVIDAD FOTOCALÍTICA DE LOS NANOSISTEMAS Y MEDIDAS DEL GRADO DE RECUPERACIÓN DE LOS NANOSISTEMAS

Para evaluar la recuperación de los nanosistemas magnéticos que intervienen en el proceso de depuración de aguas, se ha empleado el mismo montaje utilizado anteriormente en el entregable 4.2. A este sistema se le incorpora unidades de captación de nanocompuestos mediante separación magnética/electromagnética apropiada. El sistema seleccionado debe permitir, a su vez, la re-dispersión de estos nanocompuestos en un posterior ciclo de depuración, donde se pueda comprobar si se mantiene la misma capacidad fotocatalítica.



Ilustración 14 Reacción por fotocatálisis en reactor encamisado.

Las propiedades magnéticas resultantes de los nanocompuestos sintetizados son uno de los factores que dictan la posibilidad de reutilización. Así la capacidad de recuperación de estos dependerá de la cantidad de magnetita presente en cada uno. Como se midió en el entregable 5.1 a través de la técnica de ICP y la recuperabilidad mediante turbidimetría, la clarificación de la suspensión de nanocompuestos tras la aplicación del campo magnético disminuye cuando la cantidad de fase de magnetita es menor y, consecuentemente, se hace muy difícil su recuperación.









2.2.1 ALTERNATIVAS DESARROLLADAS DE RECUPERACIÓN.

A continuación se muestran los tres métodos de separación magnética que nos ayudarán a decidir el tipo de separador a emplear.

2.2.1.1 IMÁN EXTERNO ACOPLADO A LA CONDUCCIÓN. SISTEMA JUNCO

Una serie de imanes esféricos de igual tamaño rodean externamente la superficie del tubo por el que se impulsa el fluido mediante una bomba de recirculación del agua contaminada del reactor fotocatalítico en el mismo.



Ilustración 15. Sistema Junco: Imán de neodimio permanente rodeando el tubo de paso de fluido.

El primer montaje propuesto incluye la conducción, que se muestra en la Figura anterior, acoplada a la salida del reactor y previo a la entrada de la bomba peristáltica. En este caso, el montaje permite, instalar y desinstalar manualmente los imanes esféricos en función de si se quiere retener o dispersar las nanopartículas magnéticas presentes en el fluido.

2.2.1.2 IMÁN EXTERNO ACOPLADO A UN DEPÓSITO DE CONTENCIÓN.

Como se puede apreciar en la Figura siguiente, este sistema consiste en un recipiente de acero recubierto, donde el flujo de mezclado del reactor entra por la parte superior del tapón blanco y tubo gris, choca con la base azul donde se inserta un potente imán de neodimio y unos milímetros por encima de dicha base, en forma de codo, se encuentra el orificio de salida por el que el agua escapa aparentemente sin catalizador. Se añaden dos conducciones a la entrada y salida del depósito para su incorporación previa a la recirculación del flujo del reactor. El sistema permite desacoplar el imán en caso de querer prescindir de la retención del catalizador para, por ejemplo, llevarse a cabo una fotodegradación de contaminantes posterior.











Ilustración 16. Sistema Depósito: con entrada vertical y salida lateral con base donde se puede alojar un imán permanente cilíndrico de neodimio.

2.2.1.3 EMPLEO DE ELECTROIMANES EN LA MISMA CONDUCCIÓN.

En la misma conducción que se emplea para el Sistema Junco de imanes fijos, se instala dos electroimanes en serie con conexión eléctrica en paralelo a la misma fuente de 24 V DC, como indica la siguiente figura.

La instalación del sistema en la conducción del flujo de mezclado del reactor es el indicado en la siguiente figura, orientados de forma óptima para el mayor rendimiento de la separación magnética.



Ilustración 17 Sistema Electroimanes: de 24V DC, con conexiones eléctricas sumergibles para su refrigeración en baño de agua.







27 de 97



Para prevenir el sobrecalentamiento del bloque de bobinas durante la media hora de ensayo, se dispone el sistema de retención magnética en un baño de agua con un nivel por debajo de las conexiones eléctricas como muestra la siguiente figura. Con esta refrigeración se ha comprobado que durante media hora en el sistema no se produce sobrecalentamiento que pueda producir fallo.

2.2.2 PRUEBAS INICIALES DE RECUPERACIÓN

Según los resultados obtenidos en el entregable 5.1 sobre la evaluación por turbidimetría de la capacidad de clarificación de efluentes con nanocompuestos en suspensión acuosa por decantación magnética, se escogen los nanocompuestos sintetizados en el laboratorio con mayor potencial de recuperación, $Fe_3O_4@TiO_2$ y $Fe_3O_4@Ag$, además de las nanopartículas de magnetita no combinada.

Se diluyeron aproximadamente 100 mg/l de cada uno de los nanocompuestos (Fe₃O₄@TiO₂, Fe₃O₄@Ag y magnetita) en 1 litro de agua destilada, simulando así las condiciones propuestas previamente en la fotodegradación catalítica de contaminantes. Se llevan las mezclas a un baño de ultrasonidos durante 30 minutos para asegurar la desaglomeración de nanopartículas y así aumentar su capacidad catalítica teórica, aunque solo se quiera comprobar en este caso la recuperación de estas. Se realizaron los ensayos de los tres sistemas distintos de retención magnética para cada compuesto a 4 caudales distintos. La magnetita es utilizada para evaluar el potencial de recuperación de las nanopartículas sintetizadas ya que no contiene capas externas de otros materiales y sería el caso más favorable para el empleo del magnetismo en su recuperación mediante captadores magnéticos.

En total se realizaron tres ensayos distintos de recuperación a distintos caudales para cada uno de los tres nanocompuestos.

2.2.3 PROCEDIMIENTO

En este estudio se ha simplificado el montaje del reactor ya que se tiene en cuenta exclusivamente la recuperación magnética. Por lo tanto, no es necesario el uso de la lámpara UV. Como se muestra en la siguiente figura, en cambio, se añade un elemento en el proceso, la separación magnética. Además, se prescindirá también del uso de contaminantes ya que no se va a cumplimentar la fotodegradación. Se preparará una disolución de nanocompuesto con una concentración de 100 mg por litro de agua destilada, manteniendo de este modo la misma concentración que en los entregables anteriores.



Ilustración 18 Esquema del montaje final del reactor a escala laboratorio para la separación magnética de nanocompuestos sintetizados







NANOH₂O - Actividades desarrolladas 2017-2018



2.2.4 IMÁN EXTERNO ACOPLADO A LA CONDUCCIÓN

Se midió la capacidad de retención de este sistema – sistema de juncos esféricos – durante media hora para varios flujos de caudal de mezclado en la conducción con los tres nanocompuestos sintetizados. Pasado este tiempo se extrajo la parte de conducción con el sistema de imanes fijos, y se vació el fluido con sumo cuidado de no arrastrar las nanopartículas retenidas magnéticamente. Dado que los nanocompuestos se quedan retenidos en la pared interna del tubo, se rellena el tubo con agua limpia taponando los extremos y se introduce en el baño de ultrasonidos durante 10 minutos, retirando previamente los imanes del tubo. La cantidad de retención del sistema magnético fue determinada por gravimetría para poder cuantificar el porcentaje en peso del material recuperado. Por lo que se traspasó el contenido de la conducción a un vaso de precipitados de 50 ml previamente pesado y se llevó a estufa a 105°C. Se pesó el residuo resultante y se comparó con la masa inicial de cada ensayo.

2.2.5 IMÁN EXTERNO ACOPLADO A UN DEPÓSITO DE CONTENCIÓN

Para evaluar la recuperación de los nanocompuestos sintetizados, se procedió de la misma manera que en el sistema de juncos esféricos anterior, instalando primero la conducción con el depósito de contención a la salida del reactor. Una vez cargado el sistema de reacción en recirculación a los cuatro caudales distintos, se acopló el imán externo en la base del depósito durante media hora. Para determinar la cantidad de nanocompuesto retenido, se desacopla la conducción y una vez vaciada ésta de líquido, se desacopló el imán. No fue necesario el baño de ultrasonidos ya que el material queda retenido en la base azul, por lo que directamente se limpió bien su interior con chorros de agua. Se comprobó por gravimetría la recuperación magnética.



Ilustración 19. Descripción de elementos montaje con separación magnética









2.2.6 ELECTROIMANES TIPO SOLENOIDE ACOPLADOS A LA CONDUCCIÓN

Tal y como se procedió con los sistemas anteriores, se evaluó el potencial de retención de este sistema durante media hora para varios caudales de fluido a través de la conducción con las diluciones de los nanocompuestos. Pasado este tiempo, se extrajo la parte de conducción con los electroimanes. Se vació y relleno de agua destilada y, una vez taponados los extremos, se desconectó la alimentación eléctrica y se desacoplaron las bobinas de la conducción. Se introdujo en el baño de ultrasonidos y posteriormente se limpió con chorros de agua el interior, que se recogió en un vaso de precipitados para determinar la cantidad de nanopartículas o nanocompuestos retenidos por gravimetría.

2.2.7 RECUPERACIÓN MAGNÉTICA DE LOS NANOCOMPUESTOS

En la siguiente tabla se muestra el porcentaje de recuperación de la magnetita Fe₃O₄, siendo estos los valores más elevados de entre todas las nanopartículas con propiedades magnéticas estudiadas, tal y como era de esperar.

Caudal Bomba	Recuperación del Sistema		
(l/h)	Sistema Junco	Depósito	Electroimán
85,3	43%	5%	11%
56,8	50%	11%	5%
28,4	26%	40%	18%
9,5	33%	22%	18%

Tabla 4 Porcentajes de recuperación de Fe₃O₄ tras los ensayos con los distintos sistemas de separación

Seguidamente, se muestra los resultados de recuperación para $Fe_3O_4@TiO_2$ mediante los distintos sistemas. En este caso, no se realizó el ensayo para el menor caudal en el sistema de contención ni electroimán.

Caudal Bomba	Recuperación del Sistema		
(l/h)	Junco	Depósito	Electroimán
85,3	4%	0%	12%
56,8	2%	0%	23%
28,4	1%	0%	16%
9,5	3%	-	-

Tabla 5. Porcentajes de recuperación de Fe₃O₄@TiO₂ tras los ensayos con los distintos sistemas de separación.









Caudal	Recuperación del Sistema		
(l/h)	Sistema Junco	Depósito	Electroimán
85,3	4%	2%	0%
56,8	0%	4%	1%
28,4	3%	5%	2%
9,5	-	13%	2%

Finalmente, se procedió de manera análoga para la muestra de nanoparticulas de Fe₃O₄@Ag.









Tabla 6. Porcentajes de recuperación de Fe3O4@Ag tras los ensayos con los distintos sistemas de separación.



Ilustración 20. Porcentajes de retención de los nanosistemas sintetizados de misma concentración para las alternativas propuestas de métodos de separación magnética y distintos flujos de recirculación

Según los resultados de las Tablas y gráficas anteriores, se puede deducir que los valores más altos obtenidos han sido los de la magnetita para el sistema de juncos. Pero esto no es representativo del comportamiento para el resto de nanocompuestos, ya que están sintetizados para obtener un núcleo magnético tipo core-shell. Por lo que, como se esperaba, la magnetita sintetizada da valores mayores de recuperación magnética para todos los sistemas ensayos.

En el caso de Fe₃O₄@Ti y Fe₃O₄@Ag, se comprueba que el uso de los imanes distribuidos con la configuración descrita (sistema junco) no resulta en porcentajes de recuperación lo suficientemente significativos para ser tenido en cuenta.









2.2.8 OPTIMIZACIÓN DE LA RECUPERACIÓN Y MEDIDA DE LA EFICACIA DEL NANOCOMPUESTO FOTOCATALÍTICO

En esta etapa se quiere desarrollar un procedimiento de recuperación magnética de manera que el catalizador empleado, nanocompuesto TiO_2/Fe_3O_4 , sea probado varios ciclos con el fin de recuperarlo magnéticamente y ser reutilizado en un nuevo ciclo. De este modo podrá comprobarse su eficiencia en el proceso de fotodegradación experimental en un primer lugar y posteriormente sin UV, por medio de un sistema magnético colocado en línea, recuperarlo en gran medida para su posterior reutilización en otro nuevo ciclo.

2.2.9 PROCEDIMIENTO

Con el montaje experimental ya preparado en su momento en el entregable 4.1, se realizan ciclos de depuración fotocatalítica con el catalizador $Fe_3O_4@TiO_2$, con el fin de comprobar de nuevo su actividad fotocatalítica. Para ello al igual que en anteriores ocasiones, dicho catalizador es introducido en un medio de agua residual supuesto, con azul de metileno como contaminante. Las condiciones experimentales han sido:

- Reactor encamisado de 1 L.
- Trampa de condensados de 100 mL, para la recogida de muestras.
- Bomba peristáltica con potencia de agitación 3,0 para fotocatálisis y 2,0 para decantación magnética.
- Lámpara fluorescente UV de luz negra de marca Philips modelo/08 con una irradiación de 370 ± 20 nm.
- Concentración inicial del contaminante azul de metileno (C_0) = 8,70 ·10⁻⁶ mol/L o bien 2,78 mg/L.
- Una concentración aproximada de catalizador $Fe_3O_4@TiO_2$ de 107,5 mg/L dispersados en el medio acuoso (agua destilada).
- Y como sistema magnético para la fase de recuperación del catalizador, dos imanes permanentes circulares unidos y colocados en la base de una trampa de condensados, donde se recogen las muestras para su cuantificación.

En las siguientes Figuras se muestra como queda el montaje experimental para los ciclos de fotocatálisis con lámpara UV y recuperación magnética sin UV; éste último con la adición de la disposición de dos imanes unidos en la base de la trampa de condensados.







NANOH₂O - Actividades desarrolladas 2017-2018





Ilustración 21 Llenado del contaminante azul de metileno y catalizador Fe₃O₄@TiO₂ y posterior reacción fotocatalítica del sistema reactor encamisado de 1 L de volumen, con lámpara UV para irradiar (λ = 370 nm), trampa de condensados y bomba peristáltica de recirculación con potencia de agitación 3,0.



Ilustración 22. Adición de un sistema magnético por decantación para la recuperación máxima de catalizador tras el proceso fotocatalítico. Proceso llevado a cabo sin encendido de la lámpara UV y con la disposición de dos imanes unidos en la base de la trampa de condensados o recogemuestras. La bomba peristáltica en esta fase trabaja con una potencia de agitación de 2,0.









Para desarrollar los ciclos de fotodepuración y decantación magnética, se realiza en primer lugar y como ya se ha ido haciendo en anteriores fases del proyecto, una fotocatálisis con el catalizador de Fe₃O₄@TiO₂ y azul de metileno, de manera que se recoja muestras a tiempo 0 y 30 min para las medidas de las absorbancias de azul de metileno a 650 nm, con el fin de calcular el % de eficiencia fotocatalítica que sigue manteniendo dicho nanocompuesto. Seguidamente con esta última concentración, se apaga la lámpara UV y se añade al sistema reactor dos imanes unidos para la decantación magnética en la base de la trampa de condensados, y tras media hora de decantación, se procede a valorar y calcular finalmente el % de recuperación del catalizador decantado en el fondo del recogemuestras o trampa. Finalmente, dicho catalizador recogido, se reutiliza para un posterior ciclo y se repone catalizador fresco hasta conseguir la misma concentración (mg/L) de partida, comprobando de nuevo su eficacia en cuanto a actividad fotocalítica.

2.2.10 CONCLUSIONES

En las condiciones experimentales en las que se ha desarrollado este estudio, con el azul de metileno como contaminante, se destaca como, en el primer ciclo en tan solo media hora, el catalizador $Fe_3O_4@TiO_2$ es capaz de decolorar la molécula orgánica, cromófora, en un 61 % como refleja el siguiente gráfico. A su vez la decantación magnética sin el empleo del UV, con la disposición elegida de dos imanes permanentes, en 30 min, se ha recuperado un 42,6 % en el fondo de la trampa de condensados. El segundo ciclo no ha sido tan efectivo, debido al cambio de muestra fresca de catalizador (2 lotes distintos) y posiblemente al tamaño de partícula disuelta en el medio residual.

No obstante, se reproducirá de nuevo este estudio, con un nuevo lote de síntesis de $Fe_3O_4@TiO_2$, en el paquete de trabajo 6 del proyecto, empleando la unidad demostrativa desarrollada al efecto.








Tiempo radiación(min)	Absorbancia Contaminante-Cat 650 nm	% Eficiencia [Analito fotodegradación exp (mol/L		[Analito] (mg/L)
0	0,475	0,0%	6,438E-06	2,059
30	0,192	61,0%	2,512E-06	0,803
	1 ^{er} CICLO (Fotocatálisis y Rec	cuperación magnética si	n UV)	
Mas	a inicial catalizador =	129,0	mg	
M ₀ vaso pr	recipitados vacío (100 mL) =	55,3583	g	
M ₁ retenida en e	el vaso tras evaporación líquido	= 55	mg	
% Recupera	ción catalizador en 1 ^{er} ciclo =	42,64	%	
Absorba	ncia tras 1ª decantación =	0,189	A	
Cauda	al bomba peristáltica =	2,0		
Tiempo de	e decantación magnética =	30	30 min	

Tabla 7 Primer ciclo de fotodegradación con lámpara UV y catalizador TiO₂/Fe₃O₄ (fresco lote 2) y posterior recuperación magnética.



Ilustración 23. Porcentajes de los ciclos de fotodegradación con lámpara UV y reactor encamisado y posterior decantación magnética para Fe3O4@TiO2 en un sistema de recirculación en continuo con bomba peristáltica







36 de 97



2.2.11 OPTIMIZACIÓN DE LA RECUPERACIÓN Y MEDIDA DE LA EFICACIA DEL NANOCOMPUESTO BIOCIDA

Se quiere comprobar experimentalmente el efecto del lavado y reutilización del nanocompuesto $Fe_3O_4@Ag$ en:

- 1. Las propiedades de separación magnética mediante uso de imanes permanentes
- 2. El efecto biocida de este tipo de nanoparticulas con el test microbiológico de inhibición.

Para ello se ha determinado las etapas de un ciclo de forma similar a los procesos propuestos en un tratamiento terciario de aguas residuales. Se podría encontrar, pues, una etapa de mezclado con el contaminante (azul de metileno). Dado que se quiere estudiar la efectividad de la reutilización y el poder biocida de las nanopartículas, no se ha utilizado la lámpara UV. Por lo que, tras un tiempo de mezclado, se pasa a la etapa de separación magnética. Posteriormente, se realiza el lavado y extracción del residuo magnético y finalmente se recircula a la entrada del reactor. Además se comprueba analíticamente el efecto de los ciclos de recuperación en el efecto biocida del Fe₃O₄@Ag.

Para ello previamente se realizaron análisis microbiológicos, a distintas concentraciones de nanocompuestos y para diversas bacterias que pueden estar presentes en el agua.

2.2.11.1 TEST CUALITATIVO DEL EFECTO BIOCIDA. ADECUACIÓN DE LA MUESTRA Y PREPARACIÓN DEL ENSAYO

PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS DE NANOCOMPUESTOS:

Se ha tomado una muestra fresca del nanocompuesto de Fe₃O₄@Ag ,(volumen de 10 ml), previamente sonicado durante 10 minutos para garantizar la dispersión total de la muestra inicial del catalizador en suspensión. Se ha secado en su totalidad en una estufa a 105°C y por diferencia de pesada se ha calculado la cantidad total del nanocompuesto en la muestra.

Inicialmente, se realizan los ensayos para un barrido de concentraciones de $Fe_3O_4@Ag$ y así poder analizar el efecto de la disminución de la cantidad del nanocompuesto en la inhibición de bacterias. Se han utilizado 3 Eppendorf de 2 ml cada uno para pesar la cantidad exacta del nanocompuesto y poder realizar tres alícuotas de distinta concentración.

Se ha añadido agua autoclavada (exenta de microorganismos) a la muestra y tras someter las disoluciones de Fe₃O₄@Ag a un baño de ultrasonidos durante 30 minutos, inmediatamente después se ha realizado el ensayo microbiológico. Con el tratamiento en baño de ultrasonidos, se ha tratado de conseguir la disgregación de partículas de plata, procurando la máxima liberación de los iones responsables de la actividad antimicrobiana.









PREPARACIÓN DE LA SUSPENSIÓN BACTERIANA:

Para verificar el efecto biocida del nanocompuesto con el método del halo, ya utilizado en el entregable 3.2, se han empleado disoluciones bacterianas de concentración determinada de cultivos de:

- Bacteria Gram-positiva: Staphylococcus aureus ATCC 6538P
- Bacteria Gram-negativa: Pseudomonas aeruginosa ATCC 13388
- Bacteria Gram-negativa: Escherichia coli ATCC 8739

Estas cepas son generalistas y comúnmente presentes en la caracterización de patógenos e indicadores microbiológicos de calidad.

Los cultivos Stock son proporcionados por la CECT (Colección Española de Cultivos Tipo). Una vez activados los liófilos, las cepas se mantienen en tubos inclinados con medio TSA (Triptona Soja Agar) a 40 °C.

El inóculo bacteriano se prepara a partir de un cultivo tras dos pasos del stock. Las transferencias se llevan a cabo con caldo nutritivo y se incuban durante 24h a 37 °C. A continuación se hacen diluciones seriadas de la suspensión bacteriana final en una solución salina estéril (0,8% NaCl) para determinar la concentración de la carga bacteriana. El recuento bacteriano se realiza mediante diluciones seriadas en placas de medio TSA. Así pues se obtiene mediante dilución una suspensión bacteriana de 5x10⁶ ufc/ml.



Placas Petri para la preparación de los ensayos del halo de inhibición









A continuación, se preparan placas con medio de cultivo TSA (sobre el que posteriormente se colocaran los discos con los que serán inoculados los nanocompuestos de ensayo) a razón de cinco placas por cada una de las especies bacterianas y por cada una de las tres concentraciones de los nanocompuestos. En cada una de las placas se siembran 80 μ l de la suspensión bacteriana de trabajo de 5x10⁶ ufc/ml.

		C1	C2	C3
E coli	d disco (mm)	W (mm)	W (mm)	W (mm)
1	14	2,25	1,57	1,53
2	14	1,5	1,05	1,78
3	14	0,9	1,4	1,37
4	14	0,9	1,57	0,58
5	14	1,03	1,16	1,07
Media		1,32	1,35	1,27
Ps. aeruginosa	d disco (mm)	W (mm)	W (mm)	W (mm)
1	14	2,87	2,98	3,25
2	14	3,12	3,08	3,74
3	14	3,06	3,54	3,26
4	14	3,21	2,98	4,09
5	14	3,59	3,61	4,2
Media		3,17	3,24	3,71
S. aureus	d disco (mm)	W (mm)	W (mm)	W (mm)
1	14	3,45	3,54	3,24
2	14	2,75	2,96	3,62
3	14	2,9	3,35	3,63
4	14	3,01	3,55	3,24
5	14	3,52	4,25	3,26
Media		3,13	3,53	3,40

Tabla 8. Resultados obtenidos del test cualitativo del método del halo de inhibición del poder biocida del Fe₃O₄@Ag a diferentes concentraciones para tres tipos de bacterias distintos









CONTROL E. coli	PROCLIN150
d disco (mm)	W (mm)
19,17	16,85
CONTROL Ps. aeruginosa	PROCLIN150
d disco (mm)	W (mm)
17,74	22,78
CONTROL S. aureus	PROCLIN150
d disco (mm)	W (mm)
18,89	29,28

Tabla 9 Resultados obtenidos de las probetas de control del test cualitativo

2.2.11.2 EFECTO SOBRE EL PODER BIOCIDA DE LOS CICLOS DE RECUPERACIÓN MAGNÉTICA, LAVADO Y RECIRCULACIÓN

Se realizaron 5 ciclos consecutivos de decantación-lavado-reutilización de la misma muestra de catalizador. Se tomaron muestras del primer, tercer y quinto ciclo para realizar el análisis del poder biocida. La concentración se mantuvo igual en las tres muestras y para ello se añadió agua destilada al residuo seco de los ciclos. Se considera una concentración de 2,5 mg/ml

Para la experimentación, se parte de una disolución de 560 mg/l del catalizador en una mezcla de agua destilada y azul de metileno para considerar el efecto del contaminante industrial en los posibles ciclos de recuperación. En este caso, primero se ha pipeteado 5 ml de la dispersión homogénea del catalizador de concentración conocida en el minireactor, siendo este el estado inicial. Se adicionan primero 15 ml de agua destilada y se agitan manualmente. Se adicionan otros 20 ml de agua y 10 ml de la disolución de azul de metileno.

Una vez finalizado el primer ciclo, el residuo seco que queda después del secado de la mezcla magnética es pesado y redispersado en 20 ml de agua destilada. De esta suspensión de $Fe_3O_4@Ag$ se pipetean 2 ml y se lleva a un vidrio de reloj para su pesada y posterior traspaso a un eppendorf esterilizado para el ensayo cualitativo del halo de inhibición. A esta muestra se le llama "Ciclo 1" ya que se quiere estudiar el efecto del ciclo 1 en el poder biocida. Este procedimiento se repite tras finalizar el ciclo 3. En el caso del último ciclo, se pesa directamente 1,5 mg del residuo seco del ciclo 5 y se llevan al eppendorf con la ayuda de 0,6 ml de agua destilada.









El segundo ciclo da comienzo cuando se añaden otros 20 ml de agua destilada a la suspensión del nanocompuesto, además de 10 ml de azul de metileno. Se trabaja de manera análoga a lo descrito para el primer ciclo con la diferencia de que, tras secar la mezcla y pesar el residuo seco, se añaden directamente 40 ml de agua destilada, iniciando así el siguiente ciclo.

		Ciclos	de recupei	ración
		Ciclo 1	Ciclo 3	Ciclo 5
E coli	d disco (mm)	W (mm)	W (mm)	W (mm)
1	15	0,5	0,3	0
2	15	0	0,1	0
3	15	0,54	0,1	0
Media		0,35	0,17	0,00
Ps. aeruginosa	d disco (mm)	Ciclo 1	Ciclo 3	Ciclo 5
1	15	0	0	0,93
2	15	0,99	0	1,23
3	15	0,91	0	0,45
Media		0,63	0,00	0,87
S. aureus	d disco (mm)	Ciclo 1	Ciclo 3	Ciclo 5
1	15	1,31	1,35	1,76
2	15	1,6	1,33	1,88
3	15	2,04	1,11	1,78
Media		1,65	1,26	1,81

Tabla 10 Resultados del test del efecto biocida por el método del halo de inhibición recogidas tras los ciclos de lavado y recuperación magnética









	CONTROL +					
	PROCLIN150		PROCLIN150		CONTR	OL -
E coli	d disco (mm)	W (mm)	d disco (mm)	W (mm)		
1	15	18,17	15	0		
2	15	16,83	15	0		
3	15 17,98		15	0		
Media		17,66		0		

 Tabla 11 Control positivo y negativo del test del efecto biocida por el método del halo de inhibición de E.coli

	CONTROL + PROCLIN150		CONTR	OL -
Ps. aeruginosa	d disco (mm)	W (mm)	d disco (mm)	W (mm)
1	15	20,48	15	0
2	15	20,97	15	0
3	15	22,2	15	0
Media		21,22		0

Tabla 12 Control positivo y negativo del test del efecto biocida por el método del halo de inhibición de Ps. aeruginosa









	CONTR	OL + N150	CONTR	OL -
S. aureus	d disco (mm)	W (mm)	d disco (mm)	W (mm)
1	15	31,13	15,6	0
2	15	29,08	15,6	0
3	15	29,04	15,6	0
Media		29,75		0

Tabla 13 Control positivo y negativo del test del efecto biocida por el método del halo de inhibición de S. aureus

De los resultados obtenidos se observa como el material de ensayo tras los tres ciclos de recuperación presenta un poder biocida menor frente a la bacteria coliforme *E. coli*, siendo mayor frente a *Ps. aeruginosa* seguida de *S. aureus*. Respecto a los resultados obtenidos en el apartado anterior, la tendencia de eficacia antimicrobiana sigue siendo la misma, sin embargo, es evidente como tras la recuperación del nanocompuesto $F_{e3}O_4$ @Ag la eficacia es menor pues se observa un halo de inhibición menor, por lo que el nanocompuesto pierde efectividad en comparación con la muestra inicial sin contaminante ni reutilizada.

Entre ciclos, parece ser que para *E. coli* tras sucesivas etapas de recuperación la capacidad biocida disminuye, pero no ocurre así para *Ps. aeruginosa* y *S. aureus*. Concretamente, en el caso de *Ps. aeruginosa* la capacidad biocida aumenta en el último ciclo de recuperación y en el caso de *S. aureus* se mantiene a lo largo de los tres ciclos.

El ensayo queda validado por el correcto crecimiento de cada una de las especies bacterianas, y los controles se comportan adecuadamente.

De los resultados obtenidos, en general, se observa que los ciclos de recuperación no afectan significativamente al efecto biocida del nanocompuesto. Comparando las probetas positivas del ciclo inicial con el final, no se observan diferencias significativas. Para la bacteria E.coli el poder biocida del nanocompuesto, a las concentraciones de ensayo, es despreciable. Se observa una anomalía en la tendencia de la muestra del ciclo tres. Esto puede ser debido a una dispersión o homogenización de la muestra deficiente que pudiese afectar a la disponibilidad de los iones de plata.









3 PAQUETE DE TRABAJO 6.- UNIDAD DEMOSTRATIVA

El objetivo de este paquete de trabajo es la obtención de una unidad demostrativa a escala de laboratorio (sistema de 5 a 10 litros) de los nanosistemas desarrollados, en los que se podrá evaluar la efectividad fotocatalítica con contaminantes industriales. Estos resultados servirán para introducir la tecnología desarrollada en empresas de los sectores madera, mueble y embalaje.

3.1 TAREA 6.1.- ELECCIÓN DE LOS MEJORES NANOSISTEMAS.

En el entregable 5.1 se describió el método más conveniente, a la vista de los resultados obtenidos, para la recuperación de nanocompuestos magnéticos. Las propiedades magnéticas resultantes de los nanocompuestos sintetizados son las que establecen la posibilidad de recuperación y reutilización. La magnetización va a depender, entre otros factores, de la cantidad de magnetita que compone cada nanocompuesto. Es interesante recordar en este apartado, los resultados obtenidos en tareas anteriores en cuanto a porcentajes de cada componente de la nanopartícula (relación de partículas en el nanocompuesto), y las eficacias de recuperación determinadas mediante la técnica de ICP y turbidimetría.

Magnetita\Fase	Fe ₃ O ₄	Ag	TiO ₂	SiO ₂	%Rec. ICP	%Rec. Turbidez
Fe ₃ O ₄ diluido	100%	0%	0%	0%	100%	100%
Fe ₃ O ₄ @Ag	78%	22%	0%	0%	94%	98%
Fe ₃ O ₄ @TiO ₂	7%	0%	93%	0%	96%	81%
$Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$	6%	0%	66%	29%	61%	42%
$Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2@Ag$	1%	5%	88%	6%	15%	17%

 Tabla 14 Composición de las fases de cada nanocompuesto junto con su recuperabilidad mediante campos

 magnéticos.

Como hecho relevante, la magnetización del nanocompuesto disminuye de forma importante cuando la cantidad de fase magnetita **está por debajo del 7 %**, y por ello se hace muy difícil su recuperación (también influye negativamente la presencia de dióxido de silicio recubriendo el nanocompuesto). Este hecho es coincidente con lo observado en otras publicaciones, en las que nanocompuestos con pequeños núcleos de magnetita, tienen menor momento de magnetización a medida que al núcleo se compone de más capas de otras sustancias diamagnéticas, J. Wang et al. / Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 406 (2015) p.104.

En el presente entregable se proponen reajustes en la síntesis de aquellos sistemas en los que se piense que se puede mejorar alguna característica y se describen los nanosistemas que mejores resultados ofrezcan para su utilización en la unidad demostrativa. Del mismo modo se realizan ajustes de los sistemas de recuperación desarrollados para su adaptación a la unidad demostrativa.









3.2 ALTERNATIVAS DESARROLLADAS DE NANOCOMPUESTOS.

En función de los resultados obtenidos en los paquetes de trabajo anteriores, tanto a nivel de degradación fotocatalítica de los contaminantes así como de la retención de nanocompuestos, se escogerán los mejores nanosistemas.

En las siguientes tablas se muestra una comparativa entre los parámetros de RECUPERABILIDAD, DECOLORACIÓN (1h), REDUCCIÓN DE DQO (1h), MEJOR RESULTADO DECOLORACIÓN y MEJOR RESULTADO GLOBAL, donde en cada una de las tablas, se diferencia por degradación de contaminante, ya sea por decoloración del agua o por eliminación de fenol y formaldehido. Se ha establecido un código por colores, correspondiendo el verde a los datos más convenientes, el amarillo a aquellos intermedios y el rojo a los deficientes. Esto sólo es orientativo y para los tiempos y concentraciones con los que se ha medido. Por lo tanto, se puede concluir que el nanocompuesto de mejor comportamiento es el $Fe_3O_4@TiO_2$ en todos los casos.

CONTAMINANTE	Azul de n	netileno			
NANOCOMPUESTO	RECUPERABILIDAD	DECOLORACIÓN (1h)	REDUCCIÓN DE DQO (1h)	Mejor resultado decoloración	Mejor resultado global
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂	40%	35%	34%	Recuperabilidad%*Decoloración% = (14%)	5%
Fe ₃ O ₄ @TiO ₂	80%	50%	28%	Recuperabilidad%*Decoloración% = (40%)	11%
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ @Ag	17%	50%	No detectada DQO inicial.	Recuperabilidad%*Decoloración% = (9%)	2%
Fe ₃ O ₄ @Ag	100%	26%	42%	Recuperabilidad%*Decoloración% = (26%)	11%

Tabla 15 Datos de recuperabilidad valorado mediante turbidimetría y eficiencia de decoloración, así como reducción de DQO.

CONTAMINANTE	Formaldehido		
NANOCOMPUESTO	RECUPERABILIDAD	DEGRADACIÓN (1h)	Mejor resultado
Fe ₃ O ₄ @TiO ₂	80%	17%	Recuperabilidad%*Degradación% = (14%)

Tabla 16 Datos de recuperabilidad y eficiencia de eliminación del nanocompuesto más activo frente al formaldehído.









CONTAMINANTE	Fenol		
NANOCOMPUESTO	RECUPERABILIDAD	DEGRADACIÓN (1h)	Mejor resultado
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂	40%	50%	Recuperabilidad%*Degradación% = (20%)
Fe ₃ O ₄ @TiO ₂	80%	40%	Recuperabilidad%*Degradación% = (32%)
$Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2@Ag$	17%	50%	Recuperabilidad%*Degradación% = (9%)
Fe₃O₄@Ag	100%	40%	Recuperabilidad%*Degradación% = (40%)

Tabla 17 Datos de recuperabilidad y eficiencia de eliminación del nanocompuesto más activo frente al formaldehído.

3.3 SINTESIS DE NANOCOMPUESTOS A EMPLEAR EN UNIDAD DEMOSTRATIVA

Los catalizadores que en principio se emplearan en la unidad demostrativa serán el TiO_2 comercial puro y en estado sólido, y el Fe_3O_4/TiO_2 previamente sintetizado también en estado sólido.

3.3.1 NANOPARTÍCULAS DE TIO2 COMERCIAL

Con respecto al óxido de titanio (IV) en polvo y en su forma anatasa, con peso molecular 79,87 g/mol, densidad 3,9 g/mL a 25 °C y tamaño de partícula < 25 nm, se empleará una cantidad determinada en función del escalado del reactor a utilizar. Si en fases anteriores del proyecto, se empleaban unos 100 mg de catalizador por 1 L de disolución de agua residual, para este caso, con un volumen de reactor mayor, se introducirá una cantidad equivalente y proporcional al volumen de agua residual. El catalizador comercial empleado en la unidad demostrativa, que se muestra en la siguiente imagen, es TiO₂ anatasa (Sigma Aldrich).

3.3.2 SÍNTESIS DE F_E/T_I EN EL LABORATORIO AIDIMME

De los catalizadores con magnetita estudiados en el presente proyecto, por los resultados de recuperabilidad magnética y fotocatalíticos obtenidos con el azul de metileno, que simula un contaminante en un agua residual sintética, los estudios en la unidad demostrativa se centrarán en el nanocompuesto Fe_3O_4/TiO_2 . La síntesis de dicho material se puede basar en dos trabajos, en el de *Pedro M. Álvarez, Applied Catalysis B (2010)* o bien en el de *Chen, Qian y Wei, J. Mater Sci (2010)*.









3.3.2.1 PROPUESTA 1: PEDRO M. ÁLVAREZ (2010)

Para el caso del trabajo de *Pedro M. Álvarez (2010)*, la síntesis de dichas nanopartículas Fe-Ti pueden prepararse de la siguiente manera:

- 120 mg de Fe₃O₄ dispersados en 50 mL de n-propanol, sonicados durante 15 min en un baño ultrasónico.
- Dispersión transferida a un matraz erlenmeyer, donde 50 mL de agua miliQ y 150 mL de n-propanol son añadidos, sonicando la mezcla durante 30 min.
- Adición de una cantidad de TiSOP (Isopropóxido de Titanio (IV)) a la mezcla de reacción, sonicando durante 3 h.
- Temperatura controlada por debajo de los 35 °C durante las etapas de sonicación.
- Las partículas catalíticas resultantes son separadas magnéticamente, realizando lavados 3 veces con etanol y llevadas a estufa durante toda la noche en un horno a 60 °C.
- Las NPs magnéticas obtenidas pueden calcinarse a 400 °C durante 1 h con aire estático.

3.3.2.2 PROPUESTA 2: CHEN, J. MATER SCI (2010)

Por otro lado, del trabajo de *Chen, J. Mater Sci (2010)*, la síntesis de dichas nanopartículas Fe-Ti pueden llevarse a cabo:

- En primer lugar se debe realizar la <u>síntesis del fluido magnético</u> exactamente como se ha indicado en el apartado 1.1, preparando una mezcla de 35,5 g de PEG más 15 mL de agua destilada añadidos a un matraz de tres bocas bajo vibración ultrásonica, manteniendo un reflujo constante durante 10 min. A dicha solución se añaden 40 mL de agua gota a gota y 1 % FeCl₂ bajo atmosfera de N₂ con agitación vigorosa.
- Cuando la solución anterior se mantenga uniforme, se añaden al matraz 12 mL 0,06 % H₂O₂. El pH debe ser ajustado a 11-13 con NaOH (3 mol/L)
- La reacción es desarrollada a 55 °C durante 3 h hasta conseguir un "negro uniforme" del fluido magnético. Dicha solución es precipitada y separada con un campo magnético (imán).
- La dispersión fluida (sobrenadante) es lavada una vez cada 4 h con agua destilada (4 o 5 ciclos de 40 mL) hasta que el fluido magnético sea significativamente neutro.

Para la síntesis del nanocompuesto a preparar según *Chen (2010),* a partir de este fluido magnético existen dos posibilidades, el "método ácido-sol" y el "método de precipitación homogénea".

3.3.2.3 "MÉTODO ÁCIDO-SOL"

- El fotocatalizador composite Fe_3O_4/TiO_2 es preparado con 8,5 mL de titanato de butilo más 10 mL de etanol, formando una solución amarilla transparente.
- 20 mL (1 mol/L) de HNO₃ añadido gota a gota con agitación forzada. Se tiene que tener cuidado con la adición del ácido debido a que se puede formar un gel semisólido y que para disgregarlo y se disuelva conviene pasarlo por ultrasonidos. Se mantiene









agitación continua durante 1 h 30' y se ajusta el pH a 1,5 con NaOH (1 mol/L), obteniendo una solución B transparente.

- Seguidamente se añade el fluido magnético, reacción desarrollada en agitación durante 1,5 h y 100 °C, alcanzándose un pH entre 6 y 7. Se debe tener especial cuidado en que cuando se evapore todo el disolvente líquido, se retire el vaso del agitador y termostato por peligro de sobrecalentamiento.
- Finalmente se obtiene una pasta de nanocompuestos de color marrón, donde dicho compuesto es obtenido por separación, decantación magnética, lavando con agua destilada y secando a temperatura ambiente durante 24 h.



Ilustración 24 Formación del nanocompuesto Fe₃O₄@TiO₂ de color marrón y decantación magnética con lavados de agua destilada (4 o 5 ciclos de 40 mL).

- El agua finalmente se elimina por evaporación en una estufa a 100 °C durante toda la noche. El resultado final es una aglomeración de sólido de nanocompuesto Fe/Ti en el vaso de precipitados en el cual se puede comprobar las propiedades magnéticas de dichas NPs al aproximarle un imán.
- Además, para homogeneizar al máximo el tamaño de los nanocompuestos, sobre todo las más grandes que han cristalizado, se puede disminuir su tamaño empleando un mortero de porcelana. Finalmente, se pesan en una balanza analítica. En la síntesis descrita con este método "ácido-sol" se obtiene una cantidad promedio de 2,70 g de nanocompuesto.











Ilustración 25 Molturado del nanocompuesto Fe₃O₄@TiO₂ y pesado.

"MÉTODO DE PRECIPITACIÓN HOMOGÉNEA"

- En el segundo caso, dicho nanocompuesto se prepara mezclando el fluido magnético con pH ajustado entre 3-4 con una solución de ácido de sulfúrico 1 mol/L, añadiendo a su vez una solución acuosa de Ti(SO₄)₂, 0,1 mol/L.
- Seguidamente se añade gradualmente urea 1,2 mol/L a la solución bajo la condición de pH 2-3, temperatura 80-100 °C con agitación.
- A continuación se lleva a cabo la neutralización e hidrólisis del precursor nano-TiO₂, empaquetado gradualmente sobre la superficie de hierro magnético nuclear. El proceso de peptización (formación de coloide) y envejecimiento con tratamiento térmico se lleva a cabo con agitación vigorosa durante 3 h.
- El nanocompuesto es separado por decantación magnética, lavando con agua desionizada y secando a temperatura ambiente durante 24 h.

3.3.3 SISTEMAS DE RECUPERACIÓN EN EL DISEÑO DE LA UNIDAD DEMOSTRATIVA

La recuperación magnética a gran escala es uno de los retos en el tratamiento de aguas con fotocatalizadores con propiedades magnétic

as. Por ello, se han comparado distintos métodos de recuperación magnética de los nanocompuestos sintetizados en el laboratorio AIDIMME para su incorporación en la unidad demostrativa.

3.3.3.1 DETERMINACIÓN DE LA RECUPERABILIDAD.

En las tareas anteriores del proyecto se ha comprobado que el uso de imanes en la base de una trampa de condensados por donde fluye el fluido es una buena manera de cuantificar la recuperabilidad magnética del sistema.

En la tarea 5.1 se estudió la decantación magnética en sistemas simples, con catalizadores con fase magnetita en disolución acuosa. Se determinó la recuperabilidad del sistema midiendo la turbidez del sobrenadante transcurridos 20 minutos de decantación por medio de un imán externo, como se detalla en la figura a continuación.













Ilustración 26 Evolución de la turbidez con el tiempo de la mezcla catalizador-agua, aplicando un campo magnético externo con imán detallado arriba, al catalizador Fe₃O₄ diluido

De los resultados que se obtuvieron en su momento, se observan diferencias de recuperabilidad de los nanocompuestos utilizando el mismo campo magnético. La clarificación del sobrenadante es mayor cuanto mayor porcentaje de magnetita contiene el nanocompuesto. Además, se ha de procurar no reducir más el tamaño de partícula en la disolución ya que esto dificulta la decantación magnética.

Con estos datos se comprueba el potencial de recuperabilidad de los nanocompuestos sintetizados. En estado estacionario, es posible clarificar el agua contaminada a tratar en más del 80% para magnetita (diluida) así como en los sistemas $Fe_3O_4@TiO_2$ y $Fe_3O_4@Ag$. El uso de imanes colocados en la base del reactor queda reflejado, por lo tanto, como un buen sistema de recuperación de nanopartículas con magnetismo.

Se busca un sistema que trabaje en continuo, por lo que se ha de encontrar la configuración de imanes permanentes/electroimanes y flujo de fluido óptimo para recuperar la mayor parte de nanocompuesto con la aplicación de un campo magnético en estas condiciones. Para evaluar la recuperación directa de las nanopartículas, se deberá pesar el residuo seco antes y después de la aplicación de dicho campo. En los siguientes apartados se trabajará de esta manera, utilizando reactores preparados para una etapa previa de fotodegradación, con uso de bomba peristáltica con flujo de fluido regulable y distintas configuraciones de imanes permanentes/electroimanes en contacto con un recipiente. Este recipiente será desacoplado una vez finalizado el tiempo de recuperación magnética para pesar el residuo seco resultante.

3.3.3.2 IMANES PERMANENTES

Una vez se incluye el sistema de recuperación magnética al circuito de fotodegradación catalítica con flujo de recirculación, se observa una recuperación en el sistema magnético entre los ciclos estudiados.

Para favorecer la decantación magnética, se emplea una recirculación a bajas velocidades permitiendo garantizar el máximo contacto posible entre el imán permanente y la superficie de vidrio de la trampa de condensados. En la tarea 5.2 se optó por incluir un sistema de decantación magnética colocando dos imanes circulares unidos como muestra a continuación.











Ilustración 27 Adición de un sistema magnético por decantación para la recuperación máxima de catalizador tras el proceso fotocatalítico. Proceso llevado a cabo sin encendido de la lámpara UV y con la disposición de dos imanes.

El proceso de recuperación del nanocompuesto ocurre una vez concluida la etapa de fotocatálisis sin luz UV, donde se reduce ligeramente el caudal de la bomba peristáltica y se acoplan imanes permanentes de neodimio de una mayor fuerza magnética a la base del frasco de vidrio.

3.3.4 ALTERNATIVAS PARA LA MEJORA DE LA SEPARACIÓN MAGNÉTICA

Tras los resultados obtenidos en la tarea 5.2, se proponen mejoras en el sistema de decantación magnética, incluyendo un número de frascos de vidrio recogemuestras conectados en serie y acoplándose en su base los imanes permanentes o electroimanes de distinta o igual fuerza magnética.

3.3.4.1 ELECTROIMÁN

En vista a maximizar la recuperación de los catalizadores con magnetita en el medio de agua residual, donde se ha fotodegradado previamente un contaminante disuelto, se dispone de varias opciones para mejorar el sistema de decantación magnética.

Se puede trabajar con una serie de electroimanes de diferente fuerza magnética, según su tamaño, trabajando con uno o bien combinando dos o tres electroimanes como muestra la siguiente figura.











Sistemas de decantación magnética, electroimanes e imanes permanentes combinados en serie o en paralelo. Sentido del fluido vertical y frontal al campo magnético.

3.4 DESCRIPCIÓN Y REPRODUCCIÓN DE LOS CONTAMINANTES A EMPLEAR EN LA UNIDAD DEMOSTRATIVA

El tratamiento de aguas a nivel industrial es complejo ya que la composición de contaminantes puede proceder de diversos orígenes y la eficiencia de degradación de estos dependerá de diversos factores. En el estudio a escala de laboratorio que se ha realizado hasta este momento, se ha considerado un agua residual sintética con un solo tipo de contaminante industrial en cada caso. Se han escogido tres contaminantes tipo como representación de los tratamientos pertinentes en los sectores de la madera, mueble y embalaje. Es el caso del azul de metileno que configura una estructura de contaminante recalcitrante debido a que la eliminación del color/tinte es difícil. Además se ha evaluado la degradación fotocatalítica del formaldehido y del fenol, sustancias de elevada toxicidad, presentes en las aguas residuales del sector, en su mayoría debido a los procesos de encolado.

3.4.1 AZUL DE METILENO

La unidad demostrativa diseñada obliga a trabajar a mayor volumen de agua residual con contaminante respecto a los anteriores diseños experimentales, como ya se indicó en la memoria. En este caso, se emplea como simulante de contaminante, azul de metileno, y se prepara un mayor volumen de solución acuosa pero a la misma concentración de trabajo de otras experiencias, $8,70 \cdot 10^{-6}$ mol/L de forma que se trabaja en un rango lineal en cuanto a la relación entre absorbancia y concentración. Solamente basta con emplear mayor volumen de agua y peso de azul de metileno, para el ensayo se emplea en el circuito y reactor unos 8,5 L para el reactor encamisado de 10 litros de capacidad así como 3 litros para el reactor de 5 litros (en ambos casos, se trata de la capacidad volumétrica del encamisado del reactor).









3.4.2 FORMALDEHIDO

Otro nuevo contaminante a tener en cuenta es el formaldehído, que como ya se indicó en su momento, es característico por su presencia medioambiental en los vertidos al ser muy común en las composiciones de tableros de madera, partículas MDF, etc, o en las resinas de barnices de recubrimientos aplicados a las superficies.

De acuerdo al calibrado realizado en su momento por el método espectroscópico acetilacetona y tomando como referencia una solución de formaldehído, cuya concentración es de 986 mg/L valorado frente a un patrón primario. Teniendo en cuenta el orden de concentraciones del calibrado y la experiencia acumulada de los técnicos de AIDIMME en materia de detección de HCHO en tableros y otros productos, la concentración de formaldehido fue de 2,83·10⁻⁵ mol/L, equivalente a 0,85 mg/L, cuya absorbancia a 412 nm se encuentra dentro de la zona lineal de la ecuación de "Lambert Beer", que es lo deseable por cuestiones de precisión, tanto para el camino óptico de 1 cm como para el de 5 cm.

Para la unidad demostrativa (UD), se podría emplear la misma concentración pero en mayor volumen, 8,5 L ó 3 litros en función del reactor que se vaya a emplear en la unidad demostrativa.

La determinación de HCHO se basa en la reacción de Hantzsch en la cual el formaldehído en solución acuosa reacciona con iones amonio y acetilacetona para dar diacetildihidrolutidina (DDL), complejo amarillo, cuya absorbancia máxima es a 412 nm *(UNE EN 12460-5:2016)*.

3.4.3 FENOL

Para la determinación del fenol se emplea el método de análisis específico descrito, por la norma para aguas residuales UNE-ISO 6439:2013: Calidad del agua. Determinación del índice de fenol. Método espectrométrico de la 4-aminoantipirina después de la destilación.

Uno de los procedimientos que indica esta norma se denomina "colorimetría" y permite la determinación de concentración de fenol como contaminante. Atendiendo a los niveles de concentración previsible y teniendo en cuenta la ecuación de calibrado que se realizó en su momento, se emplea una concentración de $1 \cdot 10^{-5}$ mol/L que equivale a 0,94 mg/L de fenol, como simulante de contaminante de este tipo en un agua residual.









4 Tarea 6.2.- Realización de la unidad demostrativa con contaminantes industriales

En esta tarea se ha desarrollado una unidad demostrativa móvil para el tratamiento de aguas con degradación fotocatalítica y recuperación de los nanocompuestos utilizados y su posible aplicación en el sector industrial.

En el entregable 6.2 se puede ver la relación de todos los componentes adquiridos del equipo y el montaje realizado, teniendo en cuenta las características específicas del conjunto. El aspecto final de la unidad demostrativa es el que se puede ver a continuación:



Ilustración 28 Vista general de la Unidad demostrativa.

Por otro lado, se ha evaluado aguas industriales aportadas por empresas colaboradoras en el proyecto, analizando la complejidad en el tratamiento de aguas de vertido reales, con alta carga de materia orgánica y múltiples contaminantes.









4.1 CONTAMINANTE INDUSTRIAL PARA EL TRATAMIENTO DE VERTIDO ACUOSO

Las aguas residuales de origen industrial se caracterizan por contener, en ocasiones, altas cargas de materia orgánica y elevadas concentraciones de contaminantes de los procesos de fabricación, limpieza, mantenimiento, etc. Por lo general, estas requieren de un pretratamiento para adecuar la carga de contaminantes a parámetros viables de vertido a alcantarillado para su depuración en las Estaciones de Depuración de Aguas Residuales municipales (EDARs) o bien un tratamiento completo en su Gestión Integral como residuo acuoso. En ambos casos, se presenta la oportunidad de uso de la tecnología desarrollada como solución complementaria para su tratamiento, incluyendo la fotocatálisis-recuperación como una etapa más dentro del proceso de depuración.

Se ha recolectado un agua residual industrial real de una empresa colaboradora del proyecto para analizar la depuración del contaminante industrial característico del sector de la madera, mueble y embalaje en la unidad demostrativa. La muestra industrial es un agua residual (sin depurar) que viene de una acumulación de agua generada en el proceso de encolados de una empresa del sector madera, para su gestión externa como residuo acuoso.

Como se observa en la figura, la muestra sin diluir presenta un color blanco opaco. Tras un tiempo, el agua se clarifica, quedando una parte sedimentada en el fondo del recipiente. El residuo sedimentado es un material en forma de partículas discretas y de color blanco, mientras que el sobrenadante es transparente e incoloro.



Ilustración 29 Agua industrial concentrada

Este residuo puede provenir de diversas fuentes de resinas y colas utilizadas en el proceso de fabricación de productos derivados de la madera, siendo los contaminantes típicos de estas aguas residuales el formaldehído y el fenol y otros restos de polímeros orgánicos, como resinas de urea-formol, etc...









4.2 CARACTERIZACIÓN DEL AGUA RESIDUAL

Para caracterizar el agua residual y conocer el grado de contaminación que presenta, se miden los siguientes parámetros:

DQO, COT, Aromaticidad, Turbidez y contenido en formol y fenol, conductividad y pH.

Se miden estos parámetros de la muestra de agua sin diluir para caracterizar y poder comparar los niveles de contaminación existentes con las aguas que simulaban aguas contaminadas, previamente descritas en los entregables.

Para la medición de alguno de estos parámetros se requiere de una filtración ya que el color de la muestra interferiría con la medida de estos. Para ello se pasa el agua industrial por un filtro de tamaño de poro de 0,45 µm. Como se observa en la figura, tras el filtrado la muestra es prácticamente transparente.



Ilustración 30. Agua industrial concentrada antes y después de la filtración con tamaño de poro 0,45 μm

Los métodos de análisis utilizados para la caracterización son los siguientes:

- La DQO se determina con el kit comercial de Merck, Spectoquant Test en cubetas DQO para los distintos rangos de medidas dependiendo de las concentraciones previsibles de la muestra. La Demanda Química de Oxígeno indica la cantidad de oxígeno necesaria para la oxidación de la muestra con una solución sulfúrica del dicromato potásico y sulfato de plata como catalizador. La muestra se digiere durante 2 horas y se analiza en un espectrofotómetro.
- Conductímetro y pHmetro dual con medida de temperatura y patrones para verificación y calibrado.
- Para la determinación del fenol se empleó el método de análisis específico descrito, por la norma de calidad del agua UNE 77053: Métodos de análisis de agua en vertidos industriales. Determinación de fenoles: método colorimétrico con 4-aminoantipirina.
- La turbidez se mide con el Microprocesador portátil de Hanna Instrument. Se basa en iluminar con una fuente de luz LED de infrarrojos con una longitud de onda de 890 nm. La unidad de medida es FTU pero tiene un valor equivalente a la NTU.









Formaldehído: se determina el formaldehído libre de manera análoga a como realizado en tareas anteriores. El método de determinación utilizado es el de colorimetría con acetilacetona. El reactivo reacciona con el formaldehído en presencia de acetato de amonio para formar la 3-5-diacetil-1-4-dihidrolutidina. La absorbancia de este complejo amarillo formado es medida en UV/Vis espectrofotómetro a 412 nm. Se prepara una dilución de la muestra para una concentración de formaldehído que se ajuste dentro de las rectas de calibrado realizadas por el equipo del laboratorio. La muestra se lleva a un volumen total de 10 mL a la que se le añaden 10 mL de la solución preparada de acetilacetona y otros 10 mL de acetato de amonio. Inmediatamente se calienta durante exactamente 10 minutos a 60°C y se deja enfriar durante aproximadamente 60 minutos para posteriormente medir la absorbancia a 412 nm con el espectrofotómetro.

PARÁMETRO	Filtrado 0,45 μm	Sin filtrar	A.R.I. típica Urea- Formaldehido resinas
DQO	150000 ppm		8000-20000 mg/l
Conductividad	4980 μS/cm		
рН	5,02		5,0-7,0
Formaldehido	3212 mg/l		500-8000 mg/l
Fenol	0,085 mg/l		
Turbidez		587 NTU	
Aspecto visual	Transparente e incoloro	Blanco	Blanco opaco sin filtrar, Grisáceo sobrenadante

 Tabla 18 Parámetros de medida para la caracterización del agua residual industrial

Según los parámetros de caracterización del agua residual, se observa que las concentraciones son elevadas ya que estas aguas vienen de tanques de acumulación de residuos y son tratadas de manera externa.









4.3 DETECCIÓN DE OTROS CONTAMINANTES QUÍMICOS EN EL AGUA RESIDUAL INDUSTRIAL POR CROMATOGRAFÍA DE GASES

Este apartado se centra en detectar otros contaminantes químicos diferentes al formaldehído, procedentes del agua residual industrial suministrada. Para ello, se emplea un cromatógrafo de gases modelo 7820A GC/5977B MSD.





Ilustración 31. Cromatógrafo de gases modelo 7820A GC/5977B MSD.









Análisis de cromatogramas según la muestra analizada:

Para este caso, se pincha directamente de la muestra de agua residual, extraída previamente con hexano. Se puede observar en el primer cromatograma, como los componentes mayoritarios comienzan a aparecer a partir de un tiempo de retención de 20 min del pinchazo con el método de ensayo empleado. Indicar que los picos que aparecen antes del tiempo 4.223 min corresponden al disolvente empleado. A partir de ese tiempo, la identificación y áreas cromatográficas del resto de picos corresponderían a la muestra pinchada, siendo las especies mayoritarias las siguientes:

MUESTRA AGUA RESIDUAL INDUSTRIAL								
Nombre componente	Fórmula	Tiempo de respuesta	% Altura del pico	Área cromatográfica	% Área			
Tetracosano	$C_{24}H_{50}$	21,993	50,71	64623892,72	39,06			
Pentacosano	$C_{25}H_{52}$	22,801	49,28	58130180,86	35,13			
Derivado fenol*	$C_{25}H_{36}O_2$	23,021	100	123076026,74	74,38			
Hexacosano	$C_{26}H_{54}$	23,561	39,99	53926545,95	32,59			
*Phenol, 2,2`-methylenebis[6-(1,1-dimethylethyl)-4-ethyl								













Debido a que la extracción se realiza con hexano, la mayor de parte de los compuestos que aparecen identificados con una mayor área en el cromatograma son de naturaleza no polar.

Como puede observarse, estos contaminantes son principalmente alcanos de cadena larga y por otro lado se detecta la presencia del antioxidante 425 (Phenol, 2,2`-methylenebis[6-(1,1-dimethylethyl)-4-ethyl), usado para prevenir el envejecimiento de caucho natural, caucho sintético y resinas sintética por el oxígeno, temperatura alta, rayos ultravioleta, y evitar el cambio de sus propiedades físicas y la coloración de la resina.



Ilustración 33. Estructura del Phenol, 2,2`-methylenebis[6-(1,1-dimethylethyl)-4-ethyl

En este sentido, existe la posibilidad que este tipo de compuesto interfiera de alguna forma en el proceso de degradación, ya que poseen propiedades antioxidantes.

Es preciso para poder realizar una tratamiento correcto de las aguas residuales, el recopilar toda la información posible acerca de los posibles componentes de las materias primas que acaban estando presentes en el agua residual de una empresa

4.3.1 FOTODEGRADACIÓN CON PRODUCTO COMERCIAL Y ADECUACIÓN DE PARAMETROS DE CONTROL

Se ha analizado la fotodegradación del agua residual industrial para verificar su tratamiento en el sistema de unidad demostrativa desarrollado. Para ello, se ha realizado la fotodegradación con el catalizador comercial del nanocompuesto escogido. Dado que el Fe₃O₄@TiO₂ sintetizado en laboratorio tiene como fase catalítica el TiO₂, se ha adquirido un TiO₂ comercial de similares características (anatasa y tamaño de partícula). Se ha realizado los ensayos de fotolisis y fotocatálisis con TiO₂ comercial para tomar estos datos como referencia para su posterior uso en una implementación de la unidad demostrativa con fotodegradación y recuperación magnética.









4.3.1.1 PARÁMETROS DE CONTROL DE LA UNIDAD DEMOSTRATIVA Y ADECUACIÓN DEL AGUA INDUSTRIAL

Para la adecuación de la muestra según los parámetros de caracterización del agua residual se deberá diluir o pretratar la muestra para ajustar las condiciones a la unidad demostrativa.

En diversas publicaciones científicas con relación a la degradación fotocatalítica del formaldehido con TiO₂ comercial, así como en la tarea 4.2 en el que se estudió el efecto de la concentración del contaminante en la eficacia de fotodegradación, se observa que a menor concentración de este, mayor será su eficacia. Se fija por lo tanto, según los resultados obtenidos en este estudio, una concentración aproximada de **2 mg/l** para ser tratada en la unidad demostrativa. Por lo que, en el caso del agua industrial de la empresa colaboradora se ha diluido 1/1.500 pipeteando 2 mL de la muestra inicial. La adecuación de la muestra para su tratamiento consta exclusivamente de una dilución (con agua destilada), sin necesidad de pretratamiento, ya que el volumen que se dispone de la muestra inicial es adecuado para ello.

PARAMETRO		
Caudal	29	l/h
Vreactor	2,5	L
Valimentación	3	L
Co Formaldehido (teórico)	2,14	mg/l
DQO máx	200	Ppm
рН	6	

Tabla 19. Parámetros del ensayo de degradación de Formaldehido

Para la adecuación de la muestra a los parámetros de diseño, se ha filtrado la muestra inicial dos veces consecutivas acoplando a dos jeringuillas distintas un filtro de disco de 0,45 µm con la finalidad de separar los sólidos en suspensión y sedimentables que se forman y pueden interferir en las medidas realizadas y eficiencia de fotodegradación.









4.3.2 CICLO DE FOTODEGRADACIÓN DE LAS AGUAS INDUSTRIALES

Tras la adecuación del agua residual industrial de la empresa colaboradora para la alimentación del reactor, se realiza un ensayo de fotolisis para la determinación de la evolución del formaldehído frente al tiempo. No existe catalizador en el medio

El reactor se llena con el agua residual alimento, teniendo en cuenta que para el encamisado y condiciones será necesario 2,5 L. Con ayuda de la bomba peristáltica se llena el reactor directamente del tanque de alimentación, intentando en la medida de lo posible que no se generen burbujas de aire. Una vez completada y estabilizada la recirculación se da comienza a la fotolisis encendiendo las lámparas UV durante 90 minutos.

Se toma muestras cada 10 minutos para determinar el formaldehído libre en el agua residual, registrando además la DQO, pH y conductividad inicial y final.



Ilustración 34. Agua Residual Industrial con elevado contenido en formaldehido, fotólisis en la UD con lámpara UV 370 nm, reactor 5 L y bomba peristáltica a 600 rpm. Sentido del flujo de las agujas del reloj.









4.3.3 FOTODEGRADACIÓN CON NANOPARTÍCULA DIÓXIDO TITANIO COMERCIAL

Se procede de manera análoga para la fotocatálisis, añadiendo una etapa de media hora de disgregación del TiO₂ en el agua industrial. Se toma muestra cada 10 minutos para determinar el formaldehído libre en el agua residual, registrando además la DQO, pH y conductividad inicial y final. Se han realizado dos pruebas distintas con el catalizador TiO₂ comercial y el agua residual industrial diluida. La primera fotocatálisis se realizó durante dos horas. Posteriormente se preparó nuevo alimento y catalizador y se realizó el ensayo con luz ultravioleta durante 6 horas para analizar el efecto del tiempo.



Ilustración 35. Agua Residual Industrial con elevado contenido en formaldehido y Nanopartículas de TiO₂ Comercial, fotocatálisis en la UD con lámpara UV 370 nm, reactor 5 L y bomba peristáltica a 600 rpm.

En la siguiente figura se muestran los resultados obtenidos para la fotolisis y fotocatálisis del agua residual industrial real, tomando la concentración de formaldehído como parámetro de evolución frente al tiempo. Se puede observar que la tendencia de la fotolisis es a aumentar la concentración de dicho contaminante. Al añadir el catalizador comercial a una nueva muestra de igual concentración de formaldehído se presenta una drástica reducción de dicha tendencia. En este caso, tras dos horas de fotodegradación con TiO₂ comercial no existía gran diferencia entre la concentración inicial y final.











Ilustración 36. Evolución con el tiempo de la concentración de formaldehído libre presente en la muestra a ensayar de Agua Residual Industrial al aplicar luz UV 370 nm en la UD

Se comparan los resultados obtenidos con la fotodegradación del agua residual industrial (REAL) frente a los obtenidos en la tarea 4.2 con un agua residual sintética compuesta de formaldehído y agua destilada. Al tratarse de un agua simple preparada en laboratorio, la tendencia de la fotolisis se mantuvo estable frente a la fotocatálisis donde se pudo demostrar la eficacia de fotodegradación con las nanopartículas de TiO₂ comercial y en menor porcentaje los nanocompuestos sintetizados. En el caso del agua residual industrial, el uso de TiO₂ comercial no demuestra una eficiencia de fotodegradación. Una de las hipótesis que se valoran es que la muestra, de composición compleja, no es estable en el tiempo, si bien por una degradación de algún compuesto que genere formaldehído, bien por inestabilidad del formaldehído en reacciones con los compuestos del agua residual. La composición del agua residual industrial es compleja ya que puede venir de distintas resinas y productos del encolado de productos derivados de la madera. La descomposición de las resinas en agua incluye al propio formaldehído, así como gases como el metano y metanol, que a su vez se degradan en formaldehído.









4.3.4 ETAPAS DE PRETRATAMIENTO Y ESTABILIZACIÓN DEL CONTAMINANTE

Se decide realizar etapas previas de pretratamiento y estabilización de la muestra antes de continuar con los ensayos de fotocatálisis.

El pretratamiento incluye el filtrado de la muestra inicial y separación del condensado durante al menos un día. Además se realizan unas pruebas de tratamiento térmico en el que se deja la muestra durante dos horas a 60 °C modificando el pH a 2 para acelerar un posible curado y precipitación de las resinas del sobrenadante. Finalmente se neutraliza la muestra a pH 7.

Tras esta etapa de pretratamiento se repite la filtración a 0,45 µm y se comprueba la reducción del contaminante principal (formaldehído). Aparentemente, no se produjo ningún condensado y se redujo escasamente la concentración de formaldehido (reducción de menos del 20%).



Ilustración 37 Pretratamiento en campana de la ARI. 2 horas a 60 °C pH 2. Posteriormente, enfriamiento y neutralización.

Ya que el elevado porcentaje de formaldehído que aún contiene la muestra no garantiza la estabilidad de éste con el tiempo al realizar la fotólisis, se decide incluir una etapa de estabilización de la muestra. Para ello, se diluye la muestra tras la etapa de pretratamiento y se realiza una fotolisis en la unidad demostrativa durante 6 horas. A esto se le ha llamado etapa de estabilización de la muestra. Una vez alcanzado un valor constante de la concentración de formaldehído como se observa en la siguiente figura, se realizan los ensayos comparativos para la fotocatálisis con TiO₂ comercial.











Ilustración 38. Gráfica con resultados de la estabilización de la muestra de agua residual industrial.

Como se aprecia en la figura anterior, se ha conseguida reducir un 30% la concentración de formaldehído durante la primera hora de reacción de fotolisis con luz UV-A 370 nm. Posteriormente se ha diluido la muestra para alcanzar concentraciones comparativas al resto de ensayos realizados. A continuación se muestra una gráfica con los resultados obtenidos en la fotocatálisis con TiO₂ tras la estabilización de la muestra. Se observa un ligero aumento del formaldehído tras la primera hora de reacción para finalmente tomar un valor constante tras aproximadamente dos horas de reacción.











Ilustración 39 Gráfica con resultados para la fotolisis y fotocatálisis de la muestra estabilizada del agua residual industrial proporcionada por la empresa colaboradora en el proyecto.

La utilización en este caso de TiO₂ comercial no ha sido capaz de degradar el formaldehído restante presente en la muestra. Esto demuestra la necesidad de adicionar agentes oxidantes para favorecer la fotodegradación del formaldehído. Como se ha visto en los entregables anteriores, la fotocatálisis del formaldehido involucra la reacción con radicales libres OH-. En diversos estudios se ha comprobado que la adición de H_2O_2 , mejora en gran medida la eficiencia de degradación ya que al aplicar luz UV, aporta a la reacción los radicales OH-.

Tras los ensayos realizados, se ha comprobado el potencial del uso de UV para eliminar contaminantes industriales. En los resultados obtenidos, se observa que la muestra se ha podido estabilizar, frenando de esta manera el aumento de formaldehído (probablemente suceda por la reacción con otras sustancias en la muestra de origen industrial).

4.3.5 CONCLUSIONES

Tras los ensayos de fotólisis y fotocatálisis y diversas pruebas de estabilización, se ha observado que el formaldehído de la muestra industrial aumenta con el paso del tiempo. Esto puede ser debido a la complejidad del contenido del agua industrial, que durante la aplicación de radiación, se generen reacciones que aumenten la formación de formaldehido más que su degradación. Además, el catalizador empleado no es suficiente para romper esta tendencia. Se deberá adicionar agentes oxidantes que favorezcan las reacciones de degradación fotocatalítica de los contaminantes.









5 Tarea 6.3. Redacción de resultados y conclusiones

Con la información obtenida durante el desarrollo del proyecto y al finalizar las tareas anteriores se extraerán las conclusiones pertinentes teniendo en cuenta tanto los resultados obtenidos en las medidas de efectividad para la depuración de aguas, como su grado de recuperación o pérdida y su aplicabilidad en una unidad demostrativa a escala de laboratorio

5.1 FOTODEGRADACIÓN POR OXIDACIÓN CATALÍTICA DEL AZUL DE METILENO EN EL TIEMPO

El siguiente gráfico muestra, para la disolución preparada de azul de metileno, la evolución con el tiempo de la relación C/C_0 , comparando:

- Proceso de fotolísis sin catalizador
- Proceso de fotocatálisis de los nanomateriales TiO₂ puro comercial y un composite con hierro adicionado como soporte al titanio en la UD, con el objetivo este de recuperarlo en una fase de decantación magnética sin UV y que veremos en el siguiente apartado.

Comparando evolución de la concentración de azul de metileno normalizada frente al tiempo, se puede observar que el catalizador comercial TiO_2 degrada algo más en el mismo intervalo de tiempo que el catalizador con núcleo de ferrita adicionado (Fe-Ti), alcanzando cerca de un 55 % en 60 min de fotodegradación, mientras que el Fe-Ti, no supera el 31 % en el mismo tiempo. Además se observa una clara reducción con el tiempo de la fotodegradación de azul de metileno en ambos nanomateriales, notándose un claro efecto de la presencia de catalizador dispersado en el medio acuoso, con respecto a los resultados que se obtiene en un proceso de fotolisis con solo presencia de radiación UV y sin catalizador. Los resultados experimentales se pueden ver en el Anexo A de este entregable.











Ilustración 40 Resultados obtenidos en la fotolisis y fotocatálisis con TiO₂ comercial y Fe₃O₄/TiO₂ sintetizado en la fotodegradación con uso de la unidad demostrativa desarrollada

5.2 RECUPERACIÓN DEL COMPOSITE FE-TI POR SEPARACIÓN MAGNÉTICA

Tras realizar los procesos de fotodegradación del azul de metileno en solución acuosa en la UD, intentamos recuperar el catalizador composite Fe_3O_4/TiO_2 mediante decantación magnética. Para ello procedemos a apagar la lámpara UV y adoptamos diferentes configuraciones magnéticas para su recuperación máxima del medio acuoso. La finalidad de la recuperación de los catalizadores con soporte magnetita, es poder reutilizarlos en nuevos ciclos de fotodepuración por oxidación catalítica de contaminantes orgánicos disueltos en agua con la finalidad de optimizar el consumo de catalizador, regenerando cuando sea posible parcialmente con fresco y a su vez manteniendo una buena efectividad en el rendimiento fotodegradativo. Por otro lado, hay que tener en cuenta que esta recuperación también es importante para minimizar la posible salida al medio ambiente de nanoparticulas en un sistema real.









Los ensayos o configuraciones magnéticas adoptadas para la recuperación del Fe_3O_4/TiO_2 se han centrado en las siguientes disposiciones:

-Electroimán pequeño con muenke de vidrio 1.

-Imanes permanentes (con muenke 1 y 3).

-Dos imanes permanentes y un electroimán (muenke 1, 2 y 3).

A destacar que los % de recuperación o retención magnética en la UD no han sido los esperados, y debido a ello, el proceso de retención se ha de mejorar o en cuanto a diseño, tamaño de las nanopartículas y turbulencia en el medio acuoso, en el paso del catalizador Fe-Ti a través de los dispositivos magnéticos.

Las condiciones iniciales de decantación magnética del Fe-Ti en la UD han sido las mismas en cada configuración de retención, donde hemos mantenido la concentración de catalizador en 100 mg/L, dispersando en torno a 900 mg de catalizador nanoparticulado en 9 L de agua residual preparada con la misma concentración de azul de metileno 2,78 mg/L, Anexo A.

Podemos observar en el fondo del muenke de vidrio, una porción de catalizador Fe-Ti retenido por el efecto del electroimán. Como ya hemos indicado anteriormente, el % de recuperación en este caso no supera el 1 %, siendo un valor muy bajo.

Recuperación magnética en 30 min sin UV.						
Masa inicial catalizador =	910	mg				
M_0 muenke 1 vacío (100 mL) =	78,9150	g				
M ₀₁ muenke tras decantación magnética =	78,9228	g				
M₁ retenida en el muenke 1 tras evaporación líquido =	7,8	mg				
% Recuperación catalizador =	0,86	%				
Combinación imanes-electroimanes	Electroimán pequeño con muenke 1					
Agitación bomba peristáltica =	600	rpm				

Tabla 20 Resultados de retención en primera configuración propuesta









5.2.1 IMANES PERMANENTES (MUENKE 1 Y 3)

Para esta disposición, utilizamos otro reactor de menor volumen, sustituimos el anterior de unos 8 L de capacidad por otro de 5 L también encamisado, debido a que hubo un contratiempo de rotura de este último y un tiempo de espera por reparación en taller de vidrio.



Ilustración 41. Activación del sistema de decantación magnética con dos imanes permanentes.

La configuración de dos imanes permanentes, sólo han podido retener un 1,6 % de catalizador Fe-Ti, muy por debajo de lo esperable.

Recuperación magnética en 30 min sin UV.						
Masa inicial catalizador =	501	mg				
M ₀ muenke 1 y 3 vacíos (100 mL) =	156,2000	g				
M ₀₁ muenke tras decantación magnética =	156,2078	g				
M₁ retenida en los muenkes 1 y 3 tras evaporación líquido =	7,8	mg				
% Recuperación catalizador =	1,56	%				
Combinación imanes-electroimanes	Imanes permanentes (muenke 1 y 3)					
Agitación bomba peristáltica =	600	rpm				

Tabla 21. Resultados de retención en segunda configuración propuesta.








5.2.2 DOS IMANES PERMANENTES Y UN ELECTROIMAN (MUENKE 1, 2 y 3)

Con esta configuración, empleamos también el reactor nuevo de 5 L de capacidad, manteniendo la misma concentración de catalizador de 100 mg/L. Hemos de indicar que el volumen de la zona encamisada no es de 5 L, algo inferior en torno a 3,5 y 4, nosotros en este caso preparamos unos 4 L de agua osmotizada y 400 mg de catalizador.



Ilustración 42. Activación del sistema de decantación magnética con dos imanes permanentes y el electroimán grande.

Con dos imanes permanentes y el electroimán grande, se retiene un 6,90 % de nanopartículas de Fe-Ti, valor todavía muy escaso con respecto a la masa de catalizador introducida.









Recuperación magnética en 30 min sin UV.							
Masa inicial catalizador =	400	mg					
M ₀ muenkes 1, 2 y 3 vacíos (100 mL) =	235,8339	g					
M ₀₁ muenkes tras decantación magnética =	235,8615	g					
M₁ retenida en los muenkes 1, 2 y 3 tras evaporación líquido =	27,6	mg					
% Recuperación catalizador =	6,90	%					
Combinación imanes-electroimanes	Dos imanes permanentes y un electroimán grande (muenkes 1, 2 y 3)						
Agitación bomba peristáltica =	600	rpm					

Tabla 22 Resultados de retención en tercera configuración propuesta

En la presente tarea 6.3. se ha desarrollado un equipo para la depuración fotocatalítica de aguas residuales. Para ello, se han evaluado las medidas de efectividad fotodegradativa con nanocompuestos metálicos tipo titanio comercial en su forma anatasa y soportado en hierro, el grado de recuperación o pérdida del catalizador y la aplicabilidad de la unidad demostrativa a escala laboratorio.

Se ha valido los avances obtenidos en las etapas anteriores del proyecto, por las cuales se puede emplear un fotocatalizador nanométrico de Fe_3O_4/TiO_2 , realizar la depuración fotocatalítica de contaminantes industriales y, posteriormente, recuperar los nanocompuestos y poder reutilizarlos en ciclos consecutivos. Para mejorar la baja eficiencia del sistema desarrollado, en la presente tarea se han propuesto alternativas para su implementación a nivel industrial.









6 Difusión del proyecto en 2017

La difusión realizada se estructura del siguiente modo:

Difusión general

Newsletters - 2017 Difusión del proyecto NANOH2O

Web de AIDIMME – Información del desarrollo del proyecto NANOH2O

Medios de difusión sectorial

ACTUALIDAD AIDIMME Nº 32 - Desarrollo de nuevos sistemas de depuración fotocatalítica de aguas residuales mediante la utilización de nanocompuestos reutilizables.

ACTUALIDAD AIDIMME Nº 40 - Desarrollo de nuevos sistemas de depuración fotocatalítica de aguas residuales mediante la utilización de nanocompuestos reutilizables.

Noticias Hábitat - Desarrollo de nuevos sistemas de depuración fotocatalítica de aguas residuales mediante la utilización de nanocompuestos reutilizables. JULIO 2017

Noticias Hábitat - Desarrollo de nuevos sistemas de depuración fotocatalítica de aguas residuales mediante la utilización de nanocompuestos reutilizables. DICIEMBRE 2017

Espacios y eventos de difusión

CARTELERIA SOBRE EL PROYECTO EN LAS INSTALACIONES DE AIDIMME

NANOH2O EN FERIA HÁBITAT VALENCIA

NANOH2O EN FERIA FIMMA-MADERALIA

Redes Sociales

Facebook AIDIMME Inst Tecnológico: Newsletter y Avances NANOH2O

INSTAGRAM NANOH2O

Pinterest: NANOH2O

Se detalla la difusión realizada en los diferentes soportes, canales, y medios con las correspondientes imágenes.









6.1 MEDIOS DE DIFUSIÓN GENERAL

NEWSLETTER - 2017 DIFUSIÓN DEL PROYECTO NANOH2O. A BASE DE DATOS + 5.000 EMPRESAS.

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.



Evaluación de la recuperación de los nanocompuestos mediante imanes permanentes y electroimanes

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.

Durante la ejecución del proyecto se ha realizado con éxito sintesis 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.

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.

Asimismo, en estos momentos se está diseñando y, posteriormente, se desarrollará una **unidad demostrativa** que sirva para aplicar los principios de funcionamiento de la tecnología desarrollada. Inicialmente se analizarán aguas residuales de dos empresas que colaboran en la ejecución del presente proyecto.

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: jmoratalla@aidimme.es UNIÓN EUROPEA Fondo Europeo de IVACE GENERALITAT VALENCIANA

Una manera de hacer Europa

micilio fiscal: rque Tecnológico - Calle Benjamin Franklin, 13 F: ESG46261590 - 46980 PATERNA (Valencia) ESPAÑA J: 96 136 60 70 - Fax: 96 136 61 85

omicilio social: arque Tecnológico - Avda. Leonardo Da Vinci, 38 980 PATENA (Valencia) ESPAÑA 4.: 96 131 85 59 - Fax: 96 091 54 46

aidimme@aidii www.aidii









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.



Evolución del grado de recuperación con el tiempo, aplicando un campo magnético externo, de una dispersión del nanocompuesto Fe₃O₄

En el presente proyecto se ha desarrollado una posible estrategia para solucionar la limitación existente para el uso de nanopartículas en dispersión en 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 ha evaluado la funcionalización de los (nano)fotocatalizadores de manera que se puedan anclar a una superficie determinada y permanecer fijos, o impregnando sustratos porosos.

Durante la ejecución 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, azul de metileno, formaldehído y fenol – de los nanocompuestos sintetizados de magnetita con dióxido de titanio, óxido de silicio y/o plata. Del mismo modo, se ha evaluado el grado de recuperación de cada nanocompuesto y su posible reutilización. El efecto biocida de alguno de estos nanocompuestos también ha sido evaluado.

Las técnicas de recuperación desarrolladas en el proyecto permitirán 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.

En estos momentos se está poniendo en marcha una **unidad demostrativa** que sirva para mostrar los principios de funcionamiento de la tecnología desarrollada.

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).

IVACE

GENERALITAT VALENCIANA

Más información: jmoratalla@aidimme.es



Una manera de hacer Europa

IDIMME, INSTITUTO TECNOLÓGICO METALMECÁNICO, MUEBLE, MADERA, EMBALAJE Y AFINE

Domicilio fiscal: 'arque Tecnológico - Calle Benjamin Franklin, 13 IE: FSG46261590 - 46980 PATERNA (Valencia) FSPAÑA

arque Tecnológico - Avda. Leonardo Da Vinci, . 6980 PATERNA (Valencia) ESPAÑA 4: 96 131 85 59 - Fax: 96 091 54 46









WEB AIDIMME





GENERALITAT

(http://intranet.aidimme.es/acceso_externo/difusion_provectos/logos/FEDER2.ipg)



(http://intranet.aidimme.es/acceso_externo/difusion_proyectos/logos/01-Institucional-val.png)



UNIÓN EUROPEA Fondo Europeo de Desarrollo Regional

Una manera de hacer Europa

NANOH₂O - Actividades desarrolladas 2017-2018

ACTIVIDADES



AIDIMME (/)

PRENSA

(/) I+D () ACTIVI CONTACTO (/@CONTACTO)

LABORATORIOS



(index.asp)

INICIA SESIÓN <u>servicio=entrada2)</u> RE **EXTRANE**

FORMACIÓN (/@FORMACION-OFERTA-FORMATIVA)

AIDIMME / Difusión de proyectos / Detalles

Acrónimo

NANOH20 2017

Nº de expediente de la concesión

IMDEEA/2017/50

Nombre oficial



(http://intranet.aidimme.es/acceso_externo/difusion_proyectos/imagenes/ele

NANOH2O - DESARROLLO DE NUEVOS SISTEMAS DE DEPURACIÓN FOTOCATALÍTICA DE AGUAS RESIDUALES MEDIANTE LA UTILIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS REUTILIZABLES

Duración

Del 2015-01-01 al 2018-06-30



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. Durante la ejecución del proyecto se ha realizado con éxito síntesis de nanocompuestos multifuncionales con efecto fotocatalítico. 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.

Objetivos

El principal objetivo del proyecto es obtener una nueva vía de tratamiento de aguas, especialmente destinada a contaminantes recalcitrantes o xenobióticos, por medio de la degradación fotocatalítica provocada por las nanopartículas adecuadas, pudiendo recuperar y reutilizar los nanocompuestos empleados. Los objetivos específicos del proyecto son: Síntesis de nanopartículas y nanocompuestos para la degradación fotocatalítica de contaminantes en agua; Desarrollar medidas de la efectividad de la depuración de aguas; Desarrollo de conocimiento y procesos para la reutilización de los nanocompuestos; Evaluar la recuperación o la lixiviación de los nanocompuestos; Unidad demostrativa de tratamiento de aguas.

Socios

URL del proyecto

http:// (http://)

URL's relacionadas







INICIA SESIÓN (//gestion/controlusuarios.asp? servicio=entrada2) REGISTRATE (/gestion/registro.asp) EXTRANET (/gestion/controlusuarios.asp? servicio=extranet)

SECTORES

INFORMATIVOS ()

FENT EMPRESA.



(http://intranet.aidimme.es/acceso_externo/difusion_proyectos/imagenes/imanes

6.2 MEDIOS DE DIFUSIÓN SECTORIAL

ACTUALIDAD AIDIMME Nº 32



Actualidad

Más de 20 empresas buscan en la Fabricación Aditiva soluciones en los procesos de diseño.

La escala más humana de la I+D. Mobiliario para la tercera edad y contract.

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

Desarrollo de tintas funcionales basadas en micro y nanocargas para aplicación como recubrimientos en distintos sectores industriales. Proyecto DESINK.

AIDIMME participó en la jornada técnica: Eliminación de nitrógeno y fósforo en aguas residuales. Proyecto LIFE EMPORE.

enero 2017 (27)

diciembre 2016 (48)

noviembre 2016 (35)

septiembre 2016 (17)

octubre 2016 (47)

Boletines

Elegir categ \$

actualidad

Rilbao ADDIT3D AIDIMME

provectos i+d asociado

asociado aidimme asociados ciudades contectadas ciudades inteligentes comunidad valenc

2017 congresos aidimr

proyectos

ecoboletín economía

circular empresa asociada

empresa asociada aidimme

erasmus+ estrategia empresarial fabricación aditiva

fabricación aditiva AIDIMME

femeval feria Bilbao fabricación

aditiva 3D AIDIMME

formacion

ADDIMAT REDIT AIDIMME ADDIMAT

REDIT AIDIMME fabricación aditiva

aidimme aidimme

congreso hábitat congreso hábitat

conservación difusión

Formación

20 julio, 2017 jmoratalla jmoratalla

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 han seleccionado contaminantes de las aguas propios de la industria de los tableros derivados de la madera y de cabinas de pintura húmedas.



Evaluación de la recuperación de los nanocompuestos mediante imanes permanentes y electroimanes.

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.

Durante la ejecución 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









Actualidad AIDIMME

ACTUALIDAD DIFUSIÓN PROYECTOS ASÓCIATE FORMACION CONTAC



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

momento azul de metileno y formaldehído – de los for 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.

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.

Asimismo, en estos momentos se está diseñando y, posteriormente, se desarrollará una **unidad demostrativa** que sirva para aplicar los principios de funcionamiento de la tecnología desarrollada. Inicialmente se analizarán aguas residuales de dos empresas que colaboran en la ejecución del presente proyecto.

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).



uroped



Para más información contacte con AIDIMME

julio 2018 (5) junio 2018 (19) mayo 2018 (33) abril 2018 (15) marzo 2018 (16) febrero 2018 (11) enero 2018 (26) diciembre 2017 (23) noviembre 2017 (18) octubre 2017 (20) septiembre 2017 (24) agosto 2017 (8) julio 2017 (24) iunio 2017 (15) mayo 2017 (16) abril 2017 (16) marzo 2017 (21) febrero 2017 (20)

formación aidimme gestión de residuos industria 4.0 innovación IVACE Jose Ramon Blasco fabricacion aditiva AIDIMME másteres aidimme patrimonio **proyecto aidimme** proyecto erasmus+ proyecto id proyecto tris redit shoity tris universidad católica de valencia unión europea

Marcadores

Símbolo Calidad Noticias Hábitat Web AlDIMME

79 de 97





Actualidad

Se han entregado los Premios FEMEVAL en su XVI edición, premios a la actividad empresarial de las empresas del metal.

Nace Estrategias del Hábitat, un espacio de innovación empresarial para el sector.

AIDIMME lanza la guía de buenas prácticas de fabricación y compra. "Seguridad en los objetos metálicos en contacto con alimentos".

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

AIDIMME colabora con INESCOP en el proyecto MATRIBOT para desarrollar un sistema robótico de extracción de suelas para calzado.

Proyecto europeo SHCity: Aplicación de tecnologías de ciudades inteligentes para la gestión y mantenimiento de centros urbanos históricos.

Finaliza con éxito el proyecto RETO IMPLAVET "Generación de una innovadora línea

de implantes para veterinaria fabricados mediante tecnologías aditivas de impresión 3D de titanio."

Formación

Auditores Internos IATF 16949.

Diseño de grandes ensamblajes con SolidWorks.

PROGRAMA DE ENTRENAMIENTO EN TÉCNICAS PROFESIONALES DE VENTA. ¿Quieres aprender técnicas de venta o prefieres que te entrenen para vender?













Actualidad AIDIMME

Boletín informativo quincenal

 ACTUALIDAD
 DIFUSIÓN PROYECTOS
 ASÓCIATE
 FORMACION
 CONTACO

 ACERCA DE
 WEB



Boletín #40

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

julio 2018 (5) junio 2018 (19) mayo 2018 (33) abril 2018 (15) marzo 2018 (16) febrero 2018 (11) enero 2018 (26) diciembre 2017 (23) noviembre 2017 (18) octubre 2017 (20) septiembre 2017 (24) agosto 2017 (8) julio 2017 (24) junio 2017 (15) mayo 2017 (16) abril 2017 (16) marzo 2017 (21) febrero 2017 (20)









El Instituto Tecnológico Metalmecánico, Mueble, Madera, Embalaje y Afines, AIDIMME, continúa la investigación del proyecto NANOH₂O que 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.









Evolución del grado de recuperación con el tiempo, aplicando un campo magnético externo, de una dispersión del nanocompuesto Fe3O4.

En el presente proyecto se ha desarrollado una posible estrategia para solucionar la limitación existente para el uso de nanopartículas en dispersión en 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 ha evaluado la funcionalización de los (nano) fotocatalizadores de manera que se puedan anclar a una superficie determinada y permanecer fijos, o impregnando sustratos porosos.



enero 2017 (27) diciembre 2016 (48) noviembre 2016 (35) octubre 2016 (47) septiembre 2016 (17)

Boletines

Elegir categ 🕏

Temas

actualidad

ADDIMAT REDIT AIDIMME ADDIMAT REDIT AIDIMME fabricación aditiva Bilbao ADDIT3D AIDIMME

aidimme aidimme

proyectos i+d asociado asociado aidimme asociadOS ciudades contectadas ciudades inteligentes comunidad valenciana congreso hábitat congreso hábitat 2017 congresos aidimme

conservación difusión

proyectos

ecoboletín economía circular empresa asociada empresa asociada aidimme erasmus+ estrategía empresarial fabricación aditiva fabricación aditiva AIDIMME femeval feria Bilbao fabricación aditiva 3D AIDIMME

formacion







Durante la ejecución del proyecto se han realizado con éxito síntesis de nanocompuestos multifuncionales con efecto fotocatalítico, biocida y magnético. Asimismo, se ha demostrado el efecto fotocatalítico –frente a distintos contaminantes, azul de metileno, formaldehído y fenol–, de los nanocompuestos sintetizados de magnetita con dióxido de titanio, óxido de silicio y/o plata. Del mismo modo, se ha evaluado el grado de recuperación de cada nanocompuesto y su posible reutilización. El efecto biocida de alguno de estos nanocompuestos también ha sido evaluado.

Las técnicas de recuperación desarrolladas en el proyecto permitirán 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.

En estos momentos se está poniendo en marcha una **unidad demostrativa** que sirva para mostrar los principios de funcionamiento de la tecnología desarrollada.

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).





UNIÓN EUROPEA Fondo Europeo de Desarrollo Regional

Una manera de hacer Europa

Para más información contacte con AIDIMME.



Julian Moratalla

MATERIALES Y PRODUCTOS · Coordinador

Copyright © 2018 <u>Actualidad AIDIMME</u>. Todos los derechos reservados.. Tema: ColorMag por <u>ThemeGrill</u>. Potenciado por WordPress









innovación **İVACE** Jose Ramon Blasco fabricacion aditiva AIDIMME másteres aidimme patrimonio

proyecto aidimme

proyecto erasmus+ proyecto id proyecto tris redit shcity tris universidad católica de valencia unión europea

Marcadores

Símbolo Calidad Noticias Hábitat Web AIDIMME







NOTICIAS HÁBITAT

20 julio 2017

📶 noticiashabitat ación al consumidor

- Portada
- Acerca de... Directorio del Hábitat
- Suscripciones Contacto

Desarrollo de tintas funcionales basadas en micro y nanocargas para aplicación como recubrimientos en distintos sectores industriales. Proyecto DESINK

La escala más humana de la 1+D AIDIMA Blogs > Noticias Habitat :: informacion sector del mueble > Investigación y Desarrollo > Desarrollo de nuevos sistemas de depuración fotocatalítica de aguas residuales mediante la utilización de nanocompuestos reutilizables. Proyecto NANOH2O

<u>0</u> 20 de julio de 2017

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



shabitat.com/2017/desarrollo-de-nuevos-sistemas...-la-utili to-nanoh2o/ Página 1 de 6 El provecto se centra en el desarrollo de nuevas técnicas de depuración fotocatalítica de aguas mediante la En projecto se central caso recordo de nor des y reutilizables basados en nanopartículas con efecto tutilización de nanomateriales recuperables y reutilizables basados en nanopartículas con efecto fotocatalítico. Para probar la efectividad de los nanocompuestos sintetizados se han seleccionado contaminantes de las aguas propios de la industria de los tableros derivados de la madera y de cabinas de pintura húmedas.

17/07/18 12:32

o de nuevos sistemas de depuración fotocatalítica de aguas r...n sector del mueble Noticias Habitat :: informacion sector del mueble



Evaluación de la recuperación de los nanocompuestos mediante imanes permanentes y electroima

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 evalundo la funcionalización de los (nano) fotocatalizadores de manera que se puedan anclar a una superficie determinada y permanecer fijos, o impregnando sustratos porosos.

Durante la ejecución 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.

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 tiarno da les proportementes en conservator de la conservat mpo de los nanocompuestos.

Asimismo, en estos momentos se está diseñando y, posteriormente, se desarrollará una **unidad demostrativa** que sirva para aplicar los principios de funcionamiento de la tecnología desarrollada. Inicialmente se analizarán aguas residuales de dos empresas que colaboran en la ejecución del presente proyecto.

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).

/2017/desarrollo-de-n nas -la-utiliz

Desarrollo de nuevos sistemas de depuración fotocatalítica de aguas r...n sector del mueble Noticias Habitat :: informacion sector del mueble 17/07/18 12:32

. .







Fondo Europeo de Desarrollo Regional

Una manera de hacer Europa

Para más información contacte con nosotros.







84 de 97



12 diciembre 2017













Evolución del grado de recuperación con el tiempo, aplicando un campo magnético externo, de una dispersión del nanocompuesto Fe3O4.

En el presente proyecto se ha desarrollado una posible estrategia para solucionar la limitación existente para el uso de nanopartículas en dispersión en 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 ha evaluado la funcionalización de los (nano) fotocatalizadores de manera que se puedan anclar a una superficie determinada y permanecer fijos, o impregnando sustratos porosos.

Durante la ejecución del proyecto se han realizado con éxito síntesis de nanocompuestos multifuncionales con efecto fotocatalítico, biocida y magnético. Asimismo, se ha demostrado el efecto fotocatalítico –frente a distintos contaminantes, azul de metileno, formaldehído y fenol–, de los nanocompuestos sintetizados de magnetita con dióxido de titanio, óxido de silicio y/o plata. Del mismo modo, se ha evaluado el grado de recuperación de cada nanocompuesto y su posible reutilización. El efecto biocida de alguno de estos nanocompuestos también ha sido evaluado.

Las técnicas de recuperación desarrolladas en el proyecto permitirán 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.

En estos momentos se está poniendo en marcha una unidad demostrativa que sirva para mostrar los principios de funcionamiento de la tecnología desarrollada.

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).



Para más información contacte con nosotros.

¿Chifonier o Sinfonier?

- → La tienda de mobiliario y decoración Muebles Casal se adhiere a Webmueble con dos puntos de venta
- 'Perspectivas de los Mercados Financieros para 2010' en el Forum Forinvest
- Características de la madera de olivo
- Catálogo de Siextta en Webmueble

Termos

AIDIMME ARVET Catálogos muebles difusión de proyectos difusión proyectos diseñadores Diseño fabricantes muebles

Feria Hábitat Valencia Feria

Valencia innovación IVACE mobiliario exterior mobiliario oficina muebles muebles oficina proyecto aldimme sector madera muebles sector mueble sillas tiendas decoración tiendas muebles tiendas muebles y decoración tiendas Webmueble Webmueble

👩 más temas









PLATAFORMA INTERNACIONAL CLICKUG











MEDITERRÁNEO PRESS











6.3 ESPACIOS Y EVENTOS DE DIFUSIÓN

CARTELERÍA Y PROYECCIÓN TV PERMANENTE EN AIDIMME





"NANOH2O" DESARROLLO DE NUEVOS SISTEMAS DE DEPURACIÓN FOTOCATALÍTICA DE AGUAS RESIDUALES MEDIANTE LA UTILIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS REUTILIZABLES



ABSTRACT

provide a supre mediante la utilización de nanomateriales comprebies y metitables basados en nanopartículas con efecto totacatalico. Para probar la efectividad de los nanocempestos instituidades ha esoleccimada comtaminantes de las aguas projecas de la mándes. Durante la speciación del projecto se ha realizado con éxeto interisió de nanocempuestos multifuncionarias con efecto fotocatilidos concida y magnetos. En la demostrativa del refeto fotocatalidos en fente sistemas contaminantes, hasta el momento sul de mesentando en la dese manalechido – de los de adicios (polas y se está realizados en fente necesidados en generación y su positir reutificación. El efecto necesidados de sectos nanocempositos también ha del de valuado



OBJETIVOS

El procipido objetivo del proyecto es obtener una nueva via de transmito de aguas, especialment de testinada a contaminantes recalciminates o sanobóticos, por medio de la degradedio poderado recuperar y revilizar los nancomputentos empleados nanogartículas y nancompuestos para la degradedio discustalitos de contaminantes en que poder los manogartículas en advectos de la degradedio poder los contenidas de la defondada de la degranción de questo las manocompuestos. Evaluar la recuperación a la toxivación de los nancompuestos, Unidad

RESULTADOS ESPERADOS

Los principales resultation del proyecto serkin. Desarrollo de instruma forcacatilico de alte efectivolar, maiante el empleo de nanotecnologia, que puedan eliminar contaminantes organicos del gran, aspecialmente aquillos de della eliminación como los recalcitantes e o ciertos contaminantes, xenabilidades del sistemas en los que se requier de Nuc, bien solar o mediante lampansa ultravaletas, para la generación de especies activas, permitária ta eliminación de componente servicias, como el pardo de lamba de la seguina enterna el eliminación de contaminantes de las aguas mediante los cistemas analectorial de microsofte de las aguas mediante los cistemas analectorial de devanción a las mongeniculais en encontrasen analectoria de estamileado en escueperación enternidas de portunción de demostrativas a escala de análectorio de devanción a las mongenticulais se encontrasen analectoria de un sistema de depunción fonceatalitico com especiada de servales para compariculais es encontrasinas partocitarás de energía manovalicacia, como energía escluta partocitar la fuertas en enclasas en a delocalizante partocitar buevación a las mongenticulas se encontrasen ancientas. Observación de una sustema de depunción fonceatalitico com especiada de servales dans o delocalizante y partocitar hustentes o recelestratentes o tratellocalizante partocitar buevación e sencegía nanovalicas, como energía e deloca al cardo de buevación e sencegía nanovalica, como energía e deloca al cardo de sencegía nanovalica, como energía e deloca al cardo de sencegía nanovalica, como energía e deloca al cardo de sencegía nanovalica, como energía e deloca al cardo de sencegía nanovalica, como energía e deloca al cardo de sencegía nanovalica, como energía e deloca al cardo de sencegía nanovalica, como energía e deloca al cardo de sencegía nanovalica, como energía e deloca al cardo de sencegía nanovalica, como energía e deloca al cardo de sencegía nanovalica, como energía e deloca al cardo de sencegía nanovalica, como energí













E CONSUME				
A downer				
		-		



















-M FUSIÓN DE PROYECTOS D







Una manera de hacer Europa



IVACE . INSTITUTO VALENCIANO DE COMPETITIVIDAD EMPRESARIAL

NANOH20. Desarrollo de nuevos sistemas de depuración fotocatalitica de aguas residuales mediante la utilización de nanocompuestos reutilizables. NODOS. Nuevos objetos para ciudades conectadas y sostenibles: investigación y desarrollo de un prototipo de objeto urbano inteligente orientado al turismo. SAIN4. Sistemas avanzados de eficiencia productiva para la industria 4.0. CUSTOM ON BODY. Definición de una metodología de diseño para la personalización de productos adaptados a la variabilidad morfológica de la población, que sean fabricados mediante tecnologías de producción flexible. DESINK. Desarrollo de tintas funcionales basadas en micro y nanocargas para aplicación como recubrimientos en distintos sectores industriales. SMARTH 22PM. Desarrollo de dectrolizar pern, de alto rendimiento, elevada presión y bajo coste, para suministro de hidrógeno. INTERSEAT. Desarrollo de sistemas de calidad y seguridad mejorados en el mobiliario de asiento y descanso, así como sus materiales, para incrementar su competitividad. competitividad. MEAL Investigación de la interacción de materiales y objetos metálicos y de madera destinados a entrar en contacto con alimentos. SPS-CRC investigación y desarrollo sistemas producto-servicio en un nuevo entorno de economía circular en el sector madera, mueble, embalajes y afines. WIREWODD. Investigación y desarrollo de un proceso industrial de aplicación sobre madera y tableros derivados de pinturas conductoras de la dectritoidat. POTOGRAFENO. Diseño de un reactor catalitico de alta eficiencia basado en grafeno y óxidos fotocataliticos dopados para el tratamiento de contaminantes refractarios en aguas. ENERGIA INDUSTRIAL 4.0. Integración de tecnologías avanzadas para mejorar la eficiencia energiética y de procesos en empresas con procesos industriales homoagineos. DISSWELD. Desarrollo de soldaduras disimilares basadas en laser para el desarrollo de estructuras ligeras en la automoción. UDS VIELU. Desarrolo de es sociaduras disminares basadas en laser para el desarrolo de estructuras ligeras en a automoción. ERGO4.D. Desarrollo de nuevos sistemas de personalización de mobiliario de asiento con un indice de confort optimizado para cada usuario. +PALET. Desarrollo de un cuarto palet de madera modulable. PROACTIV. monitorización de procesos y actividades en procesos industriales. GIOBALPACK. Desarrollo de cuntenedores modulares para el transporte de piezas de automoción. SOLGELMADERA. Recubrimiento hibrido multifuncional sobre madera para diferentes usos finales en interior.

Sociedamino en recuminento minoro mantanticonal socie modera para funciente dos manesemmenos. INSYNAF, Industrial symbolis layer at industrial conces. SKIN. Mejora de las prestaciones de los materiales procesados con fabricación aditiva mediante post postprocesos. ULTRALIGERO. Desarrollo de aleaciones ultraligeras para ser procesadas con tecnologias de fabricación aditiva.

SUPPORT-ZERO. Evolución de proceso térmico en tecnología de fabricación aditiva en metales para la minimización de soportes mediante analisis físico y analítico del proceso.

a aramico una proceso. MATRIBOT. Robotica colaborativa aplicada a procesos de invección-extracción de suelas para el calzado. COQUIMMA. Investigacion de la compatibilidad química de liquidos utilizadosen la industria metalmecanica, mueble y afines para el desarrollo de los embalajes que los contineme.

embalayes que los continenen. REFOC, Pilaziones existentes entre el comportamiento de los materiales a la reacción al fuego y el comportamiento de los productos, construidos con dichos materiales a la registencia al fuega.

macenares a ar estaser sa ar oceja. WOODPLASTEC L'héjra de las propiedades ignifugas de los materiales compuestos de madera y plástico (wpc) en función de su uso final. MEND-ME. Desarrollo de una metodología para la evaluación no destructiva de madera estructural y aplicación innovadora a rehabilitación.

COMISIÓN EUROPEA

LIFE ACID 2 H2020 NANOTUNED. Development of the complete workflow for producing and using a novel nanomodified Ti-based alloy for additive manufacturing in special applications. UIET IN BRIEL Tregarted business model for turning Bio-waste and sewage sludge into renewable energy and agri-urban Fertilizers. ERASMUS+ OVOMAX. Online Vocational training course on design. manufacture and validation if custom made orthopaedic. oral and cranio-mazillofacial devices. TRIS. Transition regions towards industiral symbiosis. Hurman Anton Construction Development of the Action of th INPRO. Improving ipr management services to smesengaging in peer learning activities HUMAIN: Human Manufacturing. RENEW 2020. ERASMUS+ Youth training course for creative waste recycling. NINNELE Collaboration Network for Industry, Manufacturing, Business and Logistics in Europe. SHCITY. Smart Heritage City. SHCLTT: Smart Heritage Uty. LIFE EMPORE. Development of an efficient and sustainable methodology for EMerging POllutants REmoval in WWTPs. MORPHEOS. MORPHotype ECOSystem. MIMWOOD. ERASHU5 - Development of a Monitoring system for VET centres to analyze and apply those Innovative Materials to be used in the WOOD and furniture sector. Implementation of innovative practices in the field Viocational Biotuction and Training. EOSC-hub. HORIZON 2020 Integrating and managing services for the european open science cloud. EO-WOOD. ERASHU5 - Quality qualifications for european furniture and woodworking industry.

ADMINISTRACIÓN CENTRAL

RECORD. Desarrollo de recubrimientos de altas prestaciones anti-corrosivas de nueva generación. IMPLAVET. Generación de una innovaciona linea de implantes para veterinaria fabricados mediante tecnologías aditivas de impresión 3D de titanio. HABITAT 4.0. Analisis de viabilidad para la implantación de la iniciativa industria Conectada 4.0 en el sector del Habitat. MODELINIC Innovación Digital en la Cadena de Valor del sector Madera-Nueble e impacto de negocio: Desarrollo de demostradores de Industria Conectada 4.0.





GENERALITAT | TOTS







DIFUSIÓN NANOH2O. ESTAND DE AIDIMME EN FIMMA-MADERALIA

























6.5 REDES SOCIALES

FACEBOOK AIDIMME: NANOH2O





















