



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA

Curso Académico:

RESUMEN

En este proyecto se han sintetizado tres nuevos fotocatalizadores todos ellos formados por dióxido de titanio sobre microesferas de sílice, y a dos de estos fotocatalizadores se les han depositado nanopartículas de magnetita en la superficie. Por tanto, los fotocatalizadores sintetizados han sido $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2(\text{anatasa})$ (el TiO_2 se encuentra en fase anatasa), $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ y $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2(\text{anatasa})@\text{Fe}_3\text{O}_4$.

Se han utilizado técnicas de microscopía electrónica (TEM, SEM y FESEM), de difracción de rayos X (DRX) y espectrofotometría infrarroja, para caracterizar los nuevos materiales tanto a nivel de su estructura como en la de su composición.

Con estos catalizadores se ha estudiado la eficiencia de la fotooxidación de contaminantes fenólicos representativos de aguas residuales, como el fenol y el 2-fenilfenol.

Los estudios de fotodegradación de estos pesticidas se han realizado con un fotoreactor equipado con lámparas de 350 nm. Para seguir las cinéticas de degradación se ha utilizado la técnica de cromatografía en columna (HPLC).

Palabras clave: cinética, dióxido de titanio, fotocatalisis, foto-Fenton, fotooxidación, magnetita, micropartículas.

ABSTRACT

In this project three new photocatalysts have been synthesized, all of them formed by titanium dioxide supported on silica microspheres, and also on two of these photocatalysts magnetite nanoparticles have been deposited on the surface. Therefore, the photocatalysts synthesized are, $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2(\text{anatase})$ (TiO_2 is in anatase phase), $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ and $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2(\text{anatase})@\text{Fe}_3\text{O}_4$.

Electron microscopy techniques (TEM, SEM and FESEM), X-ray diffraction (XRD) and infrared spectrophotometry have been used to characterize the new materials both at the level of their structure and their composition.

With these catalysts, the efficiency of the photooxidation of phenolic contaminants representative of wastewater, such as phenol and 2-phenylphenol, has been studied.

Photodegradation studies of these pesticides have been carried out using a photoreactor equipped with lamps emitting at 350 nm. To follow the kinetics of degradation, the technique of column chromatography (HPLC) has been used.

Keywords: kinetic, magnetite, nanoparticles, photocatalysis, photofenton, photooxidation, titanium dioxide.

RESUM

En este projecte s'han sintetitzat tres nous fotocatalitzadors tots ells formats per diòxid de titani en microesferes de sílice, i a dos d'aquests fotocatalitzadors se'ls han dipositat nanopartícules de magnetita en la superfície. Per tant, els fotocatalitzadors sintetitzats han sigut $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2(\text{anatasa})$ (el TiO_2 es troba en fase anatasa), $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ i $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2(\text{anatasa})@\text{Fe}_3\text{O}_4$.

S'han utilitzat tècniques de microscòpia electrònica (TEM, SEM i FESEM), de difracció de rajos X (DRX) i espectrofotometria infraroja, per a caracteritzar els nous materials tant a nivell de la seua estructura com en la de la seua composició.

Amb aquests catalitzadors s'ha estudiat l'eficiència de la fotooxidació de contaminants fenòlics representatius d'aigües residuals, com el fenol i el 2- fenilfenol.

Els estudis de fotodegradació d'aquests pesticides s'han realitzat amb un fotoreactor equipat amb llums de 350 nm. Per a seguir les cinètiques de degradació s'ha utilitzat la tècnica de cromatografia en columna (HPLC).

Paraules clau: cinètica, diòxid de titani, foto-Fenton, magnetita, micropartícules, fotocatalàlisi, fotooxidació.

ÍNDICE

DOCUMENTOS CONTENIDOS EN EL TFG:

- DOCUMENTO I: MEMORIA
- DOCUMENTO II: PRESUPUESTO

ÍNDICE DE LA MEMORIA

1. OBJETIVO.....	13
2. INTRODUCCIÓN	14
2.1 PROBLEMÁTICA MEDIOAMBIENTAL.....	14
2.1.1 Contaminación y clarificación del agua en centrales hortofrutícolas.....	14
2.2 DEGRADACIÓN OXIDATIVA DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS.....	16
2.2.1 Proceso Fenton y foto-Fenton.	17
2.2.2 Procesos de fotocatalisis heterogénea.....	18
2.3 ANTECEDENTES EN LA SÍNTESIS DE LOS FOTOCATALIZADORES A ESTUDIAR.....	19
2.3.1 Micropartículas de dióxido de silicio (SiO_2).....	19
2.3.2 Nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4)	20
2.3.3 Micropartículas de $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$	20
2.3.4 Micropartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$	21
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	22
3.1 SÍNTESIS DE FOTOCATALIZADORES	22
3.1.1 Síntesis micropartículas SiO_2	23
3.1.2 Síntesis nanopartículas Fe_3O_4	24
3.1.3 Síntesis $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ (anatasa)	25
3.1.4 Síntesis $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2@ \text{Fe}_3\text{O}_4$	26
3.1.5 Síntesis $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ (anatasa) $@ \text{Fe}_3\text{O}_4$	27
3.2 CARACTERIZACIÓN.....	28
3.2.1 FESEM (Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo)	28
3.2.2 TEM (Microscopio electrónico de transmisión).....	28
3.2.3 TEM/FESEM de alta resolución	29
3.2.4 IR (Espectroscopía infrarroja)	30
3.2.5 DRX (Difracción de Rayos X)	30
3.2.6 Reflectancia difusa	31

3.3	PREPARACIÓN MUESTRAS A IRRADIAR	31
3.3.1	Agua tamponada con 10 mM tampón fosfato (PB).....	31
3.3.2	Disolución de H ₂ O ₂	32
3.3.3	Disoluciones problema	32
3.4	ESTUDIOS FOTOCATÁLISIS	33
3.4.1	Estudios de fotodegradación.....	33
3.4.2	Condiciones para seguimiento cinético	35
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	37
4.1	CARACTERIZACIÓN.....	37
4.1.1	Micropartículas SiO ₂	37
4.1.2	Nanopartículas Fe ₃ O ₄	39
4.1.3	Fotocatalizador SiO ₂ @TiO ₂ (anatasa).....	40
4.1.4	Fotocatalizador SiO ₂ @TiO ₂ @Fe ₃ O ₄	45
4.1.5	Fotocatalizador SiO ₂ @TiO ₂ (anatasa)@Fe ₃ O ₄	48
4.1.6	Espectros de reflectancia difusos.....	50
4.2	ESTUDIOS DE FOTODEGRADACIÓN	51
4.2.1	Espectros UV-Visible	51
4.2.2	Degradación de contaminantes	52
5.	CONCLUSIONES	56
6.	BIBLIOGRAFÍA.....	57

ÍNDICE DEL PRESUPUESTO

1.	PRESUPUESTO PARCIAL	63
1.1	Presupuestos descompuestos	64
1.1.1	Materiales	64
1.1.2	Equipos de laboratorio.....	65
1.1.3	Reactivos	65
1.1.4	Mano de obra	66
2.	PRESUPUESTO TOTAL	67

DOCUMENTO I: MEMORIA

1.	<u>OBJETIVO</u>	13
2.	<u>INTRODUCCIÓN</u>	14
2.1	<u>PROBLEMÁTICA MEDIOAMBIENTAL</u>	14
2.1.1	<u>Contaminación y clarificación del agua en centrales hortofrutícolas</u>	14
2.2	<u>DEGRADACIÓN OXIDATIVA DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS</u>	16
2.2.1	<u>Proceso Fenton y foto-Fenton</u>	17
2.2.2	<u>Procesos de fotocatalisis heterogénea</u>	18
2.3	<u>ANTECEDENTES EN LA SÍNTESIS DE LOS FOTOCATALIZADORES A ESTUDIAR</u>	19
2.3.1	<u>Micropartículas de dióxido de silicio (SiO₂)</u>	19
2.3.2	<u>Nanopartículas de magnetita (Fe₃O₄)</u>	20
2.3.3	<u>Micropartículas de SiO₂@TiO₂</u>	20
2.3.4	<u>Micropartículas de Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂</u>	21
3.	<u>METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</u>	22
3.1	<u>SÍNTESIS DE FOTOCATALIZADORES</u>	22
3.1.1	<u>Síntesis micropartículas SiO₂</u>	23
3.1.2	<u>Síntesis nanopartículas Fe₃O₄</u>	24
3.1.3	<u>Síntesis SiO₂@TiO₂(anatasa)</u>	25
3.1.4	<u>Síntesis SiO₂@TiO₂@Fe₃O₄</u>	26
3.1.5	<u>Síntesis SiO₂@TiO₂(anatasa)@Fe₃O₄</u>	27
3.2	<u>CARACTERIZACIÓN</u>	28
3.2.1	<u>FESEM (Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo)</u>	28
3.2.2	<u>TEM (Microscopio electrónico de transmisión)</u>	28
3.2.3	<u>TEM/FESEM de alta resolución</u>	29
3.2.4	<u>IR (Espectroscopía infrarroja)</u>	30
3.2.5	<u>DRX (Difracción de Rayos X)</u>	30
3.2.6	<u>Reflectancia difusa</u>	31
3.3	<u>PREPARACIÓN MUESTRAS A IRRADIAR</u>	31
3.3.1	<u>Agua tamponada con 10 mM tampón fosfato (PB)</u>	31
3.3.2	<u>Disolución de H₂O₂</u>	32
3.3.3	<u>Disoluciones problema</u>	32
3.4	<u>ESTUDIOS FOTOCATÁLISIS</u>	33
3.4.1	<u>Estudios de fotodegradación</u>	33
3.4.2	<u>Condiciones para seguimiento cinético</u>	35

<u>4.</u>	<u>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</u>	37
4.1	<u>CARACTERIZACIÓN</u>	37
4.1.1	<u>Micropartículas SiO₂</u>	37
4.1.2	<u>Nanopartículas Fe₃O₄</u>	39
4.1.3	<u>Fotocatalizador SiO₂@TiO₂(anatasa)</u>	40
4.1.4	<u>Fotocatalizador SiO₂@TiO₂@Fe₃O₄</u>	45
4.1.5	<u>Fotocatalizador SiO₂@TiO₂(anatasa)@Fe₃O₄</u>	48
4.1.6	<u>Espectros de reflectancia difusos</u>	50
4.2	<u>ESTUDIOS DE FOTODEGRADACIÓN</u>	51
4.2.1	<u>Espectros UV-Visible</u>	51
4.2.2	<u>Degradación de contaminantes</u>	52
<u>5.</u>	<u>CONCLUSIONES</u>	56
<u>6.</u>	<u>BIBLIOGRAFÍA</u>	57

1. OBJETIVO

El objetivo principal del presente proyecto es la síntesis de nuevos fotocatalizadores que mejoren los tratamientos actuales de fotodegradación de contaminantes en agua. Sus principales requisitos son: disminuir los tiempos de tratamiento de las aguas residuales, disminuir la peligrosidad de los reactivos utilizados (sosa, ácidos...), disminuir la carga de contaminantes añadidos al vertido (para lo cual se propone la utilización de un catalizador recuperable a pH neutro) y mejorar la depuración total del vertido.

Concretamente, se pretenden sintetizar nuevos fotocatalizadores soportados en micropartículas de sílice (SiO_2), con un recubrimiento de dióxido de titanio (TiO_2), pudiendo estar éste o no, a su vez recubierto de óxido de hierro en forma de magnetita (Fe_3O_4). Éstos harán un papel doble, por una parte, participar en procesos de degradación de los contaminantes y por otra, debido a sus propiedades magnéticas, ayudar a su eliminación de las aguas tratadas. Los estudios de fotodegradación de contaminantes se realizarán con fenol y 2-fenilfenol como dos de los contaminantes más representativos en aguas residuales.

Los objetivos específicos serán:

- Sintetizar y caracterizar nuevos fotocatalizadores formado por TiO_2 soportado sobre microesferas de sílice.
- Sintetizar y caracterizar nuevos fotocatalizadores formados por TiO_2 y nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) soportados sobre microesferas de sílice.
- Aplicar estos fotocatalizadores en la degradación de contaminantes representativos como el fenol y el 2-fenilfenol.
- Discutir la aplicabilidad de los diferentes fotocatalizadores en base a los resultados de fotodegradación obtenidos.
- Evaluar la mejor alternativa para aplicar en aguas reales.

2. INTRODUCCIÓN

2.1 PROBLEMÁTICA MEDIOAMBIENTAL

La eliminación de residuos ha constituido un problema primordial para las sociedades humanas desde el momento que aparecieron las primeras poblaciones estables. Durante las últimas décadas se ha observado que se debía analizar y tratar de resolver problemas relacionados con la eliminación de residuos procedentes del uso doméstico, agrícola e industrial, ya que de éstos proceden los principales agentes de contaminación ambiental. [1]

Existen diferentes tipos de contaminación, del aire, del suelo y del agua, nos centraremos en esta última ya que es la base de nuestro estudio.

La contaminación del agua no solo crea problemas físicos o estéticos en las masas receptoras, es decir, ríos y corrientes subterráneas, lagos, estuarios y el mar, si no que trasciende al campo de la sanidad, ya que las comunidades humanas necesitan recurrir a diferentes recursos de agua superficiales para abastecerse de agua para beber y si estos están contaminados por residuos humanos o industriales, pueden dar lugar a problemas epidemiológicos graves. [1]

Además, constituye un problema prioritario en materia de medio ambiente ya que es un bien escaso que se ha utilizado de manera intensiva durante las últimas décadas.

Existen contaminantes que están muy presentes en aguas residuales industriales, éstos se han estudiado extensamente, desarrollándose métodos efectivos para su eliminación. Sin embargo, con el avance que las técnicas analíticas han experimentado en los últimos años, se ha detectado la presencia en las aguas de compuestos, denominados “contaminantes emergentes”, cuyo efecto en el medioambiente es notable. Entre ellos por ejemplo, gran variedad de productos farmacéuticos, productos de higiene personal, pesticidas y aditivos industriales. [2]

2.1.1 Contaminación y clarificación del agua en centrales hortofrutícolas

La agroindustria hortofrutícola genera principalmente residuos líquidos y sólidos.

Las principales fuentes de generación de residuos líquidos en la industria procesadora de frutas y/o hortalizas, son los procesos de lavado, ya que éstos se realizan tanto a los productos como también a las maquinarias y equipos de la línea de producción.

Los residuos líquidos generados en este proceso, se caracterizan por contener sólidos suspendidos y materia orgánica disuelta. También son comunes pesticidas, insectos, jugos provenientes de la materia prima así como partes de las plantas.

La cantidad de agua consumida en el lavado de estos productos en algunos casos alcanza el 50% del agua total usada en la industria, dependiendo del producto y tipo de industria. [3]

La descarga de residuos líquidos de la industria de procesamiento de productos hortofrutícolas sin tratamiento, puede provocar una importante contaminación de las aguas receptoras, el material orgánico es el principal componente contaminante, los problemas de contaminación de aguas se relacionan con la descomposición de dicho material orgánico, lo que se traduce en una disminución de oxígeno, muerte de peces, producción y emisión de biogás y formación de una capa de material flotante. Si el líquido descargado contiene una alta concentración de sólidos, se puede formar un sedimento en el fondo del agua receptora, donde se puede producir una degradación anaeróbica, lo que conllevaría la formación de gases malolientes.

Otro problema adicional, y grave, sería la incorporación a las aguas receptoras de pesticidas y otros agroquímicos provenientes del cultivo de materias primas. [3]

Es importante analizar este consumo e investigar diferentes métodos para la clarificación del agua, a la hora de reducir este consumo y de cumplir requisitos de legislación medioambiental en cuanto a vertidos.

Históricamente, para la clarificación de aguas y eliminación de DBO (Demanda biológica de oxígeno), los coagulantes metálicos más utilizados han sido sales de Fe (FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) y Al ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), ya que actúan como coagulantes-floculantes y forman especies hidratadas complejas cargadas positivamente: $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ y $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$

El inconveniente de este método es que estas especies son muy sensibles a un cambio de pH, adecuado entre 6 y 8 y entre 4 y 11 para el sulfato de alúmina y el sulfato férrico respectivamente, ante una variación fuera de este intervalo precipita, formando Fe o Al, generando problemas. Por lo tanto es necesario desarrollar tecnologías eficaces para la eliminación de contaminantes. [4]

Sin embargo, en algunos casos, estos procedimientos resultan ineficientes. En estos casos, los llamados Procesos de Oxidación Avanzada (POA), pueden convertirse en una alternativa viable. En la tabla 1 se muestran los POA más habituales.

Tabla 1. Listado de los procesos de oxidación avanzada clasificados en fotoquímicos y no fotoquímicos. [5]

PROCESOS NO FOTOQUÍMICOS	PROCESOS FOTOQUÍMICOS
Ozonización en medio alcalino (O_3/OH)	Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío
Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2)	UV/peróxido de hidrógeno
Procesos Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2)	UV/ O_3
Oxidación electroquímica	FotoFenton
Radiólisis y tratamiento con haces de electrones	Fotocatálisis heterogénea (UV/ TiO_2)

2.2 DEGRADACIÓN OXIDATIVA DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS.

Los compuestos aromáticos constituyen uno de los motivos principales de preocupación de las Agencias Medioambientales debido a su gran persistencia en el medio ambiente, gracias a la estabilidad del anillo aromático, por ello los tratamientos convencionales de aguas residuales no resultan efectivos con los efluentes procedentes de industrias. Por ello surge la necesidad de desarrollar otros métodos más eficaces. [6]

Los contaminantes aromáticos tienen efectos tóxicos en el hombre, muchos son carcinogénicos, mutagénicos y pueden tener efectos teratógenos. Debido a su toxicidad y al incremento del riesgo de causar cáncer, la concentración permitida de estos compuestos en el agua potable está estrictamente regulada. [6]

Los compuestos elegidos para los estudios de fotodegradación serán el fenol (Figura 1) y el 2-fenilfenol (Figura 2), como ejemplos de contaminantes habituales en aguas. [6]

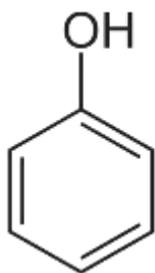


Figura 1. Estructura del fenol

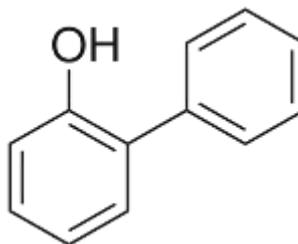


Figura 2. Estructura del 2-fenilfenol

Una de las tecnologías más estudiadas para la eliminación de fenoles es mediante oxidación húmeda (*wet air oxidation*, WAO). Permite eficacias de eliminación elevadas ya que tiene la capacidad de romper compuestos orgánicos, haciéndolos más simples y por tanto más biodegradables. Este proceso tiene lugar a altas temperaturas de reacción (197-317 °C) y altas presiones (20-200 bar) mediante el radical hidróxilo ($\cdot OH$), una especie altamente oxidante y reactiva. Este tratamiento

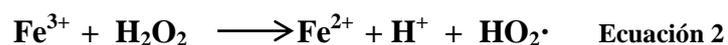
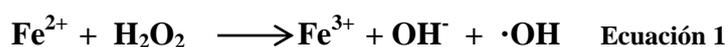
no produce subproductos peligrosos como NO_x, SO₂, HCl, dioxinas, cenizas etc. Como inconveniente de este método, es la incapacidad para conseguir la mineralización completa de algunos compuestos orgánicos de bajo peso molecular (acético, propiónico, metanol y acetaldehído). Además puede ser un proceso muy costoso si el objetivo es degradar un compuesto orgánico pasándolo a CO₂. Con el fin de reducir costes y aumentar eficacia se introdujo la degradación mediante oxidación húmeda catalítica (*catalytic wet air oxidation*, CWAO) empleando aire y oxígeno puro, este proceso requiere menos energía y debido a la presencia del catalizador, se obtienen tasas de oxidación bastante más elevadas, con lo que se suavizan las condiciones de reacción. Requiere una temperatura entre 120-310 °C y una presión entre 15-60 bar, de este modo los compuestos orgánicos se oxidan hasta compuestos inocuos como CO₂ y H₂O. [7]

Una alternativa para reducir más la severidad de las condiciones de reacción es la oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrogeno (*catalytic wet peroxide oxidation*, CWPO), cuyo requerimiento es de una temperatura entre 25 y 130 °C y una presión entre 1 y 5 bar. De entre éstos, el reactivo Fenton, es una de las opciones más destacadas, [8] aunque las reacciones de fotocatalisis utilizando óxido de hierro (Fe₂O₃) u óxido de titanio (TiO₂) son dos tipos de procesos muy en auge.

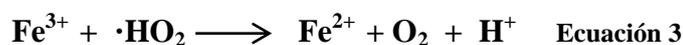
2.2.1 Proceso Fenton y foto-Fenton.

En 1894, Henry J. Fenton describió por primera vez el proceso de oxidación, al descubrir que el peróxido de hidrógeno (H₂O₂) podía activarse con iones ferrosos, para oxidar a ácido tartárico.

El reactivo Fenton, el cual se compone de sales de hierro y H₂O₂, en medio ácido conlleva la formación de radicales ·OH (Ecuaciones 1-2). [9]



También se generan radicales perhidróxilo (HO₂·), que inician en cadena una reacción de oxidación, eliminando la materia oxidable, aunque estos radicales tienen menos poder de oxidación que los radicales ·OH (Ecuación 3). [1]



Otros factores que influyen en el rendimiento de degradación de contaminantes a través de la Fenton son las concentraciones de oxidante y catalizador, la temperatura, el pH y el tiempo de reacción. [9]

Este proceso se puede llevar a cabo en fase homogénea o heterogénea.

La aplicación del proceso Fenton al tratamiento de aguas residuales ha suscitado gran interés debido al bajo coste de las sales ferrosas, a su baja toxicidad y a que el peróxido de hidrogeno es sencillo de manejar y el exceso se descompone en productos inocuos. Además de sus resultados, ya que este proceso ha resultado efectivo en la degradación de muchos compuestos como

compuestos alifáticos y aromáticos clorados, nitroaromáticos, clorobenceno, fenoles, fenoles clorados, octacloro-p-dioxina y formaldehído. Son muy pocos los compuestos que se no pueden ser atacados de este modo, como la acetona, ácido acético, oxálico, las parafinas y los compuestos organoclorados. [11].

Asimismo, los requerimientos en equipos son bajos y las condiciones de reacción son suaves. Sin embargo, en este proceso se presentan varios inconvenientes tales como el alto consumo de peróxido de hidrogeno y la necesidad de eliminar el hierro añadido, lo que añade etapas al tratamiento e incrementa el coste.

Parte de estos inconvenientes se pueden evitar, mediante la fotocatalisis (foto-Fenton), este proceso, se basa en la generación de radicales hidroxilo por medios de reacciones de oxidación-reducción, que suceden en la superficie de un fotocatalizador, en presencia de luz UV y un agente oxidante como el H₂O₂.

El empleo de la radiación incrementa el poder de oxidación principalmente por la reducción del Fe³⁺ al Fe²⁺, lo cual produce más radicales hidróxilo. Esta técnica se utiliza normalmente cuando se requiere una alta reducción de Demanda Química de Oxígeno.[9]

2.2.2 Procesos de fotocatalisis heterogénea

Los principales elementos utilizados como fotocatalizadores son, Al₂O₃, ZnO, Fe₂O₃ y TiO₂. El más usado en aplicaciones fotocatalíticas es el dióxido de titanio Degussa p25 en forma de anatasa 99% y en forma de rutilo 1%, ya que presenta una mayor actividad fotocatalítica, no es tóxico, es estable en soluciones acuosas y no es costoso. [12]

Los procesos de oxidación avanzada se basan en el radical ·OH que es la principal especie oxidante, pero en el caso del TiO₂ el proceso de degradación mediante transferencia electromagnética es muy interesante ya que los huecos (h⁺) se producen en la banda de valencia del semiconductor, (Ecuación 4). En la superficie de éste, los huecos reaccionan con H₂O absorbida, (Ecuación 5). Además de con los grupos OH⁻ para formar radicales hidroxilo (OH·), (Ecuación 6). [12]



Las principales ventajas de la fotocatalisis con TiO₂ como catalizador son, en primer lugar, que es el único método que realmente destruye sustancias tóxicas convirtiéndolos en compuestos inocuos. En el caso de sustancias orgánicas los subproductos obtenidos son agua, CO₂ y simples ácidos inorgánicos. Es capaz de descomponer sustancias que por otro método serían difícil o peligrosas de

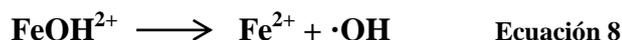
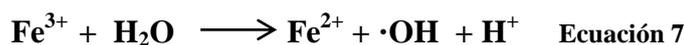
tratar, como dioxinas, bifenilos policlorados, disolventes, pesticidas, colorantes, etc.

Otra de las ventajas es que es un único proceso, sin necesidad de un tratamiento previo y, por último, que el aporte de energía es muy pequeño ya que es suficiente con un rango de temperaturas de 30-80 °C, a partir de una energía limpia y abundante como el sol. [12]

Esta reacción se puede llevar a cabo en fase homogénea o heterogénea.

Se están desarrollando estudios sobre reacciones en fase heterogénea. Dentro de estos estudios destacamos los realizados con nanopartículas de Fe₃O₂ y de magnetita (FeO₄) [10], ya que generan Fe²⁺, y con ello aumenta el número de radicales ·OH generados. Esto se debe a que, a pH ácido, se produce la formación de complejos acuosos de Fe³⁺ (Fe(OH)²⁺) y estos son capaces de absorber la radiación UV, de esta forma, se fotoreducen y producen radicales ·OH, (Ecuaciones 7-8). [9]

En ellas se ha visto que los procesos son bastante eficientes en condiciones ácidas aunque liberan sales de hierro a la disolución y van perdiendo la actividad.



2.3 ANTECEDENTES EN LA SÍNTESIS DE LOS FOTOCATALIZADORES A ESTUDIAR

En vista de estos antecedentes, se pensó sintetizar fotocatalizadores de TiO₂ soportados con esferas de óxido de sílice, con y sin la presencia de nanopartículas de magnetita, para estudiar procesos de foto-oxidación. Así, las esferas ayudarían a la reutilización del fotocatalizador, ya que las éstas aumentan su vida útil, y la magnetita, además de ayudar a eliminar el catalizador de medio de reacción mediante imanes, podría participar en el proceso de foto-oxidación de los contaminantes.

Para ello debíamos sintetizar el soporte y las nanopartículas de magnetita, y buscar la forma de unir el TiO₂ al soporte y a la magnetita.

2.3.1 Micropartículas de dióxido de silicio (SiO₂)

Las micropartículas esféricas de sílice se caracterizan por su elevada superficie específica, su fácil obtención en múltiples tamaños y formas, así como su fácil funcionalización. [13]

El tamaño, la dispersión y la morfología de las esferas de SiO₂, es producido por variaciones en sus reactantes. Las partículas son sintetizadas por hidrólisis y condensación de tetraetilortosilicato (TEOS) en una solución de hidróxido de

amonio y alcohol. Las partículas de mayor tamaño y menos dispersión se obtienen con las mayores concentraciones de hidróxido de amonio aunque la cantidad resultante de producto no se ve afectada por dichas variantes. [14]

En los antecedentes de la síntesis de estas partículas, se descubre que existe una gran variedad de métodos de síntesis dependiendo del tamaño y la función requerida, de todas las posibles partículas de sílice (SiO_2), en nuestro caso se sintetizarán partículas de sílice que servirán como núcleo. [15]

2.3.2 Nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4)

Actualmente, un importante número de avances científicos se fundamentan en la utilización de nanopartículas como superficies de actuación, en procesos con aplicaciones en catálisis, nuevos materiales o biomedicina. Existen varios tipos de síntesis de nanopartículas de magnetita, sin embargo en este trabajo nos centraremos en obtenerlas por el método de precipitación, utilizando hidróxido amónico como agente precipitante. El tamaño de las nanopartículas puede ser controlado variando la temperatura de reacción, aumentando éste con un aumento de temperatura. El ácido hexanoico y oleico se pueden introducir para crear un recubrimiento durante la fase inicial de cristalización. Tanto la magnetita recubierta como la que no, tiene una estructura cúbica y una morfología esférica. La principal característica que muestran todas las nanopartículas, recubiertas o no, es que muestran comportamiento magnético. El tamaño de partícula puede ir de nanómetros a micrómetros. Es un material muy interesante debido a la gran variedad de aplicaciones que tiene, como, biológicas y médicas, fármacos, terapias de cáncer, hipertermia, resonancias magnéticas, membranas de intercambios...

Otra ventaja es que no son tóxicas y tienen elevada biocompatibilidad, para aplicaciones en biotecnología.

La mayoría de estas aplicaciones requieren que las nanopartículas sean uniformes, en tamaño, forma y se dispersen en un disolvente. Lo principal es determinar el tamaño ya que de él dependen muchas propiedades, por lo que es importante el control de las condiciones a la hora de realizar la síntesis. [16]

2.3.3 Micropartículas de $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$

Las nanopartículas de TiO_2 , han ganado mucha atención como soporte de catalizadores y fotocatalizadores. Algunas de las ventajas de estas nanopartículas en comparación con otras, son su elevada estabilidad química y actividad fotocatalítica.

Estas nanopartículas mostraron propiedades fotocatalíticas mejoradas como se evidencia por la fotodegradación mejorada del azul de metileno bajo irradiación con luz UV. Sin embargo las nanopartículas con gran superficie son térmicamente inestables, por lo tanto se estabilizan utilizando como soporte

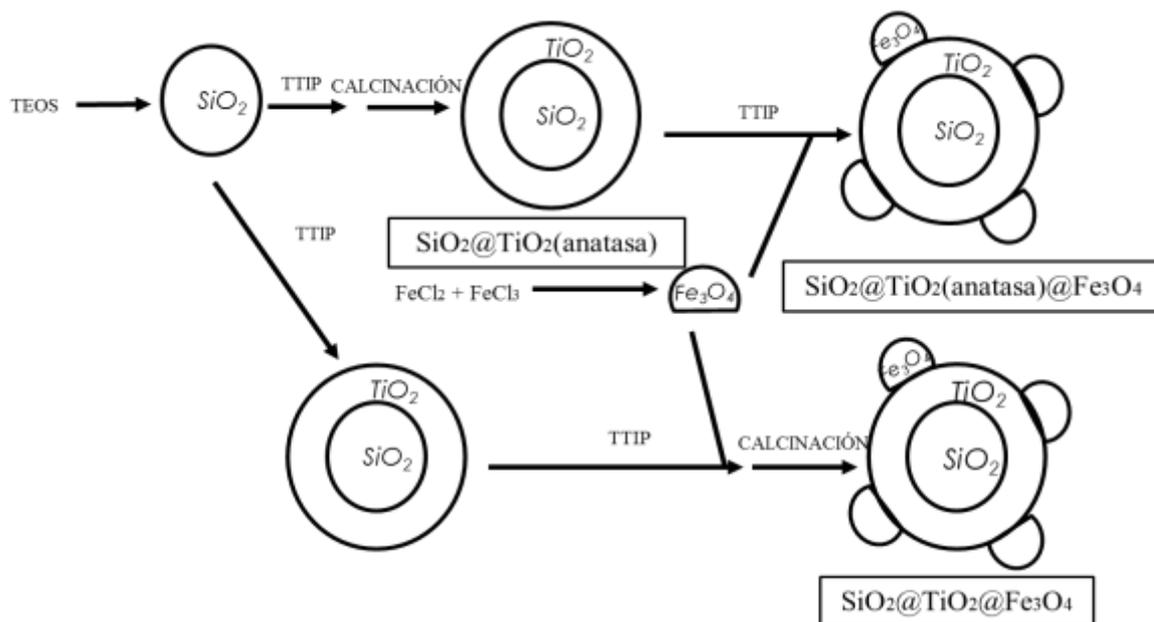
sílice o alúmina, además, la presencia de esta capa podría aumentar la vida útil de las partículas. El TiO_2 , ha de convertirse a fase anatasa cristalina, ya que es fotocatalíticamente activa, para conseguir esto, se someten las micropartículas a un tratamiento térmico, calcinación. [17]

2.3.4 Micropartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$

El fundamento de este fotocatalizador es igual al descrito en el apartado anterior, $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$, el cual puede ser modificado añadiendo nanopartículas de Fe_3O_4 en el interior del soporte de sílice durante la síntesis y depositando el TiO_2 en la superficie. La ventaja de adicionar magnetita, es poder recuperar fácilmente las nanopartículas en aguas residuales utilizando campos magnéticos externos. [18]

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 SÍNTESIS DE FOTOCATALIZADORES



Esquema 1. Etapas de la síntesis de fotocatalizadores.

Se han sintetizado tres nuevos fotocatalizadores, $\text{SiO}_2@TiO_2(\text{anatasa})$, $\text{SiO}_2@TiO_2@Fe_3O_4$ y $\text{SiO}_2@TiO_2(\text{anatasa})@Fe_3O_4$, (Esquema 1).

Para esto el procedimiento seguido fue, en primer lugar la síntesis de las micropartículas SiO_2 a partir de tetraetoxisilano (TEOS), las cuales fueron la base de los tres fotocatalizadores sintetizados.

Posteriormente, se depositó el TiO_2 y se calcinó, obteniendo así el primer fotocatalizador ($\text{SiO}_2@TiO_2(\text{anatasa})$).

Por otra parte, se prepararon micropartículas de SiO_2 recubiertas de TiO_2 sin calcinar. Sobre estas se depositaron nanopartículas de Fe_3O_4 y, posteriormente se calcino obteniendo así el segundo fotocatalizador ($\text{SiO}_2@TiO_2@Fe_3O_4$).

Por ultimo sobre el primer fotocatalizador $\text{SiO}_2@TiO_2(\text{anatasa})$, se depositaron las nanopartículas de magnetita y se obtuvo $\text{SiO}_2@TiO_2(\text{anatasa})@Fe_3O_4$.

A continuación se describen detalladamente todos estos procesos:

3.1.1 Síntesis micropartículas SiO₂

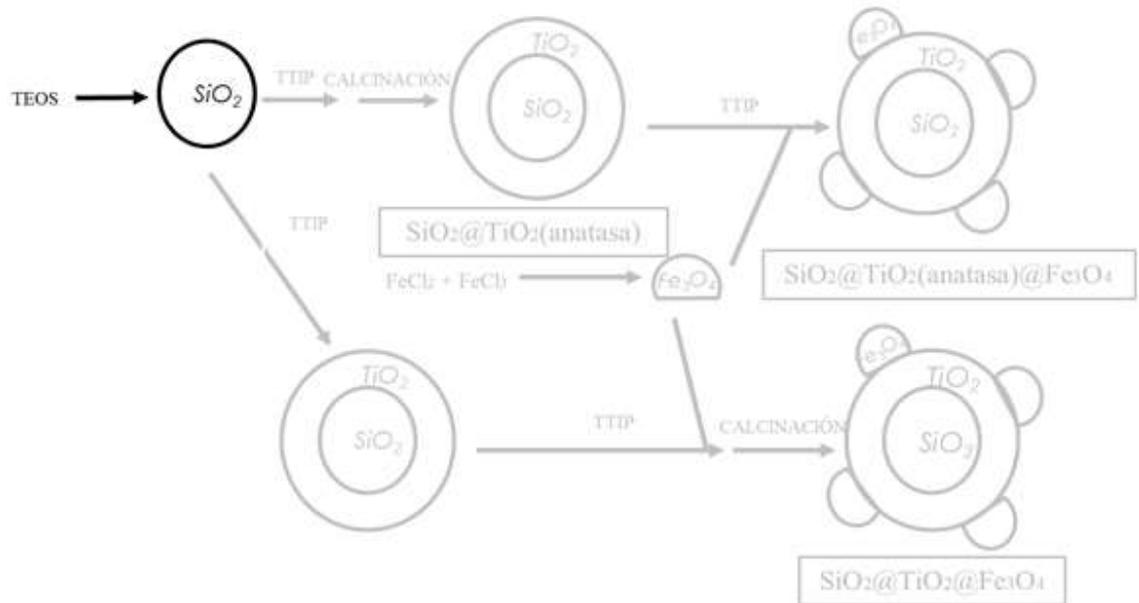


Figura 3. Síntesis de las micropartículas de sílice.

Siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía [15], en un balón de un litro se adicionaron 500 mL de etanol (EtOH), a los que se le añadió 20 mL de TEOS (0,09 mol) y 87 mL de hidróxido de amonio (25% NH₄OH), en un baño de hielo a 10 °C y con agitación vigorosa (400 rpm) durante 2 horas. Al finalizar las 2 horas, esta reacción se dejó 24 horas más a 25 °C y con la misma agitación.

Tras 24 horas, la disolución era turbia con un precipitado blanco pastoso. Ésta se centrifugó durante 45 minutos a 6000 rpm, y el sobrenadante se decantó para separarlo del resto sólido. A este sólido resultante se le realizó un lavado con etanol, a continuación se centrifugó de nuevo durante 30 minutos a 3500 rpm, se volvió a decantar y se dejó durante 24 horas secando en una bomba de vacío.

3.1.2 Síntesis nanopartículas Fe₃O₄

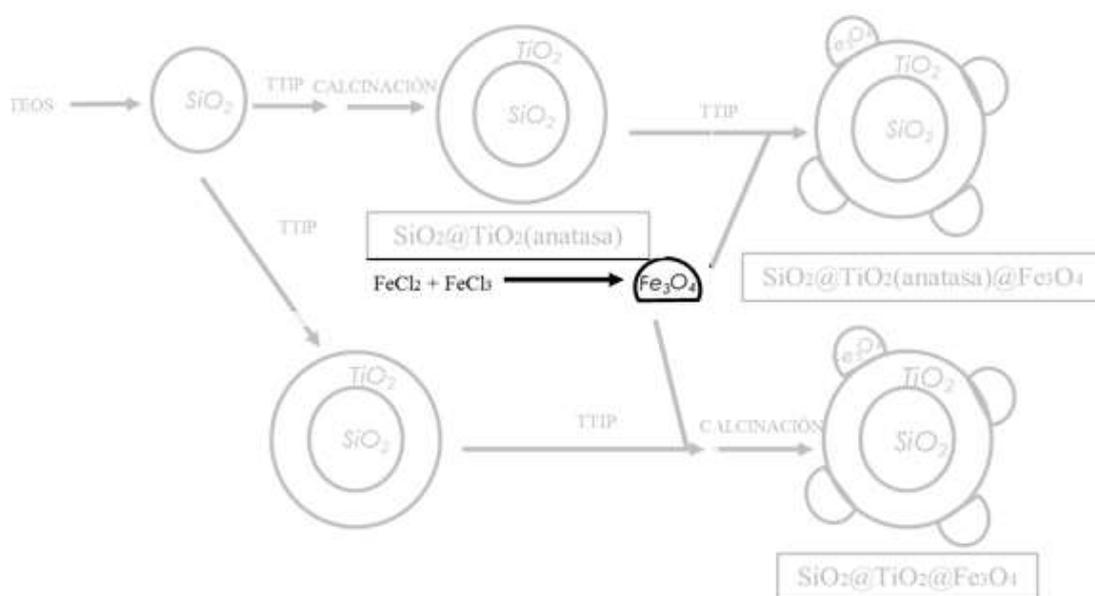


Figura 4. Síntesis de las nanopartículas de magnetita.

A un balón de vidrio de 250 mL que contenía 100 mL de agua destilada, se le añadieron 1,5 gramos de cloruro de hierro (II) (0,012 mol) y 3 gramos de cloruro de hierro (III) (0,018 mol). La reacción se agitó a 240 rpm durante 45 minutos a una temperatura de 50 °C bajo una corriente de nitrógeno (N₂), creando así una atmosfera inerte para evitar la oxidación del hierro II por la presencia del oxígeno (O₂) del aire.

La disolución de cloruros de hierro que tenía inicialmente un color naranja se volvió rápidamente de color negro.

Después de esos 45 minutos, se añadieron 10 mL de hidróxido de amonio (0,251 mol, NH₄OH), se aumentó la agitación a 470 rpm, ya que al haber más cantidad, se necesitaba más velocidad para una buena mezcla, y se dejó en estas condiciones 2 horas más. Tras este tiempo, se dejó 24 horas en reposo.

Y por último, se retiró el sobrenadante mediante decantación, se lavó dos veces con agua destilada y otras dos con etanol. Cada lavado consistía en la adición de agua o etanol, agitación, centrifugación durante 20 minutos a 3500 rpm y una decantación del disolvente. Al realizar el último, se dejó en campana haciendo vacío con bomba durante 24 horas para que se secase totalmente y no se oxidase, quedando así en la proporción correcta Fe(III)/Fe(II). [16]

A diferencia del procedimiento descrito en la referencia [16], no se añadió ácido oleico ya que éste se utilizaba en la referencia para formar un recubrimiento que en nuestro caso conllevaría una pérdida de superficie de contacto.

3.1.3 Síntesis $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2(\text{anatasa})$

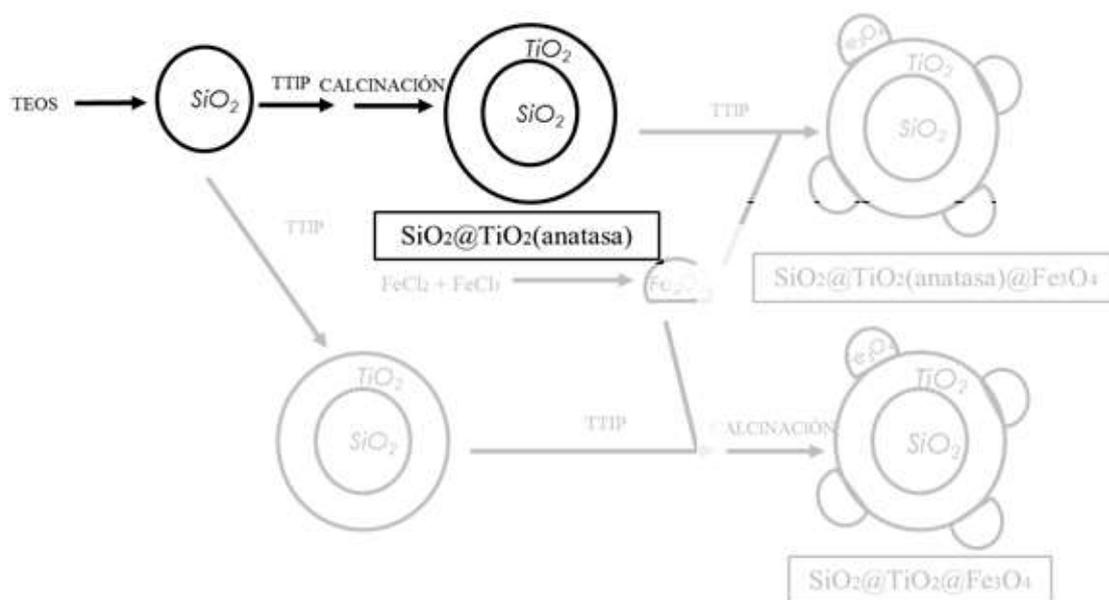


Figura 5. Síntesis de del fotocatalizador $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2(\text{anatasa})$

Se prepararon micropartículas $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2(\text{anatasa})$ con una proporción en peso 1:1.

En primer lugar se mezclaron los 2 gramos de micropartículas de SiO_2 con 80 mL de EtOH. Por otro lado, 2 g de titanio tetraisopropoxido (TTIP) (2,13 mL) se mezclaron con 16 mL de alcohol isopropílico (2-propanol) y se introdujeron en el ultrasonidos para sonicar. Posteriormente, a la primera disolución se le añadió gota a gota la segunda, con agitación vigorosa, a una temperatura de 70 °C y se dejó 20 horas formándose un precipitado blanco. Este se lavó cinco veces, la primera con agua destilada y las cuatro restantes con etanol. La metodología de lavado utilizada fue igual a la descrita en las anteriores síntesis (ver apartado anterior). Después, el precipitado pastoso se dejó secar durante dos días en un desecador a vacío y para finalizar se calcinó en una estufa a 500 °C durante 2 horas.

3.1.4 Síntesis $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2@ \text{Fe}_3\text{O}_4$

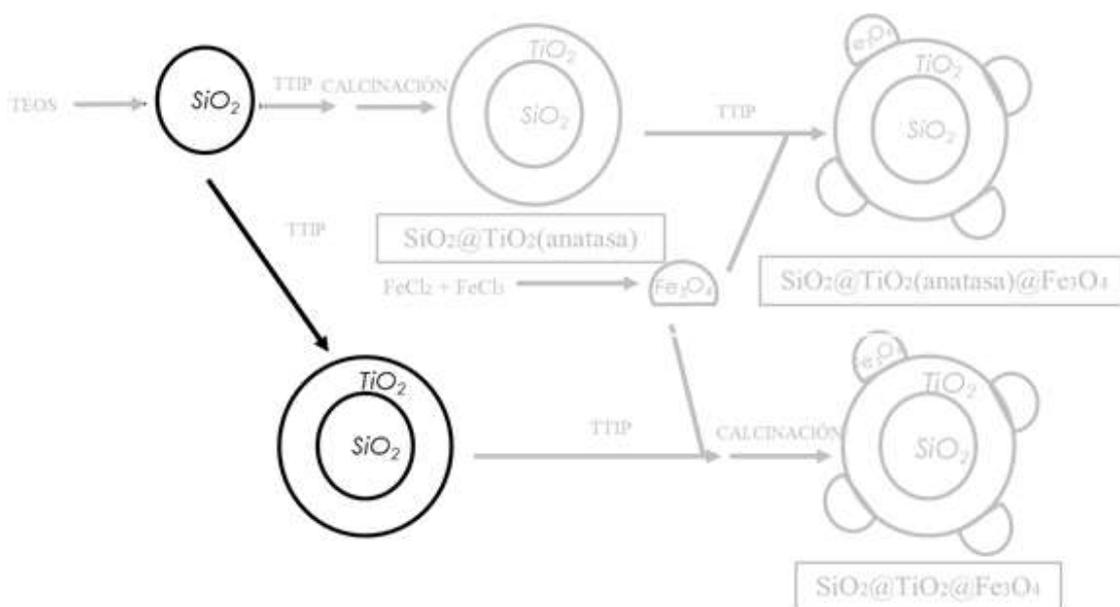


Figura 6. Síntesis de del fotocatalizador $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2@ \text{Fe}_3\text{O}_4$.

Para la preparación de estas micropartículas, inicialmente se depositó el TiO_2 en las micropartículas de sílice, siguiendo el procedimiento 3.1.3. Tras 18 horas de reacción se adicionaron 0,12 g de las nanopartículas de magnetita. Se estimó que la masa de magnetita que se añadía era poco más del 10% de la masa total de los reactivos. Después de 24 horas, se lavaron las micropartículas del mismo modo que las de $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ (anatasa), y se dejaron secar en vacío, para después calcinarlas en una estufa de atmosfera inerte, para evitar la oxidación de la magnetita, a 400 °C.

3.1.5 Síntesis $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2(\text{anatasa})@ \text{Fe}_3\text{O}_4$

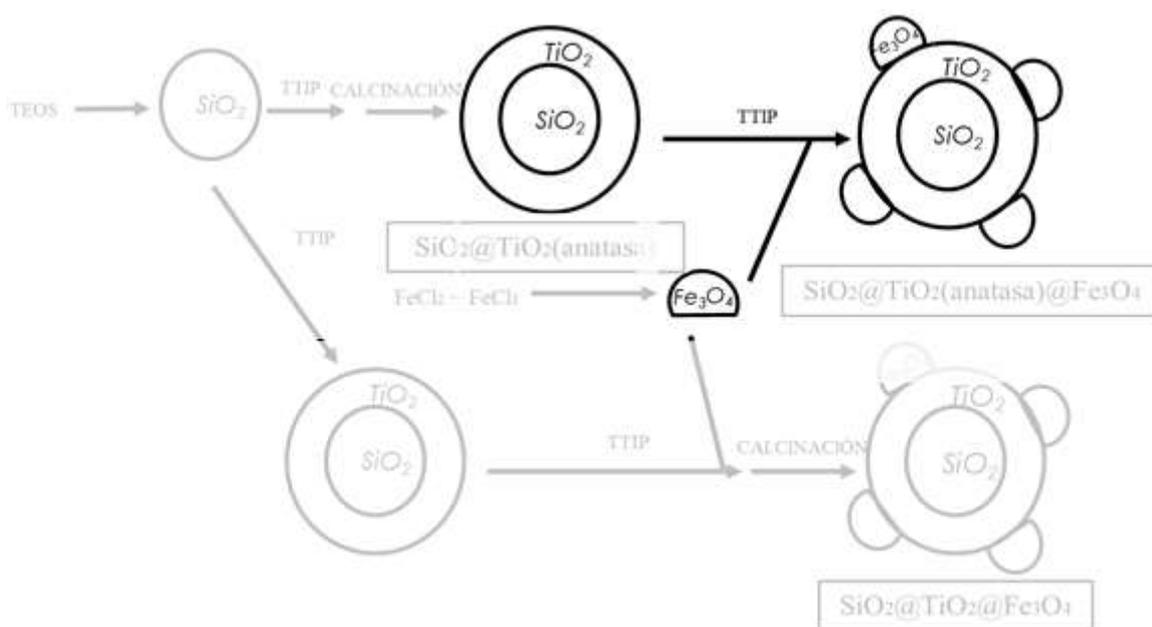


Figura 7. Síntesis de del fotocatalizador $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2(\text{anatasa})@ \text{Fe}_3\text{O}_4$.

Para la realización de estas nuevas micropartículas se utilizó el 50% de la masa obtenida de las micropartículas $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2(\text{anatasa})$ procedente de la síntesis 3.1.3. Así, con el propósito de generar solo una finísima capa de TTIP en la superficie de la esfera del fotocatalizador, se hicieron reaccionar 0,75 gramos de las partículas con el reactivo TTIP manteniendo una relación 4:1 respectivamente, con lo que la masa añadida de TTIP fue de 0,19 g (0,2 mL) ya que este se encuentra en estado líquido (960 Kg/m^3)

La metodología utilizada para mezclar estos reactivos fue la descrita en el apartado anterior (3.1.3). De esta manera, recalculando las proporciones, se mezclaron mediante ultrasonidos los 0,75 g de esferas de $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2(\text{anatasa})$ con 30 mL de etanol y por otro lado los 0,2 mL de TTIP con 1,42 mL de isopropanol. Posteriormente se mezclaron ambas soluciones introduciendo en un matraz la disolución de TTIP sobre las de las micropartículas y se dejó en agitación a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 8 horas, formándose una disolución blanca. Seguidamente se añadieron 0,12 g de nanopartículas secas de Fe_3O_4 . Se estimó que la masa de magnetita que se añadiría era poco más del 10% de la masa total de los reactivos.

Tras 24 horas en estas condiciones se procedió al lavado descrito anteriormente (3.1.3), y más tarde se dejó secar a vacío durante 24 horas, obteniéndose así el precipitado color beige deseado ($\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2(\text{anatasa})@ \text{Fe}_3\text{O}_4$).

3.2 CARACTERIZACIÓN

Para la caracterización de las partículas sintetizadas se utilizaron diferentes equipos.

3.2.1 FESEM (Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo)

Es un instrumento que ofrece una amplia variedad de información procedente de la superficie de la muestra. Su funcionamiento consiste en el barrido de un haz de electrones sobre la superficie de la muestra mientras que en un monitor se visualiza la información que interesa en función de los detectores. [19]

Otra característica muy destacable es la utilización de detectores dentro de la lente (in lens), éstos están optimizados para trabajar a alta resolución y muy bajo potencial de aceleración, por lo que son fundamentales para obtener el máximo rendimiento al equipo. [19]

Se utilizó para obtener imágenes de las nanopartículas de Fe_3O_4 y principalmente obtener la composición real de las nanopartículas, es decir la relación Hierro (II), Hierro (III) y oxígeno que nos daría un valor aproximado de magnetita y maghemita (Fe_2O_3) en las nanopartículas. Figura 8.



Figura 8. Equipo FESEM utilizado

3.2.2 TEM (Microscopio electrónico de transmisión)

Es un microscopio electrónico de transmisión, que trabaja lanzando haces de electrones acelerados, que colisionan con la muestra delgada convenientemente preparada. Cuando los electrones colisionan, parte de ellos son desviados selectivamente, es decir, existe gradación entre los electrones que la atraviesan

directamente y los que son totalmente desviados. Todos ellos son conducidos por unas lentes para formar una imagen final, que puede tener miles de aumentos con una definición inalcanzable para cualquier otro instrumento. La imagen obtenida, aparece con distintas intensidades de gris que se corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes. [20]

En nuestro caso se utilizó para ver la forma y tamaño exacto de los fotocatalizadores sintetizados. Figura 9.



Figura 9. Equipo TEM utilizado

3.2.3 TEM/FESEM de alta resolución

Es un microscopio electrónico que incorpora las cualidades descritas en los apartados 3.3.1 y 3.2.2 pero con una resolución mayor, este se utilizó para observar el recubrimiento de las micropartículas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ y calcular la proporción entre Fe(III) y Fe(II). Figura 10.



Figura 10. Equipo de microscopia utilizado

3.2.4 IR (Espectroscopía infrarroja)

La espectrometría de infrarrojos, es un tipo de espectrometría de absorción que utiliza la región infrarroja del espectro electromagnético. Es utilizada para identificar un compuesto o investigar la composición de una muestra.

Esta técnica se basa en el hecho de que los enlaces químicos tienen frecuencias de vibración específicas, que corresponden a los niveles de energía de la molécula, estas dependen de la forma de la superficie, la geometría, las masas atómicas y el acoplamiento vibracional. Si la molécula recibe luz con la misma energía de esa vibración, esta luz será absorbida si se da un cambio en su momento dipolar durante la vibración. [21]

3.2.5 DRX (Difracción de Rayos X)

La difracción de rayos X es una de las técnicas más eficaces para el análisis cualitativo y cuantitativo de fases cristalinas de cualquier material, natural o sintético. [22]

Este método consiste en la interacción de un haz de rayos X de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. El resultado se basa en la dispersión del haz de rayos X por parte de la materia y en la interferencia de las ondas que están en fase y se dispersan en determinadas direcciones del espacio. [23]

3.2.6 Reflectancia difusa

Es una técnica que se basa en la dispersión de la luz al incidir sobre una muestra sólida.

Ha despertado gran interés, ya que muchas sustancias naturales se comportan como reflectores difusos y tienen superficies con dificultades para estudiar con otros métodos. Además las muestras no necesitan ninguna preparación, por tanto es una técnica de análisis directa y no destructiva. [24]

3.3 PREPARACIÓN MUESTRAS A IRRADIAR

El objetivo es obtener 200 mL de disoluciones problema, tanto del fenol como del 2-fenilfenol. De esa forma se disponía de suficiente cantidad para, identificar las longitudes de onda que interesaban y que fuese sobre la misma disolución problema sobre las que a continuación se realizarían todas las medidas e irradiaciones, a fin de minimizar errores.

Además se prepararon una disolución de agua tamponada con 10 mM tampón fosfato (PB) y otra disolución de H₂O₂.

3.3.1 Agua tamponada con 10 mM tampón fosfato (PB).

El tampón fosfato es una disolución amortiguadora, procedente de la mezcla en elevadas concentraciones de un ácido y su base conjugada, así mantienen el pH estable ante la adición de cantidades pequeñas de ácidos o bases fuertes. [25]

Se disponía de disolución tampón madre de concentración 400 mM PB. La requerida en nuestro caso era 10 mM PB, por tanto se prepararon 400 mL para disponer de la cantidad necesaria para todas las disoluciones problema, para ello se utilizó la Ecuación 8:

$$Ma * Va = Mb * Vb \quad \text{Ecuación 9}$$

Siendo,

$$400 * V_{madre} = 10 * 400$$

Por tanto la cantidad de agua tamponada 400 mM PB necesaria fue de 10 mL, a los cuales se le añadió 390 mL de agua destilada, para obtener la cantidad y concentración deseadas.

3.3.2 Disolución de H₂O₂

Se preparó una disolución de concentración 0,35% v/v.

El agua oxigenada disponible en laboratorio era de 35% v/v, por tanto para alcanzar los 0,35% v/v, se cogió 1 mL de esa agua al que se adicionó 99 mL de agua destilada, alcanzando así la concentración deseada.

Por tanto a cada frasco a irradiar de 5 mL se le añadieron 0,05 mL de esta disolución de trabajo de H₂O₂. [26]

3.3.3 Disoluciones problema

Se prepararon dos disoluciones de 200 mL, en agua 10 mM PB, con una concentración de 10⁻⁴ M para el fenol y el 2-fenilfenol, respectivamente.

Para preparar estas disoluciones, inicialmente se prepararon dos disoluciones madre de concentración 10⁻² M, de ambos contaminantes, de la siguiente manera:

3,4 gramos de 2-fenilfenol se disolvieron en 2 mL de dimetilsulfóxido (DMSO) y 1,88 gramos de fenol se disolvieron en la misma cantidad de DMSO.

Para preparar los 200 mL se utilizó la Ecuación 9:

$$1 \cdot 10^{-2} * V_{madre} = 1 \cdot 10^{-4} * 200$$

Por tanto el volumen necesario de la disolución madre, en ambos casos es de 2 mL, al que se añade 198 mL de agua 10 mM PB.

3.4 ESTUDIOS FOTOCATÁLISIS

3.4.1 Estudios de fotodegradación

Caracterización espectroscópica

La estructura de los espectrofotómetros consiste en una fuente de luz, un colimador, un monocromador, un selector de longitud de onda, una cubeta para la muestra, un detector fotoeléctrico y una pantalla digital o medidor.

De esta manera se introduce la cubeta con la muestra y éste mide la cantidad de intensidad de luz absorbida después de pasar a través de ésta. Puede medir la concentración de una sustancia química conocida.

Dependiendo del rango de longitud de onda de la fuente de luz, se puede clasificar en dos tipos: espectrofotómetro UV/Vis, que utiliza el rango ultravioleta (185-400 nm) y el rango visible (400-700 nm) del espectro de radiación electromagnética y espectrofotómetro de infrarrojos que utiliza luz en el espectro de infrarrojos (700-15000 nm) del espectro de radiación electromagnética.[27]

El espectro de absorción UV-Vis se realizó para identificar las longitudes de onda a las que absorbe cada compuesto a estudiar (fenol y 2-fenilfenol). Es necesario conocer dichas longitudes de onda para determinar a cuáles solo absorberá solo el fotocatalizador, ya que en los experimentos queremos que sean los fotocatalizadores los que absorban y no los contaminantes, es decir, que la excitación de fotocatalizadores sea selectiva. Además, así podremos seleccionar la longitud de onda donde podremos detectarlos en el estudio cinético de degradación en el que usaremos la técnica de la cromatografía líquida de alta presión (HPLC) acoplada a un detector de ultravioleta.

De las disoluciones problema se introdujeron 3 mL en una cubeta de cuarzo 1x1 (cm), y se midió su espectro de ultravioleta visible en (Espectrofotómetro Cary 300 UV-Vis).

Irradiación fotocatalizada de los contaminantes

Una vez conocidos los espectros de absorción de las muestras a estudiar se eligieron lámparas para irradiar que absorbieran los fotocatalizadores pero no absorbieran los contaminantes. Estas fueron las llamadas lámparas fluorescentes negras que tienen una emisión centrada en aproximadamente 350 nm. Figura 11. Estas lámparas se colocaron en un fotoreactor Luzchem modelo LZC-AV que fue el fotoreactor elegido para este estudio. Figura 12.

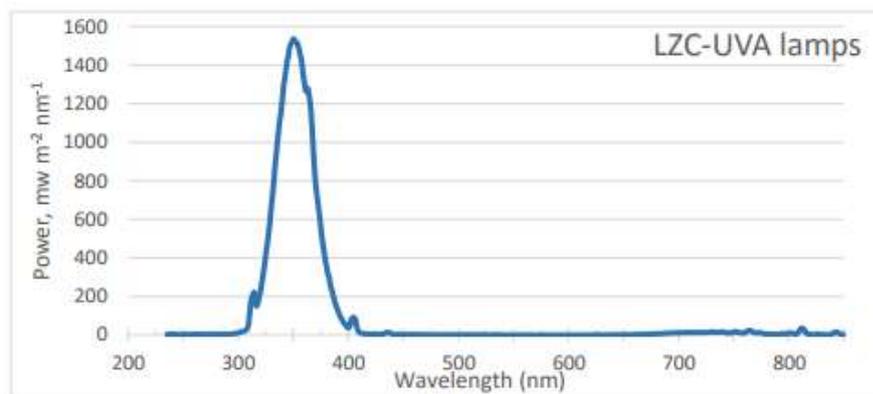


Figura 11. Espectro de emisión de las lámparas negras.

De la disolución problema descrita anteriormente, de 200 mL, se distribuyeron 5 mL, en tubos de cristal, y se irradiaron con distintos reactivos del mismo modo para ambos contaminantes:

1. Fenol
2. 2-fenilfenol
3. Fenol con 25 mg de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (anatasa)
4. Fenol con 25 mg de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$
5. Fenol con 25 mg de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (anatasa) $@\text{Fe}_3\text{O}_4$
6. 2-Fenilfenol con 25 mg de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (anatasa)
7. 2-Fenilfenol con 25 mg de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$
8. 2-Fenilfenol con 25 mg de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (anatasa) $@\text{Fe}_3\text{O}_4$
9. Fenol con 25 mg de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (anatasa) y 0,05 mL de H_2O_2
10. Fenol con 25 mg de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ y 0,05 mL de H_2O_2
11. Fenol con 25 mg de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (anatasa) $@\text{Fe}_3\text{O}_4$ y 0,05 mL de H_2O_2
12. 2-Fenilfenol con 25 mg de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (anatasa) y 0,05 mL de H_2O_2
13. 2-Fenilfenol con 25 mg de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ y 0,05 mL de H_2O_2
14. 2-Fenilfenol con 25 mg de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (anatasa) $@\text{Fe}_3\text{O}_4$ y 0,05 mL de H_2O_2
15. Fenol con 0,05 mL de H_2O_2
16. 2-Fenilfenol con 0,05 mL de H_2O_2

Cada disolución se irradió durante 3 horas, sacándose muestras a los 30 minutos, tras 1, 1,5, 2 y 3 horas, respectivamente.

Todas las muestras que contienen H_2O_2 , se hicieron por duplicado manteniéndose en un lugar oscuro y en agitación, para comprobar si se degradaban los contaminantes sin necesidad de irradiar, solo debido a la presencia de H_2O_2 . De ellos se tomó muestra a los mismos tiempos que los irradiados.

En el fotoreactor se colocaron los frascos de cristal con las muestras en dos filas de 4, para que un frasco no interviniese en la irradiación de otro y todas las disoluciones fueran irradiadas por igual. La agitación se mantuvo activada, y los frascos abiertos, sin tapa, para evitar sobrepresiones y evitar a su vez que se agotase el oxígeno y pudiese pausarse la reacción. Por último se colocaron 8 lámparas. Figura 12.



Figura 12. Interior del fotoreactor utilizado

3.4.2 Condiciones para seguimiento cinético

La cromatografía líquida, es una técnica utilizada para separar los componentes de una mezcla. Consiste en una fase estacionaria no polar (columna), y una fase móvil. La muestra se inyecta en la fase móvil, que actúa de portador, y los componentes de ésta emigran de acuerdo a las interacciones no covalentes de los compuestos con la columna. De este modo, estas interacciones determinan la separación de los componentes de la muestra.

Se utilizan diferentes detectores dependiendo de la naturaleza de los compuestos a determinar. [28]

El estudio cinético de la degradación de los contaminantes, se realizó mediante inyección en HPLC (modelo Agilent Technologies 1100 Series, degasificador G1322A, inyector G1313A ALS muestreador automático bomba cuaternaria G1311A, detector de fotodiodos DAD G1315B, longitud de onda entre 200 y 350 nm), como muestra la figura 13. Se utilizó una columna Teknokroma C19 Mediterranea Sea (25x 0,46 mm y 5 μ m de tamaño de partícula). Como eluyente, se usó una mezcla de acetonitrilo y agua (acidificada con ácido

trifluoroacético a pH 3), con distintas proporciones. Para el fenol fue de 40/60 en % v/v (acetonitrilo/agua) y 60/40 para el 2-fenilfenol. La velocidad de flujo fue de $1,5 \text{ mL} \times \text{minuto}^{-1}$, el volumen de inyección fue de $20 \mu\text{L}$ y las longitudes de onda para la detección de ambos contaminantes fueron 250, 270 y 350 nm.

Las muestras bajo estudio (las irradiadas y no irradiadas a diferentes tiempos) fueron filtradas con filtros de jeringa antes de ser analizadas por la técnica de HPLC para eliminar el catalizador.



Figura 13. Equipo HPLC utilizado.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 CARACTERIZACIÓN

Tras las síntesis descritas en el punto 3.1 a continuación se detallaran los resultados obtenidos para cada tipo de partículas sintetizadas:

4.1.1 Micropartículas SiO₂



Figura 14. Esferas de SiO₂

Para la síntesis de las micropartículas de sílice se utilizó, etanol como disolvente y TEOS e hidróxido de amonio como reactivos, todo esto se colocó, en un baño a 10 °C, agitación y finalizando con un lavado y secado de las micropartículas.

La masa obtenida tras esta reacción fue 6,23 gramos. La caracterización de estas esferas de SiO₂ se realizó en primer lugar mediante microscopía y así se determinó que las micropartículas tenían un tamaño uniforme cerca de 376 ± 20 nanómetros (nm) y formas esféricas regulares en toda la muestra. Figuras 15 - 16.

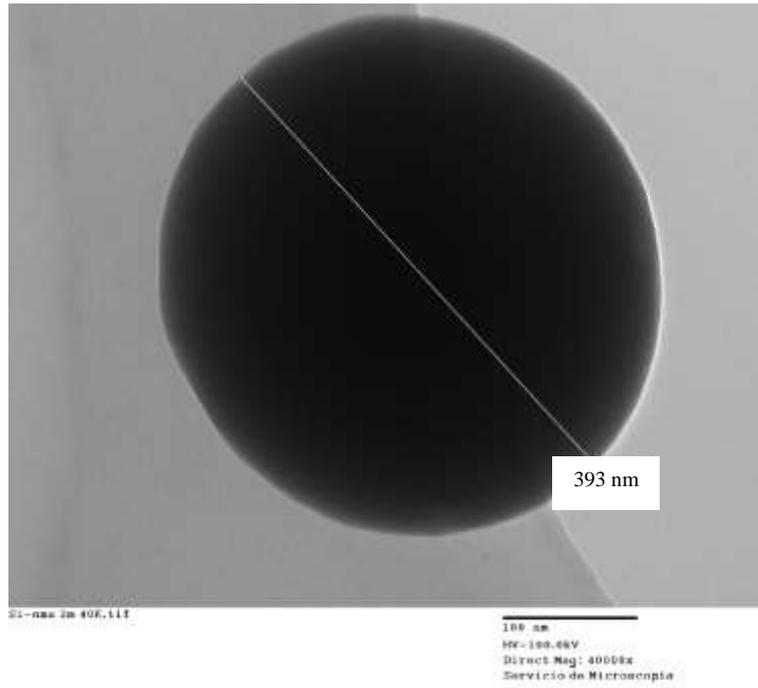


Figura 15. Imagen obtenida por equipo TEM (3.2.2) de las micropartículas SiO₂

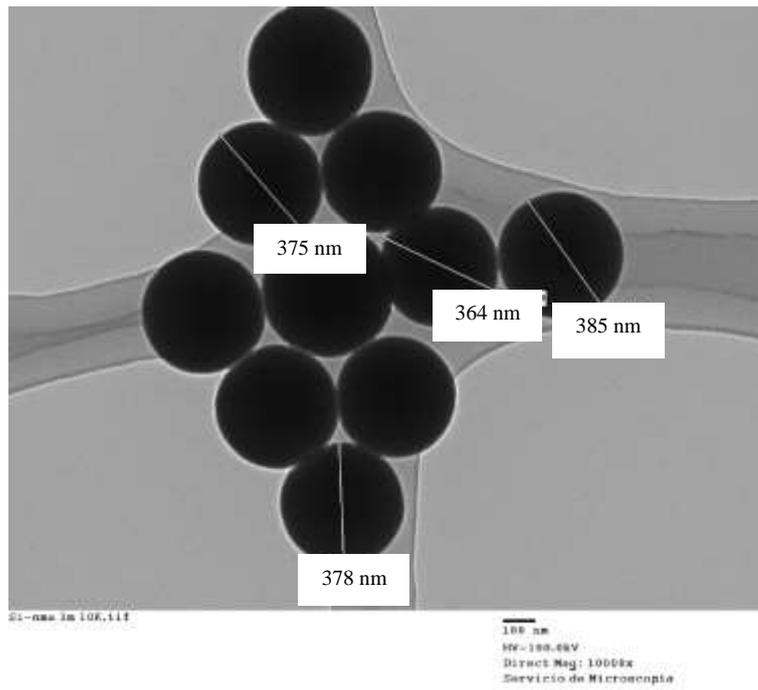


Figura 16. Imagen obtenida por equipo TEM (3.2.2) de las micropartículas SiO₂

4.1.2 Nanopartículas Fe₃O₄

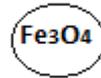


Figura 17. Nanopartículas de Fe₃O₄

Para la síntesis de nanopartículas de magnetita se mezcló cloruro de hierro (II) y (III), utilizando agua destilada como disolvente e hidróxido amónico como reactivo, la mezcla se colocó en una manta calefactora a 50 °C y en atmosfera inerte (N₂), para evitar la oxidación. Finalmente se lavaron y secaron a antes de ser analizadas.

Así la masa obtenida tras esta reacción fue de 2,27 g. Mediante microscopía se analizó el tamaño y forma de las nanopartículas. Estas resultaron tener un tamaño uniforme de cerca de $11,6 \pm 2$ nm y una forma amorfa. Figura 18.

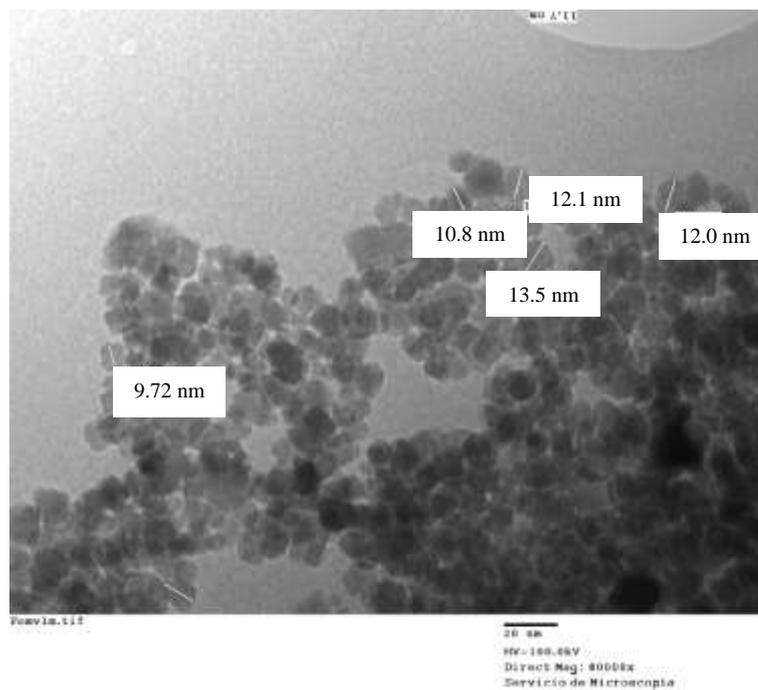


Figura 18. Imagen obtenida por equipo TEM (3.2.2) de las nanopartículas Fe₃O₄

4.1.3 Fotocatalizador SiO₂@TiO₂(anatasa)

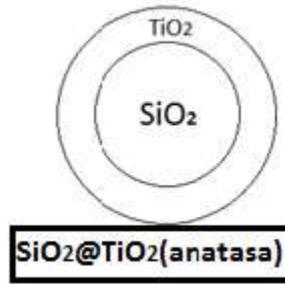


Figura 19. Fotocatalizador SiO₂@TiO₂

Para la formación de este catalizador se depositó el TiO₂ sobre las esferas de sílice utilizando etanol y alcohol isopropílico como disolventes y TTIP como reactivo. La reacción se realizó en una manta calefactora a 70 °C. Finalmente se lavaron, secaron y calcinaron las micropartículas.

La masa obtenida tras esta reacción fue 1,82 g. Por microscopía se determinó un tamaño uniforme en toda la muestra de cerca de 477 ± 2 nm. Figura 20. Se observa claramente que el TiO₂ recubre uniformemente las esferas de sílice. Figuras 21-22. De hecho su diámetro creció alrededor de 100 nm, luego habíamos formado una capa de 50 nm sobre la esfera de sílice.

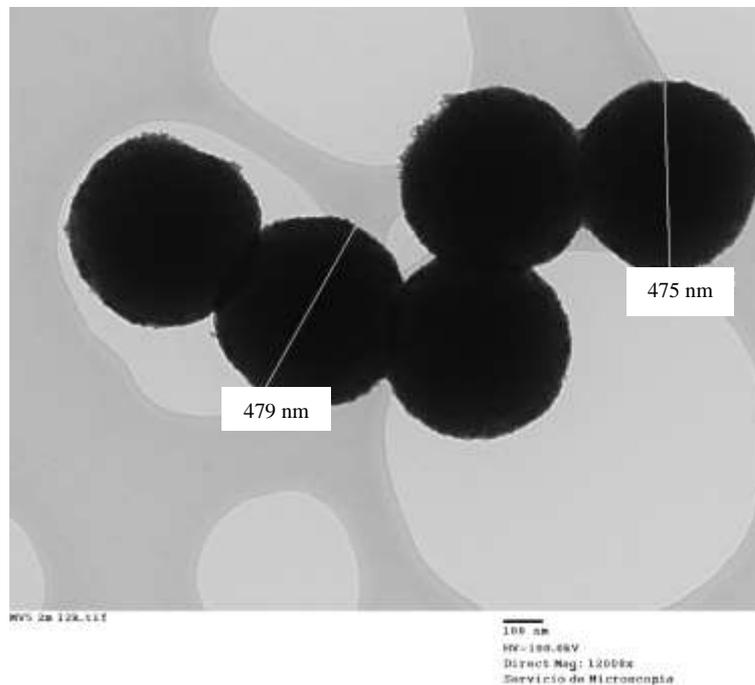


Figura 20. Imagen obtenida por equipo TEM (3.2.2) de las micropartículas SiO₂@TiO₂(anatasa).

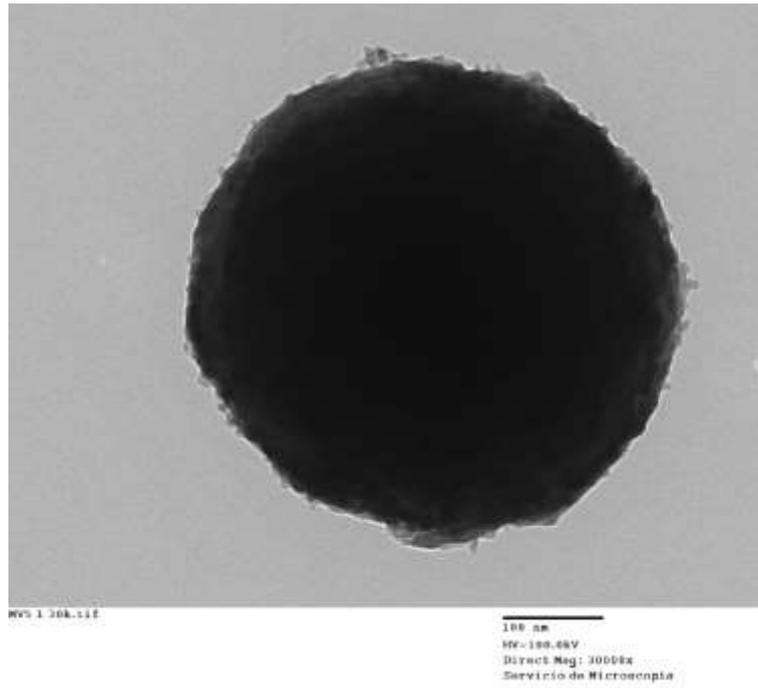


Figura 21. Imagen ampliada obtenida por equipo TEM (3.2.2) de las micropartículas $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2(\text{anatasa})$

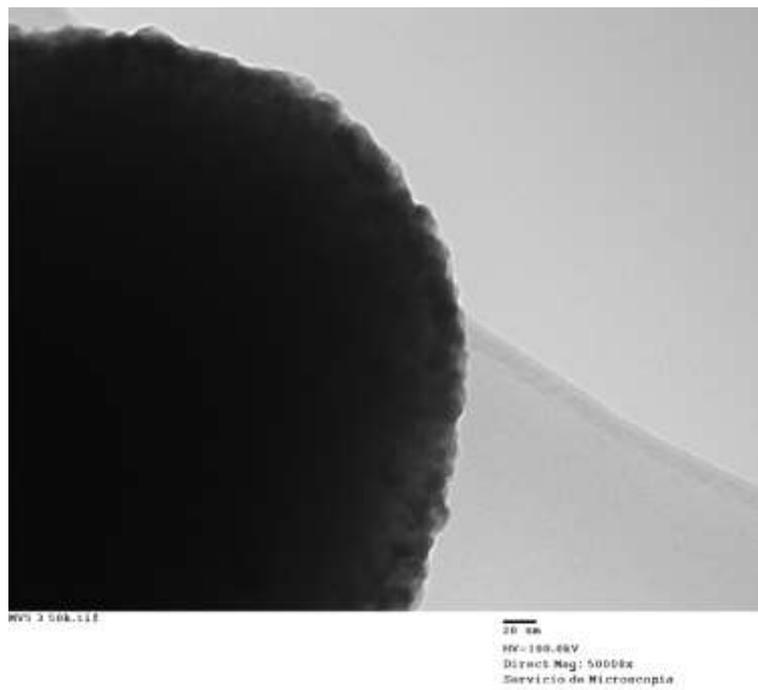


Figura 22. Detalle de figura 18 obtenida por equipo TEM (3.2.2) de las micropartículas $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2(\text{anatasa})$

Tras esto se procedió a la caracterización mediante difracción de rayos X (DRX) obteniéndose los resultados mostrados en la figura 23 a).

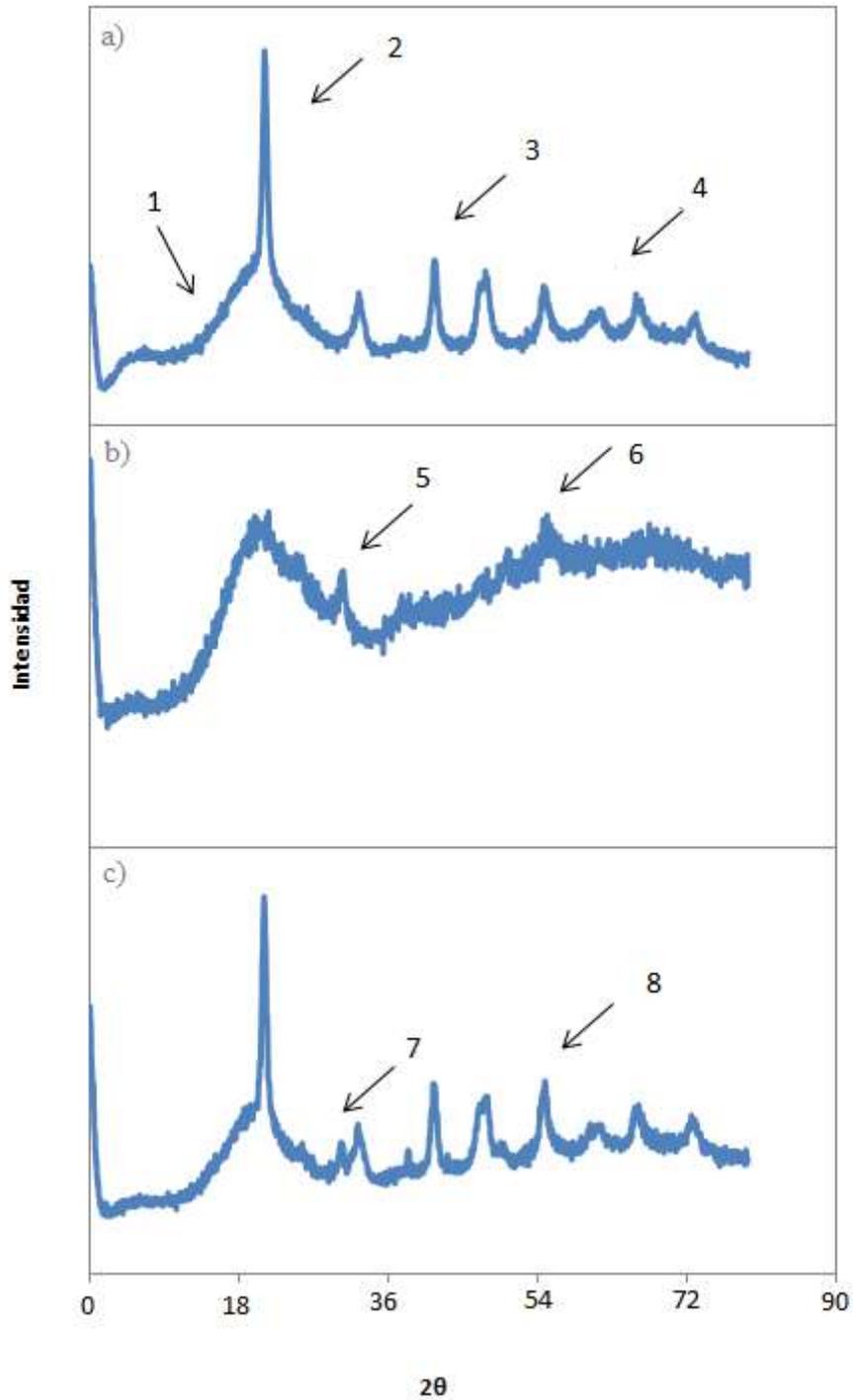


Figura 23. Espectro Rayos X de los tres fotocatalizadores, a) $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2(\text{anatasa})$, b) $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2@ \text{Fe}_3\text{O}_4$ y c) $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2(\text{anatasa})@ \text{Fe}_3\text{O}_4$.

En el espectro de DRX de la figura 23 a), correspondiente al catalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2(\text{anatasa})$, todos los picos definidos que se pueden observar pertenecen al espectro del TiO_2 , además los picos 2 ($20,8^\circ$), 3 ($41,11^\circ$) y 4 ($65,55^\circ$) indican que éste se encuentra en fase anatasa. Por otro lado el SiO_2 solo muestra una banda característica (pico 1 figura 23 a)) ($18,14^\circ$), lo cual indica que se encuentra en fase amorfa.

Y por último se realizó la caracterización mediante infrarrojos obteniendo el resultado mostrado en la figura 24 a).

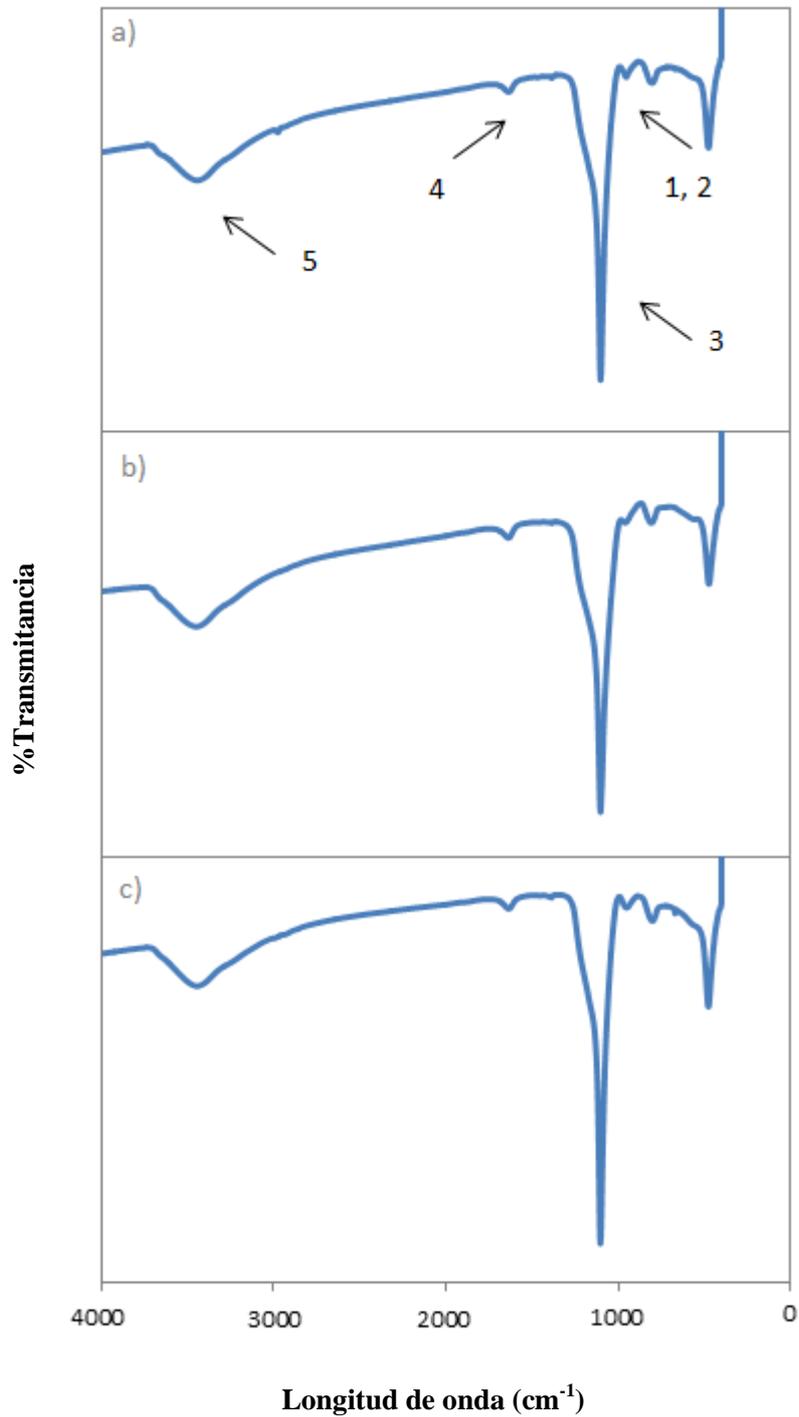


Figura 24. Espectro de infrarrojos de los tres fotocatalizadores, a) $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2(\text{anatasa})$, b) $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2@ \text{Fe}_3\text{O}_4$ y c) $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2(\text{anatasa})@ \text{Fe}_3\text{O}_4$.

Las esferas de sílice se encuentran en fase amorfa ya que observamos una señal a 1097 cm^{-1} , pico 3, éstas no han reaccionado con el TiO_2 , manteniendo ambos sus enlaces originales, ya que se ven señales a 710 y 880 cm^{-1} , picos 1 y 2, las cuales son indicadoras de TiO_2 .

Y por último, se evidencia claramente la presencia de moléculas agua por las señales obtenidas a 1630 y 3370 cm^{-1} , picos 4 y 5, respectivamente.

4.1.4 Fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$

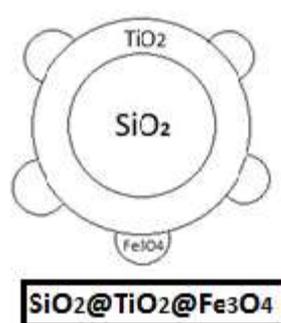


Figura 25. Fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$.

Para la síntesis de este catalizador se realizó la misma reacción de la síntesis del fotocatalizador descrito en el apartado anterior ($\text{SiO}_2@\text{TiO}_2(\text{anatasa})$), pero al finalizar la reacción no se dispuso a lavar, secar y calcinar, si no que se adicionaron las nanopartículas de magnetita, continuando así la reacción para unir los centros reactivos de la superficie de la esfera de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ con las nanopartículas de magnetita. Tras finalizar ésta, se dispuso su lavado y calcinación en atmosfera inerte.

La masa obtenida tras esta reacción fue de $2,23\text{ g}$. Por microscopia se observó que todas las partículas tenían un tamaño uniforme en toda la muestra y esta era de $537 \pm 36\text{ nm}$. Figura 26. Además en las figuras 27, 28 y 29 se ve que el TiO_2 recubre uniformemente las esferas de sílice, y que sobre ellas hay nanopartículas de magnetita aunque estas parecen haberse fusionado al menos parcialmente. También se puede observar que la diferencia de tamaño con las anteriores esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2(\text{anatasa})$ (477 nm) se debe a la adición de la última capa (nanopartículas Fe_3O_4) en las micropartículas $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$.

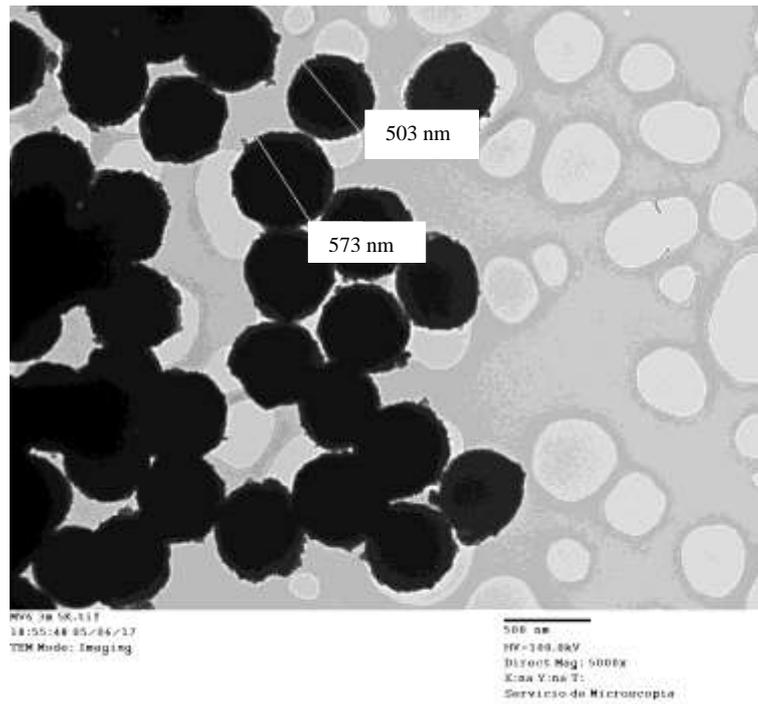


Figura 26. Imagen obtenida por equipo TEM (3.2.2) de las micropartículas $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2@ \text{Fe}_3\text{O}_4$

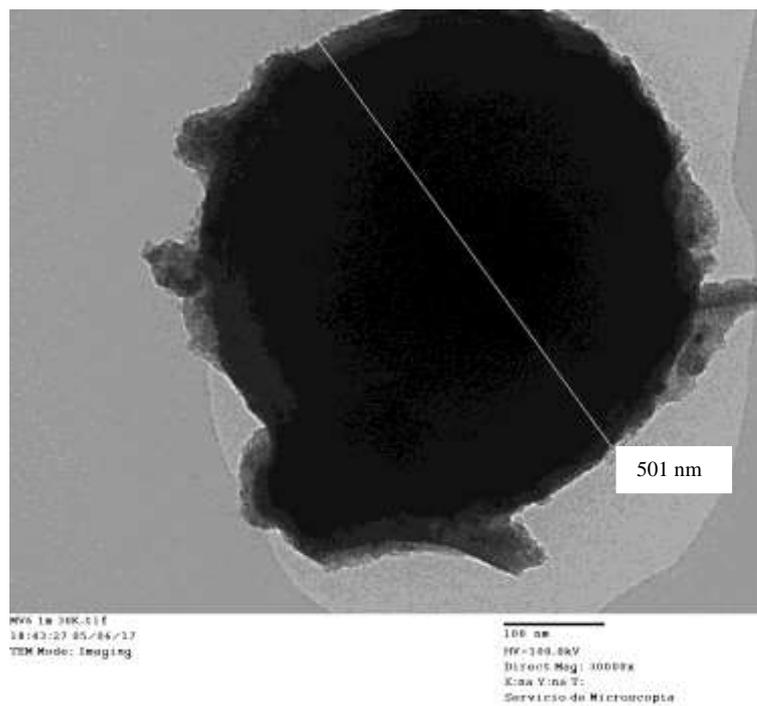


Figura 27. Imagen ampliada obtenida por equipo TEM (3.2.2) de las micropartículas $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2@ \text{Fe}_3\text{O}_4$

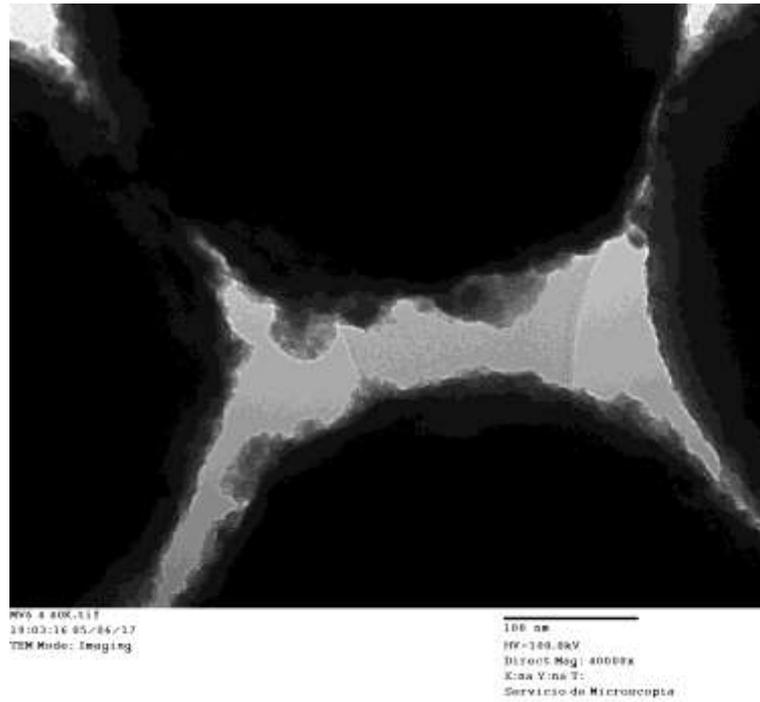


Figura 28. Detalle de figura 21 obtenida por equipo TEM (3.2.2) de las micropartículas $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2@ \text{Fe}_3\text{O}_4$

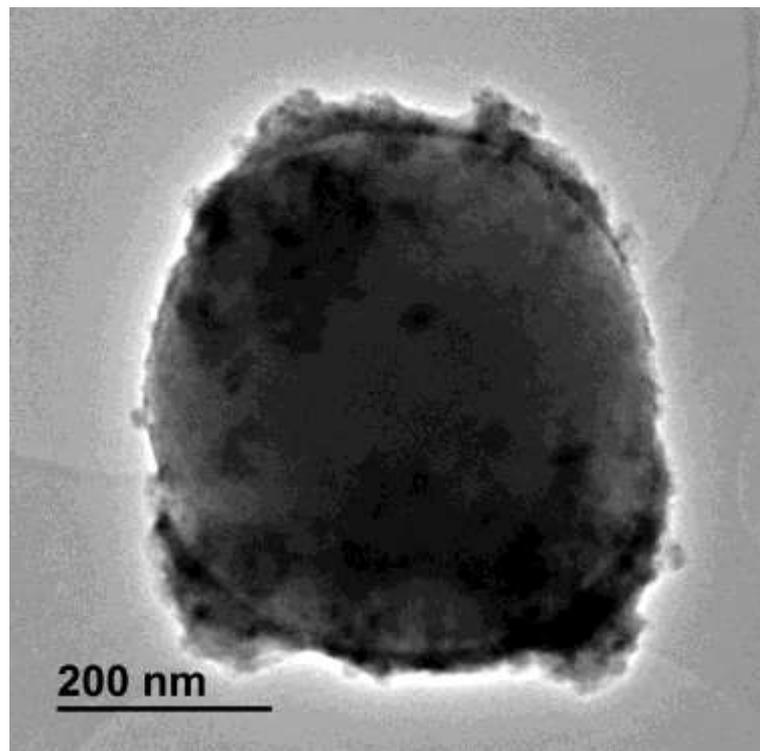


Figura 29. Imagen obtenida por equipo TEM (3.2.1) de las micropartículas $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2@ \text{Fe}_3\text{O}_4$

En la caracterización de este fotocatalizador mediante la técnica de difracción de rayos X (figura 23 b)) se observa el pico característico de SiO_2 , pero no se

aprecian los picos característicos del TiO_2 en fase anatasa lo cual nos indica que el proceso de calcinación que se hizo en atmosfera inerte no produjo la cristalización del TiO_2 . Si se aprecian nuevos picos indicadores de la magnetita (picos 5 y 6 de la figura 23 b)).

Como se ve en la figura 24 b) en su IR se puede observar la similitud con las micropartículas de $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$.

Esto nos indica que mediante esta prueba de caracterización no se puede determinar la fase en que se encuentra el TiO_2 .

4.1.5 Fotocatalizador $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2(\text{anatasa})@ \text{Fe}_3\text{O}_4$

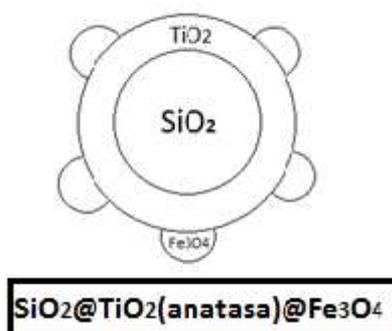


Figura 30. Fotocatalizador $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2(\text{anatasa})@ \text{Fe}_3\text{O}_4$.

Para la síntesis de este fotocatalizador se utilizó $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2(\text{anatasa})$. Se depositaron las nanopartículas de magnetita, utilizando como reactivo TTIP, aplicando calor a la reacción y finalmente lavando y secando las micropartículas.

La masa obtenida tras esta reacción fue de 0,66 g. Por microscopia se observó un tamaño uniforme en toda la muestra de 517 ± 14 nm. Figura 31. Además de comprobar que el TiO_2 recubre uniformemente las esferas de sílice, se puede observar la diferencia de tamaño con las originales $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2(\text{anatasa})$, siendo las de $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2(\text{anatasa})@ \text{Fe}_3\text{O}_4$ más grandes. Las diferencias visuales con respecto a las anteriores, en las que el TiO_2 no se encuentra en fase anatasa (Figura 32 y 33) son en su capa superficial donde en estas se ve que las nanopartículas de magnetita están unidas a la esfera y mantienen su estructura amorfa y tamaño similar al de antes de fusionarse (aproximadamente 12 nm).

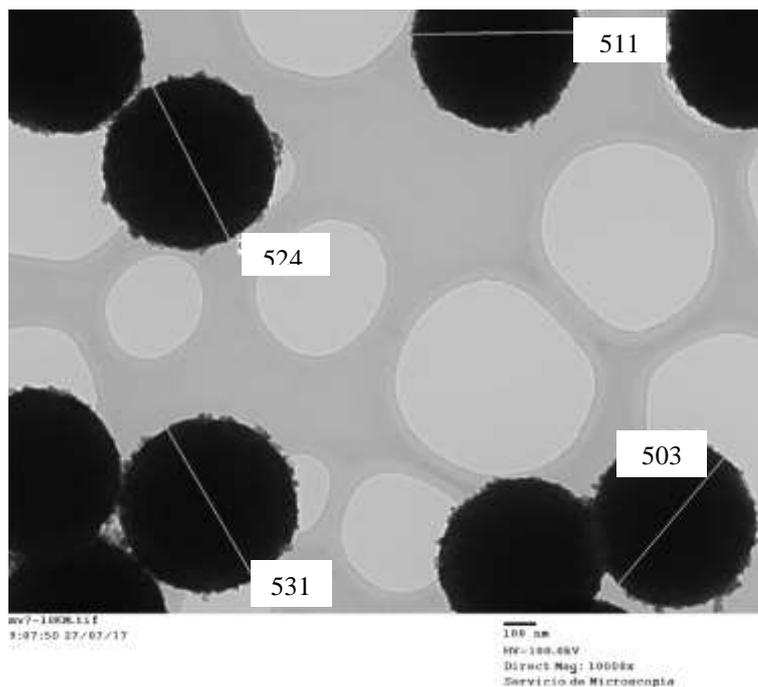


Figura 31. Imagen obtenida por equipo TEM (3.2.2) de las micropartículas $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2(\text{anatasa})@ \text{Fe}_3\text{O}_4$

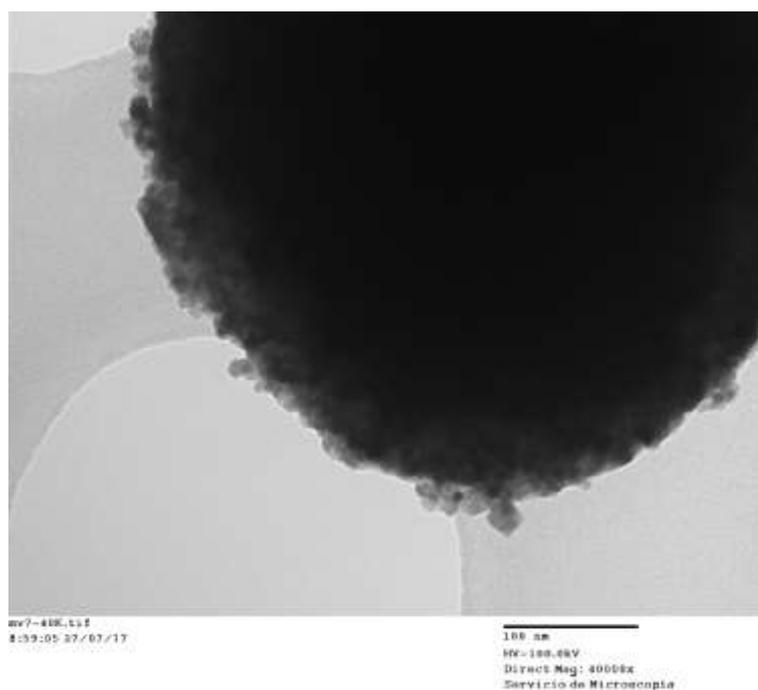


Figura 32. Imagen ampliada obtenida por equipo TEM (3.2.2) de las nanopartículas $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2(\text{anatasa})@ \text{Fe}_3\text{O}_4$

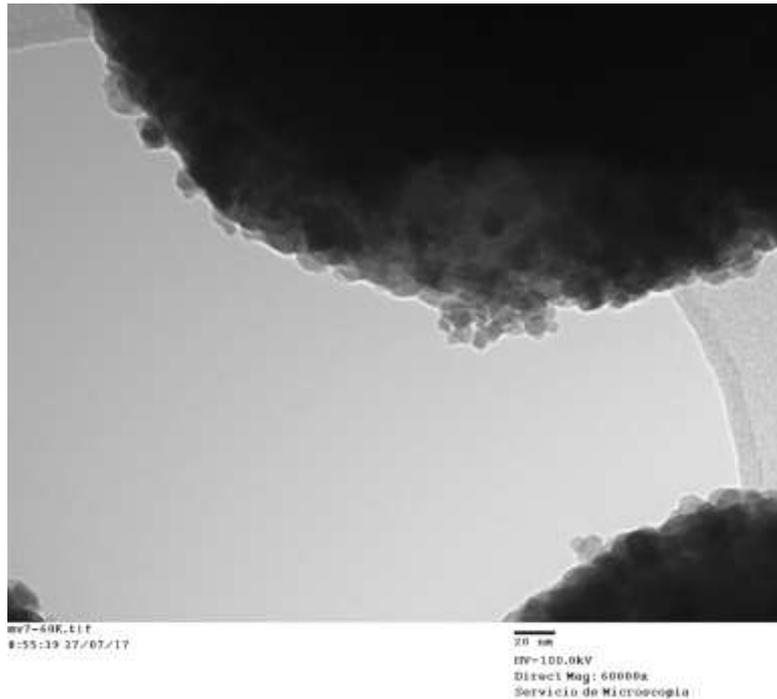


Figura 33. Detalle de figura 24 obtenida por equipo TEM (3.2.2) de las micropartículas $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2(\text{anatasa})@ \text{Fe}_3\text{O}_4$

Si se observan por DRX en estas nanopartículas todos los picos típicos de la magnetita y los del TiO_2 en fase anatasa. Figura 23 c). Sin embargo en el IR tampoco observan diferencias respecto al de la muestra de $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2(\text{anatasa})$, figura 24 c).

4.1.6 Espectros de reflectancia difusos

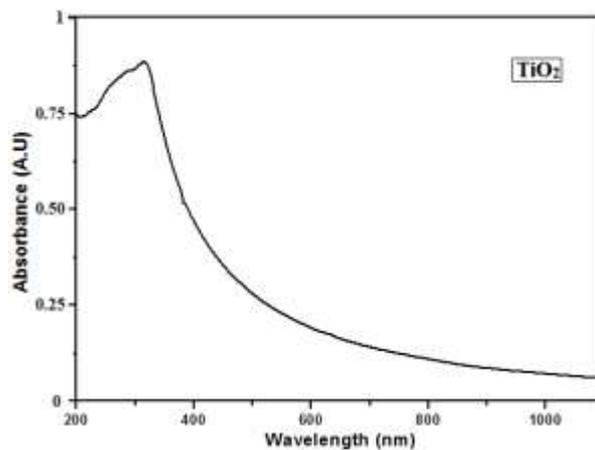


Figura 34. Espectro de reflectancia difusa del dióxido de titanio.

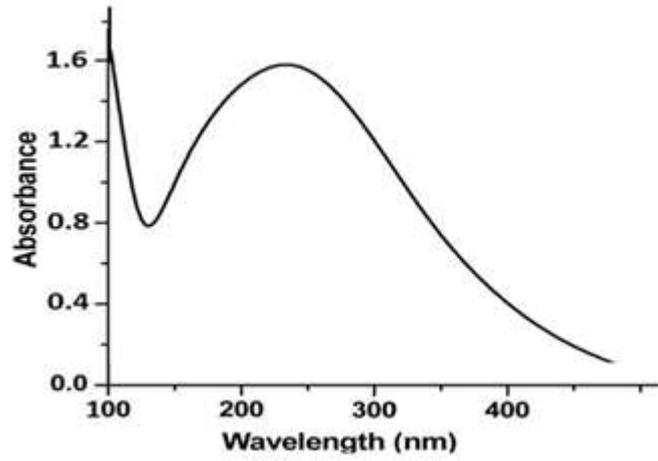


Figura 35. Espectro de reflectancia difusa de magnetita.

4.2 ESTUDIOS DE FOTODEGRADACIÓN

4.2.1 Espectros UV-Visible

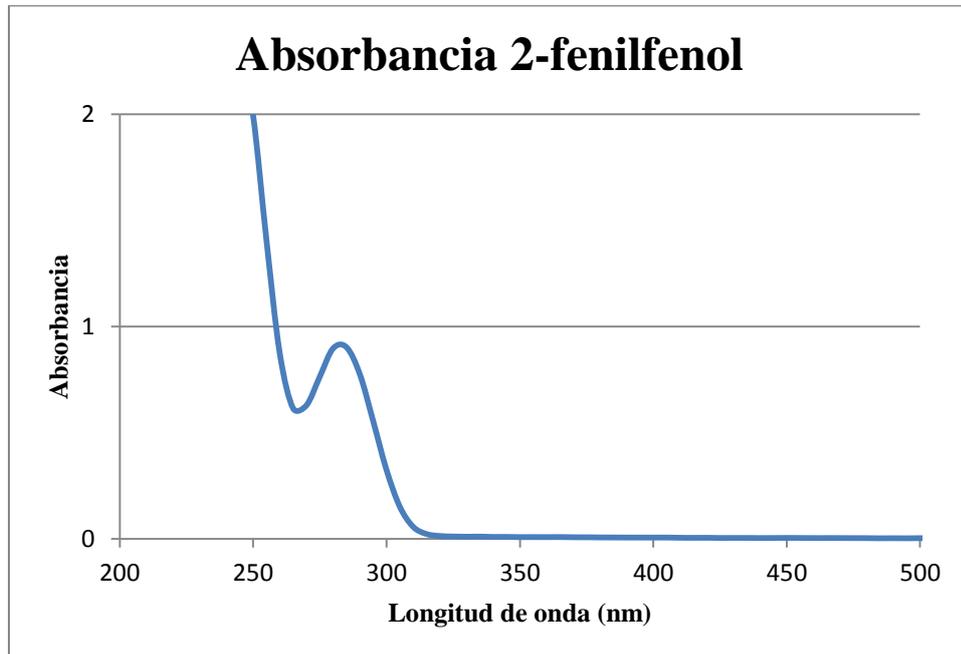


Gráfico 1. Absorbancia del compuesto 2-fenilfenol 10^{-4} M en agua.

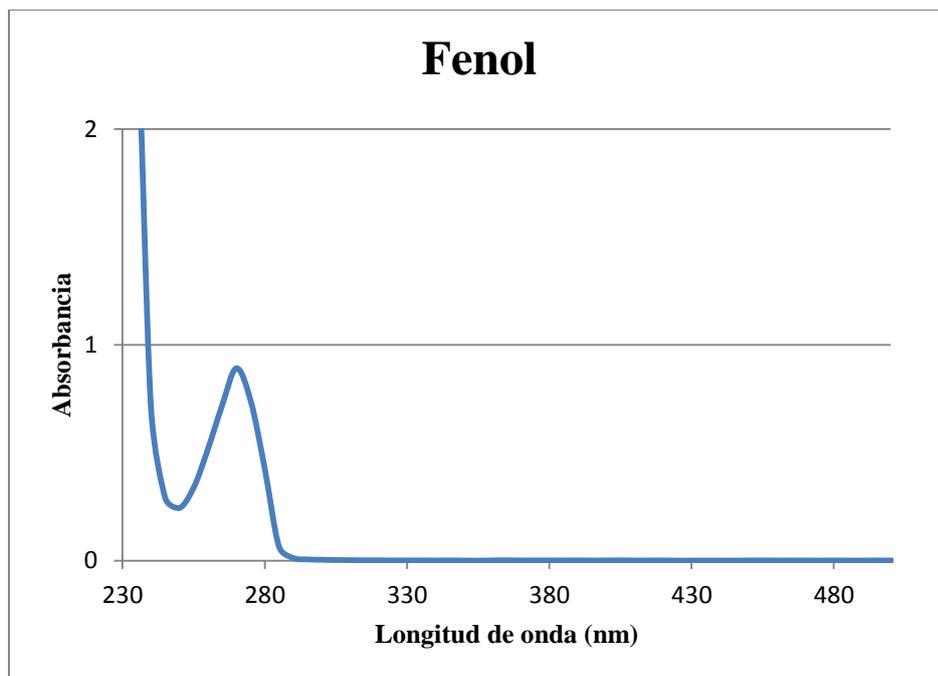


Gráfico 2. Absorbancia del compuesto fenol 10^{-4} M en agua.

Los espectros de absorción del 2-fenilfenol y del fenol muestran un máximo a 285 y 270 nm, pero no absorberán prácticamente nada por encima de 300 nm.

Así las muestras se irradiarán a longitudes de onda por encima de 300 nm, para evitar que los contaminantes absorban luz pero si lo hagan los fotocatalizadores. Así en las figuras 34 y 35 se muestran los espectros de absorción del TiO_2 y del Fe_3O_4 .

4.2.2 Degradación de contaminantes

En primer lugar se analizó la degradación del Fenol.

En el gráfico 3 y 4 se muestran los datos obtenidos por el análisis de los cromatogramas de HPLC de las muestras irradiadas.

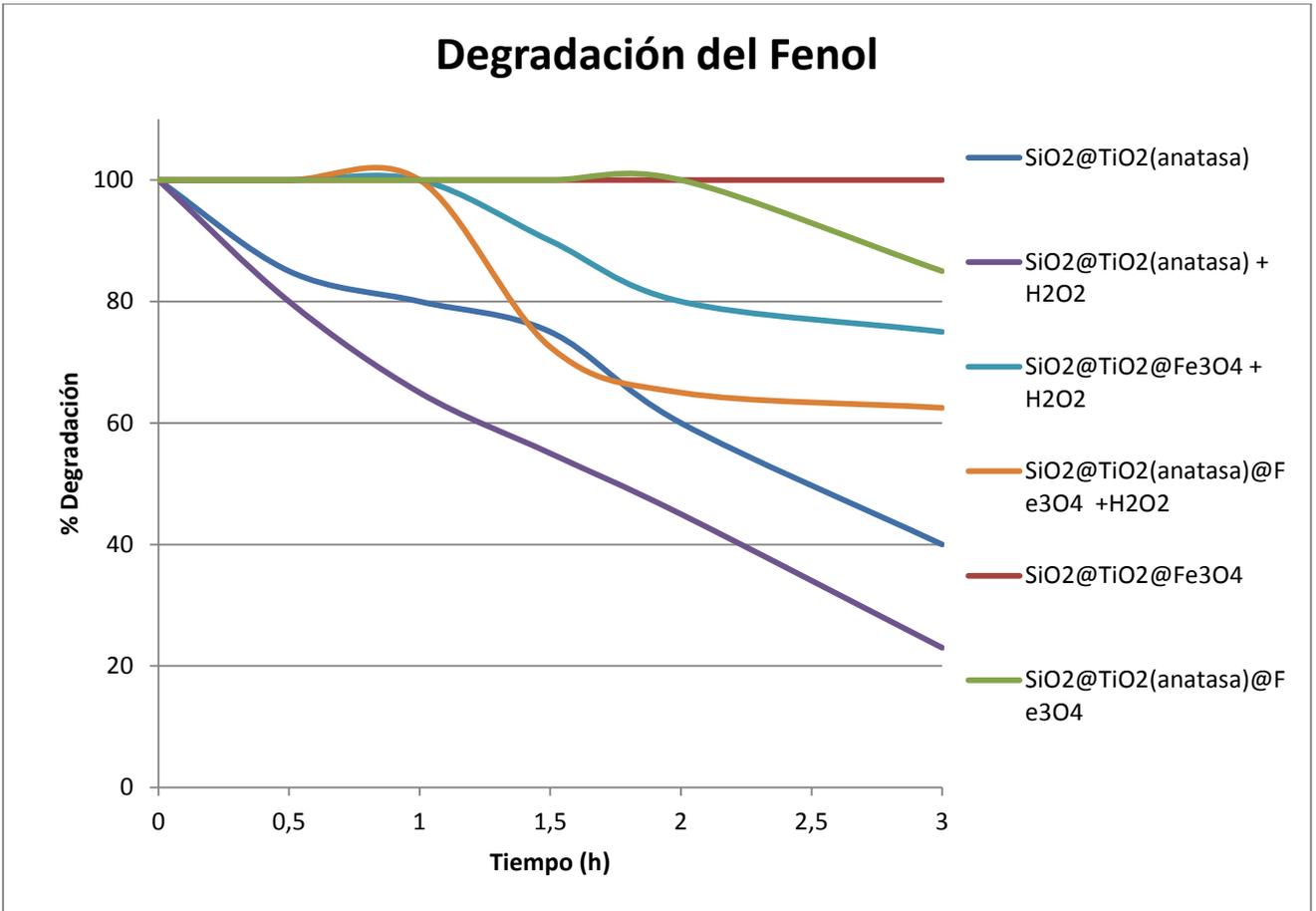


Gráfico 1. Degradación del fenol con diferentes fotocatalizadores.

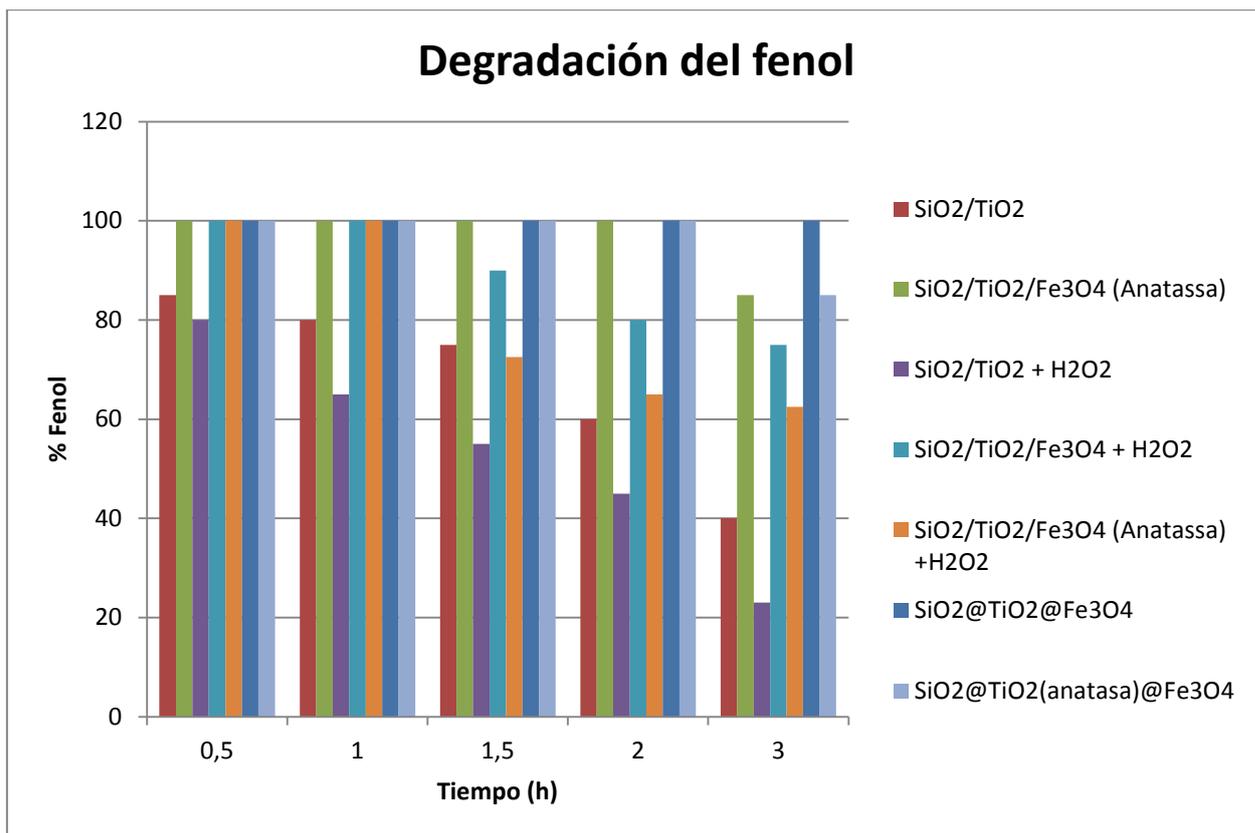


Gráfico 2. Degradación del fenol con diferentes fotocatalizadores.

Las muestras de fenol con los fotocatalizadores con o sin H₂O₂, a oscuras no muestran degradación

En el caso del SiO₂@TiO₂(anatasa), tras 3 horas, se ha degradado un 60% del fenol inicial, siendo el único fotocatalizador que ha fotodegradado el fenol sin la presencia de H₂O₂. Además al irradiar en presencia de H₂O₂, el rendimiento es mayor, habiéndose degradado tras las 3 horas un 76,7%. Esto parece indicar que el H₂O₂ con dióxido de titanio produce la generación de más radicales en el medio.

Con los fotocatalizadores SiO₂@TiO₂@Fe₃O₄ y SiO₂@TiO₂(anatasa)@Fe₃O₄, irradiados en presencia de H₂O₂, se ha obtenido una degradación del fenol del 25% y 37,5%, respectivamente. En este caso la fotodegradación es menor que el obtenido utilizando SiO₂@TiO₂(anatasa) y muestra productos de degradación diferentes. Posiblemente el TiO₂ activo, está mayoritariamente recubierto y solo se produce fotofenton.

En el caso del 2-fenilfenol se observa que después de 3 horas de irradiación con el fotocatalizador SiO₂@TiO₂(anatasa), se ha degradado el 50% del contaminante, mientras que en presencia de H₂O₂ el resultado aumenta hasta el 60%. Sin embargo los fotoproductos son diferentes.

En el caso de los fotocatalizadores $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ y $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2(\text{anatasa})@\text{Fe}_3\text{O}_4$, no aparecen cinéticas cuantificables ya que parece que estos fotocatalizadores que contienen magnetita absorben el 2-fenilfenol con el tiempo.

Este efecto, que no observábamos apreciablemente en el caso del fenol, parece ser bastante común en muchos compuestos orgánicos en presencia de magnetita. [29]

Así, aunque las muestras de contaminante 2-fenilfenol con $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ en fase anatasa o no, mostraban formación de fotoproductos, los rendimientos de fotodegradación parecen ser muy bajos debido a la comentada absorción de los fotocatalizadores con magnetita. Por ello, la metodología empleada para el fenol no sirve para el estudio de estos fotocatalizadores con magnetita para el 2-fenilfenol.

5. CONCLUSIONES

Se han sintetizado tres nuevos fotocatalizadores, $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2(\text{anatasa})$, $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ y $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2(\text{anatasa})@\text{Fe}_3\text{O}_4$ y se han empleado en la fotodegradación del fenol y el 2-fenilfenol.

Los mejores resultados para la degradación del fenol, se han producido con el fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2(\text{anatasa})$ en presencia de H_2O_2 , tras 3 horas de irradiación.

En el caso del 2-fenilfenol, los mejores resultados se han producido con el fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2(\text{anatasa})$ en presencia de H_2O_2 .

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Espigares García, M. y Pérez López, JA. Aspectos sanitarios del estudio de las aguas. 1985.
- [2] Calero, M., Martín Lara, M., Ronda, A., Tenorio, G. and Blázquez, G. Tratamiento de efluentes acuosos con contaminantes emergentes: Eliminación de bisfenol A mediante adsorción con carbón activo. 2017
- [3] Comisión nacional del medio ambiente – región metropolitana. Guía para el control y prevención de la contaminación industrial industria procesadora de frutas y hortalizas. 1998
- [4] Universidad de Castilla la Mancha. Coagulación-Floculación.
- [5] Gogate & Pandit 2004
- [6] Molina Fuentes, Á. Degradación anaerobia de compuestos aromáticos hidroxilados en azoarcus anaerobius y thauera aromatica AR-1. 2012
- [7] Greenhub. La oxidación por aire húmedo (WAO) como a tratamiento de suelos y aguas contaminadas por hidrocarburos. 2015.
- [8] Quintanilla, A., Domínguez, C., Zazo, J., Casas, J. and Rodriguez, J. Aplicación de materiales carbonosos en Procesos de Oxidación Húmeda Catalítica con Peróxido de Hidrógeno. 2014
- [9] Rubio-Clemente, Ainhoa, Chica, Edwin L., Peñuela, Gustavo A., Aplicación del proceso Fenton en el tratamiento de aguas residuales de origen petroquímico Ingeniería y Competitividad.
- [10] Domènech, X., Jardim, W. and Litter, M. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes.
- [11] García Herrera, J. Procesos fenton y foto-fenton para el tratamiento de aguas residuales de laboratorio microbiológico empleando Fe_2O_3 soportado en nanotubos de carbono. 2014
- [12] Garcés Giraldo, L., Mejía Franco, E. and Santamaría Arango, J. La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales.
- [13] Sánchez García, D. and Llinás, M. Silica nanoparticles: preparation and applications in biomedicine. 2014
- [14] Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales . Nanoesferas monodispersas de SiO_2 : síntesis controlada y caracterización. 2009
- [15] Van Blaaderen, A. and Vrij, A. Synthesis and Characterization of Colloidal Dispersions of Fluorescent, Monodisperse Silica Spheres.
- [16] K. Petcharoen, A. Sirivat, Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method. 2012.
- [17] Pang, S. C., Kho, S. Y., & Chin, S. F. Fabrication of magnetite/silica/titania core-shell nanoparticles. 2012
- [18] Jiang, G., Wang, R., Wang, X., Xi, X. and Hu, R. Preparation and Photocatalytic Activity of Magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ Composites. 2011

- [19] <http://www.upv.es/entidades/SME/info/859071normalc.html>. Consultado el 17 de Noviembre de 2017.
- [20] www.upv.es/entidades/SME/info/753329normalc.html. Consultado el 17 de Noviembre.
- [21] https://www.espectrometria.com/espectrometra_infrarroja. Consultado el 20 de Noviembre de 2017.
- [22] <https://www.ucm.es/tecnicasgeologicas/difraccion-de-rayos-x-drx>. Consultado el 19 de Noviembre de 2017.
- [23] www.ehu.eus/imacris/PIE06/web/DRXP.htm. Consultado el 20 de Noviembre de 2017.
- [24] Gómez R., Murillo R., Espectroscopía infrarroja.
- [25] Túnez Fiñana, I., Galván Cejudo, A. and Fernández Reyes, E. pH y amortiguadores: Tampones fisiológicos.
- [26] Minella, M., Marchetti, G., De Laurentiis, E., Malandrino, M., Maurino, V., Minero, C., Vione, D. and Hanna, K. Photo-Fenton oxidation of phenol with magnetite as iron source. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014
- [27] <https://elespectrofotometro.com/partes-del/>. Consultado el 29 de Noviembre de 2017
- [28] <http://www.ucm.es/data/cont/docs/650-2013-12-02-gases%20I%C3%ADquidos.pdf>. Consultado el 30 de Noviembre de 2017.
- [29] Wei, H., Hang, Y., Zhu, Y. and Song, C. Determination of o-phenylphenol and p-phenylphenol in aqueous samples using magnetic nanoparticles modified with cetyltrimethylammonium bromide by HPLC-FLD. 2015

DOCUMENTO II: PRESUPUESTO

ÍNDICE DEL PRESUPUESTO

1. PRESUPUESTO PARCIAL	63
1.1 Presupuestos descompuestos	64
1.1.1 Materiales	64
1.1.2 Equipos de laboratorio	65
1.1.3 Reactivos	65
1.1.4 Mano de obra	66
2. PRESUPUESTO TOTAL	67

1. PRESUPUESTO PARCIAL

A la hora de realizar el presupuesto se ha dividido en cuatro secciones, materiales, equipos utilizados, reactivos y mano de obra, a continuación se describirán las consideraciones que se han tenido en cuenta:

Para los materiales, se han considerado todos los utensilios utilizados en el laboratorio durante la ejecución de este proyecto.

El cálculo del coste de los equipos utilizados en la realización de este trabajo de fin de grado, se ha realizado en función del tiempo que se ha utilizado cada máquina y el precio de amortización de la maquina en un plazo de diez años. (Ecuación 9).

$$Coste = \frac{Pm}{tA} \cdot tu \qquad \text{Ecuación 10}$$

Siendo,

Pm , el coste de la máquina.

tA , el tiempo de amortización.

tu , el tiempo que se ha utilizado la máquina.

Para el cálculo del coste de reactivos, se ha calculado en función del precio de un kilogramo o un litro de estos y la cantidad utilizada en el trabajo.

Y por último, los costes de electricidad, agua mantenimiento y reparación de los equipos, se encuentran incluidos en el concepto de gastos generales, que supone el 15% del presupuesto de ejecución de material (PEM).

1.1 Presupuestos descompuestos

1.1.1 Materiales

Tabla 2. Presupuesto del material utilizado en el proyecto

MATERIAL					
u	Descripción	Cant.	Precio (€/u)	Subt. (€)	Importe (€)
Ud	Matraz esférico de una boca 1L	1	5,75	5,75	
Ud	Matraz esférico de dos bocas 250 mL	1	13,40	13,40	
Ud	Matraz esférico de una boca 50 mL	1	1,56	1,56	
Ud	Probeta 1 L	1	16,76	16,76	
Ud	Probeta 100 mL	1	4,20	4,20	
Ud	Probeta 10 mL	1	3,13	3,13	
Ud	Imán agitador	1	1,59	1,59	
Ud	Imán agitador micro	8	1,19	9,52	
Ud	Vaso de precipitados de 150 mL	2	0,71	1,42	
Ud	Tapón de goma blanca (Septum)	3	0,87	2,61	
Ud	Pipeta Pasteur de plástico 5 mL	20	0,08	1,60	
(1/5)Ud	Micropipeta de precision 100-1000µL	1	40,56	40,56	
Ud	Puntas micropipeta de precisión	6	0,004	0,02	
Ud	Filtros de jeringa	90	0,33	29,70	
Ud	Cubeta cuarzo 1x1 cm	2	96,00	192,00	
Ud	Embudo cristal	1	1,80	1,80	
Ud	Frasco roscado de polipropileno 25 mL	61	0,11	6,71	
Ud	Vial de vidrio 5 mL	18	0,12	2,21	
Ud	Sonda temperatura	1	74,91	74,91	
Ud	Bata de laboratorio	1	20,05	20,05	
Ud	Gafas de seguridad	1	3,40	3,40	
Ud	Caja 100 guantes desechables latex	1	11,45	11,45	
Ud	Vial borosilicato para inyección	90	0,07	6,48	
Ud	Encapsulador y desencapsulador de viales	1	245,87	245,87	
Ud	Espatula cuchara plana	2	1,27	2,53	
Ud	Jeringa 1 mL con aguja	92	0,23	21,16	
Ud	Jeringa 5 mL	18	0,16	2,88	

717,53

1.1.2 Equipos de laboratorio

Tabla 3. Presupuesto de los equipos utilizados en el proyecto

EQUIPOS					
u	Descripción	Cant.	Precio (€/u)	Subt. (€)	Importe (€)
h	Placa calefactora agitadora digital	70	0,006	0,41	
h	Balanza de precisión	2	0,005	0,01	
h	Horno de mufla	4	0,02	0,08	
h	Centrífuga	21	0,002	0,04	
h	HPLC Agilent Technologies 1100 Series	250	2,50	625,00	
h	Fotorreactor Luzchem LZC-AV	6	0,21	1,26	
h	Espectrofotómetro Cary 300 UV-Vis	10	0,42	4,20	
h	Microscopía	20	25,00	500,00	
					1131,00

1.1.3 Reactivos

Tabla 4. Presupuesto de reactivos utilizados en el proyecto.

REACTIVOS					
u	Descripción	Cant. (Ud)	Precio (€/u)	Subt. (€)	Importe (€)
L	Etanol	0,80	18,60	14,88	
L	TEOS	0,02	48,30	0,97	
L	Hidróxido amónico	0,10	20,35	1,97	
Kg	Cloruro de hierro (II)	0,002	151,25	0,23	
Kg	Cloruro de hierro (III)	0,003	12,92	0,04	
L	Agua destilada	1,05	13,55	14,16	
L	TTIP	0,002	25,30	0,06	
L	Alcohol isopropílico	0,02	8,81	0,15	
L	DMSO	0,004	72,00	0,29	
Kg	Fenol	0,000	83,49	0,0002	
Kg	2-Fenilfenol	0,0000	47,30	0,0002	
L	Agua oxigenada	0,001	9,46	0,01	
L	Acetonitrilo	9,000	20,00	180,00	
					212,75

1.1.4 Mano de obra

Tabla 5. Presupuesto de la mano de obra del proyecto.

MANO DE OBRA					
u	Descripción	Cant. (Ud)	Precio (€/u)	Subt. (€)	Importe (€)
h	Estudiante	300,00	10,00	3000,00	
h	Técnico de laboratorio	20,00	20,00	400,00	
					3400,00

2. PRESUPUESTO TOTAL

Tabla 6. Presupuesto de ejecución material (PEM) del proyecto.

CONCEPTO	IMPORTE (€)
Material	717,53
Equipos	1131,00
Reactivos	212,75
Mano de obra	3400
TOTAL Presupuesto Ejecución Material (PEM)	5461,28

El presupuesto de ejecución material asciende a la expresada cantidad de **CINCO MIL CUATROCIENTOS SESENTA Y UN EUROS Y VEINTIOCHO CÉNTIMOS**.

Tabla 7. Presupuesto total del proyecto.

PEM	5461,28
15% Gastos Generales (GG)	819,19
Presupuesto de ejecución por contrata (PEC)= PEM+GG	6280,47
21% IVA	1318,90
PRESUPUESTO DE LICITACIÓN (PEC+IVA)	7599,37

El presupuesto total asciende a la expresada cantidad de **SIETE MIL QUINIENTROS NOVENTA Y NUEVE EUROS Y TREINTA Y SIETE CÉNTIMOS**.