



*UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID*

*ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍA Y  
DISEÑO INDUSTRIAL*

*Grado en Ingeniería Química*

***TRABAJO FIN DE GRADO***

***SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y USO DE  
FOTOCATALIZADORES DE ZnO y MnO A PARTIR  
DE RESIDUOS DE PILAS***

***EDUARDO CAMPOS CASTELLANOS***

***Co-tutor:***

*Lorena Alcaraz Romo  
CENIM-CSIC*

***Tutor:***

*Antonio Nieto-Márquez Ballesteros  
Departamento de Ing. Mecánica,  
Química y Diseño Industrial*

*Madrid, Mayo 2020*



# ÍNDICE

<b>1. RESUMEN</b> .....	5
<b>2. INTRODUCCIÓN</b> .....	9
<b>2.1 TIPOS DE CONTAMINACIÓN:</b> .....	11
2.1.1 <i>CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA</i> .....	11
2.1.2 <i>CONTAMINACIÓN DEL SUELO</i> .....	12
2.1.3 <i>CONTAMINACIÓN HÍDRICA</i> .....	12
<b>2.2 TIPOS DE CONTAMINANTES EN EL AGUA</b> .....	13
2.2.1 <i>CONTAMINANTES BIOLÓGICOS</i> .....	14
2.2.2 <i>CONTAMINANTES FÍSICOS</i> .....	15
2.2.3 <i>CONTAMINANTES QUÍMICOS</i> .....	15
<b>2.3 CONTAMINANTES DE PREOCUPACIÓN EMERGENTE (CEC)</b> .....	16
<b>2.4 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA</b> .....	21
<b>2.5 PILAS ALCALINAS RECICLADAS</b> .....	26
<b>2.6 OBJETIVOS Y ALCANCE</b> .....	28
<b>3. METODOLOGÍA Y MATERIALES</b> .....	29
<b>3.1 PREPARACIÓN DEL FOTOCATALIZADOR</b> .....	31
3.1.1 <i>MOLIENDA</i> .....	31
3.1.2 <i>ELIMINACIÓN DE SUSTANCIAS SOLUBLES</i> .....	32
3.1.3 <i>LIXIVIACIÓN ÁCIDA</i> .....	33
3.1.4 <i>PRECIPITACIÓN SELECTIVA</i> .....	37
<b>3.2 CARACTERIZACIÓN DEL FOTOCATALIZADOR</b> .....	40
3.2.1 <i>FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX)</i> .....	40

3.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) .....	41
3.2.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) .....	43
<b>3.3 DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA .....</b>	<b>45</b>
3.3.1 FOTOCATÁLISIS.....	45
3.3.2 HPLC.....	47
<b>4. RESULTADOS, DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES.....</b>	<b>51</b>
<b>4.1 PREPARACIÓN DEL FOTOCATALIZADOR.....</b>	<b>53</b>
4.1.1 LIXIVIACIÓN ÁCIDA .....	53
4.1.2 PRECIPITACIÓN SELECTIVA .....	57
<b>4.2 CARACTERIZACIÓN DEL FOTOCATALIZADOR .....</b>	<b>63</b>
4.2.1 FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX).....	63
4.2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X Y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA BARRIDO.....	67
<b>4.3 DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA .....</b>	<b>70</b>
4.3.1 CALIBRACIÓN .....	70
4.3.2 ENSAYOS EN BLANCO Y ENSAYOS FOTOCATALÍTICOS .....	74
<b>4.4 CONCLUSIONES FINALES DEL PROYECTO.....</b>	<b>85</b>
<b>5. BIBLIOGRAFÍA/ WEBGRAFÍA.....</b>	<b>87</b>

# **1. RESUMEN**



El agua desempeña un papel fundamental en la vida de todos los seres vivos y es un bien que el hombre no puede permitirse el lujo de desperdiciar ni malgastar. Teniendo en cuenta esto, es necesario diseñar nuevas formas de reutilización y descontaminación de aguas residuales.

Este proyecto se centra en la eliminación de contaminantes emergentes presentes en el agua, en concreto, un fármaco llamado Paracetamol Qualigen 1g.

La técnica utilizada en este trabajo para eliminar dicho contaminante es la fotocatalisis. Este proceso fotoquímico está adquiriendo gran importancia desde el punto de vista económico y tecnológico debido a su capacidad para la eliminación de todo tipo de contaminantes, en este caso va a emplearse un fotocatalizador en polvo que va a activarse mediante una fuente de energía que es la luz ultravioleta.

El fotocatalizador está formado por diversos óxidos entre los cuales destacan el óxido de zinc (ZnO) y el óxido de manganeso (MnO). Se ha elaborado a partir de residuos de pilas usadas, de esta manera se da un segundo uso a dichas pilas y además se contribuye de manera sostenible al medio ambiente.

El fotocatalizador ZnO está alcanzando cada vez mayor interés y protagonismo en el ámbito de la fotocatalisis aunque todavía el TiO<sub>2</sub> sigue siendo el más empleado.

Este proyecto está estructurado en 3 partes fundamentales: preparación del fotocatalizador, caracterización y determinación de su actividad fotocatalítica.

En relación a la preparación, se han realizado diferentes procesos para la elaboración del fotocatalizador como son la molienda, lavado, secado, lixiviación ácida, filtración y dos precipitaciones químicas.

Tras la finalización de estos procesos se han obtenido 4 muestras distintas de fotocatalizador, las cuáles presentan un color marrón oscuro y se encuentran en forma de polvo.

A continuación, se lleva a cabo la caracterización de cada una de estas muestras utilizando tres técnicas fisicoquímicas: la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Fluorescencia de Rayos X (FRX) y Difracción de Rayos X (DRX). Estas técnicas están destinadas principalmente a conocer la estructura interna y superficial del fotocatalizador analizado y con ellas se puede afirmar que el fotocatalizador está formado principalmente por óxido de zinc y por óxido de manganeso.

Debido a los resultados obtenidos en la fluorescencia de rayos X (FRX), se decide que solo las muestras 1 y 4 cumplen las condiciones óptimas para que se analice su actividad fotocatalítica, pero en este trabajo solo se va a evaluar la muestra 1 desde el

punto de vista fotocatalítico, ya que, la muestra 4 se utilizará en el proyecto de otro compañero como ya se mencionará más adelante.

Una vez que ya se ha estudiado la composición de las muestras, se procede a determinar su actividad fotocatalítica, es decir, evaluar la capacidad de eliminación que tiene el fotocatalizador sobre el contaminante (paracetamol) que se encuentra en el interior del agua residual. Para dicha evaluación va a utilizarse la cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC). Con esta técnica se consigue calcular la concentración de paracetamol residual que queda en el agua y de esta manera conocer el porcentaje de degradación.

Se van a realizar 2 ensayos en blanco como son la fotólisis y la adsorción, en los cuáles se va a comprobar si el paracetamol se degrada únicamente por la acción de la luz ultravioleta (fotólisis) y por otro lado, si el paracetamol queda retenido en el propio fotocatalizador (adsorción).

Finalmente se llevan a cabo 4 ensayos fotocatalíticos empleando distintas cantidades de fotocatalizador y dos tipos de luz ultravioleta (A o B) para determinar la cantidad máxima de paracetamol degradado gracias a la acción del fotocatalizador. En el tercer ensayo, donde se utilizan 100 mg de fotocatalizador y luz ultravioleta de tipo A se ha obtenido el mayor porcentaje de degradación, un 20,78%.

Tras la realización de estos ensayos, se puede afirmar que el fotocatalizador de ZnO y MnO es adecuado para la descontaminación de un agua residual a pesar de que no se haya conseguido un porcentaje de degradación lo suficientemente elevado.



## **2. INTRODUCCIÓN**



La contaminación del medio ambiente consiste en la aparición de agentes sólidos, líquidos y gaseosos sobre el entorno y sus recursos naturales, es decir, cualquier incorporación de agente físico, químico y biológico que impacta sobre el ambiente, la salud y la calidad de vida de la población.

La principal causa indudable de la contaminación ambiental es la actividad humana: generación de residuos y desechos sólidos domésticos e industriales, basura, monóxido de carbono etc. [1]

## **2.1 TIPOS DE CONTAMINACIÓN:**

### **2.1.1 CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA**

La contaminación atmosférica es la presencia en la atmósfera de sustancias nocivas para la salud de las personas y de los demás seres vivos.

Los principales mecanismos de contaminación de la atmósfera son los procesos industriales que implican combustión, tanto en industrias como en automóviles y calefacciones residenciales, que generan dióxido y monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y azufre, entre otros contaminantes. Además, algunas industrias emiten gases insalubres en sus procesos productivos, como cloro o hidrocarburos que no han realizado combustión completa.

Hay contaminantes atmosféricos primarios y secundarios:

- Los contaminantes primarios son los que se emiten directamente a la atmósfera, como el dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ).
- Los contaminantes secundarios son aquellos que se forman mediante procesos químicos atmosféricos que actúan sobre los contaminantes primarios o sobre especies no contaminantes en la atmósfera. Son importantes el ácido sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , que se forma por la oxidación del  $\text{SO}_2$ , el dióxido de nitrógeno  $\text{NO}_2$ , que

se forma al oxidarse el contaminante primario NO y el ozono, O<sub>3</sub>, que se forma a partir del oxígeno O<sub>2</sub>. [2]

### 2.1.2 CONTAMINACIÓN DEL SUELO

La contaminación del suelo altera su biodiversidad, reduciendo la materia orgánica que contiene y su capacidad para actuar como filtro. También se contamina el agua almacenada en el suelo y el agua subterránea, provocando un desequilibrio de sus nutrientes.

Entre los contaminantes del suelo más comunes se encuentran los metales pesados, los contaminantes orgánicos persistentes y los contaminantes emergentes, como son los productos farmacéuticos y los destinados al cuidado personal.

El suelo contaminado puede liberar contaminantes en las aguas subterráneas que luego se acumulan en los tejidos de las plantas y pasan a los animales que pastan, a las aves y finalmente a los humanos que se alimentan de las plantas y los animales. Los contaminantes en el suelo, aguas subterráneas y por la cadena alimentaria, pueden causar diversas enfermedades como el cáncer.

La contaminación del suelo es invisible. Los suelos están muy degradados debido a la erosión, la pérdida de carbono orgánico, la salinización, compactación, acidificación y la contaminación química. [3]

### 2.1.3 CONTAMINACIÓN HÍDRICA

La contaminación del agua es cualquier cambio químico, físico o biológico en la calidad del agua que tiene un efecto dañino en cualquier ser vivo que consuma ese agua.

La contaminación del agua es causada generalmente por actividades humanas. Hay dos clases de fuentes, fuentes puntuales y fuentes difusas. Las puntuales son: fábricas, plantas de tratamiento de aguas residuales, minas subterráneas, pozos de petróleo, buques de petróleo, etc.

Son ejemplos de fuentes de contaminación difusa: deposición ácida del aire, tráfico, agentes contaminantes que se transportan a través de los ríos y de los agentes contaminantes que entran en el agua a través del agua subterránea, etc.

La contaminación por fuente difusa es difícil de controlar porque los causantes de ella no pueden ser controlados. La contaminación del agua se detecta en los laboratorios, los cuales utilizan modelos informatizados para determinar qué peligros puede haber en ciertas aguas. [4]

Este proyecto se va a centrar en la descontaminación de aguas residuales por lo que la contaminación hídrica será la principal preocupación.

La descontaminación del agua es sin duda un problema primordial para muchos países en el mundo. En concreto en España, aproximadamente 170 de las 700 masas subterráneas de agua existentes, están afectadas por nitratos, indica en su estudio el Instituto Geológico Minero de España (IGME).

Cerca de 323 millones de personas en Asia, África y América Latina corren el riesgo de contraer enfermedades potencialmente letales como el cólera y la fiebre tifoidea debido al consumo de aguas contaminadas, advierte el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA). [5]

## **2.2 TIPOS DE CONTAMINANTES EN EL AGUA**

Los contaminantes del agua se dividen en varias clases. Cada clase de contaminante tiene sus formas específicas de introducirse en el medio ambiente y sus peligros específicos.

Según la OMS (Organización Mundial de la Salud) se considera que el agua está contaminada cuando su composición no reúna las condiciones necesarias para ser utilizada beneficiosamente para el consumo del hombre y los demás seres vivos.

Hay 3 tipos de contaminantes:

- Biológicos
- Físicos
- Químicos

## 2.2.1 CONTAMINANTES BIOLÓGICOS

En las aguas con contaminación biológica, proliferan organismos patógenos con capacidad de causar distintas afecciones dañinas incluyendo alergias, diarrea, tifus, cólera, entre otras. Patógenos como bacterias, protistas, helmintos y virus pueden encontrarse en el agua.

Algunos afectan a todas las personas, pero existen otros llamados oportunistas que impactan principalmente en grupos sensibles y vulnerables como niños, ancianos y personas con enfermedades crónicas.

La inmunidad a este tipo de organismos también depende de factores como la edad, el sexo y las condiciones de vida.

Algunos restos vegetales pueden provocar un mayor crecimiento de plantas acuáticas, que interfieren con los usos a los que se destina el agua y, al descomponerse, agotan el oxígeno disuelto produciendo olores desagradables.

Los principales contaminantes biológicos en el agua son: virus, bacterias y hongos.

- Virus: Son organismos que se replican a sí mismos en el interior de la célula que atacan y por si solos nacen y mueren, necesitando siempre una célula para infectar, crecer y evolucionar. Son realmente pequeños, no se les puede ver sin un microscopio electrónico. Hay tres tipos de virus: animal, vegetal y bacteriano.
- Bacterias: Son organismos más complejos que los virus y a diferencia de ellos son capaces de vivir, en un medio adecuado, sin la necesidad de un huésped para completar su desarrollo.
- Hongos: Son formas complejas de vida que presentan una estructura vegetativa determinada. Son organismos heterótrofos. Generalmente habitan en el suelo, aunque muchos de ellos son parásitos. Otros pueden encontrarse en el agua dulce. Su presencia es determinante en el reciclado de la materia orgánica. [6]

### 2.2.2 CONTAMINANTES FÍSICOS

Los contaminantes físicos son principalmente sólidos o materiales en suspensión, que generan un impacto en los ecosistemas de agua dulce:

- El aumento o disminución de la temperatura producida por actividades industriales que utilizan el agua como refrigerante. Si la temperatura del agua es elevada, disminuye la cantidad de oxígeno disuelto, por lo que puede afectar al desarrollo de algunas especies.
- Partículas radiactivas que provienen de circuitos de refrigeración de centrales nucleares y de residuos radiactivos.
- Partículas sólidas en suspensión que pueden ser inorgánicas (polvo, limos, arenas, arcillas, etc.) u orgánicas (restos de animales y vegetales). [7]

### 2.2.3 CONTAMINANTES QUÍMICOS

La contaminación del agua o contaminación hídrica tiene lugar en las aguas naturales (lagos, ríos, mares, etc.) cuando están presentes diversos tipos de sustancias químicas ajenas a su composición original, que modifican sus propiedades haciéndola insalubre, dañina para la vida, y por lo tanto inútil para la pesca, agricultura, recreación y consumo humano.

Cabe destacar como contaminantes químicos, los contaminantes emergentes ya que son sustancias de origen natural o sintético que se encuentran en muy baja concentración y cuyo impacto está siendo objeto de estudio. [8]

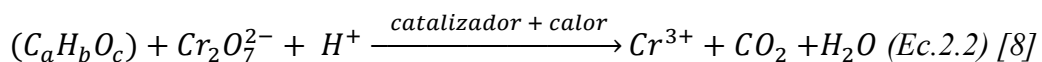
#### ***Parámetros fisicoquímicos indicadores de contaminación:***

- a) Salinidad: Representa el contenido iónico del agua. Se utiliza en aguas salobres.
- b) Dureza: Mide la presencia de cationes alcalinotérreos mayoritarios,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  y de otros metales menos abundantes como  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ . Existe la dureza total, temporal y permanente.

- c) Conductividad: Se basa en la medida de la resistencia que opone el agua al paso de la corriente eléctrica entre dos electrodos no polarizables sumergidos en la misma. Indica la cantidad de materia ionizable total presente en el agua.
- d) pH: El pH de un agua se debe al equilibrio carbónico y a la actividad de los microorganismos acuáticos. El valor de pH de aguas superficiales se encuentra en el intervalo de 6 a 8,5. Las aguas subterráneas pueden presentar valores de pH menores que las superficiales.
- e) Formación de espumas: Su origen está en los detergentes. Inhiben la oxidación química y biológica. Dificultan la sedimentación y floculación en las estaciones depuradoras.
- f) Demanda Biológica de Oxígeno (DBO): Es un método de análisis de la materia orgánica y se basa en el estudio de la cantidad de oxígeno que necesitan los organismos vivos que hay en un agua residual para llegar a la estabilización de la materia orgánica presente.



- g) Demanda Química de Oxígeno (DQO): Es la cantidad de oxígeno que se necesita para eliminar la materia orgánica por vía química. Se utiliza un agente químico fuertemente oxidante en medio ácido  $K_2Cr_2O_7$  con  $Ag_2SO_4$  como catalizador.



## **2.3 CONTAMINANTES DE PREOCUPACIÓN EMERGENTE (CEC)**

Hoy en día existe un gran interés por los contaminantes emergentes. Son compuestos de distinto origen y naturaleza química, cuya presencia o consecuencias en el medio



ambiente, generalmente inadvertidas, han causado problemas ambientales y riesgos en la salud humana.

Estos compuestos se encuentran diseminados en el ambiente y se han hallado en aguas subterráneas e incluso en agua potable.

Son sustancias poco conocidas en cuanto a su impacto ambiental y a su tratamiento de eliminación. No están regulados, aunque en un futuro cercano se regularán en función de sus efectos en la salud.

### ***Tipos de contaminantes emergentes:***

- a) Fármacos, incluidos los de uso humano y veterinario: Antibióticos, analgésicos, antiinflamatorios, antiepilépticos, esteroides y hormonas. Los fármacos son los contaminantes emergentes más importantes.

No son muy duraderos, suelen ser compuestos poco biodegradables y los sistemas de depuración no son capaces de eliminarlos. Esto exige la creación de nuevos sistemas de eliminación, por ejemplo, la fotocatalisis.

- b) Pesticidas o plaguicidas: Son productos químicos que se usan para atacar a organismos perjudiciales dañándolos y causándoles la muerte, por ejemplo, insecticidas y fungicidas.
- c) Alteradores endocrinos: Compuestos que actúan alterando el balance hormonal y el normal funcionamiento del sistema endocrino de los organismos vivos.
- d) Antisépticos: Dentro de este grupo destacan el triclosan o el clorofeno.
- e) Subproductos de desinfección: Bromoácidos y bromatos.
- f) Drogas ilegales: Como la cocaína o las anfetaminas.
- g) Surfactantes o tensoactivos o agentes de superficie: Son compuestos químicos utilizados tanto en la industria como en el ámbito doméstico, por ejemplo, detergentes domésticos.
- h) Productos de higiene personal: Perfumes, protectores solares y productos de cosmética. [9]

### ***Efectos adversos que provocan:***

Los CEC (Contaminants of Emerging Concern) representan riesgos potenciales para la salud humana y para el ecosistema. Estos se caracterizan porque persisten en el ciclo del agua, debido a que los mecanismos de depuración existentes hasta el momento no fueron creados para eliminar este tipo de contaminantes, además de que no necesitan estar permanentemente en el ambiente para causar efectos negativos.

Estos contaminantes desembocan en las fuentes hídricas (superficiales y subterráneas) o también en las plantas de tratamiento de aguas residuales por medio de la escorrentía llevando consigo pesticidas y herbicidas.

En las aguas residuales de tipo doméstico aparecen contaminantes emergentes tales como los antibióticos, ya que entre el 30-70% de estos productos que consumimos no son asimilados por el cuerpo humano y se desechan en la orina o en las heces yendo a parar a las aguas residuales.

El impacto de ciertos tipos de medicamentos se ha hecho sentir en el entorno: los estrógenos de las píldoras anticonceptivas provocan la feminización de los machos en especies de peces y anfibios; los antidepresivos reducen la supervivencia de las aves en invierno; y algunos antiinflamatorios causar lesiones en los pájaros.

Otro ejemplo de gran importancia es el caso de los microplásticos, utilizados en una multitud de productos como son los abrasivos industriales, cosméticos, exfoliantes etc.

Los microplásticos se encuentran en todos los mares y océanos del planeta y son una gran amenaza para la salud humana y el medio ambiente por su capacidad de almacenar compuestos químicos y toxinas. Una vez en el medio, estos contaminantes pueden ser ingeridos por peces, aves, cetáceos y finalmente por los humanos.

Estos problemas han provocado graves consecuencias como la pérdida de peso, alteraciones en el crecimiento y hábitos de alimentación debido a dicha ingesta. [10]

### ***Paracetamol Qualigen 1g como Contaminante Emergente:***

En este proyecto se va a tener como principal objetivo la eliminación de un fármaco común llamado **Paracetamol Qualigen 1g** disuelto en una disolución acuosa.

El paracetamol es uno de los medicamentos más consumidos y demandados debido a su eficacia y seguridad (tomando la dosis recomendada). Apenas tiene reacciones adversas incluso está permitido su uso durante la lactancia y el embarazo.

Es un medicamento analgésico y antipirético que inhibe la síntesis de prostaglandinas en el Sistema Nervioso Central (SNC) y bloquea la aparición del dolor a nivel periférico. Actúa sobre el hipotálamo que es el centro regulador de la temperatura.

Se utiliza para reducir la fiebre y el dolor de intensidad leve o moderada. Para conseguir un alivio más rápido del dolor es recomendable su ingesta acompañado con un vaso de líquido y no con algún alimento, ya que los alimentos pueden interferir en el tiempo de absorción.

Es un comprimido efervescente, es decir, se disuelve con facilidad en el agua. Su presentación es en forma de tubo y necesita receta médica para su dispensación.



**Figura 2.1** Paracetamol Qualigen 1g.

Contiene diversos excipientes como son:

- Carbonato sódico monohidrato.
- Sacarina sódica.
- Sorbitol.
- Lactosa monohidrato.

Una sobredosificación de este fármaco podría producir un fallo hepático e incluso producir la muerte.

Su ingesta no afecta a la conducción ya que no está formado por ninguna sustancia psicotrópica ni por ninguna sustancia estupefaciente.

El Paracetamol Qualigen 1g se encuentra autorizado desde el 9 de febrero de 2007, pero no se empieza a comercializar por el laboratorio QUALIGEN, S.L. hasta el 2 de enero de 2012. [11]

En el mundo se consumen cantidades ingentes de Paracetamol, en concreto en el Reino Unido se venden alrededor de 6300 toneladas anuales. Eso son 35 toneladas por millón de personas: 35 gramos o 70 pastillas de paracetamol por persona y año. [12]

### ***Tratamientos de eliminación de los contaminantes emergentes***

Para la eliminación de la mayoría de los contaminantes emergentes, los procesos de eliminación convencionales no son adecuados porque no cumplen la normativa internacional o porque no consiguen el grado de pureza deseado. Por esta razón, son indispensables otros métodos alternativos como son los Procesos de Oxidación Avanzados (POAs) que se encargan de producir especies altamente oxidantes, formando radicales hidroxilo (OH<sup>•</sup>), a una temperatura y presión cercana a la ambiente.

Se utilizan para purificar agua consiguiendo la eliminación total o parcial de compuestos resistentes a los tratamientos convencionales.

La investigación de estos procesos ha crecido mucho en los últimos años. Estos pueden clasificarse en métodos no fotoquímicos y métodos fotoquímicos. Los métodos no fotoquímicos se han dividido en tratamientos con ozono, tratamientos basados en Fenton, electro-oxidación etc. Por otro lado, los métodos fotoquímicos se han clasificado en UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, foto-Fenton y **fotocatálisis heterogénea**.

Estas tecnologías avanzadas de oxidación presentan numerosas ventajas:

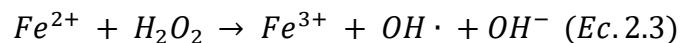
- Con frecuencia consiguen la mineralización completa (destrucción) del contaminante. Al contrario que las tecnologías convencionales, que, al no emplear especies muy oxidantes, nunca llegan a oxidar completamente la materia orgánica.

- Se utilizan para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento principalmente el biológico.
- Tratan contaminantes de baja concentración, incluso de ppb.
- No se forman subproductos de reacción.
- Pueden llegar a eliminar efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro. [13]

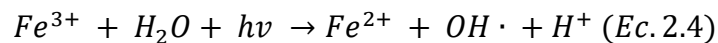
A escala de laboratorio los Procesos de Oxidación Avanzada más utilizados son la fotocatalisis, foto-Fenton y la fotólisis.

El proceso foto-Fenton no se ha utilizado en este trabajo en la realización de los experimentos, es una tecnología de oxidación avanzada que generalmente se utiliza cuando se quiere obtener una alta reducción de Demanda Química de Oxígeno (DQO).

Este proceso se basa en que el reactivo de  $Fe^{2+}$  se oxida a  $Fe^{3+}$  empleando peróxido de hidrógeno y formando radicales hidroxilo:



Seguidamente puede utilizarse radiación UV-Visible para aumentar el poder oxidación debido a la foto-reducción de  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$  para producir más radicales hidroxilo.



De esta manera, se consigue un ciclo en el reactivo de Fenton y se producen los radicales hidroxilos necesarios para la oxidación de compuestos orgánicos. [14]

## **2.4 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA**

En el presente trabajo se ha decidido utilizar como método de degradación fotoquímica **la fotocatalisis heterogénea** debido a su creciente importancia en el mundo de la investigación y en la comunidad científica internacional, por su elevada eficacia en numerosos experimentos ya realizados con anterioridad y porque su puesta en marcha o su realización no es excesivamente cara.

El término fotocatalisis se introdujo por primera vez en los años 30. A partir de esta fecha se ha utilizado con frecuencia en la literatura científica para referirse a las reacciones catalíticas que se producen exclusivamente bajo la acción de luz.

La fotocatalisis heterogénea es aquella que sucede en el límite entre dos fases (sólido-líquido; sólido-gas; líquido-gas) y a diferencia de otros procesos fotoquímicos, no es selectiva, es decir, puede utilizarse para el tratamiento de mezclas complejas de contaminantes. Además, la posibilidad de utilizar la radiación solar o la radiación ultravioleta como fuente primaria de energía, le añade un gran valor desde el punto de vista medioambiental; este proceso es un claro ejemplo de tecnología sostenible. [15]

La fotocatalisis se basa en la excitación de 1 electrón de la banda de valencia a la banda de conducción del semiconductor, generando un hueco en la banda de valencia.

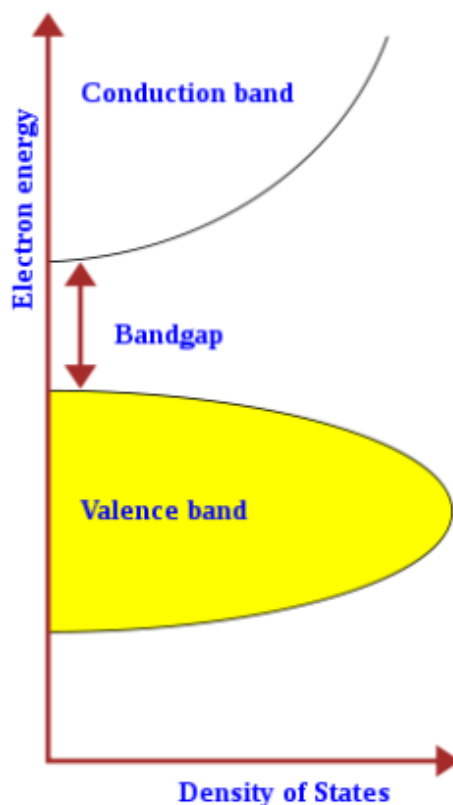


Figura 2.2 Estructura de una banda semiconductor. [16]

Este proceso fotoquímico se caracteriza por la generación de radicales hidroxilo a través de reacciones de oxidación-reducción que se producen en la superficie del fotocatalizador debido a la incidencia de la luz UV-Visible y la presencia de un agente oxidante como el oxígeno del aire o el peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ).

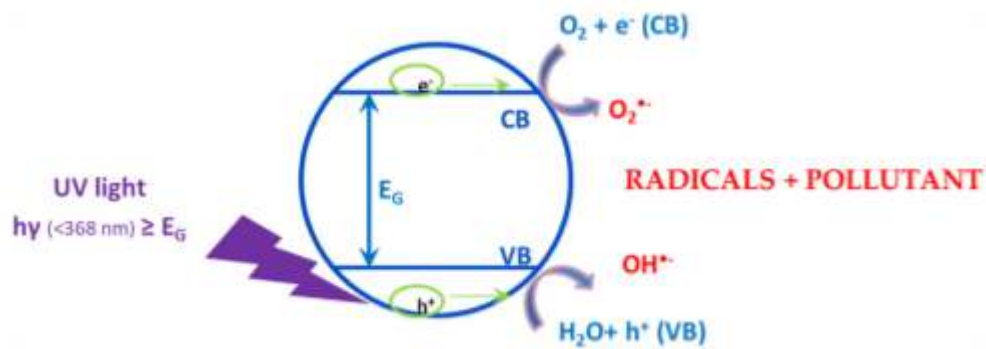


Figura 2.3 Esquema del proceso catalítico [17]

Hay diversos factores que afectan a la fotocatalisis: concentración inicial del contaminante, cantidad de fotocatalizador disponible, el pH en caso de soluciones, tiempo de irradiación, presencia de iones en el medio, intensidad de la luz incidente y temperatura.

Las reacciones de destrucción de los contaminantes se producen entre el sólido activado (fotocatalizador) por la luz UV-Visible y la disolución, sin que el fotocatalizador sufra ningún cambio químico.

### *Ventajas de la fotocatalisis heterogénea*

- La activación del fotocatalizador es fotónica y puede realizarse tanto por radiación solar como utilizando lámparas de baja potencia, consiguiendo un bajo consumo energético.
- Técnica de gran adaptación a condiciones de operación variables.
- Los experimentos usualmente se realizan a temperatura ambiente y a presión atmosférica, simplificando el proceso y reduciendo los costes energéticos si se comparan con la catálisis térmica, o con procesos de oxidación a altas temperaturas (por ejemplo, la incineración).
- Permite la degradación de múltiples compuestos debido a su alto poder oxidante y a su baja selectividad.
- Los contaminantes no cambian de fase, como sí ocurre en otros procesos.

- f) Durante la realización de esta técnica, se pueden producir procesos de desinfección.
- g) Es combinable con otros tratamientos. [14]

### **ÓXIDO DE ZINC (ZnO) COMO FOTOCATALIZADOR:**

El fotocatalizador puede encontrarse de diversas formas, en suspensión (polvo), para aumentar el área de acción, o inmovilizado sobre un soporte para evitar que posteriormente sea necesaria una etapa de separación. Si se utiliza como una placa y no en polvo, el fotocatalizador podría usarse de nuevo.

El dióxido de titanio comercial Degussa P25 (TiO<sub>2</sub>) es el fotocatalizador más usado por haber demostrado una mayor efectividad.

Si se utiliza un semiconductor como fotocatalizador (ZnO, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>) y es irradiado por una fuente de excitación (natural o artificial) con fotones de energía igual o superior al ancho de banda del catalizador, la absorción de estos fotones estimula el paso de un electrón desde la banda de valencia hasta la banda de conducción, para generar, en presencia de agua, radicales hidroxilo. [14]

En la Tabla 2.1 se muestra el ancho de banda óptico (eV) de algunos semiconductores también llamado banda prohibida o band gap.

**Tabla 2.1** Ancho de banda de semiconductores. [13]

Semiconductor	Ancho de banda óptico (eV)	Energía de Gibbs de formación (kJ mol <sup>-1</sup> )
TiO <sub>2</sub> (rutilo)	3,03	889,4
TiO <sub>2</sub> (anatasa)	3,20	883,3
ZnO	3,35	320,5
α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,2	743,5
α-ZnS	3,68	201,3
CdS	2,43	156,5
ZnSe	2,58	163,0



En este proyecto se va a utilizar óxido de zinc (ZnO) y óxido de manganeso (MnO) como fotocatalizador en polvo, aunque el MnO apenas tiene poder fotocatalítico. El óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) se ha usado en multitud de experimentos y ya se conoce prácticamente toda su capacidad de degradación ante la mayoría de los compuestos químicos y sus limitaciones frente a éstos. Se ha escogido este fotocatalizador en vez del TiO<sub>2</sub> porque el óxido de zinc tiene mayor energía de la banda prohibida o band gap y por lo tanto mayor poder oxidante.

Por otro lado, el óxido de zinc está adquiriendo un gran interés en proyectos de actividad fotocatalítica para el tratamiento de la contaminación ambiental por su gran capacidad de oxidación y degradación, un interés que va ascendiendo considerablemente en los últimos años.

El ZnO en altos niveles de pureza se presenta como un polvo de color blanco, prácticamente insoluble en agua y alcohol, aunque si es soluble en ácidos. No es tóxico. Este semiconductor, con un ancho de banda óptico de aproximadamente 3,35 eV, es uno de los mejores fotocatalizadores debido a su estabilidad fotoquímica, baja constante dieléctrica, alta estabilidad química, alta actividad óptica y sobre todo por su magnífica actividad fotocatalítica a temperatura ambiente y su bajo coste. [18]

Este óxido tiene diversas aplicaciones en el sector industrial y científico:

- Industria farmacéutica y cosmética: se utiliza en cremas y polvos para proteger la piel, ya que absorbe los rayos UV.
- Industria del plástico: el óxido de zinc proporciona resistencia mecánica y térmica, prolonga la vida de algunos polímeros frente a la radiación UV y el envejecimiento natural.
- Industria alimenticia: colabora en el retraso de la aparición de hongos en el empaquetado y procesado de alimentos.
- Industria del caucho: por su índice de refracción y tamaño de partícula óptimo, otorga un alto grado de blanqueo a diversos productos como los guantes quirúrgicos. [18]



**Figura 2.4** Óxido de zinc en polvo [18]

## **2.5 PILAS ALCALINAS RECICLADAS**

Este trabajo se reafirma en la idea de una tecnología sostenible y en su gran preocupación por el medio ambiente, ya que en este proyecto se utilizan pilas alcalinas recicladas como materia prima, para la obtención del óxido de zinc.

En algunos países, se ha decidido desarrollar infraestructuras destinadas a la recogida y reciclaje de metales pesados que se encuentran en el interior de pilas usadas. Por ejemplo, en España, Ecopilas lidera la gestión de estos residuos.

Actualmente España es el sexto país de la Unión Europea que más residuos de pilas recicla, aunque persigue aumentar su porcentaje de reciclado para cumplir con la normativa europea.

Las pilas alcalinas están formadas por un ánodo y un cátodo. El ánodo está formado por polvo de zinc (Zn) en un gel que contiene hidróxido de potasio (KOH) y el cátodo contiene dióxido de manganeso ( $MnO_2$ ) y carbono. Su duración es de hasta 6 veces mayor que las pilas de Zinc/Carbono. [19]

## ***Importancia del reciclaje de las pilas alcalinas***

Las pilas que no se reciclan y acaban depositándose en la basura doméstica, pueden acabar en vertederos y tras el paso del tiempo sus componentes finalizarán en el suelo o en el agua. Los metales pesados que tienen en su interior pueden dañar la salud de personas y animales.

- Ahorro energético: reciclar las pilas permite ahorrar en materias primas y gastar menos energía en la extracción de recursos naturales.
- Frenado del cambio climático: se genera menos CO<sub>2</sub> al consumir menos energía y se reduce el efecto invernadero protegiendo el medio ambiente.
- Mejora en la economía: el reciclaje permite crear nuevos productos que durante su reelaboración producen menos contaminación y se crean puestos de trabajo relacionados con la gestión del reciclaje y el tratamiento de los residuos. [20]

Una pila tiene un poder contaminante enorme, ya que una sola pila de botón puede llegar a contaminar hasta 600.000 litros de agua y una sola pila alcalina puede ocasionar la contaminación de 175000 litros de agua. [21]



**Figura 2.5** Pilas usadas. [22]

## **2.6 OBJETIVOS Y ALCANCE**

### ***Objetivo general***

En este proyecto se pretende contribuir al sostenimiento medioambiental reutilizando los compuestos metálicos de Zn y Mn que se encuentran en el interior de pilas usadas, dándoles un segundo uso y de esta manera favorecer un mejor desarrollo de la economía circular.

El objetivo principal de este trabajo es la obtención de un fotocatalizador formado por óxido de zinc (ZnO) y óxido de manganeso (MnO) y la determinación de su actividad fotocatalítica para la descontaminación de aguas residuales.

### ***Objetivos específicos***

En primer lugar, se analiza la influencia de los procesos de preparación del fotocatalizador sobre las propiedades del mismo, como son: composición química, cristalinidad, porosidad etc.

Otro objetivo fundamental es realizar una caracterización detallada del fotocatalizador obtenido, analizando sus fases cristalinas, estructura interna y propiedades electrónicas mediante la utilización de diversas técnicas de caracterización de materiales como son: difracción de rayos X (DRX o XRD), microscopía electrónica de barrido (MEB o SEM) y fluorescencia de rayos X (FRX o XRF)

Además, conocer el funcionamiento del Cromatógrafo HPLC Jasco MD-2010 plus que se ha empleado para medir la concentración residual de paracetamol en todos los experimentos de fotocatálisis.

Finalmente, en relación a la evaluación de la actividad fotocatalítica y a la capacidad de degradación que tiene el fotocatalizador, el proyecto se centra en la idea de intentar eliminar un contaminante emergente (en este caso un fármaco de uso común llamado paracetamol) presente en una disolución acuosa.

# **3. METODOLOGÍA** **Y MATERIALES**



La metodología de este proyecto se engloba en 3 grandes partes:

- Preparación del fotocatalizador.
- Caracterización del fotocatalizador
- Determinación de la actividad fotocatalítica.

### **3.1 PREPARACIÓN DEL FOTOCATALIZADOR**

#### **3.1.1 MOLIENDA**

Es un método de procesamiento de materiales que tiene el objetivo de disminuir o reducir su tamaño utilizando diferentes equipos o herramientas. Realiza una transformación física del material, no altera su naturaleza.

La empresa propietaria de las pilas se encarga de proporcionar la “masa negra” en forma de polvo, la cual está formada por pilas trituradas.



**Figura 3.1** “Masa negra”.

### 3.1.2 ELIMINACIÓN DE SUSTANCIAS SOLUBLES

#### Materiales de trabajo:

- Recipiente cilíndrico de 5 L.
- Agitador eléctrico de laboratorio.
- Balanza analítica.
- Probeta de 1 L ( $\pm 20$ ml).
- Espátula.
- Estufa.

#### Productos y reactivos utilizados:

- Masa negra (pilas trituradas).
- Agua Milli-Q.

#### Procedimiento Experimental:

En primer lugar, se lleva a cabo el lavado de la masa negra original (Figura 3.1) con el objetivo de la eliminación de sales y sustancias solubles no deseadas.

Se inicia el experimento pesando 1 kg de “masa negra” en la balanza analítica. A continuación, se miden 5 L de agua Milli-Q con una probeta.

Se introduce la masa negra y el agua en el recipiente cilíndrico y se inicia la agitación durante 4 horas y a una velocidad de agitación de 1600 rpm.

Transcurrido este tiempo, se introduce el sólido mojado en una estufa a una temperatura de 100 °C durante 24 horas para proceder a su secado. Posteriormente se pesa la masa ya deshidratada.



### 3.1.3 LIXIVIACIÓN ÁCIDA

La lixiviación o extracción sólido-líquido, es un proceso en el cual un disolvente líquido se pone en contacto con un sólido pulverizado para la extracción de uno o varios solutos del sólido. [23]

En este proyecto el principal objetivo de la lixiviación es la disolución de los metales contenidos en la “masa negra” que, tras este proceso pasarán a estar disueltos en el lixiviado (fase líquida).

Para conseguir que los cationes de zinc y manganeso pasen al lixiviado, será necesaria la presencia de un medio ácido como el clorhídrico (HCl) y de un oxidante.

Se han escogido 2 oxidantes diferentes, el agua oxigenada (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) y el ozono (ozonizador) para comparar resultados y determinar cuál de ellos es más eficaz; es decir, el que permite mayor presencia de los cationes de zinc y manganeso en el lixiviado.

La filtración es un método de separación física que se utiliza para la separación de sólidos a partir de fluidos, mediante la interposición de un medio permeable que tiene la capacidad de retener partículas sólidas y de permitir únicamente el paso de líquidos. [24]

Tras la realización de la filtración, el líquido filtrado obtenido va a ser de gran importancia ya que en él van a estar disueltos los cationes de zinc y manganeso.

#### Materiales de trabajo:

- Vaso de precipitados de 1L.
- Probeta de 100 mL.
- Pipeta de Pasteur.
- Agitador eléctrico de laboratorio.
- Espátula.
- Equipo de filtración, Millipore.
- Ozonizador, Ozone Generator.



Figura 3.2 Ozonizador, Ozone Generator

Productos y reactivos utilizados:

- Ácido clorhídrico (HCl).
- Agua oxigenada (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).
- Agua destilada.
- Ozono (O<sub>3</sub>).
- Masa negra lavada (obtenida previamente).

Procedimiento Experimental:

***Lixiviación ácida***

a) Ozono como oxidante:

Se comienza el experimento con la preparación de una disolución en proporción 1:2 v/v de agua destilada y ácido clorhídrico, se mide con ayuda de una probeta y una pipeta Pasteur 0,166 L de agua destilada y 0,333 L de ácido clorhídrico.

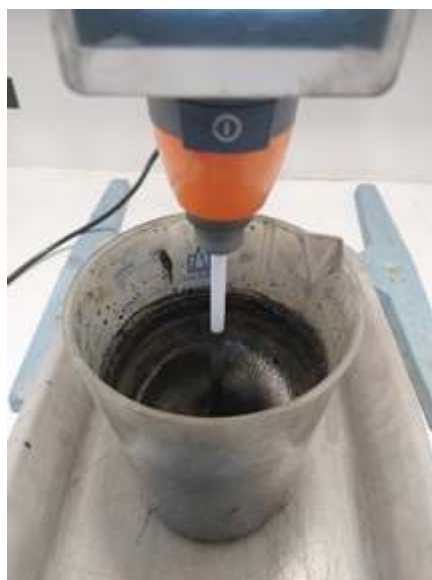
Por otro lado, se pesan 100 g de la masa negra lavada con ayuda de una espátula y se depositan en un vaso de precipitados de 1L. Seguidamente, se vierte el agua en el vaso y se pone en marcha el agitador eléctrico a 250 rpm. A continuación se enciende el ozonizador y se introduce en el interior del vaso de precipitados, poco a poco se va añadiendo todo el ácido clorhídrico.

b) Agua oxigenada como oxidante:

Debido al cambio de oxidante se cambian las proporciones de la disolución, 1:2:1 v/v de agua destilada, ácido clorhídrico y agua oxigenada.

Con ayuda de una probeta se mide 250 mL de HCl, 125 mL de H<sub>2</sub>O y 125 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Se pesan 100 g de la masa negra lavada y se introducen en el vaso de precipitados de 1L, después se echa el agua destilada y se enciende el agitador eléctrico a una velocidad de giro de 100 rpm; finalmente se va añadiendo el agua oxigenada en pequeñas cantidades de 10 mL a la disolución.

*Nota: El motivo de añadir tan lentamente el agua oxigenada es debido a su elevada corrosividad e inestabilidad. Esta adición pausada permite, además, poder ejercer un control sobre el desprendimiento de gases que produce. La velocidad de giro del agitador es menor que en el ensayo con ozono porque si hay una agitación demasiado brusca, se corre el riesgo de que la mezcla llegue incluso a salir del vaso.*



**Figura 3.3** Lixiviación de la masa negra

### **Filtración**

Finalizado el proceso de lixiviación (Figura 3.3), se introduce la mezcla en el equipo de filtración (Figura 3.4) para obtener el deseado lixiviado (fase líquida) (Figura 3.5). Después de este proceso se filtra el sólido retenido con 3 o 4 litros de agua para proceder a su lavado y de esta manera poder asegurar que se han eliminado las sales y sustancias solubles que hubieran podido permanecer tras el lavado inicial.

El sólido ya lavado se introduce en la estufa durante 24 horas para eliminar el agua que hubiera podido quedar retenida en su interior.

#### *Puesta en marcha del equipo de filtración:*

En primer lugar se abren las llaves que mantienen cerrada la tapa superior, se introduce un filtro de tamaño adecuado y se vierte un poco de agua por encima. Posteriormente se cierra la tapa y se abre una llave que hay en la parte superior por donde se introducirá la mezcla a filtrar. Tras introducir la mezcla, se cierra la llave abierta con anterioridad y se abre poco a poco la válvula de presión hasta que se observa que sale con fluidez el líquido por la manguera de la parte inferior del equipo.



**Figura 3.4** Equipo de Filtración



**Figura 3.5** Líquido filtrado tras la lixiviación

### 3.1.4 PRECIPITACIÓN SELECTIVA

La precipitación es un método de obtención de un sólido a partir de una disolución. Este proceso puede producirse mediante una reacción química, por evaporación de un disolvente, por un cambio en la polaridad del disolvente o por un enfriamiento brusco de una disolución caliente.

El sólido obtenido se conoce comúnmente como precipitado y puede contener en su interior impurezas. [25]

Tras la lixiviación, en esta parte del proyecto se pretende hacer precipitar los cationes de zinc y manganeso (en sus respectivos óxidos) mediante una doble precipitación.

#### Materiales de trabajo:

- Vaso de precipitados de 2L.
- Un pHmetro, Crison CM 35.
- Probeta de 1L.
- Pipeta de Pasteur.
- Agitador eléctrico.
- Estufa.
- Balanza analítica.

Productos y reactivos utilizados:

- Líquido lixiviado.
- Ácido clorhídrico (HCl).
- Hidróxido de sodio 6M (NaOH).

Procedimiento Experimental:

***Precipitación selectiva del manganeso (primera precipitación):***

En primer lugar, hay que calibrar el pHmetro (Figura 3.6) para medir el pH. Para la calibración se utilizan disoluciones patrón con un valor de pH conocido, 4, 7 y 10 respectivamente. Cuando se comprueba que las tres medidas de pH son correctas, se puede utilizar el equipo.

Se mide con ayuda de una probeta 400 mL del líquido obtenido tras la lixiviación. Se pone en marcha el agitador eléctrico a una velocidad de giro de 250 rpm y se mide el pH inicial de la disolución, el cual será aproximadamente cero. Posteriormente se va añadiendo NaOH 6M hasta alcanzar un pH básico de 12, debido a que a éste pH precipita el catión manganeso como óxido de manganeso. Durante la adición del NaOH, la disolución va cambiando de color progresivamente hasta alcanzar un tono crema-marrón. Cuando se ha alcanzado dicho pH, se apaga tanto el agitador eléctrico como el pHmetro. Después se introduce la mezcla obtenida en el equipo de filtración para separar el precipitado de la fase líquida.

Tras la realización de la filtración, el líquido obtenido se utilizará para la segunda precipitación y el sólido se introduce en la estufa durante 24 horas a una temperatura de 100 °C para eliminar el agua retenida en su interior.



Figura 3.6 pHmetro, Crison CM 35.

**Precipitación selectiva del zinc (segunda precipitación):**

Para comenzar se debe calibrar nuevamente el pHmetro.

Utilizando una probeta se toman 300 mL del líquido filtrado obtenido tras la primera precipitación. A continuación se mide el pH inicial del líquido, el cual debe ser 12, tal y como era en la precipitación anterior. Seguidamente, se añade HCl para acidificar la disolución hasta alcanzar un pH 9, que es el pH al que el catión zinc precipita como óxido de zinc. Mientras se añade el ácido clorhídrico, la disolución va enturbiándose y poco a poco se aprecia la aparición de este óxido como un precipitado blanco. Cuando se haya alcanzado dicho pH, se apaga el agitador eléctrico y el pHmetro.

Como en la primera precipitación, se introduce la mezcla con el precipitado en el equipo de filtración para separar la parte sólida de la parte líquida. Finalmente se introduce el sólido en la estufa durante 24 horas a 100 °C para eliminar su humedad.

Todo el procedimiento completo para la preparación del fotocatalizador se repitió 4 veces.

## **3.2 CARACTERIZACIÓN DEL FOTOCATALIZADOR**

El fotocatalizador fue analizado empleando diferentes técnicas de caracterización fisicoquímicas como son: la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Fluorescencia de Rayos X (FRX) y Difracción de Rayos X (DRX).

Estos análisis permitieron conocer su composición química, y llevar a cabo su caracterización estructural y morfológica. [26]

### **3.2.1 FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX)**

La fluorescencia de rayos X (FRX) es un método de análisis elemental cualitativo y cuantitativo no destructivo.

Esta técnica espectroscópica se basa en la utilización de la emisión secundaria o fluorescente de radiación X que se produce al excitar una muestra con una fuente emisora de rayos X. La radiación X primaria o incidente expulsa electrones de capas interiores del átomo, por lo tanto, los electrones de las capas exteriores se sitúan en los lugares vacantes. El exceso energético producido en esta transición disipado en forma de fotones, será la radiación X fluorescente o secundaria. [27].

Las medidas de FRX se realizaron en un espectrómetro Panalytical Axios wavelength dispersive operando a 4 kW (Figura 3.7).

#### **Procedimiento experimental:**

Para poder realizar los análisis de fluorescencia de rayos X la muestra en polvo debe ser homogénea, es decir, hay que disminuir el tamaño de partícula lo máximo posible y para ello se utilizó un mortero de ágata.

#### **Productos y reactivos utilizados:**

Fotocatalizador (ZnO y MnO).



Equipo y material de trabajo:

- Espectrómetro, Panalytical Axios wavelength dispersive (4 kW).
- Portamuestras.
- Mortero de ágata.



**Figura 3.7** Espectrómetro, Panalytical Axios wavelength dispersive (4 kW). [28]

### 3.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

La microscopía electrónica de barrido (MEB) o Scanning Electron Microscopy (SEM) en inglés, suministra información sobre la morfología de la superficie externa de la muestra.

Esta técnica se basa en el barrido de un haz de electrones sobre un área del tamaño que se desee (aumentos) mientras que en un monitor se visualiza la información que se haya seleccionado en función de los detectores disponibles. [29]

Se fundamenta en el principio de la microscopía óptica donde se sustituye un haz de luz por un haz de electrones [30].

Para la realización de las medidas se utilizó un microscopio electrónico de barrido, JEOL JSM-7600 (Figura 3.8).

Equipo y material de trabajo:

- Microscopio electrónico de barrido, JEOL JSM-7600.
- Espátula.
- Portamuestras.
- Metalizador.
- Cinta de carbono de doble cara.

Productos y reactivos utilizados:

- Fotocatalizador (ZnO y MnO).

Procedimiento Experimental:

Para comenzar el experimento se debe realizar la preparación de la muestra:

Primero se coloca una cinta de carbono de doble cara en el portamuestras y se deposita la muestra a analizar encima de dicha cinta. Posteriormente se introduce el portamuestras en un metalizador para que genere el vacío y sitúe encima de la muestra una fina capa de oro.

Finalmente el metalizador elimina la humedad y rompe el vacío. Se abre el equipo y se da por finalizada la preparación.

Tras la realización de este procedimiento se introduce la muestra preparada en el microscopio electrónico de barrido para proceder a su análisis.

*Nota: En el portamuestras se colocó el fotocatalizador con una capa superficial de oro, ya que al estar formada la muestra por Zn y Mn se considera metálica y por lo tanto necesita una capa superficial de la misma naturaleza.*



**Figura 3.8** Microscopio electrónico de barrido, JEOL JSM 7600F. [31]

### 3.2.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) en polvo consiste en hacer incidir un haz de rayos X monocromático a través de una muestra cristalina. [32]

Los rayos X son ondas electromagnéticas con una longitud de onda determinada. Es una técnica de caracterización de muestras en polvo que permite identificar las diferentes fases cristalinas presentes en una muestra y caracterizar estructuralmente los sólidos.

[33] Es una tecnología básica para todo tipo de materiales con estructura cristalina (no amorfo) como: catalizadores, metales, minerales, polímeros etc. [34]

Cada sustancia cristalina tiene su propio espectro de difracción y esto hace que pueda ser identificada en cualquier mezcla en la que esté presente.

Productos y reactivos utilizados:

- Fotocatalizador (ZnO y MnO).

Equipo y material de trabajo:

- Difractómetro, Siemens D5000 with Cu K $\alpha$  radiation.
- Portamuestras.

La caracterización estructural se llevó a cabo por difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro Siemens D5000 con radiación Cu K $\alpha$  (Figura 3.9).

Los datos de difracción fueron analizados por el método Rietveld y mediante la base de datos de estructura cristalina de Pearson se obtuvo información sobre las distintas fases cristalinas.



**Figura 3.9** Difractómetro, Siemens D5000 diffractometer with Cu K $\alpha$  radiation. [35]

Una vez determinada la cantidad de ZnO y MnO existente en el fotocatalizador, el siguiente paso es comprobar su poder fotocatalítico.

### **3.3 DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA**

#### **3.3.1 FOTOCATÁLISIS**

En este apartado se pretende calcular y determinar la capacidad de degradación que tiene el fotocatalizador preparado mediante la realización de una serie de ensayos fotocatalíticos.

##### Equipo y material de trabajo:

- Lámparas ultravioleta de tipo A y de tipo B.
- Vaso de precipitados de 600 mL.
- 3 Vasos de precipitados de 50 mL.
- Varilla de vidrio.
- Balanza analítica.
- Pipeta de 50 mL.
- Mortero.
- Pipeta de 20 mL.
- Espátula.
- Jeringuilla con filtro de 0,22 $\mu$ m.
- Placa agitadora.
- Agitador magnético.
- Varilla para recoger imán.
- Pipeta Pasteur.
- Caja de cartón rectangular (instalación).
- Cronómetro.

*Nota: Las lámparas de luz ultravioleta pueden ser de tres tipos: A, B y C. Las de tipo A son las que emiten una luz más similar a la luz solar y por este motivo se han utilizado dichas lámparas en un mayor número de ensayos que las de tipo B, ya que el fotocatalizador empleado en este proyecto es más eficaz cuando se usa luz natural.*

#### Productos y reactivos utilizados:

- Paracetamol Qualigen 1 g.
- Agua destilada.
- Fotocatalizador (ZnO y MnO).

#### Procedimiento Experimental:

Inicialmente hay que preparar una disolución con agua y paracetamol de una concentración de 50 mg/L. Para ello se pesan 0,2273 g de la pastilla de paracetamol en la balanza analítica y se disuelven en 1 litro de agua. Seguidamente se realiza una dilución de esta disolución, tomando 120 mL de la solución de 50 mg/L y enrasando con agua hasta 590 mL hasta alcanzar una concentración de 10,1 mg/L.

Cuando se tenga la solución ya diluida se toma la muestra inicial (blanco), después el fotocatalizador en polvo se muele con un mortero y se pesa una determinada cantidad de éste. Posteriormente se introduce junto con la disolución en el vaso de precipitados de 600 mL.

Por otro lado, se encienden las lámparas de luz ultravioleta de tipo A o las de tipo B, 10 minutos antes de que empiece la toma de muestras. Transcurrido este tiempo, se introduce el agitador electromagnético en el vaso y se pone en marcha la placa agitadora a baja velocidad. Se coloca el vaso con la disolución en la placa.

Se pone en marcha el cronómetro y se van tomando muestras con ayuda de una jeringuilla con filtro cada 5 minutos la primera media hora y cada 15 min la siguiente hora y media, es decir, el experimento dura 2 horas.

Finalmente cuando se hayan tomado todas las muestras se apagan las lámparas de luz ultravioleta, se desconecta la placa agitadora y en la siguiente fase se analizarán dichas muestras por HPLC.

*Nota: las muestras se toman con una jeringuilla con filtro de 0,22  $\mu\text{m}$  debido al pequeño tamaño del fotocatalizador (polvo). Si se utilizase un filtro con un tamaño de poro mayor, al extraer la muestra líquida el filtro no sería capaz de retener el sólido y por lo tanto la muestra quedaría contaminada.*

### 3.3.2 HPLC

La cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) es un tipo de cromatografía en columna que gracias a la acción de una bomba consigue hacer pasar una mezcla de compuestos (en este caso, Paracetamol y agua) o analitos en un sistema disolvente conocido como fase móvil.

La fase móvil (en este proyecto, 50% metanol-50% agua) pasa a través de una columna cromatográfica, que contiene la fase estacionaria (C18) a un flujo especificado. La separación de los compuestos ocurre debido a la interacción de estos con la fase móvil y la fase estacionaria. [36]

En este trabajo el compuesto con el que se va a trabajar es Paracetamol y para su detección, la longitud de onda de la lámpara ultravioleta del HPLC está fijada en 250 nm.

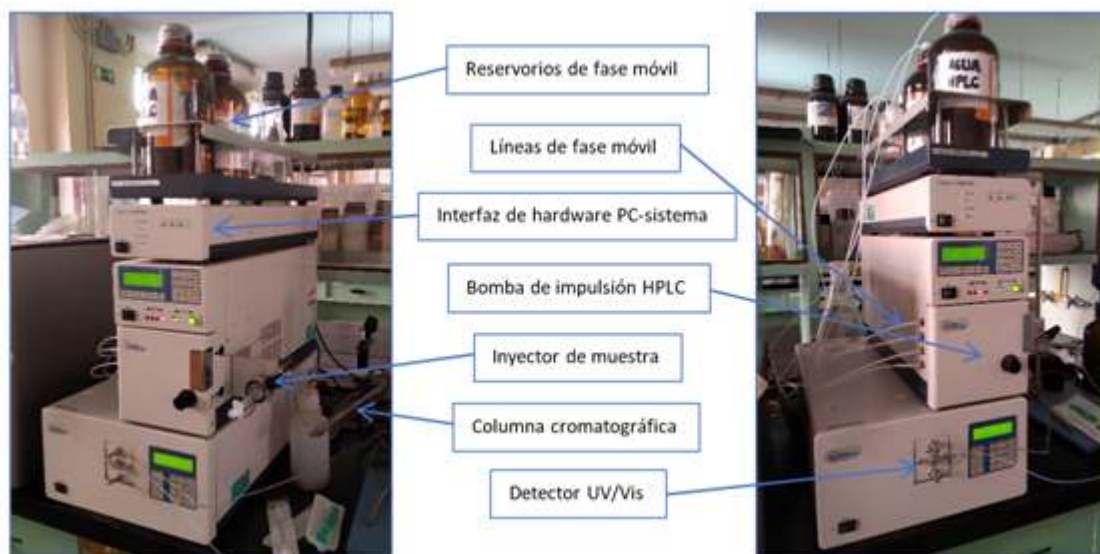
*Nota: Según el espectrofotómetro, a esta longitud de onda se detectan compuestos con estructura química similar al Paracetamol. Bajo estas condiciones de fase móvil y de fase estacionaria, se cumple que el tiempo de retención del Paracetamol en la columna es de aproximadamente 3 min.*

#### Productos y reactivos utilizados:

- Agua destilada calidad HPLC.
- Metanol calidad HPLC.
- Muestras de la disolución de agua y paracetamol.

Equipo y material de trabajo:

- Cromatógrafo HPLC Jasco MD-2010 plus.
- Jeringuillas.
- Vasos de precipitado de 50 mL.



**Figura 3.10** Cromatógrafo HPLC Jasco MD-2010 plus

Procedimiento Experimental:

Primero, se enciende el equipo de HPLC y se espera a que sus variables se estabilicen. A continuación, se rellenan los matraces correspondientes a la fase móvil, uno de ellos con agua destilada y el otro con metanol.

Para evitar la entrada de partículas de aire en la columna del equipo, se debe purgar previamente las tuberías de cada disolvente de la fase móvil, abriendo sus respectivas válvulas y dejando salir fluido con un caudal de 2 mL/min.

A partir de este momento, el cromatógrafo está preparado para analizar las muestras.

Para inyectar las muestras en el equipo, en primer lugar, hay que seleccionar el programa “50% metanol-50% agua” disponible en el software del HPLC.



De manera progresiva, se debe ir aumentando el caudal de la fase móvil desde 0 mL/min hasta 1 mL/min para impedir sobrepresiones en la columna. Después, se deja estabilizar el cromatógrafo durante 5 minutos vigilando en todo momento que la presión no llegue a superar los 25 MPa.

Posteriormente, se introduce una de las muestras en el inyector goteando, previamente, 10 veces para asegurar que la muestra que pasa a la fase estacionaria está libre de sustancias contaminantes que hayan podido quedar retenidas en el orificio de inyección. A continuación, bajar la válvula de inyección y subirla rápidamente. En este instante, da comienzo el análisis de la muestra que tiene una duración de 4 minutos y 30 segundos. Finalizado este tiempo, hay que repetir este mismo procedimiento (desde el comienzo de este párrafo), para cada una de las muestras que se quieran analizar.

Por último, antes de apagar el equipo el caudal de la fase móvil tiene que ser de 0 mL/min y la presión de 0MPa.



# **4. RESULTADOS,** **DISCUSIÓN Y** **OBSERVACIONES**



Los resultados van a seguir el mismo esquema de la metodología, es decir, van a estar estructurados en 3 partes:

- Preparación del fotocatalizador.
- Caracterización del fotocatalizador.
- Determinación de la actividad fotocatalítica.

## **4.1 PREPARACIÓN DEL FOTOCATALIZADOR**

### **4.1.1 LIXIVIACIÓN ÁCIDA**

A continuación se presentan los resultados de las lixiviaciones de las cuatro muestras.

**Tabla 4.1.1** Resultados Lixiviación Muestra 1.

<b>MUESTRA 1</b>						
<b>Ensayo</b>	<b>Masa inicial (g)</b>	<b>Vol. H<sub>2</sub>O (mL)</b>	<b>Vol. HCl (mL)</b>	<b>Oxidante Ozono</b>	<b>Masa sólido (g)</b>	<b>Vol. filtrado (mL)</b>
1	100	167	333	Si	7,6	462
2	100	167	333	Si	7,56	465
3	100	167	333	Si	7,82	470
<b>Media</b>					<b>7,66</b>	<b>465,67</b>

**Tabla 4.1.2** Resultados Lixiviación Muestra 2.

MUESTRA 2						
Ensayo	Masa inicial (g)	Vol. H <sub>2</sub> O (mL)	Vol. HCl (mL)	Oxidante Ozono	Masa sólido (g)	Vol. filtrado (mL)
1	100	167	333	Si	33,66	442

**Tabla 4.1.3** Resultados Lixiviación Muestra 3.

MUESTRA 3						
Ensayo	Masa inicial (g)	Vol. H <sub>2</sub> O (mL)	Vol. HCl (mL)	Oxidante H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL)	Masa sólido (g)	Vol. filtrado (mL)
1	100	125	250	125	35,78	420

**Tabla 4.1.4** Resultados Lixiviación Muestra 4.

MUESTRA 4						
Ensayo	Masa inicial (g)	Vol. H <sub>2</sub> O (mL)	Vol. HCl (mL)	Oxidante H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL)	Masa sólido (g)	Vol. filtrado (mL)
1	100	125	250	125	4,65	455

## DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS SOBRE LA LIXIVIACIÓN Y LA FILTRACIÓN

La masa negra inicial contiene diferentes metales como el Zn y el Mn y también otro tipo de componentes que en este proyecto no son de interés. La actividad fotocatalítica del ZnO está adquiriendo gran importancia [37] [38], sin embargo, la del óxido de manganeso se encuentra actualmente en vías de investigación.

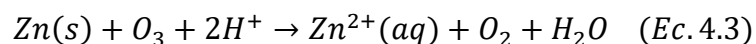
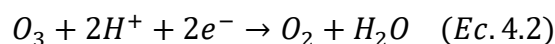
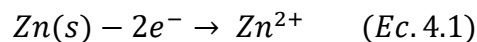
El principal objetivo de la lixiviación es conseguir separar el Zn y el Mn del resto de la masa negra. En concreto, se pretende separar estos metales del resto de residuos contenidos en las pilas alcalinas. Para ello, se utiliza agua destilada para la preparación de la disolución y tras la lixiviación y la filtración, estos componentes (Zn y Mn) pasarán a formar parte del lixiviado.

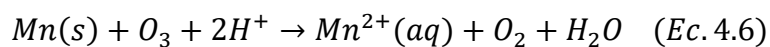
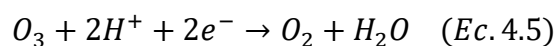
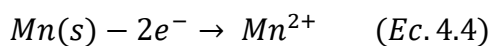
De esta manera se ha conseguido aislar el Zn y el Mn. Estos dos elementos poseen actividad fotocatalítica cuando se encuentran oxidados, es decir, en su forma de óxido de zinc y óxido de manganeso respectivamente. Por esta razón, de manera simultánea a la lixiviación, se realiza una oxidación de ambos metales, empleando un medio ácido como es la adición de HCl y un agente oxidante como el ozono (O<sub>3</sub>) o el peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

La oxidación en medio ácido pretende conseguir el paso de los metales zinc y manganeso a sus respectivos cationes en disolución, es decir, Zn<sup>2+</sup> y Mn<sup>2+</sup>.

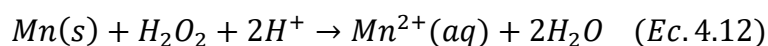
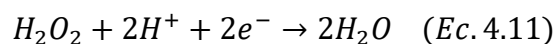
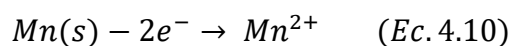
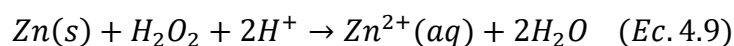
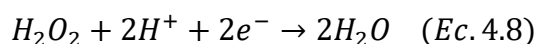
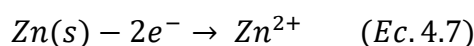
Las reacciones redox que se producen en este proceso, en función de los dos oxidantes utilizados, son las siguientes:

a) Ozono (O<sub>3</sub>):





b) Peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ):



En las Tablas (4.1.1, 4.1.2, 4.1.3 y 4.1.4) se recogen las masas de las tortas y los volúmenes de los lixiviados obtenidos tras aplicar, de manera consecutiva, la lixiviación ácida y la filtración. Como ya se ha dicho, para continuar con la realización del resto de apartados, sólo interesa lo obtenido en los lixiviados, donde se encuentran los iones  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$  en disolución y de los cuales, tras la precipitación (explicada en el apartado siguiente) se obtendrán los óxidos ZnO y MnO.

Observando los resultados de esta técnica, se puede presuponer que las muestras 1 y 4 son las que contienen en sus lixiviados mayor concentración de  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$  (Tablas 4.1.1 y 4.1.4) y es de estas dos muestras donde se espera obtener mayor cantidad de ZnO y MnO tras la precipitación. Esto se explica debido a que en ambas muestras, por cada 100 g de masa negra, se obtiene menor cantidad de torta, es decir, de residuos contenidos en la muestra inicial. Sin embargo, el volumen de lixiviado es prácticamente igual al de las otras dos muestras (Tabla 4.1.2 y Tabla 4.1.3). Por lo tanto, si se parte en



todos los casos de una muestra de 100 g y en dos de ellas (muestra 1 y 4) se retiene menor cantidad de sólido en la torta, quiere decir que el resto está pasando a formar parte del lixiviado. En este caso lo que se encuentra en el agua son el zinc y el manganeso en sus formas catiónicas.

Para concluir, como se estima que las muestras 1 y 4 van a tener mayor cantidad de ZnO y MnO tras la preparación del fotocatalizador, se cree que estas muestras proporcionarán mejores resultados en fotocatalisis y por lo tanto, tendrán mayor actividad fotocatalítica.

#### **4.1.2 PRECIPITACIÓN SELECTIVA**

##### **4.1.2.1 PRIMERA PRECIPITACIÓN Y FILTRACIÓN**

**Tabla 4.1.5** Resultados Primera Precipitación Muestra 1.

<b>MUESTRA 1</b>						
<b>Ensayo</b>	<b>Vol. inicial (mL)</b>	<b>pH inicial</b>	<b>pH final</b>	<b>Vol. NaOH (mL)</b>	<b>Masa sólido (g)</b>	<b>Vol. filtrado (mL)</b>
1	400	0,03	12,14	450	89,22	550
2	510	0,10	12,10	500	105,69	380
3	400	0,05	12,18	450	71,92	550
<b>Media</b>					<b>80,57</b>	<b>493,33</b>

**Tabla 4.1.6** Resultados Primera Precipitación Muestra 2.

MUESTRA 2						
Ensayo	Vol. inicial (mL)	pH inicial	pH final	Vol. NaOH (mL)	Masa sólido (g)	Vol. filtrado (mL)
1	400	0,29	12,2	250	65,32	460

**Tabla 4.1.7** Resultados Primera Precipitación Muestra 3.

MUESTRA 3						
Ensayo	Vol. inicial (mL)	pH inicial	pH final	Vol. NaOH (mL)	Masa sólido (g)	Vol. filtrado (mL)
1	400	5,03	12,06	196	60,17	375

**Tabla 4.1.8** Resultados Primera Precipitación Muestra 4.

MUESTRA 4						
Ensayo	Vol. inicial (mL)	pH inicial	pH final	Vol. NaOH (mL)	Masa sólido (g)	Vol. filtrado (mL)
1	400	0,04	12,04	320	79,89	420

4.1.2.2 SEGUNDA PRECIPITACIÓN Y FILTRACIÓN

Tabla 4.1.9 Resultados Segunda Precipitación Muestra 1.

MUESTRA 1						
Ensayo	Vol. inicial (mL)	pH inicial	pH final	Vol. HCl (mL)	Masa sólido (g)	Vol. filtrado (mL)
1	400	12,24	9,02	3,5	0,63	-
2	400	12,1	9,04	4	0,65	-
				<b>Media</b>	<b>0,64</b>	-

Tabla 4.1.10 Resultados Segunda Precipitación Muestra 2.

MUESTRA 2						
Ensayo	Vol. inicial (mL)	pH inicial	pH final	Vol. HCl (mL)	Masa sólido (g)	Vol. filtrado (mL)
1	400	12,64	9,12	2,8	-	-

**Tabla 4.1.11** Resultados Segunda Precipitación Muestra 3.

MUESTRA 3						
Ensayo	Vol. inicial (mL)	pH inicial	pH final	Vol. HCl (mL)	Masa sólido (g)	Vol. filtrado (mL)
1	300	12,31	9,10	3,2	-	-

**Tabla 4.1.12** Resultados Segunda Precipitación Muestra 4.

MUESTRA 4						
Ensayo	Vol. inicial (mL)	pH inicial	pH final	Vol. HCl (mL)	Masa sólido (g)	Vol. filtrado (mL)
1	400	12,1	9,05	3,3	0,78	-

## **DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS SOBRE LA PRECIPITACIÓN SELECTIVA**

Una vez conseguido el lixiviado con los cationes  $Zn^{2+}$  y  $Mn^{2+}$ , el siguiente paso es precipitar dichos iones en sus respectivos óxidos, es decir, ZnO y MnO. Para ello juega un papel fundamental la acidez/basicidad de la disolución catiónica.

Inicialmente, la disolución obtenida tras la lixiviación (lixiviado), presenta por la alta concentración de ácido clorhídrico adicionado para llevar a cabo las reacciones redox, un pH muy ácido, cercano a cero.

Como el objetivo de las precipitaciones es obtener por separado el MnO y ZnO y ambos óxidos precipitan a pH básicos (12 y 9 respectivamente), se precipitará, en primer lugar, el MnO llevando la disolución a pH 12 mediante la adición de NaOH a la disolución y

seguidamente, se hará lo correspondiente con el ZnO añadiendo en este caso HCl a la disolución para disminuir el pH de 12 a 9.

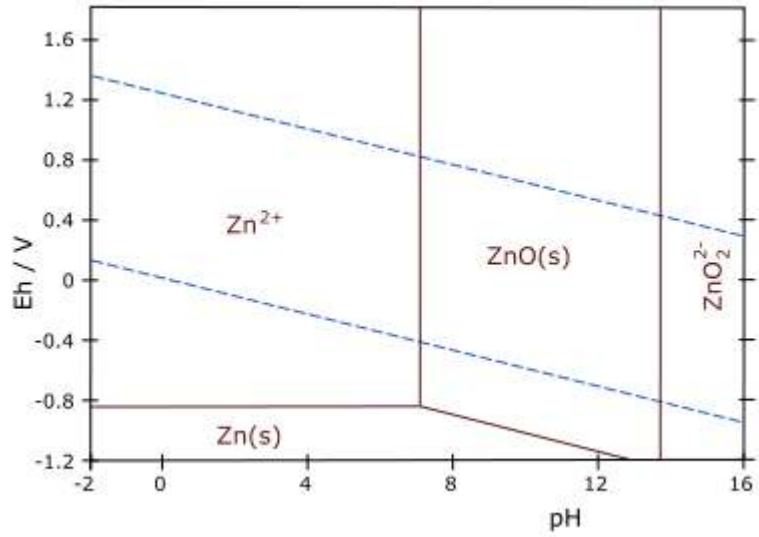


Figura 4.1 Diagrama de Pourbaix del zinc [39]

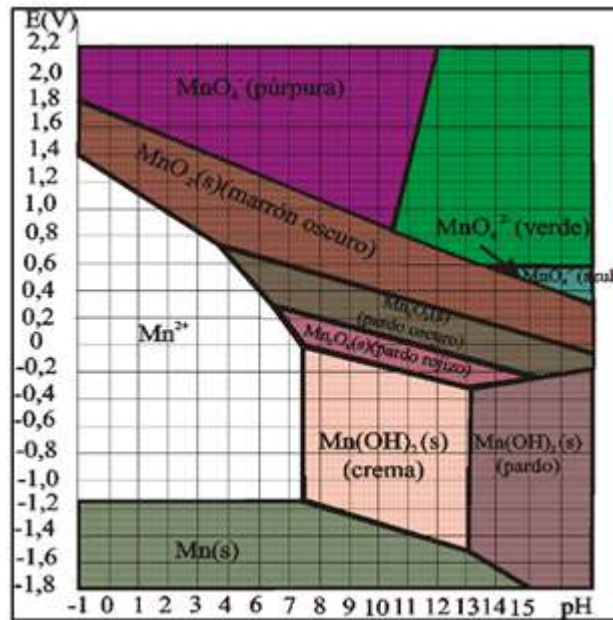


Figura 4.2 Diagrama de Pourbaix del manganeso [40]

En las Figuras 4.1 y 4.2 se muestran las informaciones relativas a las precipitaciones del zinc y del manganeso en función del pH.

La explicación de precipitar el  $Mn^{2+}$  primero, es asegurarse de que el ZnO se obtiene por separado, debido a que el  $Mn^{2+}$  tal y como indica su diagrama de Pourbaix, precipita como hidróxido ( $Mn(OH)_2$ ) a un pH cercano a 9. Por lo tanto, si la disolución se precipitase primero a pH 9, se conseguiría una mezcla sólida formada por ZnO e hidróxido de manganeso. Para que se cumpla que el óxido de zinc se obtiene aislado de los demás compuestos, la variación de pH de 0 a 12 mediante la adición de NaOH, debe ser rápida para impedir que precipite el  $Zn^{2+}$  y el  $Mn^{2+}$  cuando la disolución alcance un pH próximo a 9.

Según los resultados adjuntos en las Tablas de la 1ª precipitación (4.1.5, 4.1.6, 4.1.7 y 4.1.8), es decir, cuando se ha adicionado NaOH para precipitar el  $Mn^{2+}$ , se observa que se ha conseguido bastante masa de sólido precipitado que, en principio, se corresponde con MnO. No se asegura que todo sea MnO porque al observar los datos adjuntos en las Tablas de la 2ª precipitación (4.1.9, 4.1.10, 4.1.11 y 4.1.12), es decir cuando se lleva la disolución a pH 9 para precipitar el  $Zn^{2+}$ , se aprecia la baja cantidad de sólido precipitado, que se corresponde con el óxido de zinc.

Estas cantidades tan bajas de ZnO tras la 2ª precipitación, no guardan coherencia con el rendimiento que se espera de esta precipitación. Además, en los resultados adjuntos en el apartado de FRX (se mostrará en la caracterización), se ve que tras el análisis elemental de la 1ª precipitación hay presencia de ZnO en ese sólido precipitado. Por lo tanto, esto explica la poca cantidad de ZnO obtenida en la 2ª precipitación. El motivo de este suceso es que puede haberse producido algún error experimental, habiéndose adicionado el NaOH a la disolución catiónica de partida de forma demasiado lenta. La baja velocidad en la adición de esta base, puede haber provocado que la disolución haya permanecido con un pH 9 durante demasiado tiempo y que se haya producido la precipitación tanto de gran parte del ZnO como del  $Mn(OH)_2$  (color crema). [40]

La alta presencia de ZnO en la 1ª precipitación y su baja presencia en la 2ª precipitación, hace modificar la idea inicial de este proyecto de determinar por un lado la actividad fotocatalítica del ZnO y por otro lado la del MnO, ya que se estudiará la actividad fotocatalítica de los dos compuestos conjuntamente en un mismo fotocatalizador.

Finalmente debido a esta modificación, se decide analizar la actividad fotocatalítica del sólido obtenido tras la 1ª precipitación.



Figura 4.3 Fotocatalizador preparado muestra 1.

## **4.2 CARACTERIZACIÓN DEL FOTOCATALIZADOR**

### **4.2.1 FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX)**

Tabla 4.2.1 Resultados de FRX de la masa negra inicial

<b>ELEMENTO</b>	<b>% PESO</b>
Mn	34,40
Zn	26,34
otros	39,26

**Tabla 4.2.2** Resultados de FRX del fotocatalizador de la muestra 1.

<b>COMPUESTO</b>	<b>% PESO</b>
MnO	54,07
ZnO	37,29
otros óxidos	8,64

**Tabla 4.2.3** Resultados de FRX del fotocatalizador de la muestra 2.

<b>COMPUESTO</b>	<b>% PESO</b>
MnO	38,33
ZnO	46,75
Otros óxidos	14,92

**Tabla 4.2.4** Resultados de FRX del fotocatalizador de la muestra 3.

<b>COMPUESTO</b>	<b>% PESO</b>
MnO	45,12
ZnO	42,59
Otros óxidos	12,29



**Tabla 4.2.5** Resultados de FRX del fotocatalizador de la muestra 4.

<b>COMPUESTO</b>	<b>% PESO</b>
MnO	53,42
ZnO	37,51
Otros óxidos	9,07

## **CONCLUSIONES Y OBSERVACIONES DE FRX**

La fluorescencia de rayos X de la masa negra inicial, indica la presencia de los elementos Zn y Mn en más de un 50% de la muestra total; pero, tal y como se comentó en la lixiviación, tras observar la cantidad de residuos retenidos en las “tortas” de cada una de las muestras, estos elementos no se encuentran repartidos de manera homogénea en la muestra inicial.

El programa usado en FRX detectó los elementos presentes en la muestra inicial y los convirtió en su forma de óxidos, pero esto no quiere decir que esos elementos se encontraran en la muestra en su forma oxidada. Se adjunta la Tabla 4.2.1 ya habiendo transformado el porcentaje de cada óxido en el porcentaje de cada elemento.

En las conclusiones de la precipitación se anunció que, probablemente, por un error experimental en la adición de la base (NaOH) a la disolución catiónica, en la 1ª precipitación gran parte del ZnO habría ya precipitado. Efectivamente los resultados de FRX realizados sobre el sólido obtenido en la 1ª precipitación, indican la presencia de óxido de zinc en porcentajes próximos al 40% en las 4 muestras. Esta observación ya permite confirmar que al llevar la disolución catiónica a pH 12, para que sólo precipitase el  $Mn^{2+}$  como MnO, la adición de NaOH no fue lo suficientemente rápida y esto provocó que la disolución permaneciese durante demasiado tiempo en un pH próximo a 9 y por lo tanto que el  $Zn^{2+}$  precipitara como ZnO. Además, como se

adelantó en las conclusiones de precipitación, el haber pasado por un pH 9 hizo que el  $Mn^{2+}$  precipitase como hidróxido, es decir, en su forma  $Mn(OH)_2$ . Esto explica la coloración crema observada en la disolución durante el viraje del pH [40], sin embargo, el FRX solo muestra la presencia de MnO y no la presencia de  $Mn(OH)_2$  porque como ya se ha dicho anteriormente, el programa que se utilizó para el análisis de las muestras en esta técnica solo refleja los compuestos en su forma oxidada.

El equipo identifica los elementos comprendidos entre el sodio y el uranio y los convierte a % en peso en sus respectivos óxidos. Por lo tanto, el % en peso de MnO que aparece adjunto en las Tablas (4.2.2, 4.2.3, 4.2.4 y 4.2.5) hace referencia no solo al MnO, sino también al  $Mn(OH)_2$ .

Por último, queda comentar que a partir de este momento se va a continuar trabajando analizando sólo la muestra 1 debido a la poca cantidad de residuo que se obtuvo en la “torta” durante la lixiviación, lo contrario a lo ocurrido en las muestras 2 y 3. Se recuerda que la poca cantidad de “torta”, confirma la alta concentración de cationes  $Zn^{2+}$  y  $Mn^{2+}$  en el lixiviado.

La muestra 4 también presentó unas condiciones favorables para el estudio de su actividad fotocatalítica y de hecho se utilizó en un proyecto de otro compañero para tratar un agua residual contaminada por un colorante, llamado azul de metileno (este proyecto está en proceso de redacción y no se ha publicado todavía).

La fluorescencia de la muestra 1 refleja la mayor presencia de ZnO y MnO de las 4 muestras, por lo que se espera obtener buenos resultados en su actividad fotocatalítica.

## 4.2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X Y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

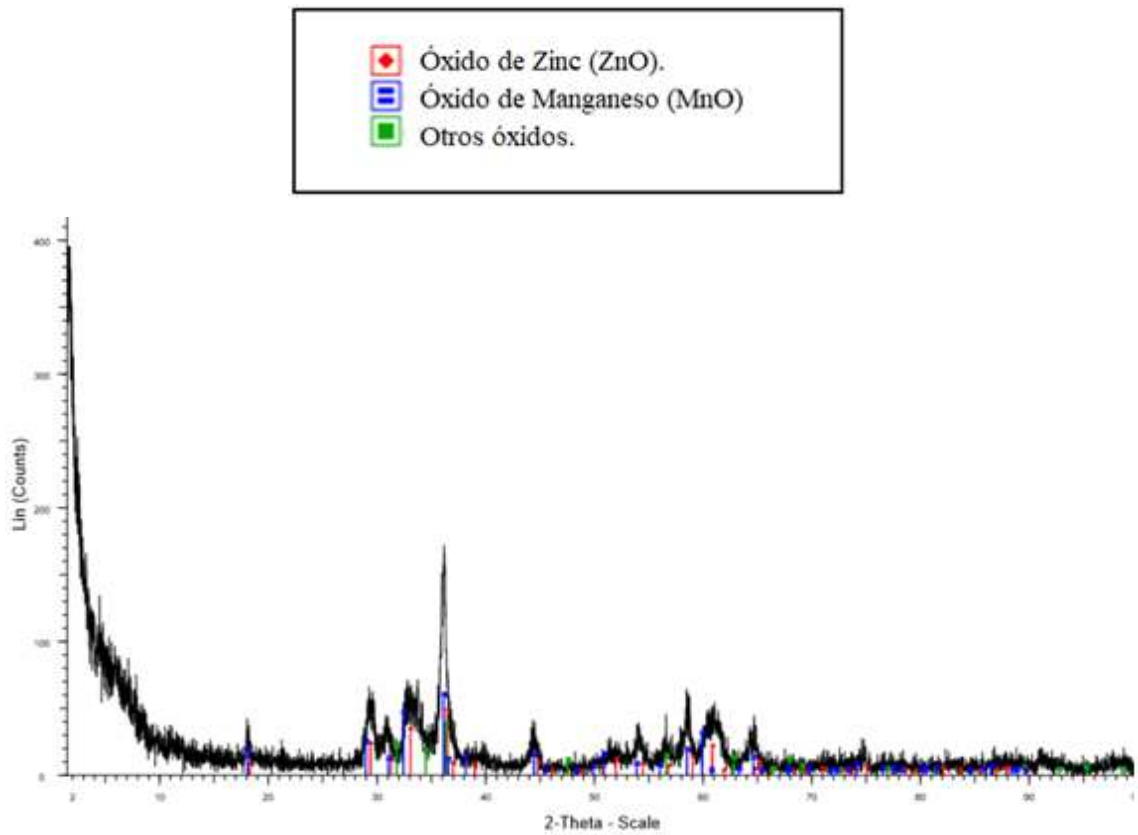


Figura 4.4 Gráfica de difracción de rayos X de la muestra 1

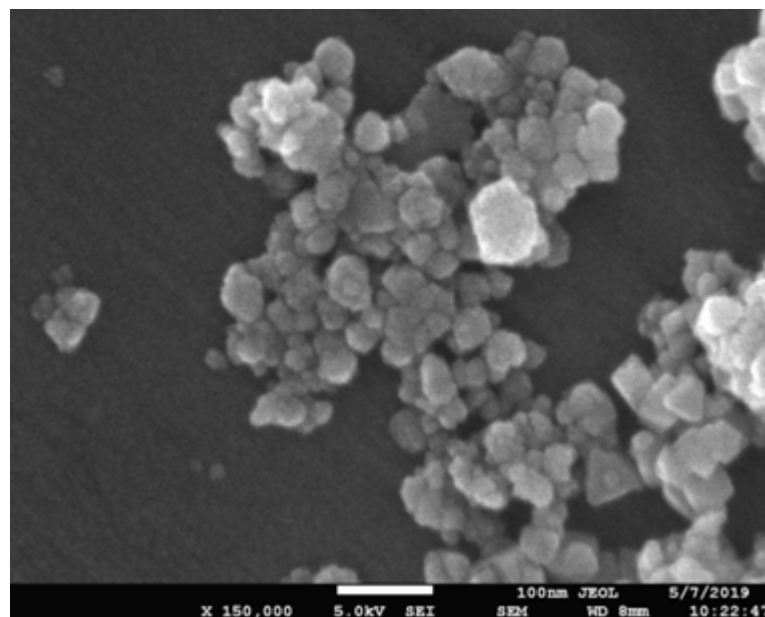


Figura 4.5 Imagen 1 SEM muestra 1

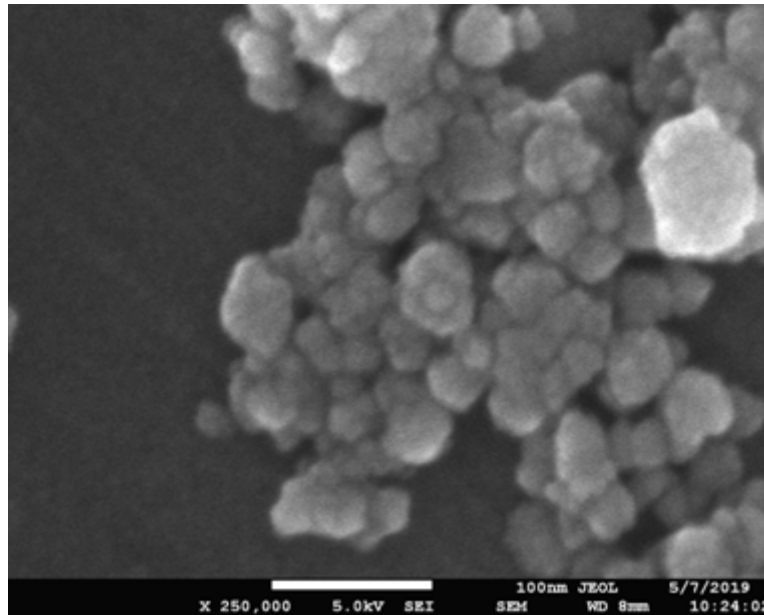


Figura 4.6 Imagen 2 SEM muestra 1

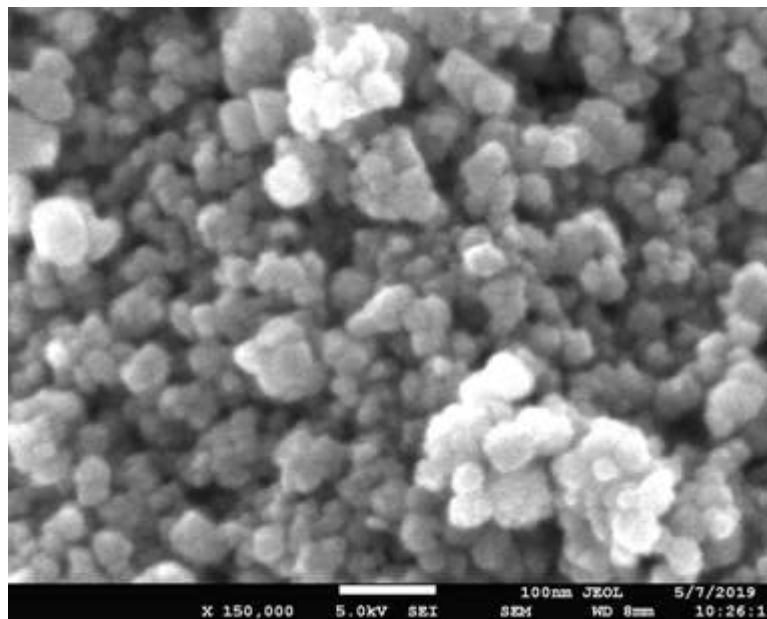


Figura 4.7 Imagen 3 SEM muestra 1

## **CONCLUSIONES Y OBSERVACIONES DE DRX Y SEM**

Hasta ahora, en el apartado de caracterización se ha evaluado la presencia de ZnO y MnO de la muestra 1 de manera cuantitativa, es decir, conociendo sus tantos % en peso. Las técnicas SEM y DRX se utilizan de manera cualitativa, simplemente para confirmar

la existencia de dichos óxidos en la muestra 1, aunque DRX puede proporcionar también información cuantitativa.

En el caso de DRX, aparecen varios picos significativos que, como indica su leyenda [41], se corresponden con la presencia de óxido de zinc, óxido de manganeso y otros. Estos resultados guardan relación con el FRX de la misma muestra, ya que en ambos casos se observa que hay mayor cantidad de MnO que de ZnO.

Por otro lado, SEM aporta una imagen superficial de la muestra 1. Tal y como muestran proyectos anteriores [17], en las micrografías se observan grandes aglomeraciones esféricas correspondientes al óxido de zinc, que se sitúan en la zona central de la muestra de una manera no homogénea y además en la Figura 4.5 se aprecian unas formas octaédricas que se corresponden con óxidos mixtos de zinc y manganeso.

## 4.3 DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD

### FOTOCATALÍTICA

#### 4.3.1 CALIBRACIÓN

- Recta de calibrado Paracetamol Puro

Tabla 4.3.1 Resultados de la recta de calibrado de paracetamol puro (HPLC)

DISOLUCIÓN 150 ppm PARACETAMOL PURO		
ppm	T.ret	Área
10	3,240	1252246
8	3,240	1001920
6	3,240	756292
4	3,267	507514
2	3,267	245252
0	0	0

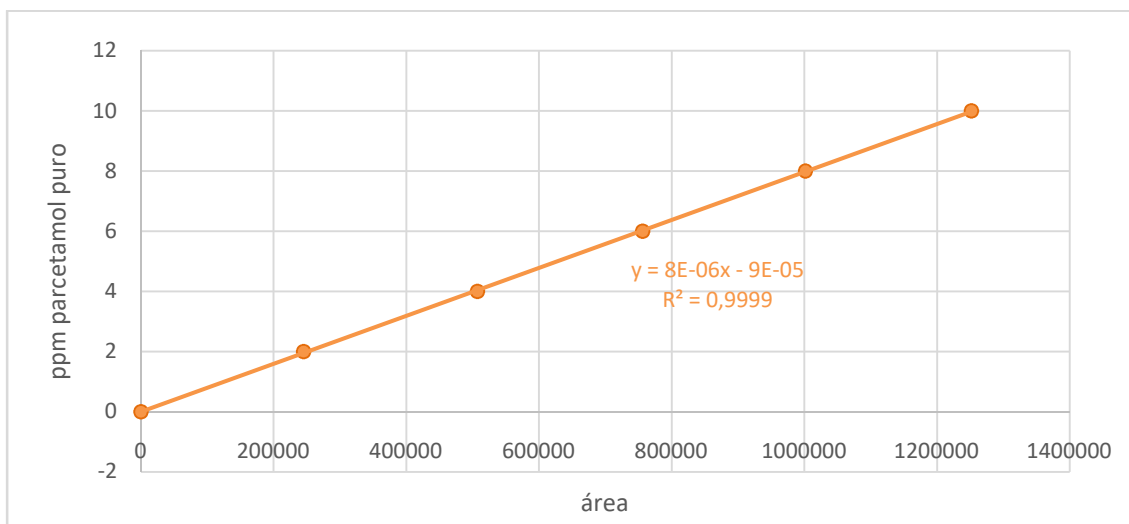


Figura 4.8 Gráfica de la recta de calibrado del paracetamol puro

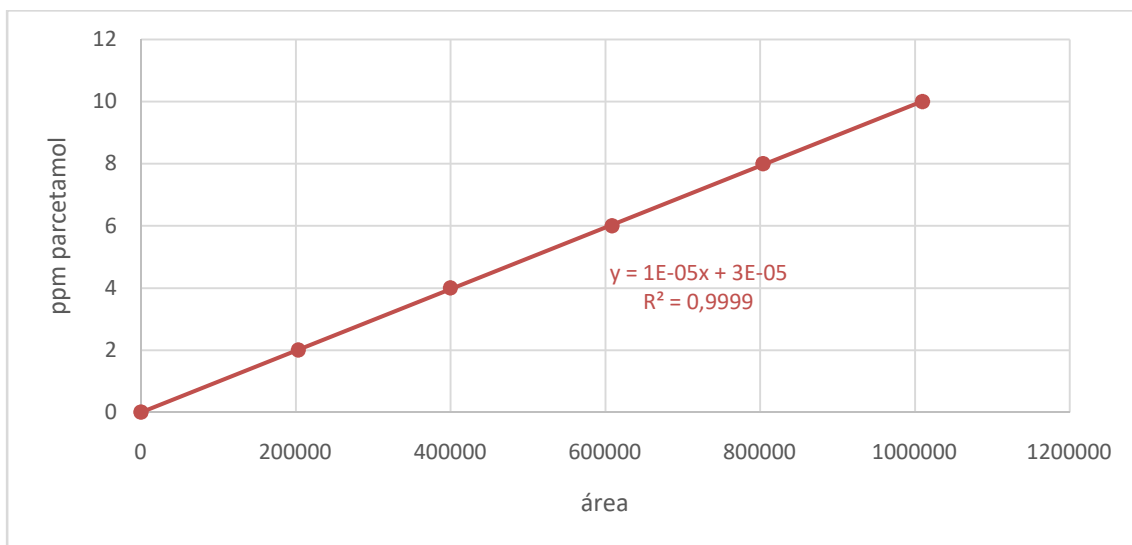
A continuación se adjunta la ecuación de la recta de calibrado del paracetamol puro:

$$y(\text{ppm}) = 0,000008 x(\text{área}) - 0,00009 \text{ (Ec. 4.3.1)}$$

- Recta de calibrado Paracetamol Comercial

**Tabla 4.3.2** Resultados de la recta de calibrado de paracetamol comercial (HPLC)

DISOLUCIÓN 150 ppm PARACETAMOL COMERCIAL		
ppm	T.ret	Área
10	3,280	1009974
8	3,307	804008
6	3,307	608808
4	3,307	399850
2	3,333	203445
0	0	0



**Figura 4.9** Gráfica de la recta de calibrado del paracetamol comercial

Ejemplo de cálculo:

Se prepara una disolución madre de agua y paracetamol puro con una concentración de 150 mg/L en un volumen de 500 mL, el paracetamol tendrá una pureza del 99%.

$$150 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot \frac{100 \text{ mg paracetamol impuro}}{99 \text{ mg paracetamol puro}} \cdot \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \cdot 500 \text{ mL} =$$

$$= 75,76 \text{ mg de pastilla hay que pesar}$$

Tras la preparación de la disolución madre, se realizan diluciones de 50 mL con 0, 2, 4, 6, 8 y 10 ppm respectivamente.

Ejemplo para la dilución de 10 ppm:

$$M \cdot V = M' \cdot V' \text{ (Ec 4.3.2)}$$

$$150 \frac{mg}{L} \cdot V = 10 \frac{mg}{L} \cdot 50 \text{ mL}$$

$$V = 3,3 \text{ mL}$$

Hay que tomar 3,3 mL de la disolución madre y seguidamente se enrasa con 46,67 mL de agua destilada. Se realiza este mismo proceso para el resto de las diluciones.

- Porcentaje real de paracetamol puro en una pastilla de paracetamol comercial

Tabla 4.3.3 Resultados del porcentaje real de paracetamol puro contenido en el paracetamol comercial

Área Comercial	ppm comercial (recta)	% real de paracetamol puro en comercial
1009974	8,080	22,057
804008	6,432	21,949
608808	4,870	22,160
399850	3,199	21,831
203445	1,627	22,215
<b>MEDIA % PURO EN COMERCIAL</b>		<b>22,043</b>
<b>g PURO EN COMERCIAL</b>		<b>0,807</b>

Ejemplo de cálculo:

Peso de la pastilla de Paracetamol Qualigen 1g: 3,6628 g

% paracetamol puro en pastilla según el fabricante:  $\frac{1g \text{ paracetamol puro}}{3,6628g \text{ pastilla}} \cdot 100 = 27,30\%$

Por la ecuación 4.3.1,  $Ppm = 8 \cdot 10^{-6} \cdot 1009974 - 9 \cdot 10^{-5} = 8,080$

$\frac{8,080}{10} \cdot 27,30 = 22,057 \%$  real puro en comercial



## **CONCLUSIONES Y OBSERVACIONES DE LAS RECTAS DE CALIBRADO**

En este apartado se pretende verificar si la cantidad de paracetamol puro que se encuentra en una pastilla de Paracetamol Qualigen 1g es realmente un 27,30% como dice el fabricante. Para poder comprobar esto, es necesario construir dos rectas de calibrado; la primera de paracetamol puro y la segunda de paracetamol comercial.

Al comparar las Tablas (4.3.1 y 4.3.2) se observa que para una misma muestra, el valor del área del pico de paracetamol proporcionado por HPLC, es siempre más elevado en la tabla de paracetamol puro que en la de paracetamol comercial. Esto demuestra que la cantidad de paracetamol que el fabricante indica que hay en la pastilla, es mucho mayor que la que realmente contiene.

Para calcular el verdadero porcentaje de paracetamol que hay en la pastilla, hay que introducir los valores de área obtenidos en el ensayo de paracetamol comercial en la recta de calibrado del paracetamol puro (Ec.4.3.1) tal y como se muestra en el ejemplo de cálculo anterior.

Posteriormente, para conocer el porcentaje real de paracetamol es preciso realizar una media entre los porcentajes obtenidos en las muestras de 10, 8, 6, 4, 2 y 0 ppm (Tabla 4.3.3).

Finalmente se puede afirmar que el porcentaje de paracetamol puro en una pastilla de Paracetamol Qualigen 1 g es de aproximadamente un 22,04% y no un 27,30% como indicaba el fabricante, por lo que cada pastilla no contiene 1 g de paracetamol puro sino 0,807g.

### **4.3.2 ENSAYOS EN BLANCO Y ENSAYOS FOTOCATALÍTICOS**

- Preparación de las disoluciones para las realización de los ensayos en blanco y los ensayos de fotocatalisis

Ejemplo de cálculo:

Se prepara una disolución de agua y paracetamol con una concentración de 50 mg/L, teniendo en cuenta el 22,04 % de pureza (Tabla 4.3.3) del paracetamol comercial, ya hallado anteriormente mediante la recta de calibrado.

Cantidad de pastilla necesaria para conseguir una concentración de 50 mg/L:

$$50 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot \frac{100 \text{ mg paracetamol}}{22,04 \text{ mg paracetamol puro}} = 226,86 \text{ mg (pastilla)}$$

Se prepara una dilución de 50 mg/L a 10,1 mg/L en un volumen de 590 mL:

$$M \cdot V = M' \cdot V' \text{ (Ec 4.3.2)}$$
$$50 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot V = 10,1 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot 590 \text{ mL}$$

$$V = 120 \text{ mL se toman de la disolución de } 50 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

Por lo que habría que enrasar con 470 mL de agua destilada.

*Nota: en el caso de los ensayos fotocatalíticos y en el ensayo de adsorción además de lo explicado anteriormente, habría que añadir a la disolución de 10,1 ppm una determinada cantidad de fotocatalizador.*

4.3.2.1 ENSAYOS EN BLANCOa) **Fotólisis con lámparas de luz ultravioleta de tipo A (sin fotocatalizador):**

Tabla 4.3.4 Resultados de la cantidad de paracetamol durante el experimento de fotólisis (HPLC)

Muestra	T.ret	Área	tiempo (min)	Área	ppm real
UV 0	3,187	1260384	0	1260384	10,082
UV 10	3,173	1257605	10	1257605	10,061
UV 20	3,160	1256177	20	1256177	10,049
UV 30	3,160	1255223	30	1255223	10,042
UV 45	3,173	1244752	45	1244752	9,958
UV 60	3,160	1243003	60	1243003	9,944
UV 90	3,147	1242622	90	1242622	9,941
UV 120	3,147	1241956	120	1241956	9,936
<b>Degradación (%):</b>					<b>1,44</b>

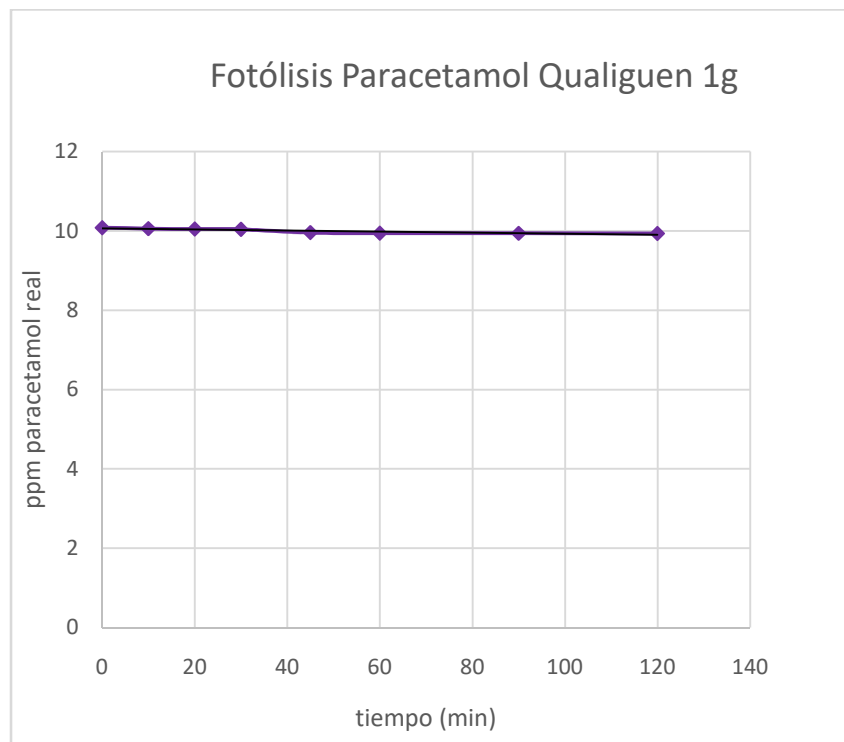
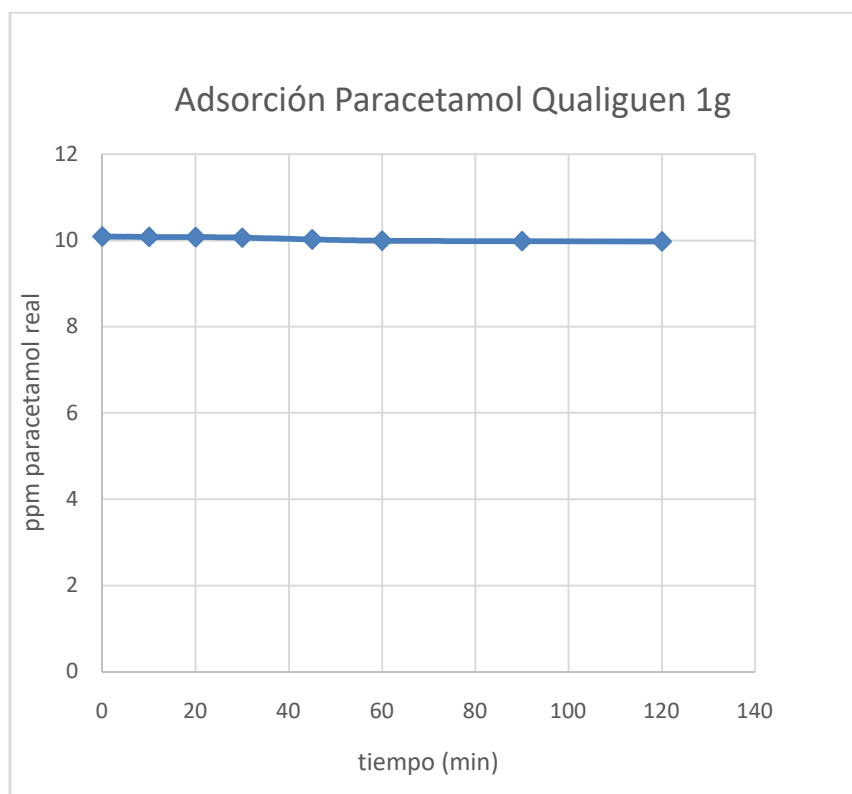


Figura 4.10 Gráfica de la evolución de la concentración de paracetamol real en el ensayo de fotólisis.

**b) Adsorción (sin luz ultravioleta):**

**Tabla 4.3.5** Resultados de la cantidad de paracetamol durante el experimento de adsorción (HPLC)

T.ret	Área	tiempo (min)	Área	ppm real
3,187	1261067	0	1261067	10,088
3,173	1259585	10	1259585	10,076
3,160	1259374	20	1259374	10,075
3,160	1257687	30	1257687	10,061
3,173	1252732	45	1252732	10,022
3,160	1249016	60	1249016	9,992
3,147	1247631	90	1247631	9,981
3,147	1246850	120	1246850	9,975
<b>Degradación (%):</b>				<b>1,12</b>



**Figura 4.11** Gráfica de la evolución de la concentración de paracetamol real en el ensayo de adsorción.

## CONCLUSIONES Y OBSERVACIONES DE LOS ENSAYOS EN BLANCO

Se llevaron a cabo los ensayos en blanco de fotólisis (sin fotocatalizador) y adsorción (sin luz ultravioleta) para verificar que en ninguno de los dos experimentos se produce degradación alguna.

En primer lugar, el ensayo de fotólisis con lámparas de luz ultravioleta de tipo A, se realiza para determinar si se degrada, y cuanto se degradaría, el Paracetamol Qualigen 1 g utilizando únicamente como mecanismo de eliminación la luz ultravioleta, es decir, sin el uso de ningún fotocatalizador. Según los resultados obtenidos en dicho ensayo, no se ha obtenido prácticamente degradación del paracetamol (Tabla 4.3.4 y Figura 4.10). Por lo tanto, se puede concluir que en la fotólisis, la luz ultravioleta no tiene la suficiente fuerza como para eliminar el paracetamol por sí sola.

En el caso del experimento de adsorción, los resultados obtenidos en la Tabla 4.3.5 y en la Figura 4.11 reflejan que no ha habido retención o captación del fármaco. Esto demuestra que no han quedado retenidas partículas de paracetamol en el fotocatalizador en polvo y que éste necesita la presencia de luz para activarse y poder degradar el medicamento.

### 4.3.2.2 ENSAYOS FOTOCATALÍTICOS

- Ensayo 1: 22,5 mg de fotocatalizador y luz ultravioleta de tipo A

**Tabla 4.3.6** Resultados de la cantidad de paracetamol residual durante el ensayo 1 (HPLC)

Muestra	tr	Área	T (min)	Área	ppm residual
UV 0	3,133	1268123	0	1268123	10,145
UV 10	3,133	1184462	10	1184462	9,476
UV 20	3,133	1176903	20	1176903	9,415
UV 30	3,133	1167938	30	1167938	9,343
UV 45	3,133	1158075	45	1158075	9,264
UV 60	3,133	1142589	60	1142589	9,141
UV 90	3,133	1126645	90	1126645	9,013
UV 120	3,133	1112622	120	1112622	8,901
<b>Degradación (%):</b>					<b>12,26</b>

**Tabla 4.3.7** Resultados de la concentración de paracetamol degradado durante el ensayo 1 (HPLC)

Muestra	ppm residual	ppm degradadas	q (mg paracetamol degradados/ g fotocatalizador)
UV 0	10,145	0	0
UV 10	9,476	0,669	17,550
UV 20	9,415	0,730	19,136
UV 30	9,343	0,801	21,017
UV 45	9,264	0,880	23,086
UV 60	9,141	1,004	26,334
UV 90	9,013	1,132	29,679
UV 120	8,901	1,244	32,621

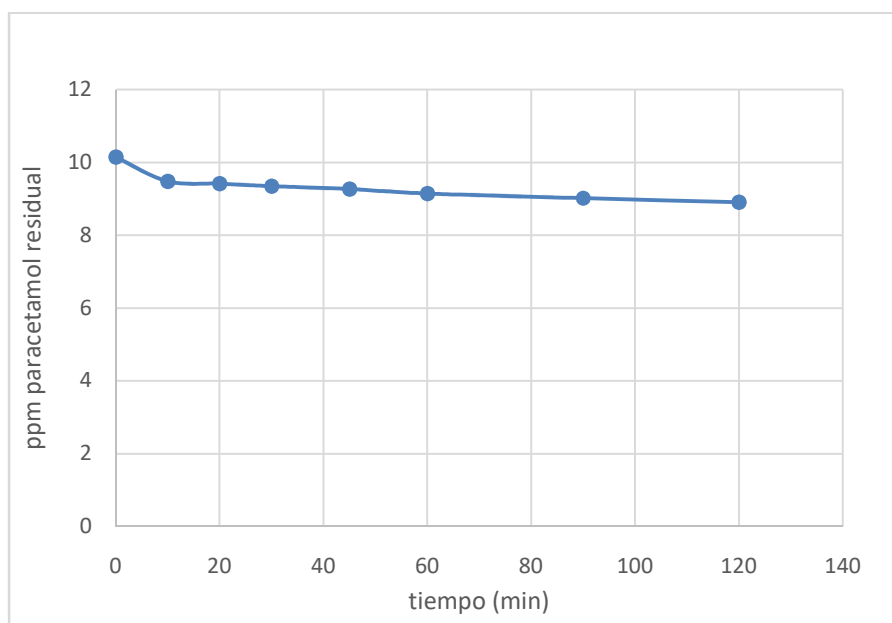
Ejemplo de cálculo:

Concentración inicial: 10,145 ppm

Se calculan las ppm degradadas y la “q” (mg de paracetamol degradados/ gramos de fotocatalizador) en la muestra UV 10 (Tabla 4.3.7):

*Concentración inicial – Concentración residual = 10,145 – 9,476 = 0,669 ppm*

$$q = \frac{0,669 \frac{mg}{L} \cdot 0,590 L}{0,0225mg} = 15,55 \frac{mg \text{ paracetamol degradado}}{g \text{ fotocatalizador}}$$



**Figura 4.12** Gráfica de la evolución de la concentración de paracetamol residual en el ensayo fotocatalítico 1 con 22,5 mg de fotocatalizador.

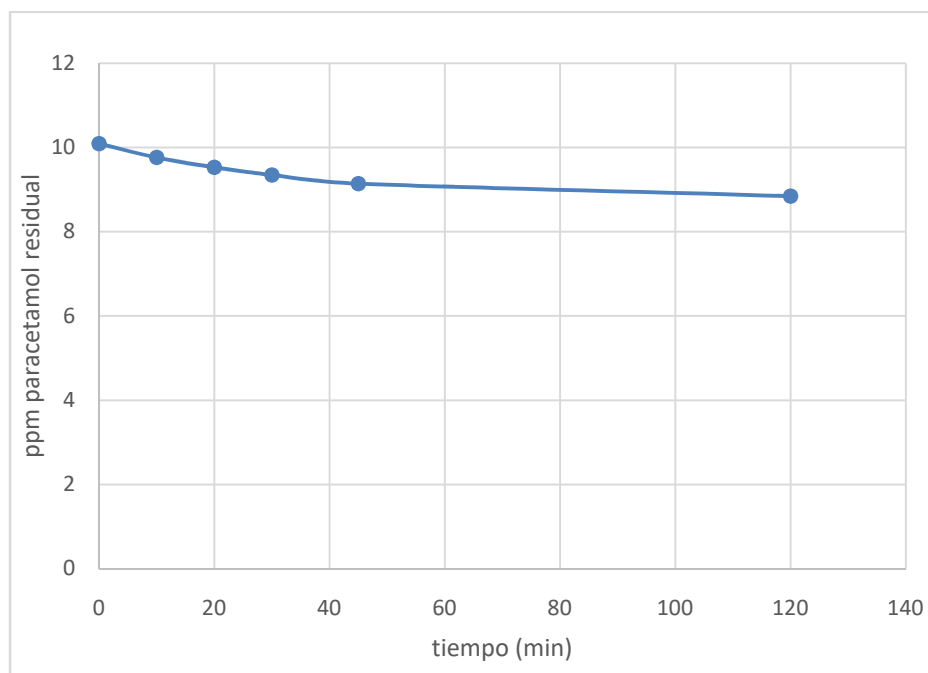
- Ensayo 2: 30 mg de fotocatalizador y luz ultravioleta de tipo A

**Tabla 4.3.8** Resultados de la cantidad de paracetamol residual durante el ensayo 2 (HPLC)

Muestra	tr	Área	T (min)	Área	ppm residual
UV 0	3,227	1261974	0	1261974	10,096
UV 10	3,227	1220642	10	1220642	9,765
UV 20	3,213	1191525	20	1191525	9,532
UV 30	3,200	1168938	30	1168938	9,351
UV 45	3,200	1142991	45	1142991	9,144
UV 120	3,200	1105806	120	1105806	8,846
<b>Degradación (%) :</b>					<b>12,38</b>

**Tabla 4.3.9** Resultados de la concentración de paracetamol degradado durante el ensayo 2 (HPLC)

Muestra	ppm residual	ppm degradadas	q (mg paracetamol degradados/ g fotocatalizador)
UV 0	10,096	0	0
UV 10	9,765	0,331	6,503
UV 20	9,532	0,564	11,084
UV 30	9,351	0,744	14,638
UV 45	9,144	0,952	18,720
UV 120	8,846	1,249	24,570



**Figura 4.13** Gráfica de la evolución de la concentración de paracetamol residual en el ensayo fotocatalítico 2 con 30 mg de fotocatalizador.

- Ensayo 3: 100 mg de fotocatalizador y luz ultravioleta de tipo A

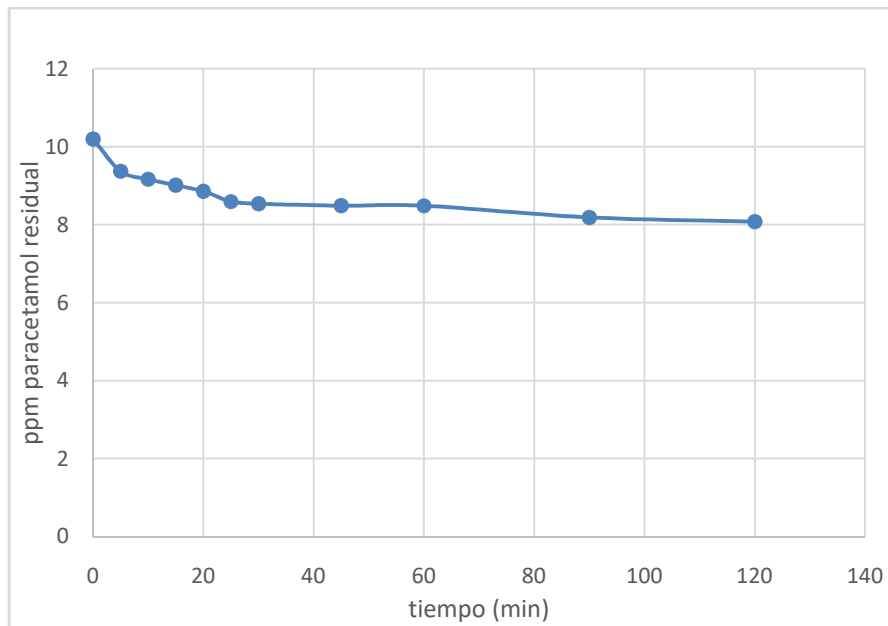
**Tabla 4.3.10** Resultados de la cantidad de paracetamol residual durante el ensayo 3 (HPLC)

Muestra	tr	Área	T (min)	Área	ppm residual
UV 0	3,147	1274665	0	1274665	10,197
UV 5	3,133	1171432	5	1171432	9,371
UV 10	3,133	1145834	10	1145834	9,166
UV 15	3,120	1126634	15	1126634	9,013
UV 20	3,120	1107221	20	1107221	8,858
UV 25	3,107	1074162	25	1074162	8,593
UV 30	3,120	1067370	30	1067370	8,539
UV 45	3,120	1060956	45	1060956	8,487
UV 60	3,120	1060840	60	1060840	8,486
UV 90	3,120	1023397	90	1023397	8,187
UV 120	3,120	1009790	120	1009790	8,078
<b>Degradación (%):</b>					<b>20,78</b>

**Tabla 4.3.11** Resultados de la concentración de paracetamol degradado durante el ensayo 3 (HPLC)

Muestra	ppm residual	ppm degradadas	q (mg paracetamol degradados/ g fotocatalizador)
UV 0	10,197	0	0
UV 5	9,371	0,826	4,873
UV 10	9,166	1,031	6,081
UV 15	9,013	1,184	6,987
UV 20	8,858	1,339	7,903
UV 25	8,593	1,604	9,464
UV 30	8,539	1,658	9,784
UV 45	8,487	1,709	10,087
UV 60	8,486	1,710	10,092
UV 90	8,187	2,010	11,860
UV 120	8,078	2,119	12,502





**Figura 4.14** Gráfica de la evolución de la concentración de paracetamol residual en el ensayo fotocatalítico 3 con 100 mg de fotocatalizador.

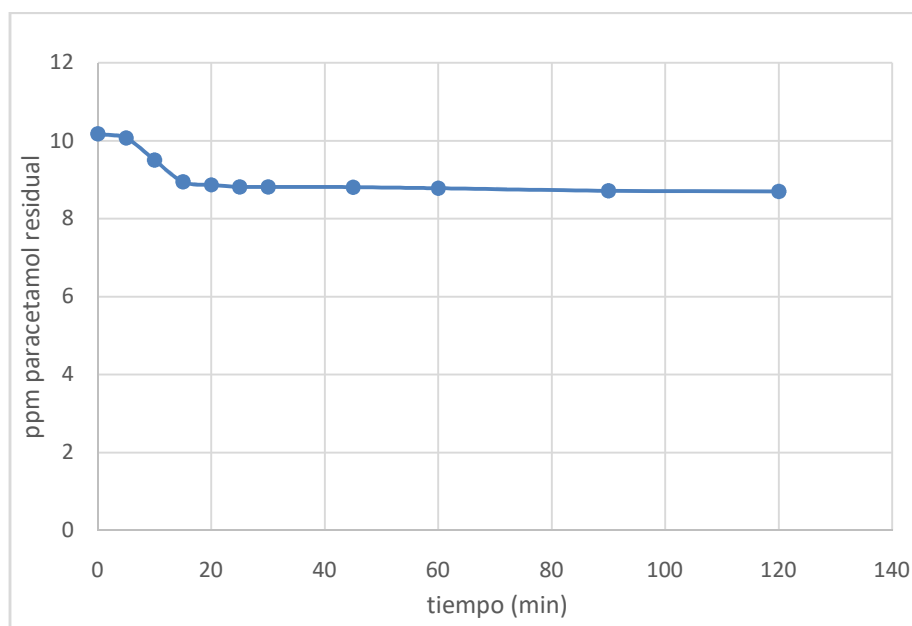
- Ensayo 4: 100 mg de fotocatalizador y luz ultravioleta de tipo B

**Tabla 4.3.12** Resultados de la cantidad de paracetamol residual durante el ensayo 4 (HPLC)

Muestra	tr	Área	T (min)	Área	ppm residual
UV 0	3,240	1272062	0	1272062	10,176
UV 5	3,227	1258674	5	1258674	10,069
UV 10	3,200	1187897	10	1187897	9,503
UV 15	3,200	1118389	15	1118389	8,947
UV 20	3,187	1108432	20	1108432	8,867
UV 25	3,187	1101930	25	1101930	8,815
UV 30	3,173	1101786	30	1101786	8,814
UV 45	3,173	1101044	45	1101044	8,808
UV 60	3,173	1097522	60	1097522	8,780
UV 90	3,173	1089314	90	1089314	8,714
UV 120	3,173	1087328	120	1087328	8,698
<b>Degradación (%) :</b>					<b>14,52</b>

**Tabla 4.3.13** Resultados de la concentración de paracetamol degradado durante el ensayo 4 (HPLC)

Muestra	ppm residual	ppm degradadas	q (mg paracetamol degradados/ g fotocatalizador)
UV 0	10,176	0	0
UV 5	10,069	0,107	0,632
UV 10	9,503	0,673	3,972
UV 15	8,947	1,229	7,253
UV 20	8,867	1,309	7,723
UV 25	8,815	1,361	8,030
UV 30	8,814	1,362	8,037
UV 45	8,808	1,368	8,072
UV 60	8,780	1,396	8,238
UV 90	8,714	1,462	8,626
UV 120	8,698	1,478	8,719



**Figura 4.15** Gráfica de la evolución de la concentración de paracetamol residual en el ensayo fotocatalítico 4 con 100 mg de fotocatalizador.

## **CONCLUSIONES Y OBSERVACIONES DE LOS ENSAYOS FOTOCATALÍTICOS**

Los ensayos fotocatalíticos se realizan para determinar la actividad fotocatalítica y la capacidad de degradación que tiene el fotocatalizador (ZnO y MnO).

Se llevan a cabo 4 experimentos modificando en cada uno de ellos la cantidad de fotocatalizador y el tipo de luz ultravioleta (A o B). Se pretende conocer cuál de los dos tipos de luz es más eficaz desde el punto de vista fotocatalítico, aunque se presupone que la de tipo A va a conseguir eliminar un mayor porcentaje de contaminante (paracetamol) que la de tipo B, ya que en proyectos anteriores en los que se ha utilizado este fotocatalizador, se ha empleado como fuente de energía de activación la luz solar [42] y la luz ultravioleta de tipo A es la más similar a dicha luz.

Tras la realización del primer ensayo con 22,5 mg de fotocatalizador en polvo y lámparas de luz ultravioleta de tipo A, se observa que los resultados de la Tabla 4.3.6 muestran una degradación del 12,2%, es decir, se ha conseguido eliminar 1,25 ppm de paracetamol de las 10,15 ppm que había al comienzo del experimento. Cabe destacar que en los primeros 10 minutos ya se había degradado 0,67 ppm de paracetamol y a lo largo de los 110 minutos restantes solo se degradaron 0,58 ppm aproximadamente (Tabla 4.3.7). Esto indica que el mayor porcentaje de degradación se produce en los 10 minutos iniciales.

En el segundo ensayo se modifica ligeramente la cantidad de fotocatalizador a 30 mg y se continúa utilizando lámparas de luz ultravioleta de tipo A. Como reflejan las Tablas (4.3.8 y 4.3.9) se ha producido una degradación del 12,38%, levemente superior a la obtenida en el ensayo 1. Estos resultados demuestran que hay que aumentar de una manera más brusca la cantidad de fotocatalizador a utilizar.

En el ensayo 3 se usa lámparas de luz ultravioleta de tipo A y en el ensayo 4 lámparas de tipo B, pero en ambos casos se emplean 100 mg de fotocatalizador. Tras los resultados obtenidos en el ensayo 1, se decide disminuir el intervalo de toma de muestras en los primeros 30 minutos, es decir, se toman muestras cada 5 minutos y no cada 10.

En el tercer ensayo, la Tabla 4.3.10 indica una degradación del contaminante de un 20,78% llegándose a eliminar 2.1 ppm de paracetamol y por otro lado, el cuarto ensayo refleja un 14,52% de degradación, consiguiendo degradar 1,47 ppm de fármaco.

Esto verifica que la luz ultravioleta de tipo A es más eficaz que la de tipo B en relación a la actividad fotocatalítica.

Obviamente se puede afirmar, que la capacidad de degradación del fotocatalizador (ZnO y MnO) aumenta a mayor presencia de éste en la disolución a descontaminar.

#### **4.4 CONCLUSIONES FINALES DEL PROYECTO**

Finalizada la fase de preparación del fotocatalizador se han obtenido 4 muestras de fotocatalizador (ZnO y MnO) que han sido realizadas en condiciones experimentales diferentes, como son la utilización de diversos oxidantes (ozono/ agua oxigenada) y el empleo de una proporción distinta de agua y ácido clorhídrico en la disolución que se lleva a cabo en la lixiviación.

Seguidamente, tras la ejecución de la fase de caracterización, en concreto, en la fluorescencia de rayos X se observa que las 4 muestras obtenidas anteriormente tienen una composición química diferente y se puede afirmar que las muestras 1 y 4 van a ser los fotocatalizadores con más actividad fotocatalítica y con mayor capacidad de degradación del contaminante (paracetamol) debido a que presentan una cantidad superior de óxido de zinc y óxido de manganeso que las muestras 2 y 3.

Después de haberse realizado los dos ensayos en blanco se determina que únicamente el uso de luz ultravioleta o de fotocatalizador no genera apenas degradación.

Finalmente, mediante los cuatro ensayos fotocatalíticos, se puede deducir desde el punto de vista fotocatalítico, que la luz ultravioleta de tipo A como fuente de energía de activación del fotocatalizador produce una mayor degradación del fármaco que la luz ultravioleta de tipo B y que a medida que aumenta la cantidad de fotocatalizador utilizada, también asciende el porcentaje de degradación, es decir, su capacidad de eliminación del paracetamol.

Para concluir, este proyecto demuestra que el ZnO y el MnO, obtenidos a partir del reciclado de pilas, pueden emplearse como fotocatalizador en ensayos de fotocátalisis para la descontaminación de un agua residual, aunque sería necesaria la realización de más ensayos modificando algunas condiciones experimentales como disminuir la concentración de paracetamol en la disolución, mantener un control del pH a lo largo del experimento o incluso variar la velocidad de giro de la placa agitadora. Esto se deduce por el hecho de que el máximo porcentaje de degradación que se ha alcanzado a lo largo de este trabajo ha sido un 20,78% y este valor no es demasiado elevado.



# **5. BIBLIOGRAFÍA/ WEBGRAFÍA**





- [1] Orozco, C. “Contaminación ambiental. Una visión desde la química”. Ediciones Paraninfo, S.A.2008.
- [2] Gallego, A.; González, I.A.”Contaminación atmosférica”. Editorial UNED. 2012
- [3] FAO: “La contaminación de los suelos está contaminando nuestro futuro”. 2018.  
<http://www.fao.org/fao-stories/article/es/c/1126977/>
- [4] Osorio, F.; Sánchez, M.; Torres, J.C.”Tratamiento de aguas para la eliminación de microorganismos y agentes contaminantes”. Ediciones Díaz de Santos. 2010.
- [5] ABC:”El aumento de la contaminación del agua en Asia, África y América Latina pone en riesgo a 323 millones de personas”.  
[https://www.abc.es/natural/vivirenverde/abci-aumento-contaminacion-agua-asia-africa-y-america-latina-pone-riesgo-323-millones-personas-201609071242\\_noticia.html?ref=https%3A%2F%2Fwww.google.es%2F](https://www.abc.es/natural/vivirenverde/abci-aumento-contaminacion-agua-asia-africa-y-america-latina-pone-riesgo-323-millones-personas-201609071242_noticia.html?ref=https%3A%2F%2Fwww.google.es%2F)
- [6] D’angelo, M. “Contaminación biológica en el agua”. 2016.  
<https://gwc.com.ar/contaminantes-del-agua/contaminacion-biologica/>
- [7] Muñoz, E.; Contreras, A.; Molero, M. “Ingeniería del medio ambiente”. Editorial UNED. 2018.
- [8] Carrillo, I, Hernández, M.T. Temario asignatura Contaminación de Aguas.2018
- [9] Ainia: “Restos de antibióticos en aguas: el problema de los contaminantes emergentes”.  
<https://www.ainia.es/noticias/restos-de-antibioticos-en-aguas-el-problema-de-los-contaminantes-emergentes/>
- [10] Aclima: “Contaminantes emergentes: ¿cómo nos afectan?” 2018.  
<https://aclima.eus/contaminantes-emergentes-como-nos-afectan-articulo-co>
- [11] Vademecum. Paracetamol Qualigen comp. Efervescente 1 g. 2019.  
[https://www.vademecum.es/medicamento-paracetamol+qualigen\\_30837](https://www.vademecum.es/medicamento-paracetamol+qualigen_30837)
- [12] Moore, A. El País. “Somos adictos al paracetamol. Pero, ¿funciona?”. 2016  
[https://elpais.com/elpais/2016/10/26/ciencia/1477468506\\_527491.html](https://elpais.com/elpais/2016/10/26/ciencia/1477468506_527491.html)
- [13] Domènech, X; Jardim, W.F.; Litter, M.I. “Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes”. Capítulo 1, 1-26.  
<https://www.psa.es/en/projects/solwater/files/CYTED01/06cap01.pdf>

- [14] Maldonado, M.I.; Suárez, S.; Miranda, N. “Degradación de contaminantes emergentes mediante  $\text{TiO}_2$  inmovilizado e irradiación solar”. [https://www.psa.es/es/areas/tsa/docs/Tesis\\_Noelia\\_Miranda.pdf](https://www.psa.es/es/areas/tsa/docs/Tesis_Noelia_Miranda.pdf)
- [15] Marín, J.M.; Restrepo, G.M.; Ocampo, D.; Hincapié-Mejía, G.M. “Fotocatálisis heterogénea y Foto-Fenton aplicadas al tratamiento de aguas de lavado de la producción de biodiesel”. 2010. [https://scielo.conicyt.cl/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0718-07642011000200005](https://scielo.conicyt.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0718-07642011000200005)
- [16] It’s all about the bandgap! The ST Blog 2018, <https://blog.st.com/silicon-carbide-cars-wide-bandgap-semiconductor/>
- [17] Alcaraz, L.; García-Díaz, I.; González, L.; Rabanal, M.E.; Urbieto, A.; Fernández, P.; López, F.A.”New photocatalytic materials obtained from the recycling of alkaline and Zn/C spent batteries”. Journal of Materials Research and Technology. 2019.
- [18] Ochoa, D.A.”Desarrollo de un material compuesto de óxido de zinc impregnado en un soporte granular que presente actividad fotocatalítica”. 2015. <https://bibdigital.epn.edu.ec/bitstream/15000/10364/3/CD-6163.pdf>
- [19] Castillo, I. “Componentes químicos de las pilas”. 2019. <https://www.studocu.com/es/document/universidad-pedagogica-nacional-colombia/educacion-y-pedagogia/apuntes/componentes-quimicos-de-las-pilas/4282924/view>
- [20] Unibat: “¿Por qué es importante reciclar pilas y baterías?”. 2018 <https://www.unibat.es/blog/2018/02/02/importante-reciclar-pilas-baterias/>
- [21] La Hipótesis Gaia: “La importancia de reciclar las pilas”. 2016. <https://www.lahipotesisgaia.com/la-importancia-de-reciclar-las-pilas/>
- [22] Rocha, L. “Pilas usadas: los fabricantes deberán hacerse responsables de su destino final“. 2018. <https://www.infobae.com/politica/2018/05/23/pilas-usadas-los-fabricantes-deberan-hacerse-responsables-de-su-destino-final/>
- [23] Glosario boletín agrario.”Definición de lixiviación”. 2020. <https://boletinagrario.com/ap-6,lixiviacion,565.html>
- [24] Tp Laboratorio químico: “¿Qué es la filtración?”. 2020. <https://www.tplaboratorioquimico.com/laboratorio-quimico/procedimientos-basicos-de-laboratorio/que-es-la-filtracion.html>

- [25] Universidad de Barcelona: “Operaciones básicas en el laboratorio de química: Precipitación. Fundamento de la técnica”.  
[http://www.ub.edu/oblq/oblq%20castellano/precipitacio\\_fonament.html](http://www.ub.edu/oblq/oblq%20castellano/precipitacio_fonament.html)
- [26] Del Valle, J.F.; “Síntesis y caracterización de fotocatalizadores basados en cds para la reacción de disociación de agua bajo luz visible”. 2009.  
<https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=185907>
- [27] Universidad Complutense de Madrid: “Fluorescencia de rayos X”.  
<https://www.ucm.es/arqueoanalisis/fluorescencia-de-rayos-x>
- [28] XRF Spectrometer/axios max-metals. Industry Search,  
<https://www.industrysearch.com.au/xrf-spectrometer-axios-max-metals/p/108122>
- [29] Cano, L.”Síntesis y caracterización de fotocatalizadores nanoestructurados TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>-C para su aplicación en la oxidación de COVs”. 2018.  
[https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/74470/1/tesis\\_laura\\_cano\\_casanova.pdf](https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/74470/1/tesis_laura_cano_casanova.pdf)
- [30] Sanjuán, C. “La microscopía electrónica de barrido (SEM), concepto y usos”.2018  
<https://www.patologiasconstruccion.net/2012/12/la-microscopia-electronica-de-barrido-sem-i-concepto-y-usos/>
- [31] Arroyo, X. UCM: “Técnicas: microscopía electrónica de barrido (MEB)”  
<https://www.ucm.es/tecnicasgeologicas/microscopia-electronica-de-barrido-meb>
- [32] UCM: “Difracción por rayos-X”.  
<https://www.ucm.es/arqueoanalisis/difraccion-por-rayos-x>
- [33] UV:Instituto Universitario de Ciencia de los Materiales “Difracción de RX”.  
<https://www.uv.es/uvweb/instituto-ciencia-materiales-icmuv/es/icmuv/tecnicas-disponibles/difraccion-rx-1285918028148.html>
- [34] Castroviejo, M.P. “Difracción de rayos X de polvo (DRX-P)”. Parque Científico Tecnológico de la UBU (I+D+I). 2020.  
<https://www.ubu.es/parque-cientifico-tecnologico/servicios-cientifico-tecnicos/rayos-x/difraccion-de-rayos-x-de-polvo-drx-p>
- [35] Siemens/Bruker D-5000 X-ray Power Diffraction (XRD) System. Lab X,  
<https://www.labx.com/item/siemens-bruker-d5000-x-ray-powder-diffraction-xrd-system/10423995#description>
- [36] Dhandapani, R. “¿Qué es la HPLC y cómo funciona?”.2017.  
<https://phenomenex.blog/2017/12/18/que-es-la-hplc/>

- [37] Tecnología de Polvos: “Fotocatalizadores semiconductores basados en nanoestructuras híbridas de óxidos metálicos”. 2018.  
[https://www.madrimasd.org/blogs/tecnologia\\_polvos/2018/05/21/77882](https://www.madrimasd.org/blogs/tecnologia_polvos/2018/05/21/77882)
- [38] Gil, P.”Síntesis, caracterización y estudio de la actividad fotocatalítica de sistemas basados en el óxido de zinc (ZnO)”. 2013.  
[https://digital.csic.es/bitstream/10261/101549/1/Gil%20Villanueva,%20P.\\_Tesis\\_2013.pdf](https://digital.csic.es/bitstream/10261/101549/1/Gil%20Villanueva,%20P._Tesis_2013.pdf)
- [39] Hansen, P.”The science of construction materials”. Springer Ed. 2009.
- [40] Grupo Heurema: “El problema de los colores en las reacciones con disoluciones de permanganato”.  
[www.heurema.com/DFQ0.htm](http://www.heurema.com/DFQ0.htm)
- [41] Thamaphat, K; Limsuwan, P.; Ngotawornchai, B. “Phase characterization power by XRD and TEM”. 2008.
- [42] Corzo, A.; Vega-Baudrit, J. “Estudio cinético de la degradación fotocatalítica oxidativa de colores empleados en la industria textil”. Revista Iberoamericana de Polímeros Corzo et al. Volumen 13(2). 2012.  
<http://www.ehu.es/reviberpol/pdf/ABR12/lucioni.pdf>