

*ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS  
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN. SANTANDER*

**EVALUACIÓN DE UN NUEVO FOTOCATALIZADOR  
MAGNÉTICO PARA LA DEGRADACIÓN DE METOLACLORO**

TRABAJO FIN DE MÁSTER (TFM)

MÁSTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA QUÍMICA  
POR LA UNIVERSIDAD DE CANTABRIA Y LA UNIVERSIDAD DEL  
PAÍS VASCO/EUSKAL HERRIKO UNIBERTSITATEA

**Alumna: Carmen Barquín Díez**

**Fecha: 29 Noviembre 2019**

**Firma:**

**Directora: María José Rivero Martínez**

**Curso Académico: 2019/2020**

## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar, me gustaría expresar mi más sincera gratitud a mi directora María José Rivero, por darme la oportunidad y confiar en mí desde el primer momento para la realización de este trabajo. Por su dedicación y constancia para ayudarme en todo momento.

Agradecer también a mis compañeros de despacho y laboratorio por la ayuda, por el aprendizaje diario y por hacerme pasar tan buenos momentos.

Finalmente, me gustaría mencionar a mis padres, hermana, pareja, demás familia y amigos por su apoyo en esta etapa y siempre.

*“Hasta la próxima, que es la más segura”*

## TABLA DE CONTENIDO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	III
<b>LISTA DE TABLAS</b> .....	IV
<b>SUMMARY</b> .....	V
<b>RESUMEN</b> .....	VII
<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	1
1.1. EL AGUA DULCE: RECURSOS Y DISPONIBILIDAD.....	1
1.2. CONTAMINANTES DE PREOCUPACIÓN EMERGENTES .....	3
1.3. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA.....	5
1.3.1. Fotocatálisis heterogénea.....	7
1.4. ANTECEDENTES.....	11
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	17
<b>3. METODOLOGÍA</b> .....	18
3.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPOSITES .....	18
3.1.1. Medición de hierro residual en los composites.....	18
3.1.2. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier .....	18
3.1.3. Análisis termogravimétrico.....	19
3.1.4. Microscopía Electrónica de Barrido.....	19
3.2. REACTIVOS QUÍMICOS .....	20
3.3. SÍNTESIS DEL COMPOSITE Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /rGO.....	20
3.4. DEGRADACIÓN DE MTLC .....	24
3.4.1. Experimentos preliminares.....	26
3.4.2. Evaluación del composite Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /rGO .....	27
3.5. EVALUACIÓN DE LA LIXIVIACIÓN DE HIERRO .....	27
<b>4. RESULTADOS</b> .....	29
4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPOSITES .....	29
4.1.1. Medición de hierro residual en los composites.....	29
4.1.2. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier .....	30
4.1.3. Análisis termogravimétrico.....	31
4.1.4. Microscopía Electrónica de Barrido.....	32
4.2. DEGRADACIÓN DE MTLC .....	35
4.2.1. Experimentos preliminares.....	35
4.2.2. Evaluación del composite Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /rGO .....	36
4.2.3. Mineralización.....	44
4.2.4. Evolución del pH .....	47

4.2.5. Evaluación de la lixiviación de hierro.....	47
4.3. CINÉTICAS DE DEGRADACIÓN.....	48
<b>5. CONCLUSIONS .....</b>	<b>53</b>
<b>6. NOMENCLATURA.....</b>	<b>54</b>
<b>7. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>57</b>
<b>8. ANEXOS.....</b>	<b>64</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1.</b> Previsión del estrés hídrico en el mundo en el año 2040 (World Resources Institute, 2015).....	1
<b>Figura 1.2.</b> Distribución de agua dulce en el mundo (Hotloś, 2008).....	2
<b>Figura 1.3.</b> Usos del agua dulce extraída en el mundo (Hotloś, 2008).....	2
<b>Figura 1.4.</b> Estructura química del metolacoloro. ....	4
<b>Figura 1.5.</b> Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzados.....	6
<b>Figura 1.6.</b> Esquema de la fotocatalisis. ....	8
<b>Figura 1.7.</b> Estructura cristalina de la magnetita (Noh y cols., 2014). ....	9
<b>Figura 1.8.</b> Posiciones de las bandas de valencia y conducción de semiconductores a pH=0 (Colbeau-Justin & Valenzuela, 2013). ....	10
<b>Figura 3.1.</b> Diagrama que esquematiza los métodos de síntesis recogidos en la literatura. ....	22
<b>Figura 3.2.</b> Fases diferenciadas tras estar la disolución en presencia del imán.....	24
<b>Figura 3.3.</b> Esquema del proceso de síntesis.....	24
<b>Figura 3.4.</b> Equipo experimental de fotocatalisis UV-A mediante tecnología LED. ....	25
<b>Figura 3.5.</b> Esquema del reactor fotocatalítico visto desde arriba. ....	25
<b>Figura 4.1.</b> Espectro FTIR de los composites, rGO y Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	30
<b>Figura 4.2.</b> Análisis termogravimétrico de los composites. ....	31
<b>Figura 4.3.</b> Imagen SEM del composite Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /rGO-1.....	33
<b>Figura 4.4.</b> Imagen SEM del composite Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /rGO-5.....	33
<b>Figura 4.5.</b> Imagen SEM del composite Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /rGO-10.....	34
<b>Figura 4.6.</b> Imagen SEM correspondiente al composite Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /rGO-5 donde aparece una lámina de grafeno.....	35
<b>Figura 4.7.</b> Resultados de los experimentos preliminares. ....	35
<b>Figura 4.8.</b> Resultados de degradación del grupo 1. ....	37
<b>Figura 4.9.</b> Esquema experimental agitando con palas.....	38
<b>Figura 4.10.</b> Resultados de degradación del grupo 2. ....	39
<b>Figura 4.11.</b> Resultados de degradación del grupo 3. ....	40
<b>Figura 4.12.</b> Resultados de degradación del grupo 4 a). ....	41
<b>Figura 4.13.</b> Resultados de degradación del grupo 4 b). ....	41
<b>Figura 4.14.</b> Reproducibilidad de resultados.....	42
<b>Figura 4.15.</b> Posibles rutas de degradación del MTLC (Vieira Guelfi y cols., 2018). ....	44
<b>Figura 4.16.</b> Resultados de mineralización del grupo 3. ....	45
<b>Figura 4.17.</b> Valores iniciales y finales de COT de cada experimento. ....	46
<b>Figura 4.18.</b> pH de las disoluciones después de realizar los experimentos. ....	47
<b>Figura 8.1.</b> Resultados de mineralización de los experimentos preliminares.....	64
<b>Figura 8.2.</b> Resultados de mineralización del grupo 1. ....	65
<b>Figura 8.3.</b> Resultados de mineralización del grupo 2. ....	65
<b>Figura 8.4.</b> Resultados de mineralización del grupo 4 a). ....	66
<b>Figura 8.5.</b> Resultados de mineralización del grupo 4 b). ....	66

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.1.</b> Cultivos en los que se utiliza metolacoloro. ....	4
<b>Tabla 1.2.</b> Principales ventajas y desventajas de los POAs (Loures y cols., 2013). ....	5
<b>Tabla 1.3.</b> Valores de band-gap de fotocatalizadores en función del porcentaje de óxido de grafeno reducido (Khan y cols., 2019). ....	11
<b>Tabla 1.4.</b> Estado del arte de los composites $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ . ....	12
<b>Tabla 1.5.</b> Estado del arte del composite $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ . ....	14
<b>Tabla 3.1.</b> Esquemas de síntesis propuestos por diferentes grupos de investigación... ..	21
<b>Tabla 3.2.</b> Porcentaje de óxido de grafeno en cada composite. ....	23
<b>Tabla 3.3.</b> Condiciones experimentales de los experimentos blancos. ....	26
<b>Tabla 3.4.</b> Condiciones experimentales de los experimentos fotocatalíticos. ....	27
<b>Tabla 4.1.</b> Cantidad de hierro añadido en los composites. ....	29
<b>Tabla 4.2.</b> Hierro contenido en el agua de lavado de los composites. ....	30
<b>Tabla 4.3.</b> Porcentajes de las pérdidas de masa de cada composite. ....	32
<b>Tabla 4.4.</b> Tamaño de las partículas medidas mediante SEM. ....	34
<b>Tabla 4.5.</b> Comparación entre resultados fotocatalíticos. ....	43
<b>Tabla 4.6.</b> Hierro residual después de los experimentos. ....	48
<b>Tabla 4.7.</b> Valores de las cinéticas de degradación. ....	51

## SUMMARY

### KEYWORDS

Contaminants of Emerging Concern; Metolachlor; Advanced Oxidation Processes;  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ ; Heterogeneous photocatalysis.

### SCOPE

In the last two decades the world population has increased to more than 7700 million people who inhabit the Earth nowadays. As a consequence of population growth, difficulties are emerging for the supply of the needs of living beings, such as fresh water. In addition, it is a problem that will worsen in the coming years, especially in countries located in the Earth's Ecuador (World Resources Institute, 2015).

In addition to the shortage of fresh water, it is necessary to keep in mind its quality, since Contaminants of Emerging Concern (CECs) are becoming very common, contaminants that are not removed in current wastewater treatment processes.

Other consequence of population growth is the increase in agricultural sector, which implies a greater use of herbicides and pesticides for crop control. An organic compound used as an herbicide is metolachlor (MTLC), a CEC hardly degradable and toxic, because of chlorine atom in its structure.

In this work, it is proposed to use an Advanced Oxidation Process (AOP) for MTLC elimination; heterogeneous photocatalysis, which is based on the generation of hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}$ ) when light falls upon a semiconductor.

There are previous works in literature in which a composite formed by an iron oxide and reduced graphene oxide (rGO) is used as photocatalytic material (Moztahida et al., 2019a). One of the advantages that iron oxides provide is the ability to absorb visible light.

Main objective of this work can be specified as: synthesis and validation of magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) and reduced graphene oxide composite for elimination of MTLC by heterogeneous photocatalysis. To achieve this objective, 3 partial objectives will be carried out: i) definition of a suitable synthesis method, ii) composites's characterization and iii) experimentation in UV-A illuminated photocatalytic reactor with LED technology to evaluate the removal of the contaminant of emerging concern MTLC.

3 composites with different percentages of rGO in their structure, 1, 5 and 10% by weight will be synthesized:  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ -1,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ -5 and  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ -10 respectively.

During the photocatalytic experimentation the optimal conditions for MTLC degradation will be sought, taking into account that the variables to be studied are: the influence of the agitation method, pH, catalyst concentration and percentage of rGO in the composites.

## RESULTS

Regarding the results, characterization of the material by FTIR showed the characteristic bands of the composite; TGA confirmed the percentage of rGO in the composites and SEM analysis gave information about the particle size of the material.

In relation to photocatalytic activity, it was observed that best results were obtained when the agitation method was a mechanical system, with a natural pH (5.50) and with a catalyst concentration of 1.00 g/L. Both composites, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rGO-5 and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rGO-10 reported good degradation results of MTLC, 98 and 95% respectively in 6 hours.

MTLC mineralization has not been fully achieved at the time of experimentation. In the literatura, the authors Vieira Guelfi et al. (2018) propose degradation routes that justify, for example, the drop in pH observed experimentally.

## CONCLUSIONS

Photocatalysts have been synthesized by a precipitation and hydrothermal method. Composites exhibit magnetic properties, fact that facilitates the separation of the catalyst from the reaction medium.

A contaminant degradation of 98% is achieved, which means that the water at the exit is practically free of MTLC, despite of the appearance of other intermediate compounds during their degradation.

## REFERENCES

Moztahida, M., Nawaz, M., Kim, J., Shahzad, A., Kim, S., Jang, J., Lee, D. S. Reduced graphene oxide-loaded-magnetite: A Fenton-like heterogeneous catalyst for photocatalytic degradation of 2-methylisoborneol. *Chemical Engineering Journal*, 370, 855-865. DOI: 10.1016/j.cej.2019.03.214 (2019a).

Vieira Guelfi, D. R., Gozzi, F., Machulek, A., Sirés, I., Brillas, E., de Oliveira, S. C. Degradation of herbicide S-metolachlor by electrochemical AOPs using a boron-doped diamond anode. *Catalysis Today*, 313, 182-188. DOI: 10.1016/j.cattod.2017.10.026 (2018).

World Resources Institute. Water Stress by Country: 2040. Retrieved August 6, 2019, of <http://www.wri.org/blog/2015/08/ranking-world's-most-water-stressed-countries-2040> (2015).

## RESUMEN

### PLABRAS CLAVE

Contaminantes de Preocupación Emergente; Metolacloro; Procesos de Oxidación Avanzada;  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ ; Fotocatálisis heterogénea.

### PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En las últimas dos décadas la población mundial se ha incrementado hasta los más de 7700 millones de personas que habitan la Tierra hoy en día. Como consecuencia del crecimiento demográfico están apareciendo dificultades para el abastecimiento de las necesidades de los seres vivos, como lo es el agua dulce. Además, es una problemática que empeorará en los próximos años, especialmente en países situados en el Ecuador de la Tierra (World Resources Institute, 2015).

Además de la escasez de agua dulce, hay que tener en cuenta su calidad, ya que cada vez son más comunes los Contaminantes de Preocupación Emergente (CPEs), contaminantes que no se eliminan en los procesos actuales de tratamiento de aguas residuales.

Otra consecuencia del crecimiento demográfico es el aumento de la actividad agrícola, lo que supone una mayor utilización de herbicidas y pesticidas para el control de los cultivos. Un compuesto orgánico ampliamente utilizado como herbicida es el metolacloro (MTLC), un CPE que es difícilmente degradable y tóxico, ya que tiene un átomo de cloro en su estructura.

En este trabajo, se propone utilizar un Proceso de Oxidación Avanzada (POA) para la eliminación de MTLC; la fotocatalisis heterogénea, que se basa en la generación de radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) cuando la luz incide sobre un semiconductor.

Existen trabajos previos en la literatura donde se propone como material fotocatalítico un composite formado por algún óxido de hierro junto con óxido de grafeno reducido (rGO) (Moztahida y cols., 2019a). Una de las ventajas que aportan los óxidos de hierro es la capacidad de absorber luz visible.

El objetivo de este trabajo se puede concretar como: síntesis y validación de composites de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y óxido de grafeno reducido para la eliminación de MTLC mediante fotocatalisis heterogénea. Para alcanzar este objetivo, se llevarán a cabo 3 objetivos parciales: i) definición de un método de síntesis adecuado, ii) caracterización de los composites y iii) experimentación en reactor fotocatalítico iluminado por UV-A con tecnología LED para evaluar la eliminación del contaminante de preocupación emergente MTLC.

Se sintetizarán 3 composites con diferentes porcentajes de rGO en su estructura, 1, 5 y 10% en peso:  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ -1,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ -5 y  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ -10 respectivamente.

Durante la experimentación fotocatalítica se buscarán las condiciones óptimas para la degradación del MTLC, teniendo en cuenta que las variables a estudiar son: influencia

del método de agitación, pH, concentración de catalizador y porcentaje de rGO en los composites.

## RESULTADOS

En cuanto a los resultados, la caracterización del material mediante FTIR mostró las bandas características propias del composite; el TGA confirmó el porcentaje de rGO en los composites y el análisis SEM dio información sobre el tamaño de las partículas del material.

Con respecto a la actividad fotocatalítica, se observó que los mejores resultados fueron obtenidos cuando el método de agitación fue un sistema mecánico, con un pH natural (5.50) y con una concentración de catalizador de 1.00 g/L. Los composites Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rGO-5 y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rGO-10 reportaron buenos resultados de degradación del MTLC, 98 y 95% respectivamente en 6 horas.

La mineralización del MTLC no se ha alcanzado completamente en el tiempo de experimentación. En la literatura, los autores Vieira Guelfi y cols. (2018) proponen rutas de degradación que permiten justificar, por ejemplo, el descenso de pH observado experimentalmente.

## CONCLUSIONES

Los fotocatalizadores se han sintetizado mediante un método por precipitación e hidrotermal. Los composites exhiben propiedades magnéticas, hecho que facilita la separación del catalizador del medio de reacción.

Se consigue una degradación de contaminante del 98%, lo que supone que el agua a la salida está prácticamente libre de MTLC, a pesar de la aparición de otros compuestos intermedios durante su degradación.

## BIBLIOGRAFÍA

Moztahida, M., Nawaz, M., Kim, J., Shahzad, A., Kim, S., Jang, J., Lee, D. S. Reduced graphene oxide-loaded-magnetite: A Fenton-like heterogeneous catalyst for photocatalytic degradation of 2-methylisoborneol. *Chemical Engineering Journal*, 370, 855-865. DOI: 10.1016/j.cej.2019.03.214 (2019a).

Vieira Guelfi, D. R., Gozzi, F., Machulek, A., Sirés, I., Brillas, E., de Oliveira, S. C. Degradation of herbicide S-metolachlor by electrochemical AOPs using a boron-doped diamond anode. *Catalysis Today*, 313, 182-188. DOI: 10.1016/j.cattod.2017.10.026 (2018).

World Resources Institute. Water Stress by Country: 2040. Recuperado 6 de agosto de 2019, de <http://www.wri.org/blog/2015/08/ranking-world's-most-water-stressed-countries-2040> (2015).

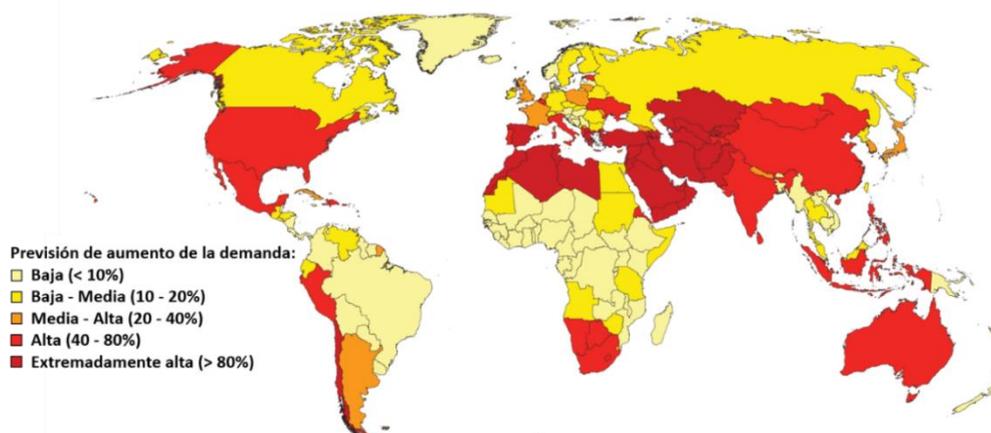
# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. EL AGUA DULCE: RECURSOS Y DISPONIBILIDAD

Hoy en día, en la Tierra habitan más de 7700 millones de personas (Worldometers, 2019). Hace 20 años, en 1999, según un estudio de las Naciones Unidas, la población mundial era de 6000 millones de personas (Naciones Unidas, 2015a). Esto quiere decir que en dos décadas, se ha incrementado la población mundial en 1700 millones de habitantes, un ritmo demasiado rápido e inaguantable para los recursos naturales.

Como consecuencia del crecimiento demográfico, se genera una mayor demanda de los recursos naturales disponibles en el planeta y, por lo tanto, aparecen dificultades para el abastecimiento de las necesidades de los seres vivos.

En los países desarrollados, la fácil disposición de agua ocasiona que la población, generalmente, consuma una cantidad de este recurso mucho mayor de lo que es necesario. Sin embargo, se estima que alrededor del 71% de la población mundial vive en condiciones de escasez de agua durante al menos 1 mes al año (Mekonnen y Hoekstra, 2016). Es previsible que la escasez de agua siga aumentando significativamente en las próximas décadas, desencadenando problemas en la seguridad alimentaria, la sostenibilidad ambiental y el desarrollo económico (Distefano y Kelly, 2017). En la Figura 1.1 aparece un mapa que muestra el estrés hídrico previsible en cada país para el año 2040.

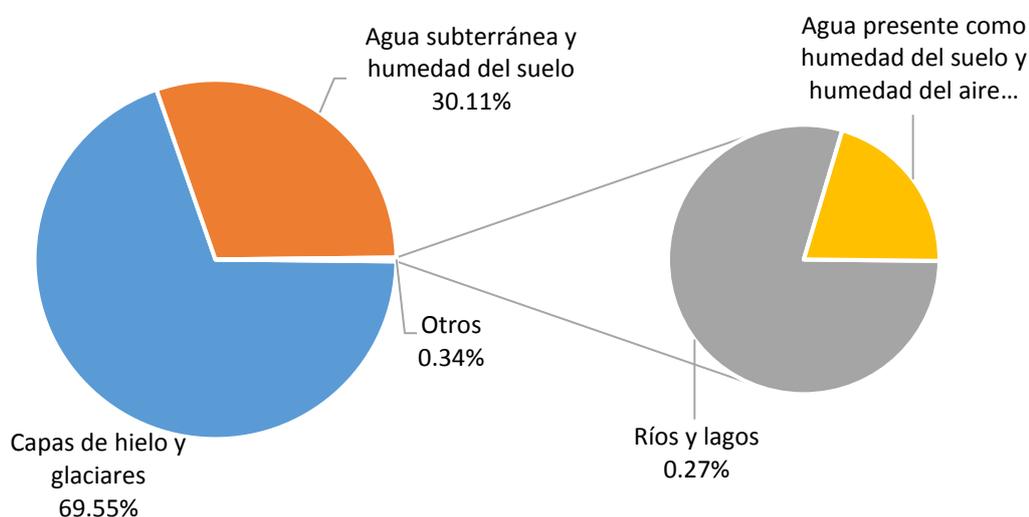


**Figura 1.1.** Previsión del estrés hídrico en el mundo en el año 2040 (World Resources Institute, 2015).

Analizando la Figura 1.1 se puede observar que la mayoría de los países más afectados por el estrés hídrico son aquellos que están situados en el Ecuador de la Tierra, siendo España uno de ellos.

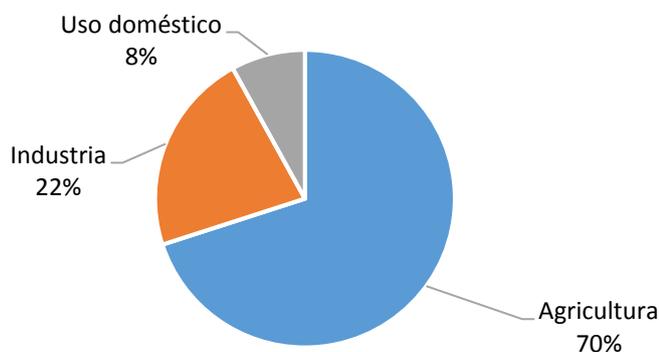
Algunos de los factores que influyen negativamente en los recursos hídricos son: el crecimiento demográfico, el crecimiento económico, los cambios en los patrones de producción y comercio o el aumento de la competencia por el agua debido a la mayor demanda para fines domésticos, industriales y agrícolas (Ercin y Hoekstra, 2013).

El agua más demandada es la dulce, que representa tan solo un 2.50% del agua total de la Tierra, lo que supone alrededor de 35 millones de  $\text{km}^3$ . Tal y como se muestra en la Figura 1.2, la mayor parte del agua dulce se encuentra congelada en capas de hielo y glaciares, 69.55%. Otra parte se encuentra en la litosfera, 30.11%, formado por el agua subterránea y el agua de la humedad del suelo. Además, el agua de ríos y lagos constituye tan solo un 0.27% y el agua dulce presente en la atmósfera y en los humedales, así como el agua biológica representa el 0.07%.



**Figura 1.2.** Distribución de agua dulce en el mundo (Hotloś, 2008).

A nivel global se estima que la extracción de agua dulce es de  $3760 \text{ km}^3$  al año, lo que constituye casi un 9% de las fuentes de agua renovable. En esencia, tal y como se muestra en la Figura 1.3 el agua dulce extraída tiene tres usos mundiales: agricultura, industria y uso doméstico (Hotloś, 2008).



**Figura 1.3.** Usos del agua dulce extraída en el mundo (Hotloś, 2008).

En la Figura 1.3, se puede observar que el 70% del agua dulce extraída en el mundo se utiliza para la agricultura. Este hecho está ligado con la demanda alimenticia de la creciente población mundial, como se ha indicado previamente. Por otra parte, el 22% se utiliza en la industria, mientras que tan solo un 8% se destina para fines domésticos.

Con todos los datos vistos recientemente, se puede afirmar que la escasez de agua es un reto global que debe ser afrontado. Los factores previamente comentados, junto con el cambio climático, están provocando una disminución considerable de la cantidad disponible de agua dulce en el mundo. Es por ello que existe la necesidad de desarrollar tecnologías para la obtención de nuevas fuentes de agua.

## 1.2. CONTAMINANTES DE PREOCUPACIÓN EMERGENTES

Además de la cuestión de la cantidad de agua dulce disponible, está la de su calidad. Un Contaminante Emergente (CE) es aquel que ha aparecido recientemente, mientras que un Contaminante de Preocupación Emergente (CPE) se refiere a un contaminante que ha estado en el medio ambiente durante un tiempo pero cuyas preocupaciones han surgido mucho más recientemente. Generalmente, los CPEs se pueden definir como sustancias químicas naturales o fabricados por el hombre de las cuales se sospecha que están presentes en varios entornos ambientales y cuya toxicidad o persistencia puede alterar significativamente el metabolismo de un ser vivo (Sauvé y Desrosiers, 2014).

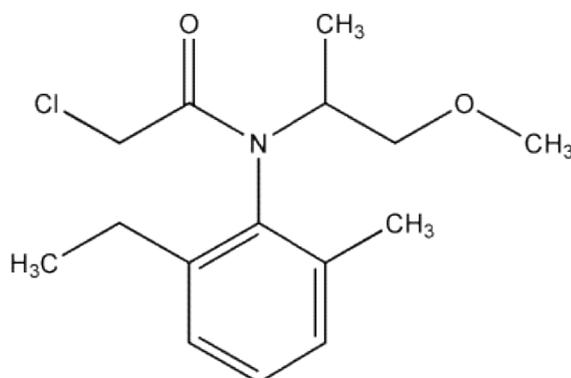
Un CPE seguirá teniendo el título de “emergente” mientras exista escasez de información en la literatura científica o haya problemas poco documentados sobre los posibles problemas asociados que podría causar. En general, los CPEs son sustancias químicas que muestran cierto potencial para presentar riesgos en la salud humana o en el medio ambiente y que aún no están sujetos a criterios o normas reguladoras para la protección de la salud humana o el medio ambiente (Sauvé y Desrosiers, 2014).

La problemática ambiental asociada a los CPEs se puede atribuir principalmente a que en las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDARES), los procesos actuales de tratamiento de aguas residuales no están diseñados para la eliminación de este tipo de compuestos, haciendo que continúen presentes a la salida de la EDAR, por lo que acabarán en las aguas superficiales receptoras (Petrie y cols., 2014). Los CPEs pueden proceder de: desinfectantes, fragancias, micro-contaminantes, productos para el cuidado personal, productos farmacéuticos, conservantes, tensioactivos, herbicidas o pesticidas (Domínguez, 2017).

Como consecuencia del crecimiento de la actividad agrícola, cada vez se emplean con mayor frecuencia herbicidas y pesticidas para el control de los cultivos. Además, se necesitan mayores cantidades de agua dulce por parte del sector agrícola, como se vio en el apartado anterior.

Dentro de estos herbicidas, el metolacloro (MTLC),  $C_{15}H_{22}ClNO_2$ , químicamente denominado como 2-cloro-N-(2-etil-6-metilfenil)-N-(1-metoxipropan-2-il)acetamida, (Figura 1.4), es un compuesto orgánico ampliamente utilizado en el control de maleza en una gran variedad de cultivos en todo el mundo.

El MTLC existe como S- y R- enantiómeros; generalmente, S-metolacloro es una mezcla de los 2 enantiómeros en un ratio aproximado 88:12 respectivamente. Es un derivado de la anilina y pertenece a la familia de los cloroacetanilidas (Liu y cols., 2019).



**Figura 1.4.** Estructura química del metolacloro.

Como se ha mencionado anteriormente, el MTLC es usado en el tratamiento de diferentes cultivos en todo el mundo. En la Tabla 1.1 se muestran, por orden alfabético, algunos de los principales cultivos (O'Connell y cols., 1998).

**Tabla 1.1.** Cultivos en los que se utiliza metolacloro.

Ajo	Coles de Bruselas	Orquídea
Algodón	Coliflor	Patatas
Alubias	Cultivos forrajeros	Pepinos
Apio	Espárragos	Perejil
Brócoli	Fruta	Pimentón
Cacahuetes	Guisantes	Pimientos
Café	Legumbres	Pomelo
Calabaza	Lúpulo	Remolacha
Cáñamo	Maíz	Repoblación forestal
Cebada	Moras	Trigo
Cebolla	Nueces	Zanahorias

Los cloroacetanilidas más comúnmente utilizados son el acetocloro, el alacloro y el metolacloro y han sido detectados tanto en aguas superficiales como subterráneas en un rango de concentraciones entre 0.10 y 10.00 µg/L (Orge y cols., 2017).

Son dos las problemáticas asociadas al uso extensivo del MTLC, en primer lugar, su difícil degradación, ya que su vida media en el suelo varía de entre 2.5 y 289 días en función de las condiciones ambientales y de la gestión del suelo (Zemolin y cols., 2014) y, en segundo lugar, su toxicidad debido al átomo de cloro que tiene en su estructura

(Figura 1.4). Finalmente, también se ha confirmado que el MTLC y sus metabolitos son carcinógenos supuestos o confirmados (Orge y cols., 2017).

Este contaminante figura en la lista de candidatos a contaminantes del agua potable de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA, 2005). También en España está regulado en el Real Decreto 817/2015, de 11 de septiembre, en el que se establecen los criterios de seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales y las normas de calidad ambiental.

### 1.3. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

En las últimas décadas varios autores han centrado sus investigaciones en el desarrollo de tecnologías capaces de eliminar los compuestos recalcitrantes que no se eliminan en los tratamientos convencionales de los que disponen las EDARES (Ignatev y Tuhkanen, 2019; Krzeminski y cols., 2019). Ya sea para vertido o si se quiere reutilizar el agua, es necesario el desarrollo de tecnologías viables económicamente y eficientes.

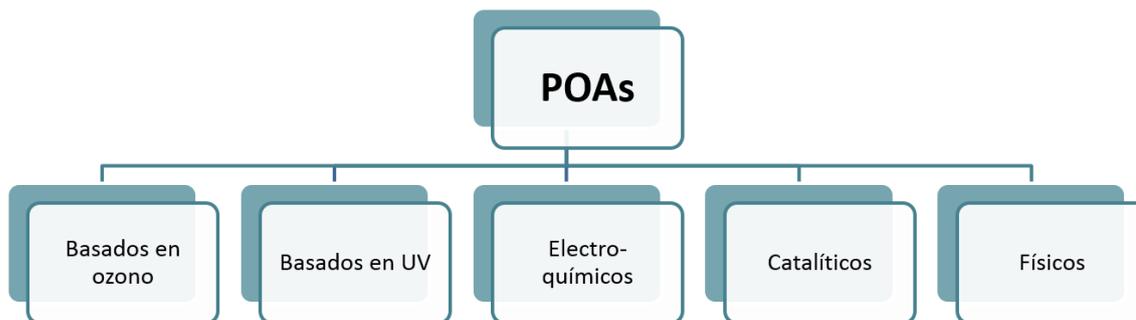
Dentro de las diferentes tecnologías, los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) son de gran interés, ya que consiguen eliminar compuestos recalcitrantes, como el MTLC, de una forma eficaz y sin la generación de residuos. Estos procesos se basan en la generación de fuertes radicales oxidantes que degradan compuestos orgánicos presentes en las aguas. La mayoría de los POAs están basados en la generación de radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ), pero también existen procesos basados en la generación de otros radicales oxidantes como los superóxido, cloro, etc. (Miklos y cols., 2018).

De manera general, en la Tabla 1.2 se muestran una serie de ventajas y desventajas características de los POAs propuestas por Loures y cols. (2013).

**Tabla 1.2.** Principales ventajas y desventajas de los POAs (Loures y cols., 2013).

Ventajas	Desventajas
Se pueden usar en combinación con otros procesos para pre- o post-tratamientos	No todos son fácilmente escalables a las necesidades comerciales o industriales
Permiten la completa mineralización de contaminantes	Los costes son elevados, debido al consumo de energía eléctrica
Poseen un elevado poder oxidante con una alta velocidad de reacción	Están recomendados para un rango de concentración de contaminantes limitado
Ideal para disminuir la concentración de compuestos formados en pre-tratamientos alternativos	En algunos casos, hay que mantener un continuo control de pH del efluente tratado

En la Figura 1.5 se puede observar una clasificación de POAs propuesta por los autores Miklos y cols. (2018). Estos tratamientos constan generalmente de dos etapas: formación de especies oxidativas reactivas y degradación de contaminantes orgánicos.



**Figura 1.5.** Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzados.

A continuación, se procede a explicar brevemente en qué se basa cada POA:

**Basados en ozono.** El ozono es un fuerte oxidante con alta reactividad y selectividad hacia compuestos orgánicos (Lucas y cols., 2010). Los radicales hidroxilos se forman en la reacción del ozono con iones hidróxido. La iniciación de la reacción es bastante lenta; sin embargo, existen métodos para activarla más fácilmente (Miklos y cols., 2018):

- Ozonización a pH elevado.
- Combinación  $O_3/H_2O_2$ .
- Combinación  $O_3/UV$ .
- $O_3$ /catalizadores.

**Basados en UV.** Consisten en un continuo aporte de energía en forma de radiación al medio. Dicha radiación es absorbida por las moléculas reactivas, que pueden pasar a estados excitados y tener tiempo suficiente para llevar a cabo la degradación del contaminante (Esplugas y cols., 2002).

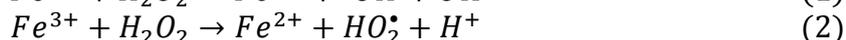
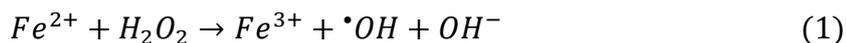
**Electroquímicos.** Son técnicas basadas en la transferencia de electrones, constituyendo una forma limpia de energía y eficiente en la degradación de contaminantes orgánicos. Se genera in-situ el radical hidroxilo ( $\cdot OH$ ), que degrada una amplia variedad de compuestos. La degradación del contaminante puede ocurrir mediante dos mecanismos diferentes:

1. Degradación directa o proceso de oxidación anódica.
2. Degradación indirecta o mediante radicales.

Sus ventajas recaen en la capacidad de minimizar o incluso eliminar el uso de reactivos químicos, consiguiendo la completa mineralización del contaminante. Sin embargo, alguna de las desventajas son el alto consumo energético o la formación de subproductos indeseados (Santos de Araújo y cols., 2016).

**Catalíticos.** Dentro de los procesos catalíticos, se puede diferenciar entre:

1. Procesos Fenton. Utiliza peróxido de hidrógeno y catalizador  $Fe^{2+}$  como reactivos. La activación del  $H_2O_2$  se produce al ponerlo en contacto con el catalizador, generando radicales hidroxilo mediante una secuencia de reacciones.



La eficiencia de oxidación de los procesos Fenton no es tan alta como se desearía, por esa razón, se han investigado varias modificaciones al proceso clásico, clasificadas como reacciones “Fenton-like”. Algunos ejemplos son: foto-Fenton (luz UV, solar o visible) o electro-Fenton (Bokare y Choi, 2014).

2. Fotocatálisis. Proceso que se va a utilizar en el presente trabajo, y por lo tanto, se explica detalladamente en el apartado “Fotocatálisis heterogénea”.

Físicos. Existen diferentes tipos de POAs físicos:

1. Descarga electrohidráulica (o plasma). El plasma es un gas parcial o completamente ionizado formado por electrones, radicales libres, iones y neutros que se produce por una variedad de descargas eléctricas. La adición de moléculas de agua a la descarga eléctrica produce radicales hidroxilo mediante disociación, ionización y excitación de las moléculas de agua (Jiang y cols., 2013).
2. Ultrasonidos. La sonicación de agua por ultrasonidos produce la formación de microburbujas. Al alcanzar un tamaño crítico de resonancia, las burbujas estallan y generan radicales altamente reactivos (Miklos y cols., 2018).
3. Microondas. Utiliza irradiación de microondas junto con  $H_2O_2$  para generar los radicales hidroxilo (Srinivasan y cols., 2018).
4. Rayo de electrones. Utiliza radiación ionizante de una fuente de haz de electrones para el tratamiento de agua. Los electrones acelerados penetran en la superficie del agua, formando especies excitadas electrónicamente en el agua, incluidas varias especies iónicas y radicales libres. Debido a los altos costes de capital para comprar un acelerador de electrones (> 1 millón de dólares), y otros factores, este proceso no es ni muy prometedor ni rentable (Miklos y cols., 2018).

### 1.3.1. Fotocatálisis heterogénea

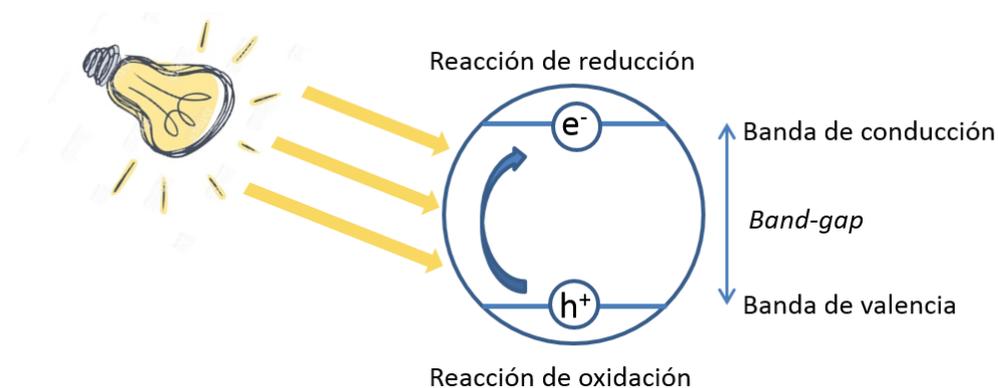
De los procesos catalíticos indicados en el apartado anterior, la fotocatálisis es la tecnología en la que se han centrado las investigaciones más recientes (Al-Mamun y cols., 2019; Fu y cols., 2019; Zhu y Zhou, 2019). Se basa en la activación de una reacción química debido a la acción de la luz. Así, se produce la absorción de fotones en la superficie de un material denominado fotocatalizador, el cual permanece químicamente estable durante el proceso (Ohtani, 2011).

Cuando el material catalizador y el efluente a tratar están en la misma fase, por ejemplo líquido-líquido, se considera como fotocatálisis homogénea; mientras que si se encuentran en diferentes fases se habla de fotocatálisis heterogénea. Los catalizadores heterogéneos son más fáciles de recuperar del medio, una de las razones por las que este trabajo se centra en la fotocatálisis heterogénea.

En la Figura 1.6 se puede observar como un haz de luz (UV o visible) incide en la superficie del fotocatalizador, generando la excitación de un electrón ( $e^-$ ) ubicado en la

banda de valencia (BV). Este electrón excitado salta hasta la banda de conducción (BC), dejando un hueco positivo en la banda de valencia ( $h^+$ ). Una vez que el par electrón-hueco es generado, los huecos ( $h^+$ ) se unen con el agua presente en el medio de reacción y dan lugar a los radicales hidroxilo ( $\cdot OH$ ) necesarios para el proceso de degradación; del mismo modo los electrones reaccionan con el oxígeno y se obtienen radicales superóxidos ( $\cdot O_2$ ) (Escudero, 2017). Los huecos de la BV tienen un alto poder oxidante, mientras que los electrones de la BC son buenos reductores (Malato y cols., 2009).

La energía necesaria para que el electrón salte de la BV a la BC se denomina *band-gap* y tiene un valor específico en función del fotocatalizador empleado en la reacción fotocatalítica.



**Figura 1.6.** Esquema de la fotocatalisis.

Algunas de las características más importantes de los procesos fotocatalíticos son (Malato y cols., 2009):

- El proceso tiene lugar a temperatura y presión ambiente.
- Oxidación completa de las sustancias hacia  $CO_2$  y otras especies inorgánicas.
- El oxígeno necesario para llevar a cabo la reacción se obtiene directamente de la atmósfera.
- El catalizador a utilizar suele ser barato, inocuo y puede ser reutilizado.
- La energía para foto-excitar el catalizador puede proceder del sol.

Por otra parte, en fotocatalisis hay que prestar especial atención a la energía de *band-gap* y a las recombinaciones del par electrón-hueco; cuanto menor energía de *band-gap* tenga el fotocatalizador, más fácil es la excitación del electrón a la BC. Además, hay que evitar las recombinaciones, es decir, que el electrón excitado de la BC no vuelva a la BV.

A pesar de sus desventajas, la fotocatalisis se presenta como una tecnología novedosa, medioambientalmente sostenible y viable de escalar a nivel industrial.

El dióxido de titanio,  $TiO_2$ , es el material fotocatalítico más utilizado a nivel global. A nivel comercial se puede comprar fácilmente con el nombre "P25", fabricado por Evonik. Una de las ventajas de la fotocatalisis con  $TiO_2$  para la descontaminación del agua es que solo necesita el fotocatalizador y la fuente de luz para la degradación de

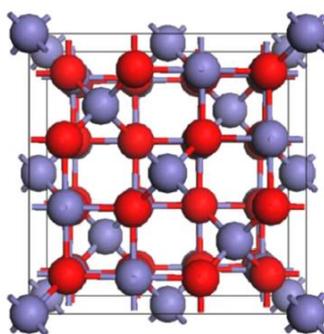
contaminantes, haciendo que su coste sea menor que en otros POAs. Además, no se generan productos intermedios tóxicos en la descontaminación fotocatalítica (Fujishima y cols., 2008).

Sin embargo, presenta una serie de limitaciones, como que su *band-gap* está en torno a 3.20 eV (Zhang y cols., 2014), un valor elevado que hace que el fotocatalizador absorba principalmente luz UV ( $\lambda < 400$  nm) y no la luz visible, cuyo espectro está comprendido entre los 400 y 700 nm.

Una posible opción es combinar el dióxido de titanio con grafeno, que es capaz de formar un composite junto con el  $\text{TiO}_2$  y así, disminuir el *band-gap* del dióxido de titanio y facilitar el movimiento de los electrones. El grafeno se ha desarrollado rápidamente por sus excelentes propiedades físicas (buena conductividad térmica, gran resistencia mecánica, etc.), pero también por sus fascinantes propiedades químicas. Se puede considerar una molécula plana gigante que puede participar en reacciones químicas. Además, su área superficial es de  $2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , haciéndolo atractivo como soporte para la deposición de varias nanopartículas con buena dispersión (Dong y cols., 2013).

También es posible combinar el dióxido de titanio con algún otro semiconductor u óxidos metálicos. Los óxidos metálicos han recibido mucha atención por la degradación de diversas clases de microcontaminantes y sustancias tóxicas. De entre los óxidos metálicos, la magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , es un material prometedor en fotocatálisis debido a su baja energía de *band-gap* (Khan y cols., 2019). Además, las partículas de magnetita se pueden separar fácilmente utilizando un campo externo magnético.

La magnetita tiene una estructura cúbica, tal y como se muestra en la Figura 1.7 (Noh y cols., 2014).

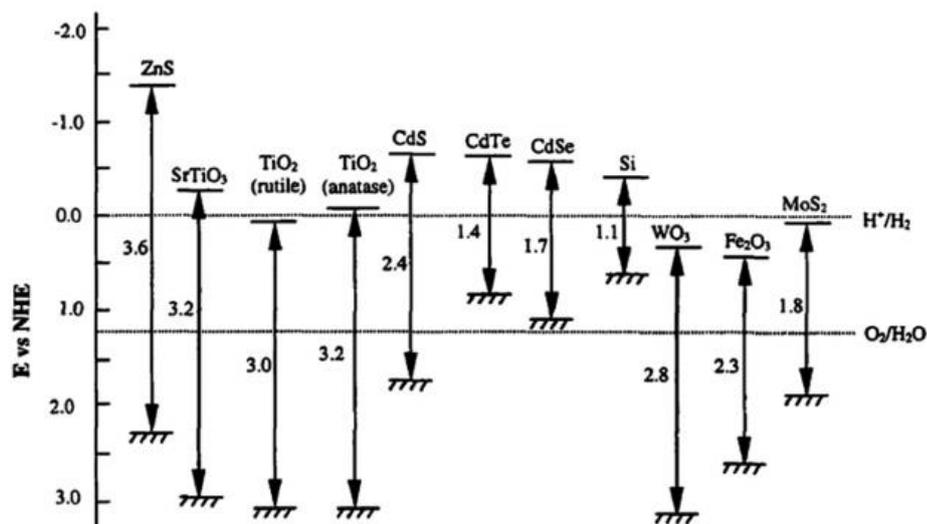


**Figura 1.7.** Estructura cristalina de la magnetita (Noh y cols., 2014).

De acuerdo con la Figura 1.7, una celda unidad contiene 24 átomos de hierro y 32 átomos de oxígeno. Los átomos de hierro están representados en color azul mientras que los de oxígeno son los rojos.

Por otra parte, la magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , es la mezcla de dos óxidos metálicos,  $\text{FeO}$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

La actividad fotocatalítica del composite la aporta el óxido de hierro (III),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , cuyo *band-gap* es de 2.30 eV, como se puede observar en la Figura 1.8. Esto supone que el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  puede activarse bajo luz visible, a diferencia del  $\text{TiO}_2$  que solo lo hace con luz UV.



**Figura 1.8.** Posiciones de las bandas de valencia y conducción de semiconductores a pH=0 (Colbeau-Justin & Valenzuela, 2013).

Una desventaja del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es que no es magnético, lo que dificulta su separación. Sin embargo, si en vez de utilizar Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como fotocatalizador se utiliza Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> esta desventaja desaparece; la existencia de la magnetita en el composite facilita una fácil separación y una posible reutilización del catalizador mediante un campo magnético externo (Wang y cols., 2017). De esta forma, se mantiene la actividad fotocatalítica además de que se facilita la separación.

La recombinación de los pares electrón-hueco de la magnetita es un fenómeno común que disminuye su actividad fotocatalítica. Una manera sencilla de evitar dicha recombinación es combinar el óxido metálico con otro metal, no metal o sustancia con base carbono (Moztahida, y cols., 2019a).

Diferentes autores (Muthukrishnaraj y cols., 2015; Yang y cols., 2015) afirman que la actividad fotocatalítica de los óxidos metálicos mejora con la incorporación de óxido de grafeno reducido. Por consiguiente, en este trabajo se va a aportar un enfoque más novedoso, donde se combinan las buenas propiedades fotocatalíticas de los óxidos metálicos con las buenas cualidades del óxido de grafeno reducido: se va a utilizar como fotocatalizador un composite sintético de magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) y óxido de grafeno reducido (rGO).

Finalmente, cabe mencionar que está reportado en la bibliografía, (Khan y cols., 2019), que el *band-gap* del composite disminuye a medida que aumenta el porcentaje de óxido de grafeno reducido en la composición, Tabla 1.3. Diferentes autores (Badawy y Abd El-Latif, 2015; Khan y cols., 2019) afirman que el *band-gap* únicamente de la magnetita es próximo a 2.35 eV.

**Tabla 1.3.** Valores de band-gap de fotocatalizadores en función del porcentaje de óxido de grafeno reducido (Khan y cols., 2019).

Porcentaje de óxido de grafeno reducido	Band-gap [eV]
0	$2.35 \pm 0.16$
2	$2.28 \pm 0.11$
4	$2.18 \pm 0.09$

#### 1.4. ANTECEDENTES

El grupo de investigación de Procesos Avanzados de Separación (PAS) del Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular de la Universidad de Cantabria tiene experiencia en fotocatalisis, utilizando el  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador (Sánchez y cols., 2011).

Existen trabajos del grupo PAS en los que se han preparado composites con dióxido de titanio y óxido de grafeno reducido,  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$ , que han sido satisfactoriamente evaluados para eliminar contaminantes como el ácido dicloroacético o el p-cresol (Escudero y cols., 2017; Ribao y cols., 2016). También se han desarrollado materiales tipo *core-shell* con el núcleo magnético y el exterior de dióxido de titanio y trióxido de wolframio,  $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$  (Domínguez y cols., 2017).

Como se ha comentado previamente, combinar el  $\text{TiO}_2$  con semiconductores es una prometedora opción, razón por la cual hay diferentes publicaciones en las que se utiliza el  $\text{TiO}_2$  junto con los óxidos metálicos  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . La Tabla 1.4 presenta una revisión del estado del arte de los composites  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ . Todas las referencias que se muestran utilizan la fotocatalisis como aplicación de los composites.

**Tabla 1.4.** Estado del arte de los composites  $Fe_2O_3/TiO_2$  y  $Fe_3O_4/TiO_2$ .

Nº	Composite	Compuesto a degradar	Características de la lámpara	Referencia
1	$Fe_2O_3/TiO_2$	Cromo (VI)	Haluro de oro; 500 W	(Mei y cols., 2019)
2	$Fe_2O_3/TiO_2$	Azul de metileno	Solar simulada; 100 mW/cm <sup>2</sup>	(Mohamed y cols., 2019)
3	$Fe_2O_3/TiO_2$	Bisfenol A	Xenon; 500 W	(Chang y cols., 2017)
4	$Fe_2O_3/TiO_2$	Naranja de metilo	Xenon; 300 W	(Fu y cols., 2018)
5	$Fe_2O_3/TiO_2$	Diazinón	60 W	(Mirmasoomi y cols., 2017)
6	$Fe_3O_4/TiO_2$	Azul de metileno	Solar	(Govindhan y cols., 2018)
7	$Fe_3O_4/TiO_2$	Fenol	18 W	(Chang y cols., 2018)
8	$Fe_3O_4/TiO_2$	Naranja de metilo	96 W	(Mohd Razip y cols., 2019)
9	$Fe_3O_4/TiO_2$	Fenol	Mercurio de alta presión; 47 W	(Lendzion-Bieluń y cols., 2020)

Como se puede observar en la Tabla 1.4, todo son referencias recientes, las más antiguas son del 2017 (Chang y cols., 2017; Mirmasoomi y cols., 2017). Esto quiere decir que son fotocatalizadores novedosos que están resultando atractivos para la degradación de contaminantes orgánicos.

En cuanto a las referencias que utilizan  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  como catalizador, los autores Mei y cols. (2019) afirman que incluyendo una cantidad de 0.98 g/L de catalizador se consigue que el 100% de cromo (VI) pase a cromo (III) en 160 minutos. Mohamed y cols. (2019) reportan una degradación del 98% de azul de metileno con 0.60 g/L de catalizador en 60 minutos. También Chang y cols. (2017) consiguen con 0.60 g/L de catalizador, una degradación del 85% de bisfenol A en 6 horas. Siguiendo con las referencias, Fu y cols. (2018) logran una degradación del 100% de naranja de metilo con una concentración de 0.20 g/L en 75 minutos. Por último, los autores Mirmasoomi y cols. (2017) consiguen degradar en 45 minutos el 89.21% de diazinón al incluir 0.10 g/L de catalizador.

En cuanto a los autores que utilizan  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  como fotocatalizador, Govindhan y cols. (2018) afirman una degradación del 97% de azul de metileno en 60 minutos con una concentración de catalizador de 0.50 g/L. También Chan y cols. (2018) logran degradar el fenol en un 99% en 150 minutos al incluir 3.00 g/L de catalizador en el medio de reacción. Seguidamente, Mohd Razip y cols. (2019) reportan que al incluir una concentración de catalizador de 0.30 g/L se consigue una degradación del 90.30% de naranja de metilo en 60 minutos. Para concluir, Lenzion-Bieluñ y cols. (2020) obtienen degradar un 70% de fenol en 180 minutos al añadir una concentración de catalizador de 0.50 g/L.

Hay que considerar que las cinéticas de degradación de los contaminantes están influidas también por la irradiancia y la geometría del reactor que como se puede observar en la Tabla 1.4 son muy diversas.

Actualmente, el grupo PAS del Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular de la Universidad de Cantabria viene trabajando en el desarrollo de nuevos materiales fotocatalíticos capaces, entre otras cosas, de degradar contaminantes orgánicos bajo la luz visible, que es donde se enmarca este trabajo. Es por ello, que tal y como se comentó con anterioridad, se va a utilizar como fotocatalizador un composite de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y óxido de grafeno reducido (rGO), de manera que en la Tabla 1.5 aparece el estado del arte encontrado en la bibliografía donde se utiliza dicho composite para eliminar contaminantes en fase acuosa.

Entre sus aplicaciones, está el uso fotocatalítico principalmente, pero también, por otra parte, hay una referencia en la que se sintetiza el composite para su uso en condensadores de litio (Huang y cols., 2019) y otra en la que únicamente se realiza la síntesis del mismo (Peik-See y cols., 2012).

**Tabla 1.5.** Estado del arte del composite  $Fe_3O_4/rGO$ .

Nº	Tecnología	Compuesto a degradar	Características de la lámpara	Referencia
1	Fotocatálisis	Rodamina B	Halógeno; 500 W	(Dong y cols., 2013)
2	Fotocatálisis	Azul de metileno	Sodio; 400 W	(Khan y cols., 2019)
3	Fotocatálisis	2-metilisoborneol	n.d.	(Moztahida y cols., 2019a)
4	Fotocatálisis	Carbamazepina	Xenón; 150 W	(Moztahida y cols., 2019b)
5	Condensadores	n.a.	n.a.	(Huang y cols., 2019)
6	No aplica	n.a.	n.a.	(Peik-See y cols., 2012)
7	Adsorción	Azul de metileno	n.a.	(Boruah y cols., 2015)
8	Fenton-like	Orange II	n.a.	(Zubir y cols., 2014)
9	Fotocatálisis	Azul de metileno	Solar	(Peik-See y cols., 2014)
10	Fotocatálisis	Azul de metileno	Wolframio; 100 W	(Muthukrishnaraj y cols., 2015)
11	Adsorción	Rodamina B	n.a.	(Qin y cols., 2014)
12	Adsorción	Arsénico (III) y (V)	n.a.	(Yoon y cols., 2015)

n.a.: no aplica

n.d.: no disponible

De acuerdo a la Tabla 1.5, se puede observar que de las 12 referencias presentadas, 6 de ellas utilizan el composite como fotocatalizador. De entre las 6 aplicaciones fotocatalíticas, 3 estudios diferentes (Khan y cols., 2019; Muthukrishnaraj y cols., 2015; Peik-See y cols., 2014) utilizan el material para la eliminación de azul de metileno, que es un colorante orgánico que suele emplearse como modelo. Los autores Khan y cols. (2019) afirman una degradación del 93.30% en 90 minutos, utilizando un composite con un 4% de rGO en masa y una concentración de catalizador de 0.50 g/L. También utilizando una concentración de catalizador de 0.50 g/L, Muthukrishnaraj y cols. (2015) utilizan un composite con un 1% de rGO en masa y en 90 minutos alcanzan una degradación del 99.95%. Por su parte, Peik-See y cols. (2014) logran degradar al 100% el contaminante en 1 hora, utilizando un composite al 2% de rGO en masa y 0.17 g/L.

Las 3 restantes referencias asociadas a fotocatálisis degradan rodamina B (Dong y cols., 2013), 2-metilisoborneol (Moztahida y cols., 2019a) y carbamazepina (Moztahida y cols., 2019b). En primer lugar, para la degradación de rodamina B, los autores Dong y cols. (2013) logran una degradación del 100% en 45 minutos al incluir una concentración de catalizador de 0.02 g/L en el medio de reacción. En segundo lugar, en la degradación de 2-metilisoborneol, Moztahida y cols. (2019a) alcanzan una degradación también del 100% en 3 horas con un porcentaje del 10% en masa de rGO en el composite y una concentración de catalizador de 1.00 g/L. Finalmente, en la degradación de carbamazepina, Moztahida y cols. (2019b) utilizan un 10% en masa de rGO y una concentración de catalizador de 0.50 g/L, afirmando una degradación del 99.5% de contaminante en 2 horas.

También, este material ha sido utilizado como adsorbente para eliminar azul de metileno (Boruah y cols., 2015), rodamina B (Qin y cols., 2014) o arsénico (Yoon y cols., 2015).

Otro POA que se observa en la literatura es el proceso Fenton-like, el cual utiliza el composite para la degradación de Orange II, de nuevo un colorante, adicionando  $H_2O_2$ .

Una vez analizado el estado del arte del composite, se ha visto en él un gran potencial debido a sus propiedades fotocatalíticas.

Resumiendo, en este trabajo, se va a preparar un composite con magnetita y óxido de grafeno para generar un material fotocatalítico válido para la degradación de MTLC. Dicho composite,  $Fe_3O_4/rGO$ , se sintetizará en tres porcentajes diferentes de óxido de grafeno: 1, 5 y 10% en masa, como se verá en el apartado de "Metodología".

De acuerdo con el desarrollo sostenible, el 25 de septiembre de 2015, Naciones Unidas adoptó un conjunto de objetivos globales para erradicar la pobreza, proteger el planeta y asegurar la prosperidad para todos. Consta de 17 objetivos, cada uno de los cuales tiene metas específicas que deben alcanzarse antes de 2030 (Naciones Unidas, 2015b). Concretamente, el objetivo número 6, se titula "Agua limpia y saneamiento" y es ahí donde entran en juego los fotocatalizadores sintetizados en el laboratorio, para eliminar CPEs del agua.

Finalmente, cabe mencionar que el presente trabajo está enmarcado en el proyecto de investigación denominado: Retos en la implementación de la fotocatalisis para aplicaciones medioambientales (RTI2018-099407-B-I00) financiado por el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades, la Agencia Estatal de Investigación y el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (MCIU/AEI/FEDER, UE).

## 2. OBJETIVOS

La fotocatalisis es una tecnología que reporta buenos resultados en la eliminación de contaminantes orgánicos. Sin embargo, los catalizadores convencionales presentan como inconvenientes que son solo activos bajo luz UV y su recuperación supone una etapa adicional al proceso. Por lo tanto, el objetivo principal del presente trabajo se puede concretar como: síntesis y validación de composites de magnetita y óxido de grafeno reducido para la eliminación de MTLC mediante fotocatalisis heterogénea.

Para ello, se llevarán a cabo varios objetivos parciales:

1. Definición de un método de síntesis adecuado.
2. Caracterización de los composites.
3. Experimentación en reactor fotocatalítico iluminado por UV-A con tecnología LEDs para evaluar la eliminación del contaminante de preocupación emergente MTLC.

Las ventajas que a priori podría aportar este nuevo catalizador serían dos:

- i. Aprovechar mejor el aporte solar, incluyendo parte de radiación visible.
- ii. Facilitar la separación del catalizador del medio acuoso.

Para conseguir la mayor degradación posible del contaminante orgánico es necesario estudiar la influencia de diferentes variables de operación: tipo de agitación, pH, concentración de catalizador y porcentaje de óxido de grafeno en el catalizador.

## **3 ■ METODOLOGÍA**

### **3.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPOSITES**

#### **3.1.1. Medición de hierro residual en los composites**

Los composites serán sintetizados a partir de dos sales de hierro:  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Para cuantificar si todo el hierro añadido forma parte de los catalizadores se analiza el agua de lavado de los composites, para conocer los valores de Fe (II), Fe (III) y Fe (total).

El hierro se analizará con un kit de colorimetría de la marca comercial Merck, el cual detecta hierro en un rango de valores desde 0.01 hasta 5.00 mg/L. De una alícuota de muestra de 8 mL se mide, en un espectrofotómetro, el Fe (II) y el Fe (total); de manera que haciendo la diferencia entre las dos medidas (Fe (total) - Fe (II)) se obtiene el valor de Fe (III).

El espectrofotómetro utilizado también es de la marca Merck, más concretamente el modelo Spectroquant® Prove 100. El hierro se mide a una longitud de onda de 520 nm.

#### **3.1.2. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier**

La espectroscopia infrarroja (IR) es una técnica rápida de identificación y caracterización de estructuras químicas para obtener información de materiales. La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) combina una herramienta antigua, el interferómetro, con un principio matemático, la transformada de Fourier, para convertir la salida de un interferómetro en un espectro.

Generalmente, el espectro FTIR es una representación gráfica de la transmitancia o de la absorbancia (%) con respecto de la frecuencia, expresada generalmente en número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ).

En un espectro de infrarrojos las bandas de absorción o transmitancia se caracterizan por un número de onda al que ocurre la absorción (específicos de los enlaces químicos) y la intensidad de absorción (proporcional a la cantidad de sustancia de la muestra).

La espectrometría FTIR es un método analítico de medida en tiempo real y no destructivo de la muestra. Es capaz de identificar materiales desconocidos de forma cuantitativa y capaz de dar información cualitativa sobre su concentración, tanto de sustancias orgánicas como inorgánicas, desde sólidos, líquidos o muestras gaseosas (Țucureanu y cols., 2016).

Los composites se caracterizaron por Reflectancia Atenuada Total - Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (ATR-FTIR) en un espectrómetro de la marca Perkin Elmer, modelo Spectrum Two.

### **3.1.3. Análisis termogravimétrico**

Una termogravimetría (TGA) es un método de análisis térmico en el que se mide constantemente la masa de una determinada muestra mientras se produce un aumento en la temperatura.

En un espectro de TGA habitualmente se representa la pérdida de masa de la muestra en función de la temperatura.

Dependiendo de la muestra, hay que realizar el análisis en una atmósfera inerte (por ejemplo nitrógeno) o se puede realizar en aire. Concretamente, para este trabajo, la atmósfera elegida es de aire, ya que es lo que se reporta en la bibliografía (Kong et al., 2017). Además, habrá un incremento de temperatura estipulado en 10 °C/min hasta llegar a finalizar el análisis en 800 °C. La termobalanza utilizada es de la marca Shimadzu, modelo DTG-60H.

Este método analítico es destructivo, es decir, la muestra usada no puede volver a utilizarse, ya que se ha sometido a altas temperaturas, que hacen posible una pérdida de propiedades de la muestra.

### **3.1.4. Microscopía Electrónica de Barrido**

La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) utiliza electrones en lugar de luz para formar una imagen. Para lograrlo, el equipo cuenta con un filamento que genera un haz de electrones para iluminar la muestra y con diferentes detectores se recogen después los electrones generados de la interacción con la superficie de la misma para crear una imagen que refleja las características superficiales de la misma, pudiendo proporcionar información de las formas, texturas y composición química de sus constituyentes (Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación, 2019).

Las imágenes se harán con electrones secundarios, esto quiere decir que se producen cuando un electrón del haz pasa muy cerca del núcleo de un átomo de la muestra, proporcionando la suficiente energía a uno o varios de los electrones interiores para saltar fuera de la muestra. Estos electrones son de muy baja energía (por debajo de 5 eV), por lo que deben encontrarse muy cerca de la superficie para poder escapar. Precisamente por eso proporcionan una valiosa información topográfica de la muestra (Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación, 2019).

Esta técnica servirá para poder determinar la morfología de las partículas sintetizadas y, más concretamente, conocer el tamaño de las partículas.

Se espera que los composites sean conductores, sin embargo, para asegurarse de este hecho, para realizar el SEM, se van a metalizar las muestras con oro. De esta forma se obtendrán imágenes más nítidas.

El procedimiento empieza al introducir las muestras en el equipo SEM, una vez dentro hay que esperar a que se haga el vacío en el interior de la cámara. Posteriormente, se ajusta el haz de electrones hacia la muestra que se desea estudiar y se ajustan los aumentos a los que realizar la imagen.

Las imágenes SEM se llevaron a cabo utilizando un microscopio electrónico de barrido, marca Carl Zeiss, modelo EVO MA15 a un voltaje de 20 kV. Este microscopio utiliza como fuente de electrones un filamento de hexaboruro de lantano ( $\text{LaB}_6$ ) y posee detectores de electrones secundarios, retrodispersados y de rayos X para realizar microanálisis por espectroscopia de energía dispersiva (EDS).

### 3.2. REACTIVOS QUÍMICOS

Todos los reactivos químicos empleados fueron comprados y utilizados sin purificación previa o posterior. Los compuestos utilizados, por orden alfabético, son:

- Ácido nítrico 65% (*PanReac*).
- Amoníaco 30% (*PanReac*).
- Cloruro férrico hexahidratado (*PanReac*).
- Cloruro ferroso tetrahidratado.
- Hidróxido de sodio 1M (*PanReac*).
- Metolacoloro (*Sigma-Aldrich*). CAS: 51218-45-2.
- Óxido de grafeno 4 mg/mL (*Graphenea*).

Además, durante los procesos de síntesis y experimental se utilizó agua ultrapura (Q-POD Milipore).

### 3.3. SÍNTESIS DEL COMPOSITE $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$

En la literatura se proponen diferentes métodos de síntesis para el  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$  que pueden esquematizarse tal y como se muestra en la Figura 3.1. La Tabla 3.1 recoge las referencias de donde se han obtenido los métodos de síntesis.

**Tabla 3.1.** Esquemas de síntesis propuestos por diferentes grupos de investigación.

<b>Esquema</b>	<b>Referencia</b>
1	(Dong y cols., 2013)
2	(Khan y cols., 2019)
3	(Moztahida y cols., 2019a)
4	(Moztahida y cols., 2019b)
5	(Huang y cols., 2019)
6	(Peik-See y cols., 2012)
7	(Boruah y cols., 2015)
8	(Zubir y cols., 2014)
9	(Peik-See y cols., 2014)
10	(Muthukrishnaraj y cols., 2015)

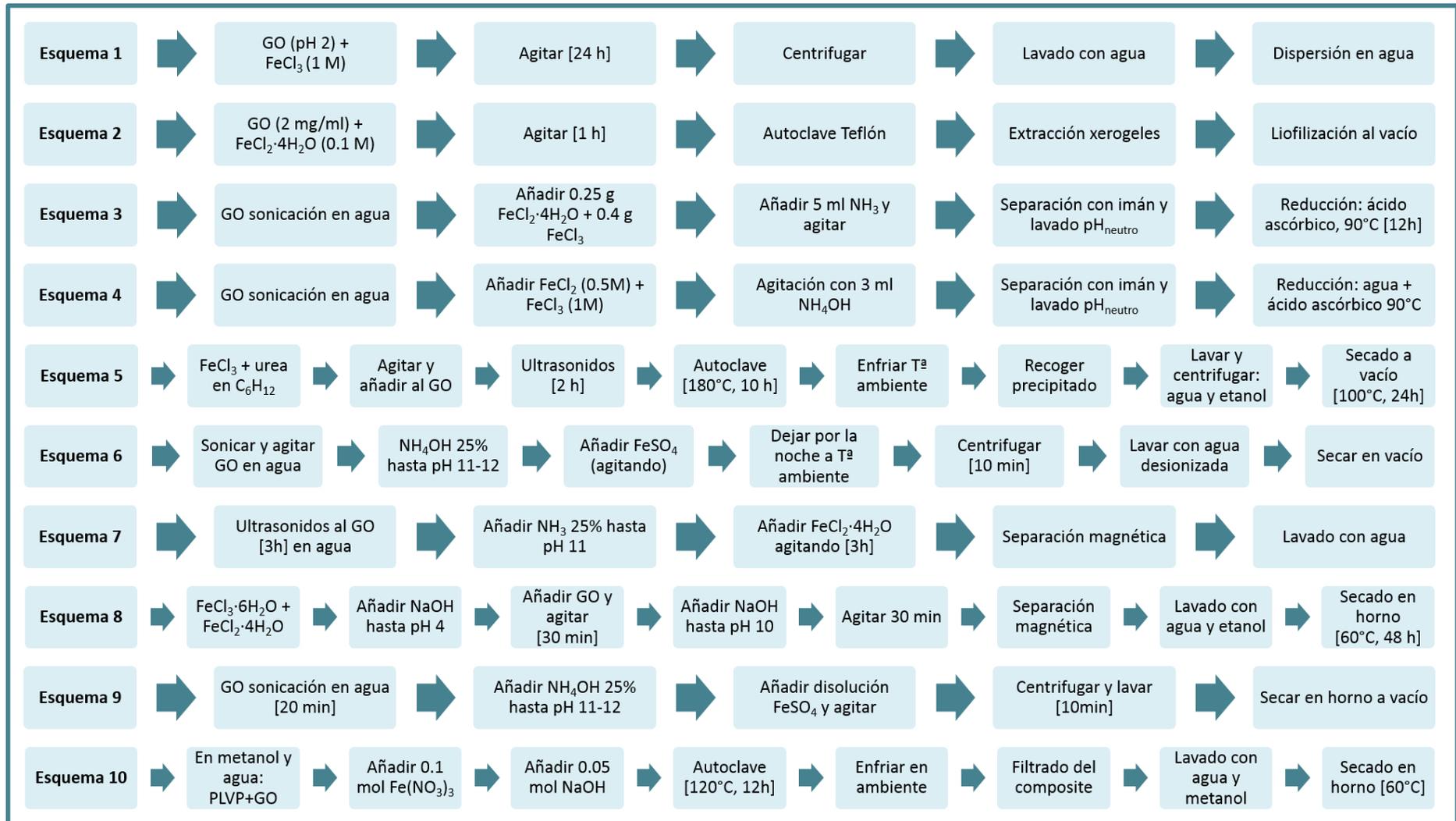


Figura 3.1. Diagrama que esquematiza los métodos de síntesis recogidos en la literatura.

De los 10 esquemas que aparecen en la Figura 3.1, se fueron descartando aquellos que utilizan métodos solvotermales, como los que se muestran en los esquemas 5 y 10, para evitar el uso de disolventes orgánicos. Además, se intentaron seguir aquellos que utilizan reactivos habituales de laboratorio y un menor número de etapas y equipos necesarios.

Finalmente, para la síntesis del composite híbrido de óxido de grafeno y magnetita, se modificó parcialmente el método propuesto por (Moztahida y cols., 2019a), es decir, el esquema 3. Es un método en el que se consigue el composite por precipitación y separación magnética.

Se sintetizaron 3 composites diferentes,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ , nombrados como  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO-1}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO-5}$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO-10}$ , acorde con el porcentaje, en peso, de óxido de grafeno en su composición, como se muestra en la Tabla 3.2.

**Tabla 3.2.** Porcentaje de óxido de grafeno en cada composite.

Nombre	Porcentaje GO
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO-1}$	1%
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO-5}$	5%
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO-10}$	10%

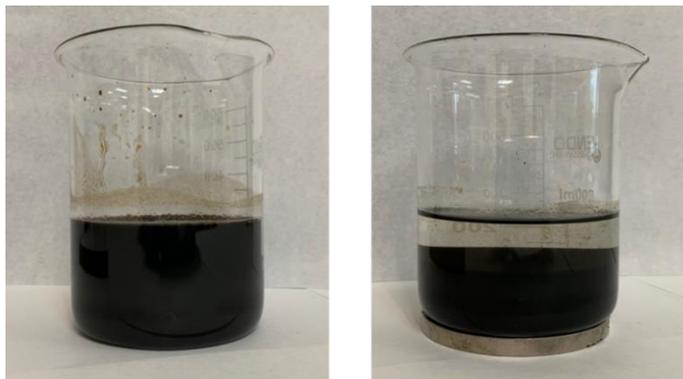
El método final se detalla a continuación.

Se pesan 0.8750 g y 2.3331 g de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  respectivamente. Se disuelven ambas sales en un total de 175 mL de agua ultrapura en vasos de precipitados diferentes y una vez homogéneas, se mezclan en un vaso de precipitados de 600 mL de capacidad.

Se homogeniza la mezcla de sales de hierro y, a continuación, se añade la cantidad requerida de óxido de grafeno comercial, cantidad diferente en función de la síntesis que se realice: 2.54, 13.23 y 27.93 mL de suspensión de GO comercial respectivamente para los composites  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO-1}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO-5}$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO-10}$ .

Posteriormente, se añade  $\text{NH}_3$  30% hasta que el pH de la mezcla sea superior a 11, para facilitar la precipitación de los composites. Una vez que la disolución está homogénea, se deja en reposo encima de un imán de neodimio. El imán también facilita la precipitación del composite.

Una vez que se diferencian claramente dos fases, por un lado el precipitado, y por otro lado el sobrenadante, se retira este último con la ayuda de una jeringa y se procede a lavar el sólido con agua ultrapura para eliminar los restos de amoníaco. Cuando se vuelven a observar las dos fases diferentes en el lavado del composite, se retira el agua de lavado, de nuevo con una jeringa. En la Figura 3.2 se puede observar la influencia del imán; ya que se pueden observar claramente las dos fases: el sobrenadante y el precipitado. En una hora aproximadamente ya aparecen totalmente separadas las fases.



**Figura 3.2.** Fases diferenciadas tras estar la disolución en presencia del imán.

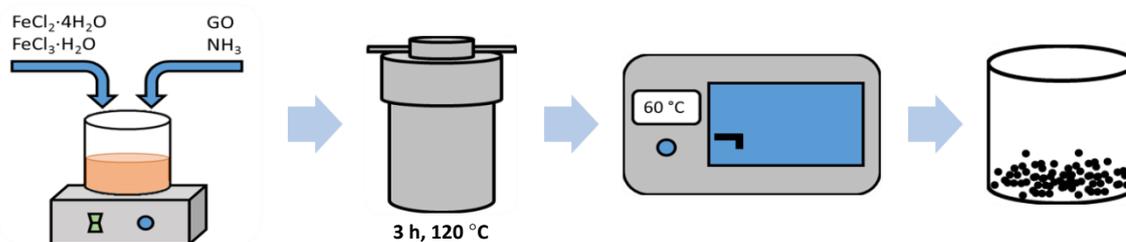
Del sobrenadante del lavado con agua ultrapura se analiza la cantidad de Fe (II) y de Fe (total) que hay en la disolución sin que haya reaccionado en el composite.

Por otra parte, el composite, lavado, se introduce en un reactor autoclave (capacidad aproximada de 150 mL), interior de Teflón y exterior de acero inoxidable, donde se pone durante 3 horas a una temperatura de 120 °C. El reactor autoclave facilita la reducción del óxido de grafeno, para que disminuyan los grupos oxigenados de su molécula y el composite tenga mejor comportamiento conductor, a la vez que mejora la unión de la magnetita con el óxido de grafeno.

El producto reducido se seca en una estufa a 60 °C. Seguido, se tritura el sólido en un mortero para obtener las partículas lo más homogéneas posibles. Para finalizar, se guarda el composite fuera del alcance de la luz solar.

En total, el método de síntesis entero se demora unos 3 días, para la obtención de poco más de 1 gramo de catalizador.

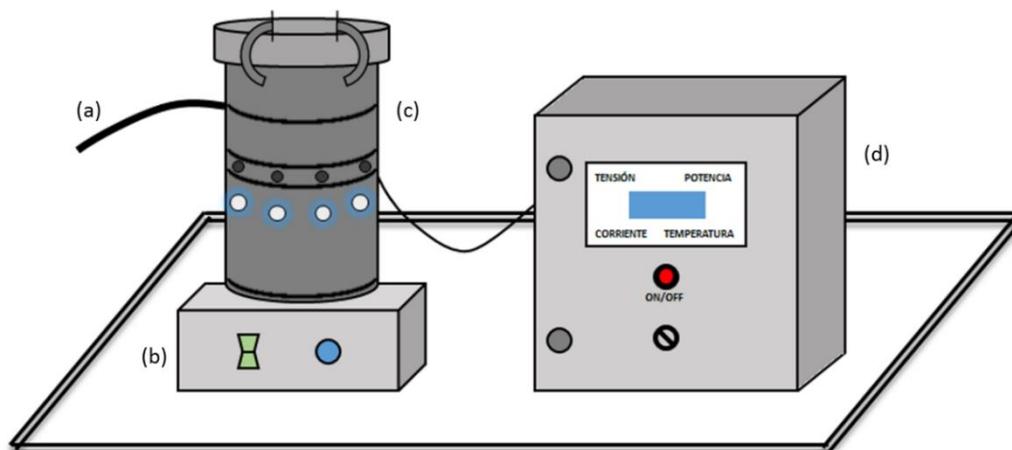
A modo de resumen, en la Figura 3.3, se muestra un esquema del proceso de síntesis de los composites descrito anteriormente.



**Figura 3.3.** Esquema del proceso de síntesis.

### 3.4. DEGRADACIÓN DE MTLC

Para proceder con la degradación del contaminante MTLC, se va a utilizar un equipo de fotocatalisis UV-A mediante tecnología LED de la empresa APRIA SYSTEMS, que emite a una longitud de onda fija de 365 nm. Consta de una carcasa oscura de PVC (altura 415 mm, diámetro 210 mm), en cuyo interior se encuentra un reactor cilíndrico de vidrio Pyrex de 1 L de capacidad (altura 250 mm, diámetro 74 mm). Un esquema del equipo experimental se muestra en la Figura 3.4.

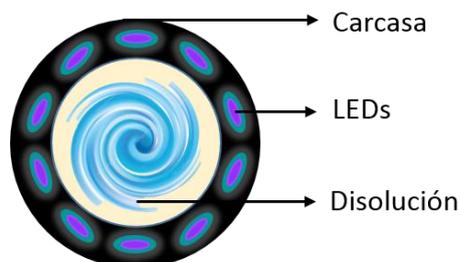


**Figura 3.4.** Equipo experimental de fotocatalisis UV-A mediante tecnología LED.

Como se puede apreciar en la Figura 3.4, el sistema experimental está compuesto de cuatro partes: (a) toma de muestras, (b) placa de agitación magnética, (c) reactor fotocatalítico cilíndrico de 1 L de capacidad y (d) placa de control donde se puede regular la potencia eléctrica consumida y la irradiancia de los LEDs.

Alternativamente a la agitación magnética, la disolución del reactor también puede mantenerse en suspensión mediante un agitador de paletas de la marca SBS CE-2011, modelo MRVS-09; incluso como tercera opción, se introdujo aire con una bomba peristáltica Dosiper C1R a un caudal de aire de 4.5 L/h.

La carcasa tiene distribuidas en su pared interior 10 tiras con 3 LEDs LZ1-00UV00 (LED ENGIN) cada una de ellas, colocadas a una distancia de 1.50 cm de la disolución (Figura 3.5).



**Figura 3.5.** Esquema del reactor fotocatalítico visto desde arriba.

La degradación de MTLC se lleva a cabo a 50 W, potencia máxima a la cual no se produce fotólisis, lo que supone que toda la posible degradación es fotocatalítica. Esta potencia supone una irradiancia de los LEDs de 22.65 mW/cm<sup>2</sup>.

Por otra parte, la concentración de MTLC a degradar es de 30 mg/L. Este valor se ha seleccionado en base a trabajos anteriores. Además, se tomarán alícuotas de muestra de 20 mL a intervalos de tiempo preestablecidos.

La duración habitual de los experimentos será de 4 horas, aunque también habrá experimentos de 6 horas o de 24 horas, en el caso de los experimentos de adsorción.

Para hacer un correcto análisis de resultados, se retiró el catalizador de la disolución, filtrándolo con un filtro de jeringa de nylon de 0.45 µm de la marca FILTER-LAB®.

Es importante mencionar que, para que los resultados sean representativos, el volumen de la disolución no puede variar más de un 20%, es decir, el volumen que se recogerá de las muestras no puede ser superior a 200 mL; entonces, hay que ajustar las tomas de muestra para no exceder este valor.

La degradación del contaminante se observará analizando las muestras recogidas en un equipo de HPLC (High Performance Liquid Chromatography), es decir, en una columna de cromatografía líquida de alta eficacia. El detector es de arreglo de diodos (DAD). Este equipo analiza las muestras en viales con una capacidad de 2 mL.

La columna es de la marca Agilent Technologies, modelo ZORBAX Extend-C18 cuyas medidas son 3.0 x 150 mm, 5  $\mu$ m. La columna utiliza un volumen de inyección de muestra de 2  $\mu$ L. Con un caudal de 0.75 mL/min de eluyentes, pasa por la columna un 60% de la fase orgánica (acetonitrilo) y un 40% de la fase acuosa (agua). El tiempo de retención de las muestras de MTLC es de 8 minutos.

Por otra parte, se analizará el COT (Carbono Orgánico Total) para ver si el valor inicial disminuye por la descomposición de la molécula de MTLC y poder saber si se mineraliza el contaminante hacia agua, dióxido de carbono y otros intermedios. En este caso, el equipo necesita alícuotas de mínimo 16 mL para poder medir correctamente, por lo que habrá menos muestras de COT que de HPLC, por la razón comentada previamente de que el volumen de extracción no puede superar el 20% de la disolución inicial de 1 L. La medida del COT tendrá lugar en un analizador TOC-V-CPH (Shimadzu) con un muestreador automático.

### 3.4.1. Experimentos preliminares

Antes de probar la degradación de los composites mediante experimentos fotocatalíticos, se van a hacer diferentes ensayos preliminares, para poder evaluar si los composites proporcionan mejores resultados que la magnetita o el óxido de grafeno reducido por separado.

Los experimentos realizados son 5: fotólisis a 50 W, ensayo de adsorción de la magnetita, ensayo de adsorción del catalizador Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rGO-10, ensayo fotocatalítico de rGO y ensayo fotocatalítico de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Las condiciones experimentales se detallan en la Tabla 3.3.

**Tabla 3.3.** Condiciones experimentales de los experimentos blancos.

Experimento	Modo	Catalizador	Concentración [g/L]	Potencia [W]
Fotólisis	Luz	-	-	50
Adsorción Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Oscuridad	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.50	0
Adsorción Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /rGO-10	Oscuridad	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /rGO-10	0.50	0
FC-rGO	Luz	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.50	50
FC-Magnetita	Luz	rGO	0.10	50

### 3.4.2. Evaluación del composite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rGO

Una vez realizados los experimentos preliminares, el siguiente paso es hacer experimentos fotocatalíticos con los composites Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rGO-1, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rGO-5 y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rGO-10. Estos experimentos se pueden dividir en 4 grupos experimentales:

1. Influencia del modo de agitación.
2. Influencia del pH de la disolución.
3. Influencia de la concentración de catalizador.
4. Influencia del porcentaje de GO en el composite.

En la Tabla 3.4 se pueden observar las condiciones a las que se realizaron los experimentos fotocatalíticos.

**Tabla 3.4.** Condiciones experimentales de los experimentos fotocatalíticos.

Grupo experimental	Nº Experimento	Variables			
		pH	% GO	Concentración [g/L]	Agitación
1	1	Natural	10	1.00	Imán
	2	Natural	10	1.00	Aire
	3	Natural	10	1.00	Palas
2	4	Natural	10	1.00	Palas
	5	10	10	1.00	Palas
3	6	Natural	10	0.25	Imán
	7	Natural	10	0.50	Imán
	8	Natural	10	0.75	Imán
	9	Natural	10	1.00	Imán
4 a)	10	Natural	1	0.75	Palas
	11	Natural	5	0.75	Palas
	12	Natural	10	0.75	Palas
4 b)	13	Natural	1	1.00	Palas
	14	Natural	5	1.00	Palas
	15	Natural	10	1.00	Palas

### 3.5. EVALUACIÓN DE LA LIXIVIACIÓN DE HIERRO

Después de hacer los experimentos fotocatalíticos, también se analizará el hierro de la disolución final, por si el fotocatalizador lixiviasse hierro a la disolución. Si este fuera el

caso, sería posible estudiar a posteriori si además de fotocátalisis, pudiera darse otro POA, el proceso foto-Fenton.

El hierro residual, de nuevo, se analizará con un kit de colorimetría de la marca comercial Merck, el cual detecta hierro en un rango de 0.01 a 5.00 mg/L. De una muestra de 8 mL se mide, en un espectrofotómetro, el Fe (II) y el Fe (total); de manera que haciendo la diferencia entre las dos medidas (Fe (total) - Fe (II)) se obtiene el valor de Fe (III).

El espectrofotómetro utilizado también es de la marca Merck, más concretamente el modelo Spectroquant® Prove 100. El hierro se mide a una longitud de onda de 520 nm.

## 4. RESULTADOS

En cuanto a los resultados, en primer lugar se mostrarán aquellos que se corresponden con la caracterización de los composites. En segundo lugar, se mostrarán los resultados de la degradación de MTLC, con respecto a los experimentos preliminares, la evaluación de los composites, mineralización, evolución del pH durante los experimentos y evaluación de la lixiviación de hierro. En tercer lugar, se presentarán los resultados de la cinética de degradación.

### 4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPOSITES

La caracterización que se ha realizado en los composites consta de cuatro técnicas: medición de hierro residual en los composites, FTIR, TGA y SEM. A continuación, se procede a mostrar los resultados obtenidos en cada una de ellas.

#### 4.1.1. Medición de hierro residual en los composites

En la síntesis de los composites se utilizaron 0.8750 g y 2.3331 g de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  respectivamente. El Fe (II) procede del  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , mientras que el Fe (III) viene del  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . En la Tabla 4.1 aparecen las cantidades de hierro, expresadas en miligramos, que fueron añadidas en la síntesis de los composites.

**Tabla 4.1.** Cantidad de hierro añadido en los composites.

	Fe (II) [mg]	Fe (III) [mg]	Fe (total) [mg]
Composites	250	480	730

En la Tabla 4.1 se observa que el hierro total añadido se corresponde con 730 mg.

El hierro se analizó en el agua de lavado de los 3 composites sintetizados, la Tabla 4.2 muestra los resultados.

**Tabla 4.2.** Hierro contenido en el agua de lavado de los composites.

Composite	Fe (II) [mg/L]	Fe (III) [mg/L]	Fe (total) [mg/L]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /rGO-1	0.22	1.92	2.14
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /rGO-5	0.10	0.13	0.23
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /rGO-10	0.15	0.91	1.06

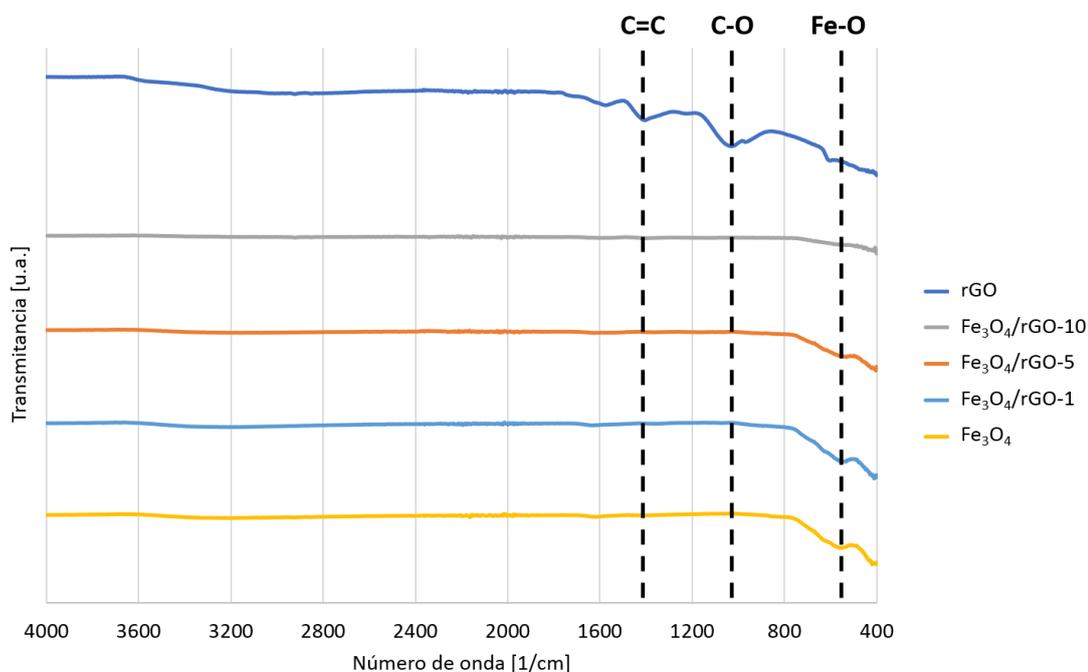
Se puede comprobar en la Tabla 4.2 que el Fe (II) que existe en el agua ultrapura de lavado de los composites es muy bajo, el valor más alto es 0.22 mg/L del composite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rGO-1.

Con estos resultados se puede afirmar que el hierro añadido a las síntesis se está utilizando en la formación de los composites únicamente, ya que con respecto al hierro total añadido, los valores de hierro en el agua de lavado suponen una pérdida menor del 0.5%.

#### 4.1.2. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

Los análisis de FTIR se realizaron a los tres composites (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rGO-1, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rGO-5 y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rGO-10), al óxido de grafeno reducido y a la magnetita en estado puro.

La Figura 4.1 muestra el espectro FTIR de las muestras previamente comentadas. Se representa la transmitancia en unidades arbitrarias con respecto al número de onda en un rango de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>.

**Figura 4.1.** Espectro FTIR de los composites, rGO y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

En el espectro FTIR del óxido de grafeno reducido (rGO), el pico de absorción ubicado en torno a 1400-1500 cm<sup>-1</sup> hace referencia al enlace C=C, indicando la presencia de los

anillos aromáticos de rGO. La absorción característica del pico a  $1000\text{ cm}^{-1}$  se debe al estiramiento de C-O del grupo epoxi.

Por otra parte, en el espectro FTIR de la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), la banda de absorción característica a  $580\text{ cm}^{-1}$  se asigna a las vibraciones de Fe-O. Esta banda también aparece en los composites  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO-1}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO-5}$  y muy levemente en el composite  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO-10}$ , ya que es el que mayor cantidad de óxido de grafeno tiene y puede ser la razón por la que el pico de Fe-O es menos pronunciado.

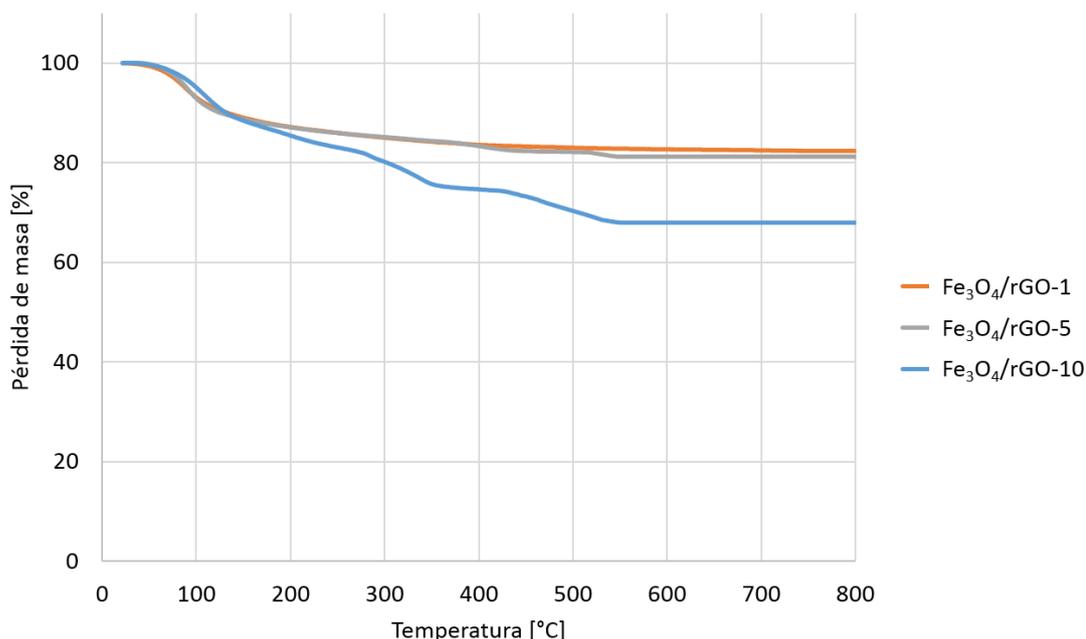
El hecho de que no aparezca el pico característico C=C en los composites se puede deber al bajo porcentaje de óxido de grafeno reducido (1, 5 y 10%) que tienen en su estructura.

#### 4.1.3. Análisis termogravimétrico

En cuanto la termogravimetría, se realizó a los tres composites:  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO-1}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO-5}$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO-10}$ .

Los ensayos se llevaron a cabo en una atmósfera de aire y con una velocidad de calentamiento de  $10\text{ °C}/\text{min}$  hasta llegar a los  $800\text{ °C}$ .

En la Figura 4.2 se muestra una imagen con los 3 análisis termogravimétricos realizados.



**Figura 4.2.** Análisis termogravimétrico de los composites.

Como se puede ver en el termograma mostrado en la Figura 4.2, se pueden apreciar tres saltos de pérdida de masa.

En primer lugar, en las tres curvas, se puede ver una pérdida de masa en torno al 10% correspondiente a la evaporación o absorción de agua en el rango de 0 a  $150\text{ °C}$ .

La pérdida de masa gradual que sucede entre 150 y 360 °C se puede asignar a la eliminación de los grupos funcionales lábiles que contienen oxígeno y el vapor de agua de la muestra, causada por la destrucción de los grupos funcionales oxigenados.

En tercer lugar, la pérdida de masa que aparece entre 360 y 550 °C se puede asociar con la descomposición de las láminas de grafeno en aire. Como se puede observar, esta pérdida de masa es mucho más representativa en la curva correspondiente al Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rGO-10, ya que es el composite con mayor porcentaje de óxido de grafeno, 10%.

Finalmente, la masa restante, después de 550 °C, se corresponde con la cantidad de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> presente en los composites.

La Tabla 4.3 muestra las pérdidas de masa que se producen en cada uno de los composites en los diferentes rangos de temperatura.

**Tabla 4.3.** Porcentajes de las pérdidas de masa de cada composite.

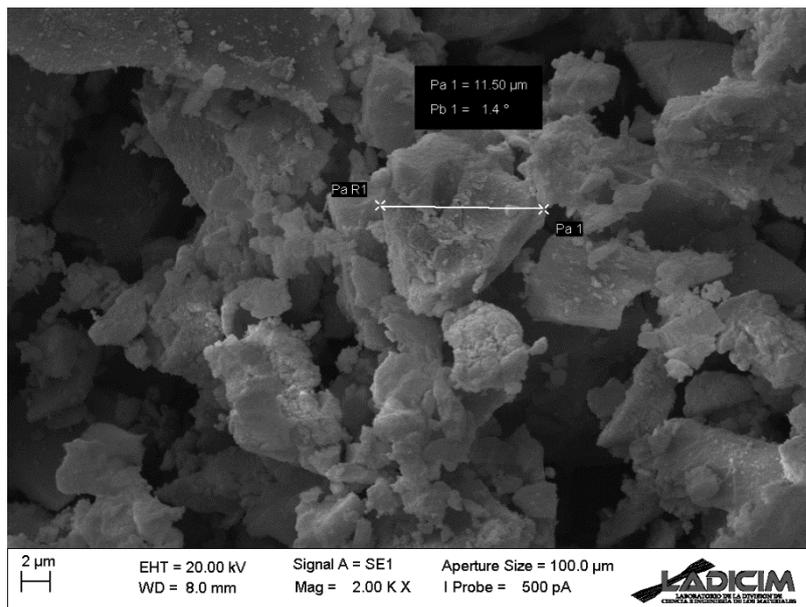
Composite	Agua 0 - 150 °C	Grupos oxigenados 150 - 360 °C	rGO 360 - 550 °C
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /rGO-1	10%	6%	≈ 1%
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /rGO-5	10%	6%	≈ 3%
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /rGO-10	10%	15%	≈ 8%

Tal y como se puede observar en la Tabla 4.3, el porcentaje de óxido de grafeno de cada composite es el que aparece en la columna “360 - 550 °C”. Con estos resultados, se puede afirmar que los composites presentan los porcentajes de óxido de grafeno de 8, 3 y 1%, que se corresponden a las hipótesis iniciales de sintetizar los composites con un 10, 5 y 1% de óxido de grafeno en masa, respectivamente.

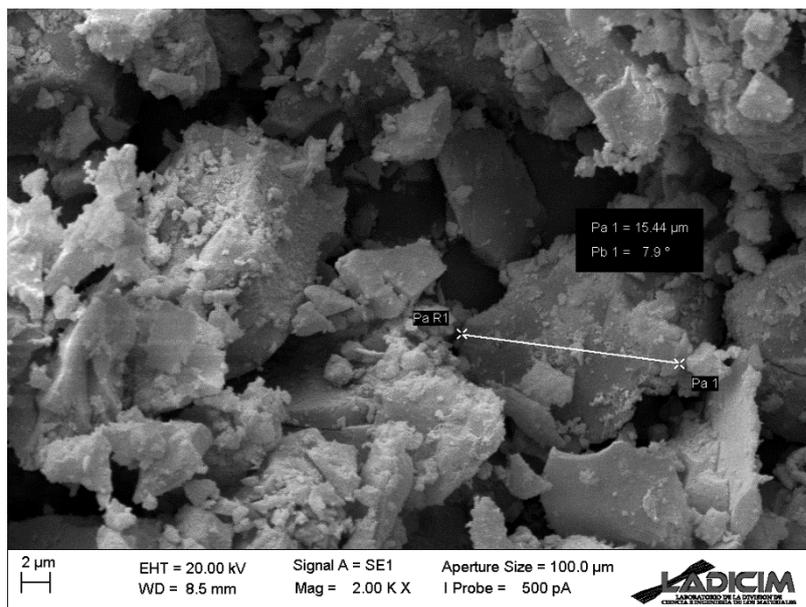
#### 4.1.4. Microscopía Electrónica de Barrido

Con respecto a las imágenes SEM obtenidas, se realizaron con una tensión de 20 kV y un zoom de 2000 aumentos. Las muestras fueron metalizadas previamente con oro, para poder realizar las fotografías a una tensión mayor y para que la conductividad de los electrones en los composites aumente; de forma que se consigan imágenes más nítidas.

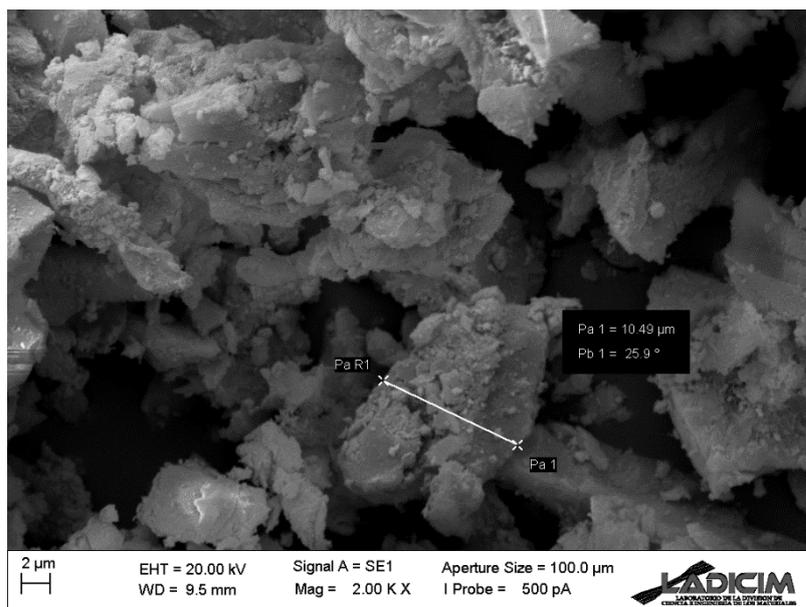
En las Figura 4.3, Figura 4.4 y Figura 4.5 aparecen las imágenes SEM de los composites Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rGO-1, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rGO-5 y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rGO-10, respectivamente.



**Figura 4.3.** Imagen SEM del composite  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO-1}$ .



**Figura 4.4.** Imagen SEM del composite  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO-5}$ .



**Figura 4.5.** Imagen SEM del composite  $Fe_3O_4/rGO-10$ .

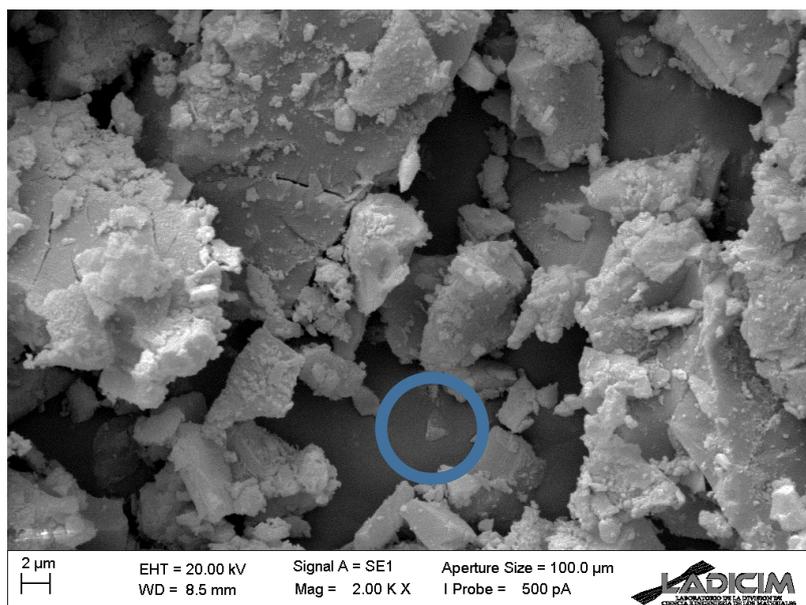
A modo de resumen, en la Tabla 4.4 se muestran los tamaños medidos de las partículas observadas mediante SEM.

**Tabla 4.4.** Tamaño de las partículas medidas mediante SEM.

Composite	Tamaño [ $\mu m$ ]
$Fe_3O_4/rGO-1$	11.50
$Fe_3O_4/rGO-5$	15.44
$Fe_3O_4/rGO-10$	10.49

No se ha realizado un estudio estadístico de distribución de tamaños, pero con los tamaños de las 3 partículas anteriores se puede estimar que el tamaño medio de las partículas de todos los composites es de  $12.48 \pm 3.70 \mu m$ .

La Figura 4.6 muestra una lámina de grafeno, rodeada por el círculo azul.



**Figura 4.6.** Imagen SEM correspondiente al composite  $Fe_3O_4/rGO-5$  donde aparece una lámina de grafeno.

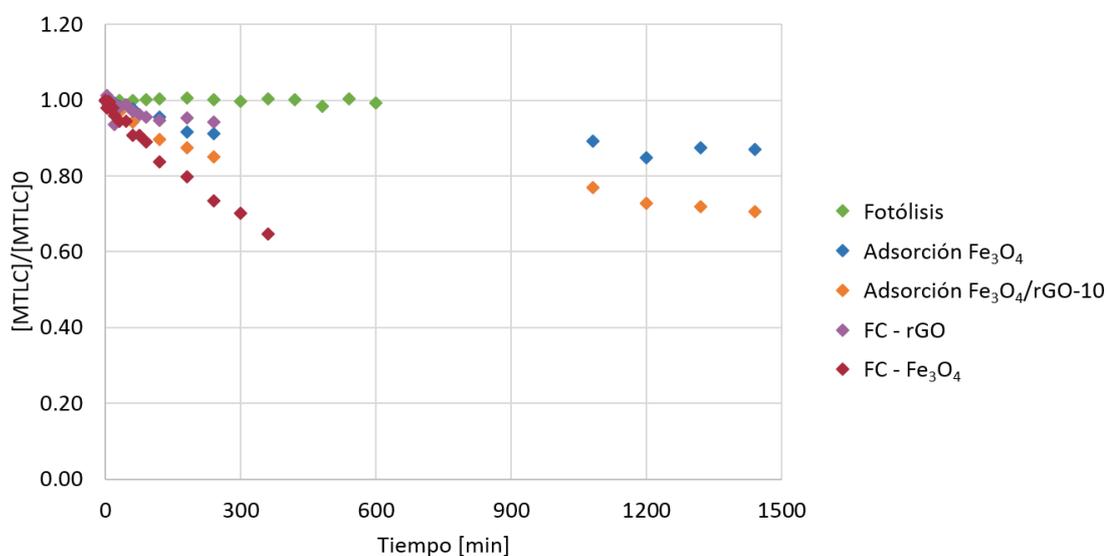
## 4.2. DEGRADACIÓN DE MTLC

Seguidamente, se muestran los resultados que se han obtenido en la degradación de MTLC durante los experimentos. En las gráficas se representa la concentración de MTLC medida en cada muestra en el HPLC entre la concentración inicial de MTLC con respecto del tiempo del experimento, expresado en minutos.

En este apartado también se muestra la mineralización del MTLC.

### 4.2.1. Experimentos preliminares

En la Figura 4.7 aparecen las curvas de degradación de los diferentes experimentos preliminares.



**Figura 4.7.** Resultados de los experimentos preliminares.

Analizando la Figura 4.7, se puede afirmar que, efectivamente a una potencia de 50 W, no se produce fotólisis; esto quiere decir que toda la degradación que se produzca durante los experimentos será por fotocatalisis.

Los experimentos de adsorción tienen una duración de 24 horas, y el objetivo es evaluar si hay eliminación del contaminante solo por adsorción.

Entonces, analizando los resultados de adsorción de la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), con una concentración de 0.50 g/L de catalizador, el máximo que se puede eliminar el MTLC por adsorción es un 13%, alcanzando el equilibrio alrededor de los 200 minutos.

Siguiendo con la adsorción, se puede observar la adsorción del composite  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ -10 con una concentración de 0.50 g/L de catalizador. Esta vez la eliminación obtenida es de un 29%, porcentaje superior al del experimento con solo magnetita; sin embargo, el equilibrio se alcanza prácticamente a las 24 horas.

Se puede concluir que, en igualdad de condiciones, la adsorción del composite es mayor que la adsorción únicamente de la magnetita, lo que supone un buen avance ya que para el proceso de fotocatalisis heterogénea puede suponer un beneficio el hecho de que el contaminante se absorba sobre el catalizador, de manera que así se facilita el ataque de los radicales hidroxilo formados en los huecos. Además, los propios huecos también pueden contribuir a la degradación del contaminante.

En cuanto a fotocatalisis, hay dos experimentos, el de solo óxido de grafeno reducido (rGO) y el de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). En cuanto al experimento con el rGO, como resultado se obtuvo que en 4 horas únicamente se consigue una degradación del 6%; se hizo con una concentración de 0.10 g/L, porque la máxima concentración de catalizador que se utiliza en todos los experimentos es de 1.00 g/L de composite. El composite que contiene mayor porcentaje de óxido de grafeno es el  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ -10; así que utilizando 1.00 g/L de este catalizador, únicamente hay 0.10 g/L de rGO.

Finalmente, usando la magnetita como catalizador, se consigue una degradación fotocatalítica de MTLC del 35% durante las 6 horas de duración del experimento. Este es un buen dato de degradación, lo que supone que la magnetita es buen fotocatalizador, aunque se espera que con los composites sintetizados se puedan obtener incluso mejores resultados.

Para concluir con este apartado, se puede afirmar que las cantidades máximas de MTLC que se pueden eliminar por adsorción, son de un 13% con la magnetita y un 29% con el catalizador  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ -10. Sin embargo, el composite aparece como un candidato prometedor en la degradación de MTLC.

#### **4.2.2. Evaluación del composite $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$**

Los resultados se van a organizar en el siguiente orden, en función de cada una de las variables estudiadas: método de agitación, pH, concentración de catalizador y porcentaje de óxido de grafeno en los composites.

#### 4.2.2.1. Influencia del método de agitación

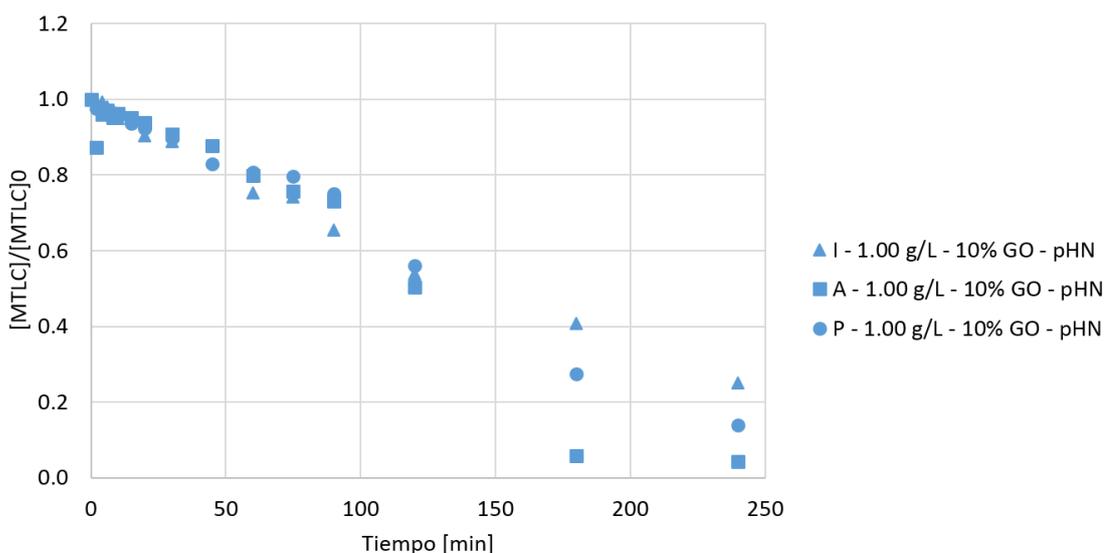
En primer lugar, aparecen los resultados del método de agitación. En un primer momento, todos los experimentos se iban a realizar agitándose con un imán, que es el método de agitación que tiene integrado el reactor; sin embargo, es una variable que se tuvo que estudiar porque las partículas, al ser magnéticas, resultaban atraídas por el imán, por lo que disminuía su dispersión en el medio.

Por ello, se estudiaron otras dos alternativas: agitar la disolución con aire y con palas.

La primera solución fue la agitación con aire, que se llevó a cabo con dos bombas de aire con un caudal de 4.50 L/h cada una. La segunda solución fue un sistema de agitación con palas.

Los experimentos de este primer grupo, se realizaron con una concentración de 1.00 g/L de catalizador, con el composite  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO-10}$  y con el pH natural de la disolución de agua ultrapura y MTLC ( $\approx 5.50$ ).

En la Figura 4.8 se muestran los resultados obtenidos. Las letras “I”, “A” y “P” hacen referencia al tipo de agitación; significan imán, aire y palas respectivamente.

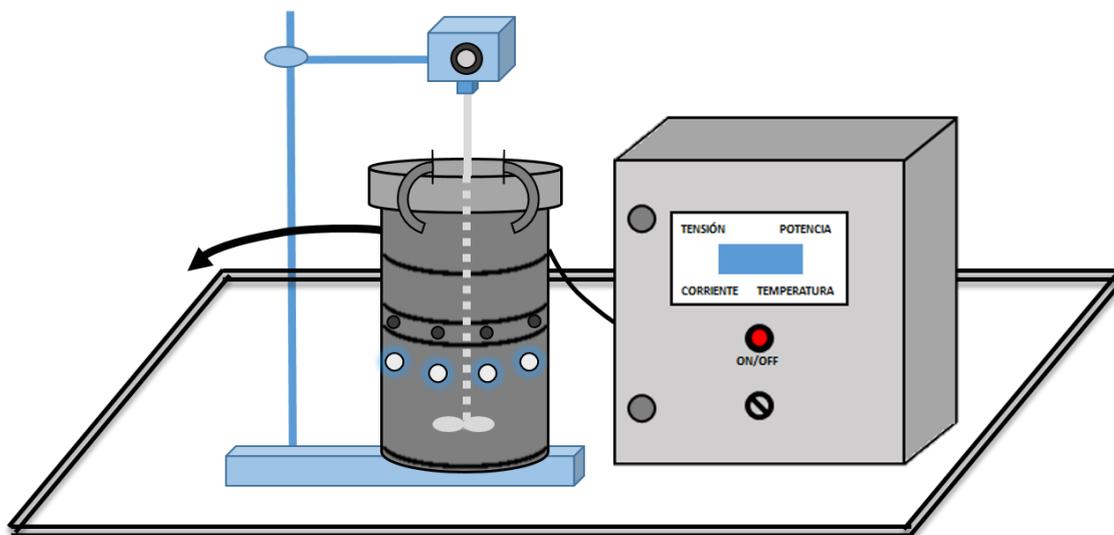


**Figura 4.8.** Resultados de degradación del grupo 1.

Analizando la Figura 4.8, se puede observar que en las primeras 2 horas de experimento, prácticamente no hay influencia de esta variable. Sin embargo, analizando los resultados finales, el método de agitación más eficiente podría ser el aire, obteniendo una degradación del 96%; pero en este caso se observó que la agitación no era homogénea y no mantenía las partículas en suspensión dentro de la disolución, si no que algunas se depositaban en el fondo del reactor.

Agitando con imán, se tiene una degradación del 75%, valor inferior al obtenido cuando se agita con las palas, ya que en este caso la degradación es del 86%. Incluyendo a este hecho que las partículas se adhieren al imán, el método de agitación que se va a elegir para realizar el resto de experimento son las palas. En la Figura 4.9 se

muestra un esquema experimental del reactor cuando el tipo de agitación son las palas.



**Figura 4.9.** Esquema experimental agitando con palas.

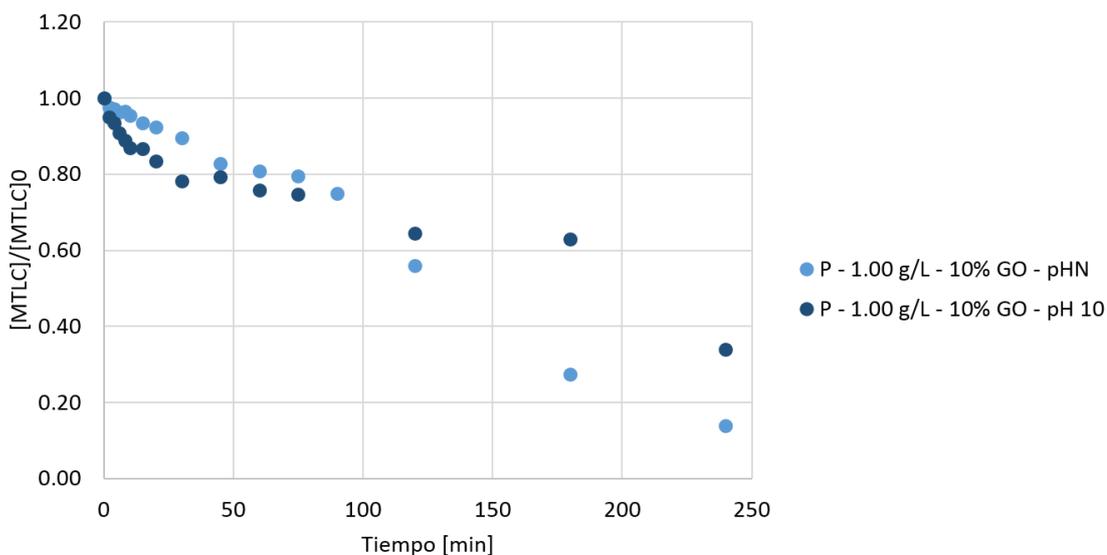
En la Figura 4.9 se puede observar que el esquema experimental no cambia sustancialmente con respecto al original; únicamente hay que quitar la placa de agitación para sustituirlo por un soporte que mantiene en alto el rotor donde se introducen las palas agitadoras.

#### 4.2.2.2. Influencia del pH

La razón principal por la que se quiere evaluar la influencia del pH en la disolución es porque la magnetita tiene un punto isoeléctrico en  $7.90 \pm 0.10$  (Majzik, 2006). La magnetita es un sólido anfotérico, es decir, su superficie está cargada positivamente si el pH es inferior a 7.90, mientras que si el pH es superior a ese valor su superficie está cargada negativamente.

Entonces, para conocer en qué valor de pH se obtienen mejores resultados en la degradación de MTLC, se van a realizar experimentos al pH natural de la disolución ( $\approx 5.50$ ) y a un pH de 10, alcanzando este nivel al añadir de hidróxido de sodio 1M a la disolución inicial.

Para evaluar la influencia del pH, se realizarán los experimentos con 1.00 g/L de catalizador  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO-10}$  y agitando con palas. En la Figura 4.10 se puede ver la degradación de MTLC en cada uno de estos experimentos.



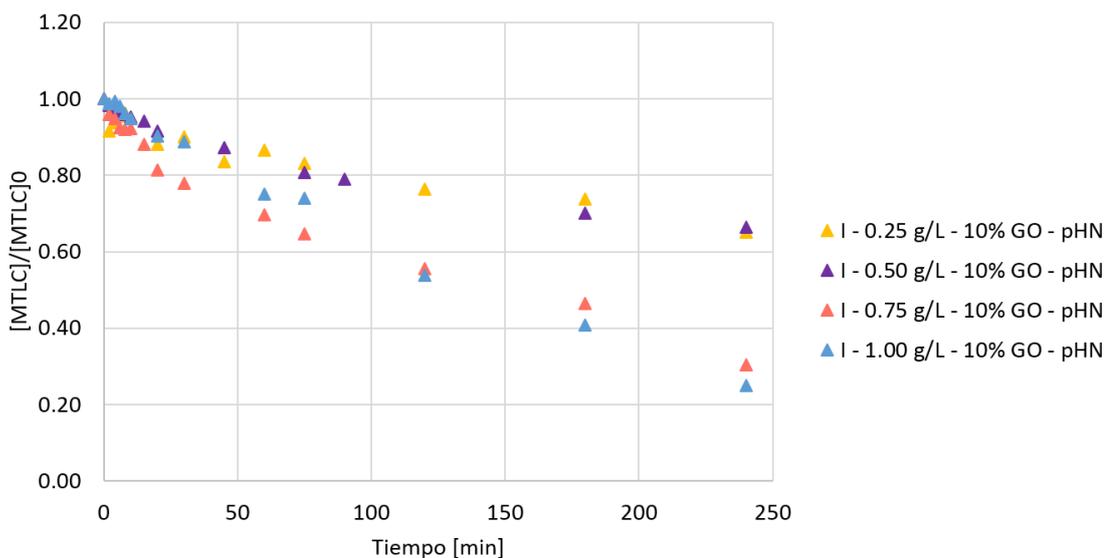
**Figura 4.10.** Resultados de degradación del grupo 2.

Examinando la Figura 4.10, se observa que durante la primera hora de experimento, la degradación a pH 10 es más rápida que a pH natural. Sin embargo, transcurridas las 4 horas de experimento, la degradación final que se obtiene cuando el pH es básico es del 66% del MTLC inicial mientras que cuando el pH es ácido la degradación es del 86%, bastante superior a la anterior.

Con este segundo grupo de experimentos, lo que se puede afirmar es que se han obtenido mejores resultados de degradación con el pH natural de la disolución de 30 mg/L de MTLC, por lo tanto, es el pH que se utilizará para realizar el resto de experimentos.

#### 4.2.2.3. Influencia de la concentración de catalizador

A continuación, se muestran los resultados obtenidos al evaluar la influencia de la concentración de catalizador: 0.25, 0.50, 0.75 y 1.00 g/L para un mismo composite. El tipo de agitación es con imán, los experimentos están realizados a pH natural y con el composite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rGO-10.



**Figura 4.11.** Resultados de degradación del grupo 3.

De la Figura 4.11 se pueden obtener varias conclusiones:

- Con 0.25 y 0.50 g/L se consiguen degradaciones muy similares, 35 y 34% respectivamente. Prácticamente solo se degrada un tercio del MTLC inicial.
- A su vez, con 0.75 y 1.00 g/L las degradaciones también son muy similares, 70 y 75% respectivamente.
- Inicialmente, el composite con 0.75 g/L consigue una degradación más rápida que con 1.00 g/L, a pesar de que la degradación final es inferior.

Con las conclusiones anteriores, se puede afirmar que ambas concentraciones, 0.75 y 1.00 g/L del catalizador  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}-10$  generan una degradación adecuada de contaminante, así que ambas dos se estudiarán en el apartado siguiente para evaluar la cantidad de óxido de grafeno en los composites.

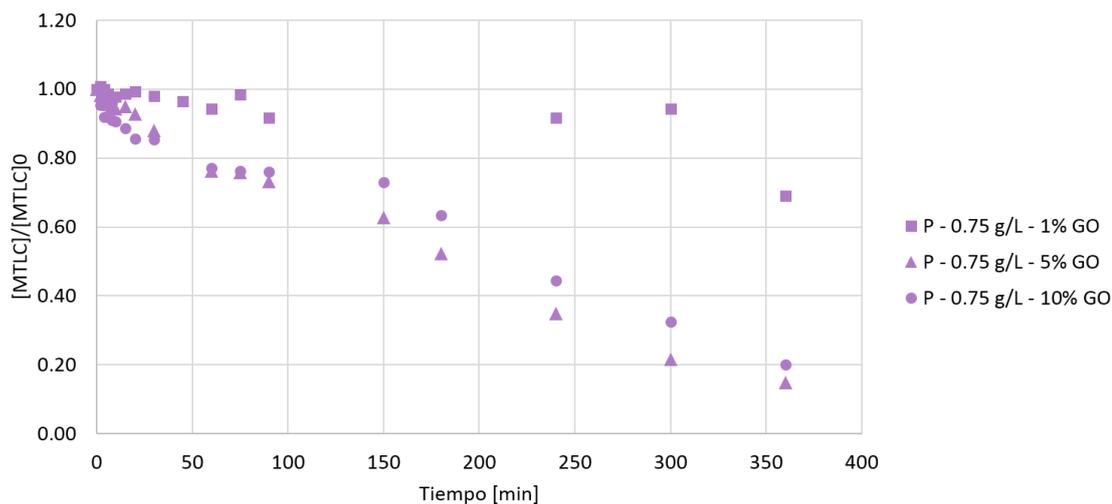
#### 4.2.2.4. Influencia del porcentaje de GO

En este apartado se van a evaluar las degradaciones de contaminante utilizando composites con diferente porcentaje de óxido de grafeno en su estructura. Los porcentajes utilizados son: 1, 5 y 10% y todos los experimentos se llevaron a cabo a pH natural.

En este apartado los resultados se dividen en dos partes: por una parte se muestran los resultados de la influencia del porcentaje de GO con una concentración fija de catalizador de 0.75 g/L, y por otra parte se muestran los resultados de la influencia del porcentaje de GO para una concentración de catalizador de 1.00 g/L.

Como este grupo de experimentos es el último que se va a realizar, los experimentos se realizaron con una duración de 6 horas, para poder evaluar mejor la degradación.

La Figura 4.12 muestra los resultados de la concentración de 0.75 g/L y la Figura 4.13 los de la concentración de 1.00 g/L.

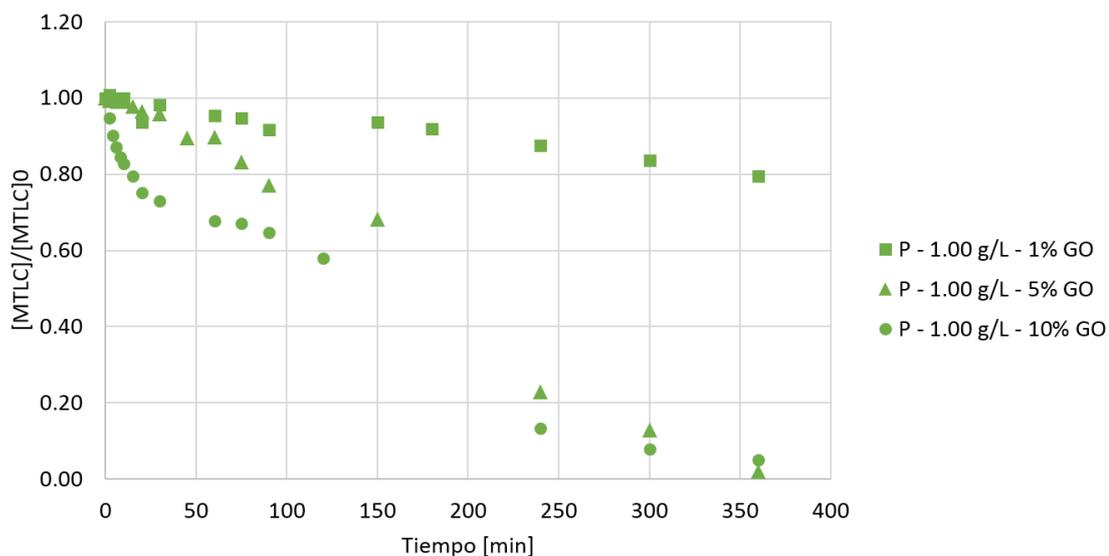


**Figura 4.12.** Resultados de degradación del grupo 4 a).

En la Figura 4.12 anterior se puede observar que el experimento realizado con el composite  $Fe_3O_4/rGO-1$  es el que peores resultados muestra, con tan solo una degradación del 31% en 6 horas. Realmente, era el resultado esperable, ya que es el que menor cantidad de rGO tiene.

Con el experimento realizado con el composite  $Fe_3O_4/rGO-5$  se consigue una buena degradación, un 85%, de momento el mejor resultado.

En cuanto a los resultados del composite  $Fe_3O_4/rGO-10$ , también se consigue una correcta degradación, en este caso del 80%, aunque la degradación fue mejor con el composite que tiene un 5% de óxido de grafeno reducido en su composición.



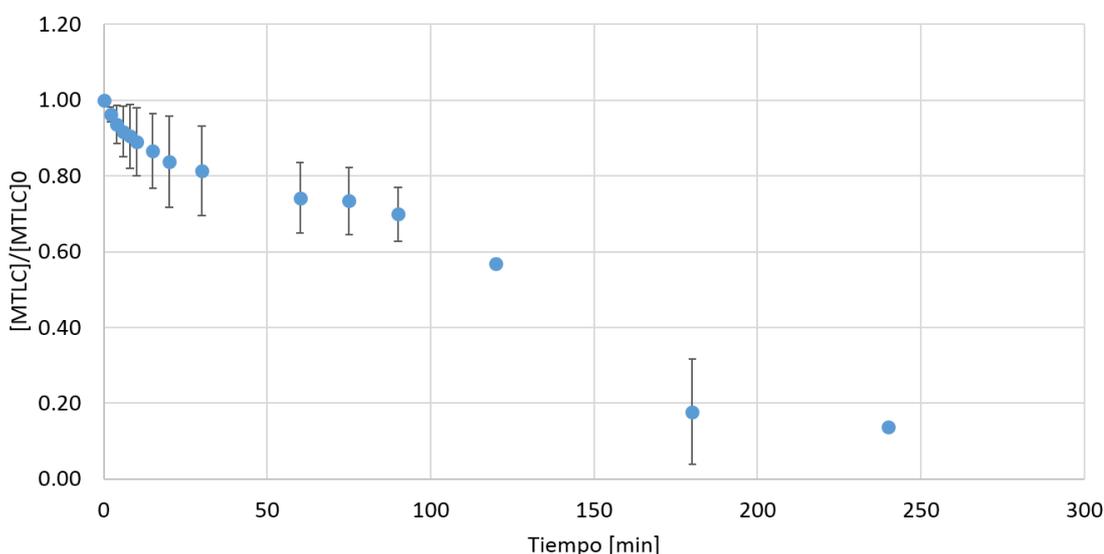
**Figura 4.13.** Resultados de degradación del grupo 4 b).

En cuanto a los resultados con la concentración de 1.00 g/L mostrados en la Figura 4.13, ocurre prácticamente lo mismo. Utilizando el composite  $Fe_3O_4/rGO-1$ , es cuando se consigue una degradación muy baja, del 20%, una degradación incluso peor que en el caso anterior.

En cambio, la degradación con el composite  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ -5 es notablemente mejor que en el caso anterior, ahora es del 98%, es decir, prácticamente se degrada todo el contaminante inicial. En definitiva, es el mejor resultado que se obtiene después del estudio de todas las variables.

Finalmente, con el composite  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ -10 se consigue una degradación del 95%, un dato muy bueno, aunque peor que con el catalizador  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ -5, y además, hay que tener en cuenta que la cantidad de óxido de grafeno que se utiliza para el  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ -5 es menor que en el caso de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ -10.

Por último, para estudiar la reproducibilidad de los resultados, se ha hecho por duplicado el experimento de: pH natural, palas como tipo de agitación, 1.00 g/L de concentración del catalizador  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ -10. Para ello, se hizo la desviación estándar de los resultados de los dos experimentos y se representa en la Figura 4.14 el promedio de los resultados con las barras de error.



**Figura 4.14.** Reproducibilidad de resultados.

Los resultados obtenidos de la Figura 4.14 muestran que pese a la desviación de las muestras, es posible obtener una buena degradación de MTLC en todos los casos.

Todos los valores de degradación encontrados de la literatura para este composite son superiores al 90%, de hecho, los autores Dong y cols. (2013), Moztahida y cols. (2019a) y Peik-See y cols. (2014), y alcanzan una degradación del 100% en sus respectivos contaminantes. Sin embargo, Moztahida y cols. (2019a) no indican que tipo de lámpara utilizan, Dong y cols. (2013) utilizan una lámpara de 500 W y Peik-See y cols. (2014) utilizan directamente la radiación solar para la degradación.

A modo de resumen, en la Tabla 4.5 se comparan las características en los experimentos fotocatalíticos y los resultados obtenidos en la literatura y en este trabajo. La diferencia en los tiempos de degradación de los contaminantes puede estar directamente relacionada con la potencia de las lámparas; en todos los trabajos de la literatura la potencia de las mismas es sustancialmente superior a la de este trabajo.

**Tabla 4.5.** Comparación entre resultados fotocatalíticos.

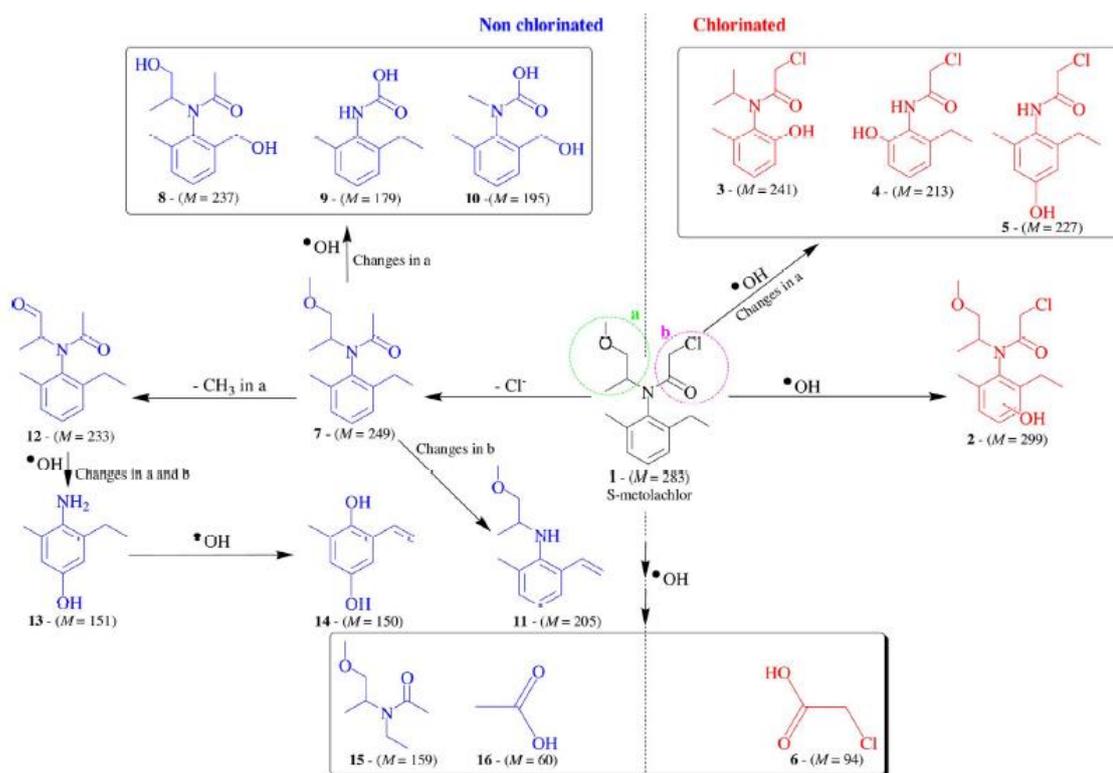
	<b>Características de la lámpara</b>	<b>Concentración de catalizador [g/L]</b>	<b>Porcentaje de rGO</b>	<b>Duración experimento</b>	<b>Degradación</b>
<b>Dong y cols. (2013)</b>	Halógeno; 500 W	0.02	n.d.	45 min	100%
<b>Khan y cols. (2019)</b>	Sodio; 400 W	0.50	4%	90 min	93.30%
<b>Moztahida y cols. (2019a)</b>	n.d.	1.00	10%	3 h	100%
<b>Moztahida y cols. (2019b)</b>	Xenón; 150 W	0.50	10%	2 h	99.50%
<b>Peik-See y cols. (2014)</b>	Solar	0.17	2%	1 h	100%
<b>Muthukrishnaraj y cols. (2015)</b>	Wolframio; 100 W	0.50	1%	90 min	99.95%
<b>Este trabajo</b>	LEDs; 50 W	1.00	5%	6 h	98%

n.d.: no disponible

### 4.2.3. Mineralización

La mineralización indica si el contaminante MTLC se descompone completamente en dióxido de carbono y agua o se forman otros compuestos intermedios que no se degradan.

En la literatura se proponen diferentes rutas de degradación de MTLC, los autores Vieira Guelfi y cols. (2018), afirman que en las rutas de degradación, Figura 4.15, aparecen dos grupos de compuestos, los compuestos clorados y los compuestos no clorados.



**Figura 4.15.** Posibles rutas de degradación del MTLC (Vieira Guelfi y cols., 2018).

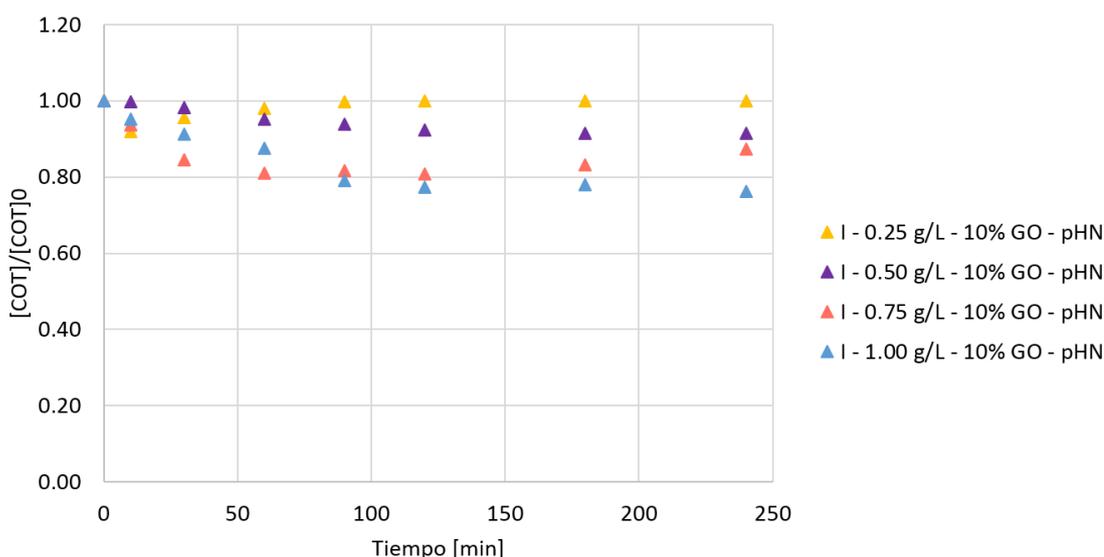
En la Figura 4.15 aparecen 16 compuestos que se pueden formar. El primer grupo, referido a los compuestos clorados, aparece tras la hidroxilación del MTLC (compuesto 1), que produjo el compuesto 2 del ataque con  $\bullet\text{OH}$  en el anillo de benceno o los compuestos 3, 4 y 5 si ocurren cambios en el grupo  $-\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_3$ . Todos estos subproductos mantienen el grupo inicial  $-\text{COCH}_2\text{Cl}$ , pero el ataque de los radicales hidroxilo en el grupo carbonilo de estos compuestos favorecieron la formación de ácido cloroacético (compuesto 6), cuya molécula es muy refractaria a los radicales hidroxilo formados en la reacción Fenton (Vieira Guelfi y cols., 2018).

El segundo grupo de compuestos se forma en la liberación del átomo de cloro para formar la molécula declorada (compuesto 7). La hidroxilación del grupo etilo unido al anillo aromático produce los compuestos 8, 9 y 10, en función de donde se posicione el grupo etilo dentro del grupo a. Alternativamente, los cambios en el grupo b dan lugar al compuesto 11, cuyo grupo etilo también está modificado. La desmetilación del

compuesto 7 explica la formación del compuesto 12, mientras que la hidroxilación posterior en la posición “para” produce el aminofenol o compuesto 13. La hidroquinona, compuesto 14, aparece del ataque de radicales hidroxilo en la posición amino del anillo aromático. Finalmente, la rotura de los subproductos aromáticos anteriores da lugar al compuesto alifático 15 junto con el ácido acético, compuesto 16. El átomo de nitrógeno contenido en el MTLC o en cualquiera de sus subproductos pasa a ser ion amonio (Vieira Guelfi y cols., 2018).

La forma de medir la mineralización es midiendo el carbono orgánico total de las muestras tomadas en los experimentos. Los valores de COT deberían descender a medida que transcurre el experimento, esto querría decir que efectivamente la molécula de MTLC se está descomponiendo a  $\text{CO}_2$ .

Sin embargo, los valores experimentales obtenidos muestran que los valores de carbono orgánico total permanecen estables durante el tiempo experimental. Únicamente, cuando se estudia la influencia de la concentración de experimentos, grupo 3, se observa una cierta mineralización. Esta gráfica es la que se muestra en la Figura 4.16.



**Figura 4.16.** Resultados de mineralización del grupo 3.

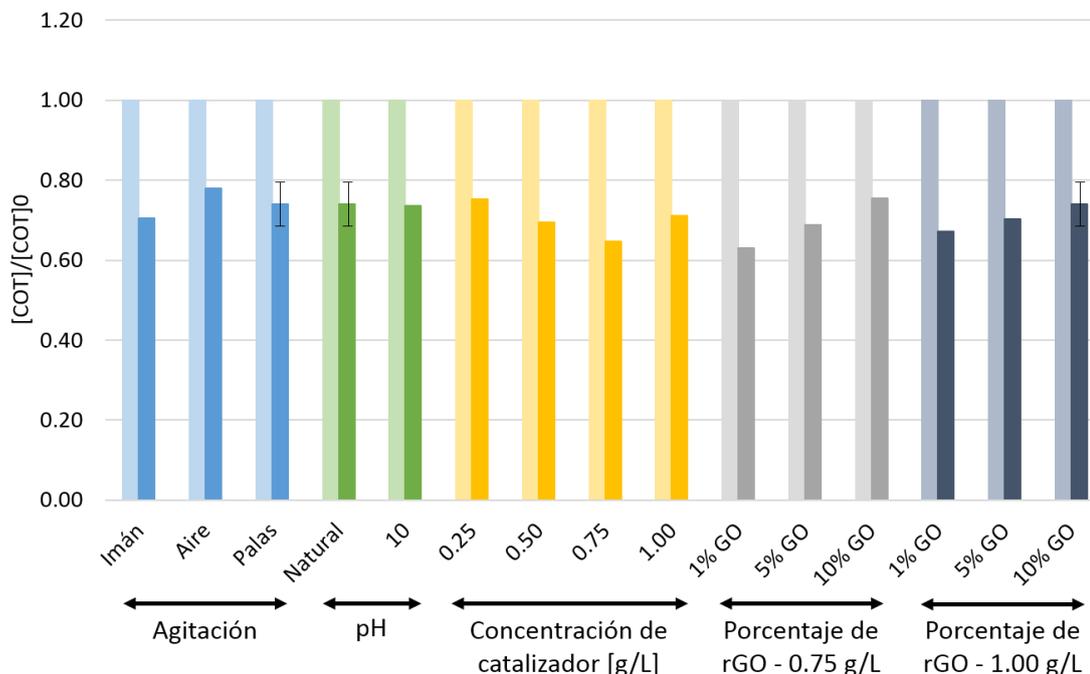
En la Figura 4.16 se observa cómo la mineralización de contaminante aumenta a medida que se aumenta la concentración de catalizador.

Cuando la concentración es 0.25 g/L, prácticamente el valor inicial es igual al valor final, por lo que no hay mineralización.

Para una concentración de 0.50 g/L, se produce una mineralización del 8%; para una concentración de 0.75 g/L, la mineralización es del 13%; mientras que con una concentración de 1.00 g/L, la mineralización que tiene lugar es del 24%, lo que significa que la cuarta parte del MTLC inicial se está degradando a  $\text{CO}_2$  y el resto queda en forma de otros compuestos intermedios.

El resto de gráficas de mineralización de los grupos experimentales 1, 2 y 4 se pueden encontrar en los anexos.

En la Figura 4.17 se muestra una gráfica con los valores iniciales (barras de la izquierda) y finales (barras de la derecha) de COT de todos los experimentos llevados a cabo.



**Figura 4.17.** Valores iniciales y finales de COT de cada experimento.

Analizando detalladamente la Figura 4.17, se puede observar que en líneas generales los valores finales de COT están comprendidos entre el 60 y el 80% de los valores iniciales; esto supone una mineralización entre un 20 y un 40%.

Al evaluar la influencia del tipo de agitación, se observa una mayor mineralización cuando el experimento se realiza con imán, seguido de la agitación con el sistema mecánico de palas y la agitación con aire.

Al evaluar la influencia del pH, se puede apreciar que prácticamente se produce la misma mineralización cuando el experimento se lleva a cabo a pH ácido o básico.

En la influencia de concentración de catalizador, la mayor mineralización se observa con una concentración de 0.75 g/L, seguido de la concentración de 0.50 g/L, 1.00 g/L y 0.25 g/L finalmente.

Considerando el porcentaje de rGO, la tendencia es la misma para las 2 concentraciones, 0.75 y 1.00 g/L, la mineralización disminuye a medida que aumenta el porcentaje de rGO en los composites.

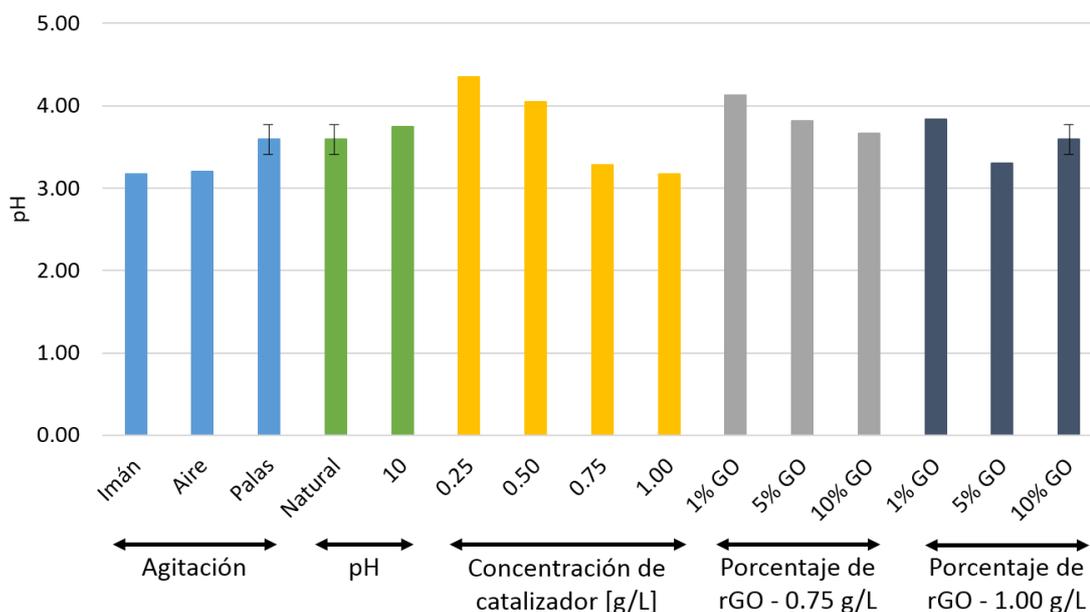
Los experimentos que tienen las barras de error se corresponden con el experimento que está realizado por duplicado, es decir, el experimento con 1.00 g/L del catalizador Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rGO-10 a pH natural y con el tipo de agitación mecánico.

#### 4.2.4. Evolución del pH

Se ha evaluado la variación en el pH de la disolución una vez realizado el experimento fotocatalítico, ya que podría ser útil para conocer posibles compuestos intermedios.

El pH inicial de la disolución, conteniendo 30 mg/L de MTLC y agua ultrapura, es aproximadamente de 5.50, excepto el del experimento que se realizó a pH 10 adicionando hidróxido de sodio 1M.

A continuación, en la Figura 4.18 se muestran los valores finales de los pH de cada experimento realizado, agrupados por cada una de las variables estudiadas.



**Figura 4.18.** pH de las disoluciones después de realizar los experimentos.

En la Figura 4.18 se puede observar que en líneas generales el pH de la disolución final está comprendido entre 3 y 4. El descenso del pH está asociado con la formación de intermedios ácidos como el ácido acético o el ácido cloroacético (Vieira Guelfi y cols., 2018).

De nuevo, los experimentos que tienen las barras de error se corresponden con el experimento que está realizado por duplicado, es decir, el experimento con 1.00 g/L del catalizador  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ -10 a pH natural y con el tipo de agitación mecánico.

#### 4.2.5. Evaluación de la lixiviación de hierro

Para evaluar si hay lixiviación del catalizador, se va a analizar el hierro residual una vez realizados los experimentos fotocatalíticos, en la Tabla 4.6 aparecen dichos valores de hierro residual.

**Tabla 4.6.** Hierro residual después de los experimentos.

Grupo experimental	Nº Experimento	Hierro residual		
		Fe (II) [mg/L]	Fe (III) [mg/L]	Fe (total) [mg/L]
1	1	1.32	0.69	2.01
	2	0.59	0.20	0.79
	3	0.63	0.60	1.23
3	6	0.25	0.07	0.32
	7	0.18	0.22	0.40
	8	1.07	0.70	1.77
	9	1.32	0.69	2.01

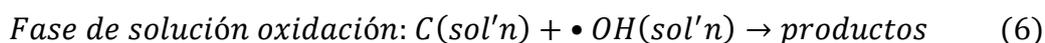
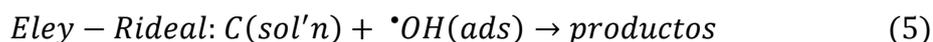
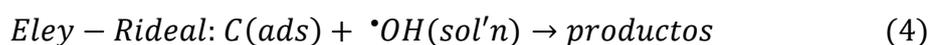
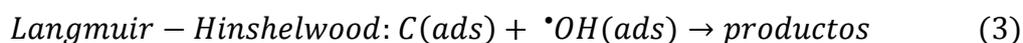
Analizando la Tabla 4.6, se observa que el valor más alto de Fe (II) se corresponde con un valor de 1.32 mg/L en los experimentos 1 y 9 (que es el mismo). Este es un valor bajo, por lo que se puede concluir que la lixiviación de hierro del catalizador es despreciable.

### 4.3. CINÉTICAS DE DEGRADACIÓN

Para poder comparar las velocidades de degradación del MTLC se va a evaluar la cinética de las diferentes curvas obtenidas.

En fotocatalisis heterogénea los parámetros de operación que gobiernan la cinética del proceso fotocatalítico pueden ser: intensidad y distribución de la radiación, concentración y tipo de oxidante, concentración de contaminante, concentración de catalizador o pH entre otros. Es importante optimizar las condiciones de operación con el fin de obtener una elevada velocidad de degradación, esencial para los procesos foto-oxidativos (Carbajo, 2013).

En fotocatalisis, la mayoría de las reacciones de oxidación en agua involucran a los radicales hidroxilo, por ello, es el que se va a tener en cuenta para el posterior análisis. Puede haber 4 posibles mecanismos en los que los radicales  $\cdot\text{OH}$  participan en la oxidación del contaminante, C (Ollis, 2018):



Un análisis más detallado indica que la velocidad cinética de cada uno de los mecanismos anteriores resulta en alguna versión de la forma de velocidad Langmuir-Hinshelwood:

$$velocidad = \frac{kKC}{[1 + KC]} \quad (7)$$

Donde  $k$  es la constante cinética de degradación,  $K$  es la constante de adsorción y  $C$  es la concentración de contaminante.

La conclusión es que, en fotocatalisis, como en otras áreas de la cinética, un mecanismo dado puede conducir a una única forma de velocidad; sin embargo, lo contrario no es cierto. Por lo tanto, el correcto mecanismo de fotocatalisis debe establecerse mediante demostraciones, más allá de mostrar simplemente un ajuste satisfactorio a la ecuación (7) (Ollis, 2018).

En fotocatalisis, el orden de la cinética suele estar comprendido entre 0 y 2. Sin embargo, conocer el orden en cada experimento es una tarea complicada, ya que depende de la respuesta a serie de preguntas, entre otras las que se muestran a continuación:

1. ¿El catalizador es poroso o no poroso?
2. ¿El contaminante se deposita en la superficie del catalizador o se distribuye dentro del mismo?
3. ¿El contaminante se deposita como una monocapa o como una multicapa?

Respondiendo binariamente (sí/no) a las preguntas anteriores se puede llegar a predecir el orden de reacción, pero es un procedimiento laborioso, el cual no se ha llegado a analizar en este trabajo.

Para un correcto análisis cinético, también habría que evaluar la velocidad de la recombinación de los pares electrón-hueco del fotocatalizador, que suele ajustarse a una cinética de segundo orden (Bloh, 2019).

Como se ha visto, el estudio de la cinética es un complejo proceso en el que intervienen numerosas variables. Como un primer punto de partida, en este trabajo se va a intentar ajustar las cinéticas de degradación de forma simplificada a orden cero, pseudo-primer orden o segundo orden, de la siguiente manera:

$$\frac{dC}{dt} = -k \quad (8)$$

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad (9)$$

$$\frac{dC}{dt} = -kC^2 \quad (10)$$

En las ecuaciones (8), (9) y (10) aparecen las reacciones químicas de desaparición del contaminante siguiendo una cinética de orden cero, de pseudo primer orden o de segundo orden, respectivamente, donde  $k$  es la constante cinética de degradación y  $C$  la concentración de contaminante.

A continuación, en la Tabla 4.7 aparecen los valores de la constante de degradación y el valor del coeficiente de regresión,  $R^2$ , para orden cero, para pseudo primer orden y para segundo orden de todos los experimentos realizados.

**Tabla 4.7.** Valores de las cinéticas de degradación.

Grupo experimental	Experimento	Orden cero		Pseudo primer orden		Segundo orden	
		k [mol·L <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> ]	R <sup>2</sup>	k [min <sup>-1</sup> ]	R <sup>2</sup>	k [L·min <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> ]	R <sup>2</sup>
1	1	-4.00·10 <sup>-7</sup>	0.6618	-5.40·10 <sup>-3</sup>	0.7320	-680.10	0.7118
	2	-4.00·10 <sup>-7</sup>	0.9449	-1.13·10 <sup>-2</sup>	0.8230	-91.39	0.7150
	3	-3.00·10 <sup>-7</sup>	0.9825	-6.70·10 <sup>-3</sup>	0.9048	-177.28	0.7446
2	4	-3.00·10 <sup>-7</sup>	0.9825	-6.70·10 <sup>-3</sup>	0.9048	-177.28	0.7446
	5	-3.00·10 <sup>-7</sup>	0.3690	-4.20·10 <sup>-3</sup>	0.7624	-66.35	0.9267
3	6	-2.00·10 <sup>-7</sup>	0.6920	-1.90·10 <sup>-3</sup>	0.7936	-22.73	0.9672
	7	-2.00·10 <sup>-7</sup>	0.8521	-2.00·10 <sup>-3</sup>	0.9059	-20.20	0.9357
	8	-4.00·10 <sup>-7</sup>	0.8596	-4.90·10 <sup>-3</sup>	0.9638	-68.55	0.9498
	9	-4.00·10 <sup>-7</sup>	0.9859	-5.30·10 <sup>-3</sup>	0.9870	-90.80	0.9040
4 a)	10	-2.00·10 <sup>-7</sup>	0.8656	-2.20·10 <sup>-3</sup>	0.8382	-23.61	0.7937
	11	-3.00·10 <sup>-7</sup>	0.9813	-4.70·10 <sup>-3</sup>	0.9651	-54.17	0.8976
	12	-2.00·10 <sup>-7</sup>	0.7748	-3.00·10 <sup>-3</sup>	0.8592	-38.87	0.8556
4 b)	13	-6.00·10 <sup>-8</sup>	0.9511	-5.00·10 <sup>-4</sup>	0.9527	-4.86	0.9532
	14	-3.00·10 <sup>-7</sup>	0.9451	-4.60·10 <sup>-3</sup>	0.8246	-29.97	0.9596
	15	-3.00·10 <sup>-7</sup>	0.9825	-6.70·10 <sup>-3</sup>	0.9048	-177.28	0.7446

Se puede deducir de la Tabla 4.7 que en líneas generales, ninguno de los 3 modelos propuestos podría servir para ajustar las cinéticas, ya que en 6 de los 15 experimentos realizados, el coeficiente de regresión es mayor para orden cero; en 4 de los 15 experimentos es mayor para pseudo-primer orden y en 5 de los 15 experimentos es mayor para segundo orden.

Como la cinética depende de numerosos factores, la simplificación que suponen estos modelos no es válida para este trabajo.

## 5. CONCLUSIONS

According to the results obtained in this Master's Dissertation and discussed in previous chapters, main conclusions are as follows:

1. Photocatalysts composites, made of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and reduced graphene oxide, have been synthesized by a precipitation and hydrothermal method. All composites:  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ -1,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ -5 and  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ -10 exhibit magnetic properties. This will help in the separation of the catalyst from the reaction medium.
2. Composites characterization shows a correct percentage of rGO in their structures, measured by a TGA analysis. Also, with FTIR spectra it is possible to observe characteristic bands of the materials.
3. In terms of MTLC degradation by photocatalysis and MTLC mineralization, best experimental conditions have been reached with the following specifications: at natural pH, with a mechanical stirrer, 1.00 g/L of concentration with composite  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ -5, which contains 5% of rGO of total weight. After 6 hours it has been possible to achieve a MTLC degradation of the 98%.
4. After photocatalytic process, contaminated water is MTLC free, in spite of the appearance of other intermediate compounds that have appeared during the mineralization.

Further work should be carried out to evaluate the viability of these composites under visible radiation. With visible light, photocatalysis would turn into a more sustainable process in which radiation could come directly from sun.

Finally, further work will include a complete characterization of the material. Also, photocatalysts reutilization will be evaluated and it would be interesting to analyse the properties of the composites before and after photocatalytic experiments.

## 6. NOMENCLATURA

Ads	Adsorción.
BC	Banda de Conducción.
BV	Banda de Valencia.
C	Contaminante.
CE	Contaminante Emergente.
cm	Centímetro. Unidad de longitud. 1 m = 100 cm.
cm <sup>-1</sup>	Inverso de centímetro. Unidad del número de onda.
COT	Carbono Orgánico Total.
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono.
CPE	Contaminante de Preocupación Emergente.
e <sup>-</sup>	Electrón.
EDAR	Estación Depuradora de Aguas Residuales.
eV	Electronvoltio, unidad en la que se mide el <i>band-gap</i> de los fotocatalizadores.
FC	Fotocatálisis.
Fe <sup>2+</sup>	Catión para expresar el hierro de valencia 2.
Fe <sup>3+</sup>	Catión para expresar el hierro de valencia 3.
FeCl <sub>2</sub>	Cloruro de hierro (II).
FeCl <sub>3</sub>	Cloruro de hierro (III).
FeO	Óxido de hierro (II).
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de hierro (III).

Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Magnetita.
FTIR	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier.
g	Unidad de masa.
GO	Óxido de grafeno.
g/L	Unidad de concentración.
h <sup>+</sup>	Hueco generado en fotocatalisis, junto con el agua da lugar a los radicales hidroxilo.
H <sup>+</sup>	Catión hidrógeno.
HO <sub>2</sub> <sup>•</sup>	Radical hidroperoxilo.
HPLC	Columna de cromatografía líquida de alta eficacia.
H <sub>2</sub> O	Agua.
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de hidrógeno.
IR	Espectroscopia Infrarroja.
K	Constante de adsorción.
k	Constante cinética de degradación.
km <sup>3</sup>	Kilómetro cúbico. Unidad de volumen.
kV	Kilovoltio. Unidad de potencial eléctrico. 1 kV = 1000 V.
L	Litro. Unidad de volumen.
M	Molaridad. Equivale a mol/L.
mg	Miligramo. Unidad de masa. 1 g = 1000 mg.
mg/L	Unidad de concentración.
mL	Mililitro. Unidad de volumen. 1 L = 1000 mL.
mL/min	Unidad de caudal.
mm	Milímetro. Unidad de longitud. 1 m = 1000 mm.
MTLC	Metolacloro.
mW/cm <sup>2</sup>	Unidad de irradiancia.
m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Unidad que mide el área superficial de un material.

NH <sub>3</sub>	Amoniaco.
nm	Unidad de longitud. 1 m = 10 <sup>9</sup> nm. Unidad de longitud de onda.
•OH	Radical hidroxilo, el cual se produce durante la fotocatalisis.
OH <sup>-</sup>	Anión hidróxido.
•O <sub>2</sub>	Radical superóxido.
O <sub>3</sub>	Ozono.
POA	Proceso de Oxidación Avanzada.
P25	Nombre comercial del dióxido de titanio.
rGO	Óxido de grafeno reducido.
R <sup>2</sup>	Coefficiente de regresión. (0 < R <sup>2</sup> < 1).
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido.
sol'n	Fase de disolución.
TGA	Termogravimetría.
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de titanio, fotocatalizador más ampliamente utilizado.
UV	Radiación ultravioleta ( $\lambda < 400$ nm).
W	Unidad de potencia.

### *Símbolos griegos*

$\lambda$	Símbolo de longitud de onda.
$\mu\text{g}$	Microgramo. Unidad de masa. 1 g = 10 <sup>6</sup> $\mu\text{g}$ .
$\mu\text{g/L}$	Unidad de concentración de contaminante.
$\mu\text{L}$	Microlitro. Unidad de volumen. 1 L = 10 <sup>6</sup> $\mu\text{L}$ .
$\mu\text{m}$	Micrómetro. Unidad de longitud. 1 m = 10 <sup>6</sup> $\mu\text{m}$ .

## 7 ■ BIBLIOGRAFÍA

- Al-Mamun, M. R., Kader, S., Islam, M. S., Khan, M. Z. H. Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO<sub>2</sub> photocatalysis in textile wastewater treatment: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5), 103248. DOI: 10.1016/j.jece.2019.103248 (2019).
- Badawy, S., Abd El-Latif, A. A. Synthesis and Characterizations of Magnetite Nanocomposite Films for Radiation Shielding. *Society of Plastics Engineers* DOI: 10.1002/pc.23660 (2015).
- Bloh, J. Z. A Holistic Approach to Model the Kinetics of Photocatalytic Reactions. *Frontiers in Chemistry*, 7,128. DOI: 10.3389/fchem.2019.00128 (2019).
- Bokare, A. D., Choi, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 275, 121-135. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.04.054 (2014).
- Boruah, P. K., Borah, D. J., Handique, J., Sharma, P., Sengupta, P., Das, M. R. Facile synthesis and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopowder and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/reduced graphene oxide nanocomposite for methyl blue adsorption: A comparative study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(3), 1974-1985. DOI: 10.1016/j.jece.2015.06.030 (2015).
- Carbajo, J. *Aplicación de la fotocatalisis solar a la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa con catalizadores nanoestructurados de TiO<sub>2</sub>*. Tesis doctoral en la Universidad Autónoma de Madrid (2013).
- Chang, J., Zhang, Q., Liu, Y., Shi, Y., Qin, Z. Preparation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> magnetic photocatalyst for photocatalytic degradation of phenol. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(10), 8258-8266. DOI: 10.1007/s10854-018-8832-7 (2018).
- Chang, W., Zhang, M., Ren, X., Miller, A. Synthesis and photocatalytic activity of monolithic Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>. *South African Journal of Chemistry*, 70, 127-131. DOI: 10.17159/0379-4350/2017/v70a18 (2017).
- Colbeau-Justin, C., Valenzuela, M. A. Time-resolved microwave conductivity (TRMC) a useful characterization tool for charge carrier transfer in photocatalysis: A short

- review. *Revista Mexicana de Física*, 59(3), 191-200 (2013).
- Distefano, T., Kelly, S. Are we in deep water? Water scarcity and its limits to economic growth. *Ecological Economics*, 142, 130-147. DOI: 10.1016/j.ecolecon.2017.06.019 (2017).
- Domínguez, S., Huebra, M., Han, C., Campo, P., Nadagouda, M. N., Rivero, M. J., Dionysiou, D. D. Magnetically recoverable TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> photocatalyst to oxidize bisphenol A from model wastewater under simulated solar light. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(14), 12589-12598. DOI: 10.1007/s11356-016-7564-6 (2017).
- Domínguez, S. PROGRESS AND CHALLENGES IN THE REMOVAL OF EMERGING Avances y retos en la eliminación fotocatalítica de contaminantes emergentes. Tesis doctoral en la Universidad de Cantabria (2017).
- Dong, Y., Li, J., Shi, L., Xu, J., Wang, X., Guo, Z., Liu, W. Graphene oxide-iron complex: Synthesis, characterization and visible-light-driven photocatalysis. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(3), 644-650. DOI: 10.1039/c2ta00371f (2013).
- EPA. Contaminant Candidate List (CCL) and Regulatory Determination. Recuperado 11 de noviembre de 2019, de <https://www.epa.gov/ccl/contaminant-candidate-list-2-ccl-2> (2005).
- Ercin, A. E., Hoekstra, A. Y. Water footprint scenarios for 2050: A global analysis. *Environment International*, 64, 71-82. DOI: 10.1016/j.envint.2013.11.019 (2013).
- Escudero, C. J., Iglesias, O., Domínguez, S., Rivero, M. J., Ortiz, I. Performance of electrochemical oxidation and photocatalysis in terms of kinetics and energy consumption. New insights into the p-cresol degradation. *Journal of Environmental Management*, 195, 117-124. DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.04.049 (2017).
- Escudero, C. J. Avances en la aplicación de las tecnologías ambientales fotocatalisis y oxidación electroquímica para la remediación de agua contaminada por compuestos orgánicos. Tesis doctoral en la Universidad de Cantabria. DOI: 10.1017/CBO9781107415324.004 (2017).
- Esplugas, S., Giménez, J., Contreras, S., Pascual, E., Rodríguez, M. Comparison of Different Advanced Oxidation Process for Phenol Degradation Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Res*, 1354, 1034-1042. DOI: 10.1016/S0043-1354(01)00301-3 (2002).
- Fu, H., Sun, S., Yang, X., Li, W., An, X., Zhang, H., Yu, A. A facile coating method to construct uniform porous  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@TiO<sub>2</sub> core-shell nanostructures with enhanced solar light photocatalytic activity. *Powder Technology*, 328, 389-396. DOI: 10.1016/j.powtec.2018.01.067 (2018).
- Fu, Y. S., Li, J., Li, J. Metal/semiconductor nanocomposites for photocatalysis:

- Fundamentals, structures, applications and properties. *Nanomaterials*, 9(3). DOI: 10.3390/nano9030359 (2019).
- Fujishima, A., Zhang, X., Tryk, D. A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, 63(12), 515-582. DOI: 10.1016/j.surfrep.2008.10.001 (2008).
- Govindhan, P., Pragathiswaran, C., Chinnadurai, M. A magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> decorated TiO<sub>2</sub> nanoparticles application for photocatalytic degradation of methylene blue (MB) under direct sunlight irradiation. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(8), 6458-6469. DOI: 10.1007/s10854-018-8627-x. (2018).
- Hotłoś, H. Quantity and availability of freshwater resources: The world - Europe - Poland. *Environment Protection Engineering*, 34(2), 67-77 (2008).
- Huang, J. L., Fan, L. Q., Gu, Y., Geng, C. L., Luo, H., Huang, Y. F., Wu, J. H. One-step solvothermal synthesis of high-capacity Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/reduced graphene oxide composite for use in Li-ion capacitor. *Journal of Alloys and Compounds*, 788, 1119-1126. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.03.004 (2019).
- Ignatev, A., Tuhkanen, T. Monitoring WWTP performance using size-exclusion chromatography with simultaneous UV and fluorescence detection to track recalcitrant wastewater fractions. *Chemosphere*, 214, 587-597. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.09.099 (2019).
- Jiang, B., Zheng, J., Qiu, S., Wu, M., Zhang, Q., Yan, Z., Xue, Q. Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation. *Chemical Engineering Journal*, 236, 348-368. DOI: 10.1016/j.cej.2013.09.090 (2013).
- Khan, M. A. M., Khan, W., Ahamed, M., Alhazaa, A. N.. Investigation on the structure and physical properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RGO nanocomposites and their photocatalytic application. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 99, 44-53. DOI: 10.1016/j.mssp.2019.04.005 (2019).
- Kong, L., Li, Z., Huang, X., Huang, S., Sun, H., Liu, M., Li, L. Efficient removal of Pb(II) from water using magnetic Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/reduced graphene oxide composites. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(36), 19333-19342. DOI: 10.1039/c7ta05389d (2017).
- Krzeminski, P., Tomei, M. C., Karaolia, P., Langenhoff, A., Almeida, C. M. R., Felis, E., Fatta-Kassinos, D. Performance of secondary wastewater treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern implicated in crop uptake and antibiotic resistance spread: A review. *Science of the Total Environment*, 648, 1052-1081. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.08.130 (2019).
- Lendzion-Bieluń, Z., Wojciechowska, A., Grzechulska-Damszel, J., Narkiewicz, U., Śniadecki, Z., Idzikowski, B. Effective processes of phenol degradation on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> nanostructured magnetic photocatalyst. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 136, 109178. DOI: 10.1016/j.jpics.2019.109178 (2020).

- Liu, C., Chen, L., Ding, D., Cai, T. Sulfate radical induced catalytic degradation of metolachlor: Efficiency and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 368, 606-617. DOI: 10.1016/j.cej.2019.03.001 (2019).
- Loures, C., Alcântara, M., Filho, H. Advanced Oxidative Degradation Processes: Fundamentals and Applications. *International Review of Chemical Engineering*, 5, 102-120. (2013).
- Lucas, M. S., Peres, J. A., Li Puma, G. Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes ( $O_3$ ,  $O_3/UV$  and  $O_3/UV/H_2O_2$ ) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics. *Separation and Purification Technology*, 72(3), 235-241. DOI: 10.1016/j.seppur.2010.01.016 (2010).
- Majzik, A. Magnetite in aqueous medium: coating its surface and surface coated with it. *Romanian Reports in physics*, 58(3), 281 (2006).
- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., Gernjak, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147(1), 1-59. DOI: 10.1016/j.cattod.2009.06.018 (2009).
- Mei, Q., Zhang, F., Wang, N., Yang, Y., Wu, R., Wang, W.  $TiO_2/Fe_2O_3$  heterostructures with enhanced photocatalytic reduction of Cr(VI) under visible light irradiation. *RSC Advances*, 9(39), 22764-22771. DOI: 10.1039/c9ra03531a (2019).
- Mekonnen, M. M., Hoekstra, A. Y. Four billion people facing severe water scarcity - Supplementary. *Science Advances*, 2(2), e1500323. DOI: 10.1126/sciadv.1500323 (2016).
- Miklos, D. B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K. G., Drewes, J. E., Hübner, U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment - A critical review. *Water Research*, 139, 118-131. DOI: 10.1016/j.watres.2018.03.042 (2018).
- Mirmasoomi, S. R., Mehdipour Ghazi, M., Galedari, M. Photocatalytic degradation of diazinon under visible light using  $TiO_2/Fe_2O_3$  nanocomposite synthesized by ultrasonic-assisted impregnation method. *Separation and Purification Technology*, 175, 418-427. DOI: 10.1016/j.seppur.2016.11.021 (2017).
- Mohamed, H. H., Alomair, N. A., Akhtar, S., Youssef, T. E. Eco-friendly synthesized  $\alpha-Fe_2O_3/TiO_2$  heterojunction with enhanced visible light photocatalytic activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 382, 111951. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2019.111951 (2019).
- Mohd Razip, N. I., Lee, K. M., Lai, C. W., Ong, B. H. Recoverability of  $Fe_3O_4/TiO_2$  nanocatalyst in methyl orange degradation. *Materials Research Express*, 6(7). DOI: 10.1088/2053-1591/ab176e (2019).
- Moztahida, M., Nawaz, M., Kim, J., Shahzad, A., Kim, S., Jang, J., Lee, D. S. Reduced graphene oxide-loaded-magnetite: A Fenton-like heterogeneous catalyst for

- photocatalytic degradation of 2-methylisoborneol. *Chemical Engineering Journal*, 370, 855-865. DOI: 10.1016/j.cej.2019.03.214 (2019a).
- Moztahida, M., Jang, J., Nawaz, M., Lim, S. R., Lee, D. S. Effect of rGO loading on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: A visible light assisted catalyst material for carbamazepine degradation. *Science of the Total Environment*, 667, 741-750. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.02.376 (2019b).
- Muthukrishnaraj, A., Vadivel, S., Kamalakannan, V. P., Balasubramanian, N. α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/reduced graphene oxide nanorod as efficient photocatalyst for methylene blue degradation. *Materials Research Innovations*, 19(4), 258-264. DOI: 10.1179/1433075X14Y.0000000251 (2015).
- Naciones Unidas. Estudio sobre la población mundial en 1999. Recuperado 6 de agosto de 2019, de <http://www.un.org/en/development/desa/index.html> (2015a).
- Naciones Unidas. Objetivos de Desarrollo Sostenible. Recuperado 1 de octubre de 2019, de <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/objetivos-de-desarrollo-sostenible/> (2015b).
- Noh, J., Osman, O. I., Aziz, S. G., Winget, P., Brédas, J. L. A density functional theory investigation of the electronic structure and spin moments of magnetite. *Science and Technology of Advanced Materials*, 15(4). DOI: 10.1088/1468-6996/15/4/044202 (2014).
- O'Connell, P. J., Harms, C. T., Allen, J. R. F. Metolachlor, S-metolachlor and their role within sustainable weed-management. *Crop Protection*, 17(3), 207-212. DOI: 10.1016/S0261-2194(98)80011-2 (1998).
- Ohtani, B. Photocatalysis by inorganic solid materials. *Inorganic Photochemistry* (1.<sup>a</sup> ed., Vol. 63). DOI: 10.1016/b978-0-12-385904-4.00001-9 (2011).
- Ollis, D. F. Kinetics of Photocatalyzed Reactions: Five Lessons Learned. *Frontiers in Chemistry*, 6, 378. DOI: 10.3389/fchem.2018.00378 (2018).
- Orge, C. A., Pereira, M. F. R., Faria, J. L. Photocatalytic-assisted ozone degradation of metolachlor aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 318, 247-253. DOI: 10.1016/j.cej.2016.06.136 (2017).
- Peik-See, T., Lim, H. N., Huang, N. M., Chia, C. H., Harrison, I. Room temperature in situ chemical synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/graphene. *Ceramics International*, 38(8), 6411-6416. DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.05.014 (2012).
- Peik-See, Teo, Pandikumar, A., Ngee, L. H., Ming, H. N., Hua, C. C. Magnetically separable reduced graphene oxide/iron oxide nanocomposite materials for environmental remediation. *Catalysis Science and Technology*, 4(12), 4396-4405. DOI: 10.1039/c4cy00806e (2014).
- Petrie, B., Barden, R., Kasprzyk-Hordern, B. A review on emerging contaminants in

- wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. *Water Research*, 72(0), 3-27. DOI: 10.1016/j.watres.2014.08.053 (2014).
- Qin, Y., Long, M., Tan, B., Zhou, B. RhB Adsorption Performance of Magnetic Adsorbent Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RGO Composite and Its Regeneration through A Fenton-like Reaction. *Nano-Micro Lett*, 6(2), 125-135. DOI: 10.5101/nml.v6i2.p125-135 (2014).
- Ribao, P., Rivero, M. J., Ortiz, I. TiO<sub>2</sub> structures doped with noble metals and/or graphene oxide to improve the photocatalytic degradation of dichloroacetic acid. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(14), 12628-12637. DOI: 10.1007/s11356-016-7714-x (2016).
- Sánchez, M., Rivero, M. J., Ortiz, I. Kinetics of dodecylbenzenesulphonate mineralisation by TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 101(3-4), 515-521. DOI: 10.1016/j.apcatb.2010.10.023 (2011).
- Santos de Araújo, K., Antonelli, R., Gaydeczka, B., Granato, A. C., Malpass, G. R. P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. *Revista Ambiente e Agua*, 9(3), 445-458. DOI: 10.4136/1980-993X (2016).
- Sauvé, S., Desrosiers, M. A review of what is an emerging contaminant. *Chemistry Central Journal*, 8(1), 1-7. DOI: 10.1186/1752-153X-8-15 (2014).
- Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación, Universidad de Málaga. Microscopía Electrónica de Barrido. Recuperado 18 de octubre de 2019, de <http://www.scai.uma.es/areas/micr/sem/sem.html> (2019).
- Srinivasan, A., Saha, M., Caufield, K., Abida, O., Liao, P. H., Lo, K. V. Microwave-Enhanced Advanced Oxidation Treatment of Lipids and Food Wastes. *Water, Air, and Soil Pollution*, 229(7). DOI: 10.1007/s11270-018-3894-y (2018).
- Țucureanu, V., Matei, A., Avram, A. M. FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 46(6), 502-520. DOI: 10.1080/10408347.2016.1157013 (2016).
- Vieira Guelfi, D. R., Gozzi, F., Machulek, A., Sirés, I., Brillas, E., de Oliveira, S. C. Degradation of herbicide S-metolachlor by electrochemical AOPs using a boron-doped diamond anode. *Catalysis Today*, 313, 182-188. DOI: 10.1016/j.cattod.2017.10.026 (2018).
- Wang, J., Chen, Y., Liu, G., Cao, Y. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of inexpensive and non-toxic Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nano-composites supported by montmorillonite and modified by graphene. *Composites Part B: Engineering*, 114, 211-222. DOI: 10.1016/j.compositesb.2017.01.055 (2017).
- World Resources Institute. Water Stress by Country: 2040. Recuperado 6 de agosto de 2019, de <http://www.wri.org/blog/2015/08/ranking-world's-most-water->

stressed-countries-2040 (2015).

Worldometers. World population. Recuperado 6 de agosto de 2019, de <https://www.worldometers.info/world-population/> (2019).

Yang, X., Chen, W., Huang, J., Zhou, Y., Zhu, Y., Li, C. Rapid degradation of methylene blue in a novel heterogeneous Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@rGO@TiO<sub>2</sub>-catalyzed photo-Fenton system. *Scientific Reports*, 5, 1-10. DOI: 10.1038/srep10632 (2015).

Yoon, Y., Park, W. K., Hwang, T. M., Yoon, D. H., Yang, W. S., Kang, J. W. Comparative evaluation of magnetite-graphene oxide and magnetite-reduced graphene oxide composite for As(III) and As(V) removal. *Journal of Hazardous Materials*, 304, 196-204. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.10.053 (2015).

Zemolin, C.R., Avila, L.A., Cassol, G.V., Massey, J.H., Camargo, E. R. Environmental Fate S-Metolachlor - a Review -. *Planta Daninha, Viçosa-MG*, 32(3), 655-664 (2014).

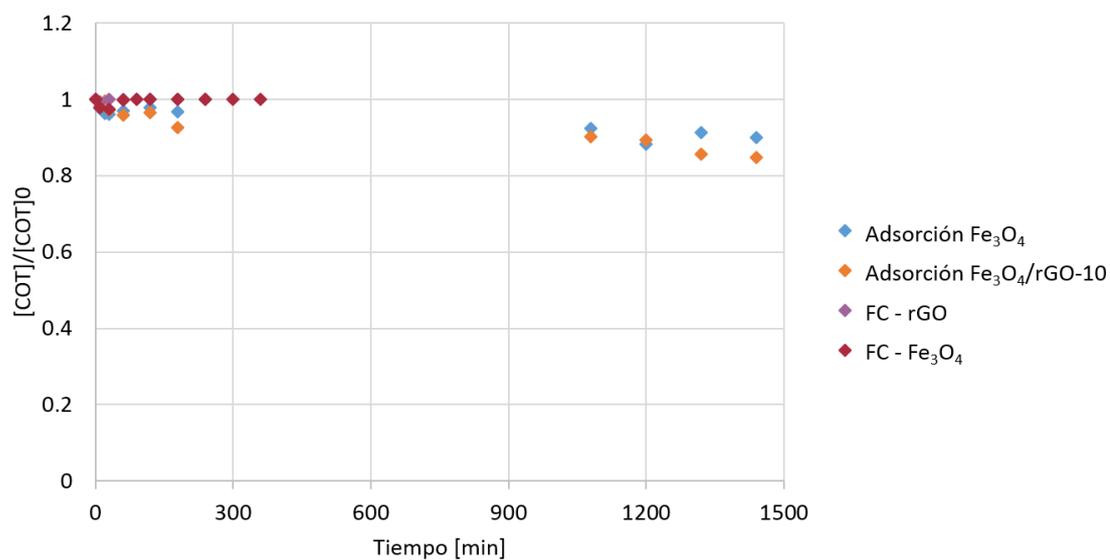
Zhang, J., Zhou, P., Liu, J., Yu, J. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO<sub>2</sub>. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(38), 20382-20386. DOI: 10.1039/c4cp02201g (2014).

Zhu, D., Zhou, Q. Action and Mechanism of Semiconductor Photocatalysis on Degradation of Organic Pollutants in Water Treatment: A Review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 12, 100255. DOI: 10.1016/j.enmm.2019.100255 (2019).

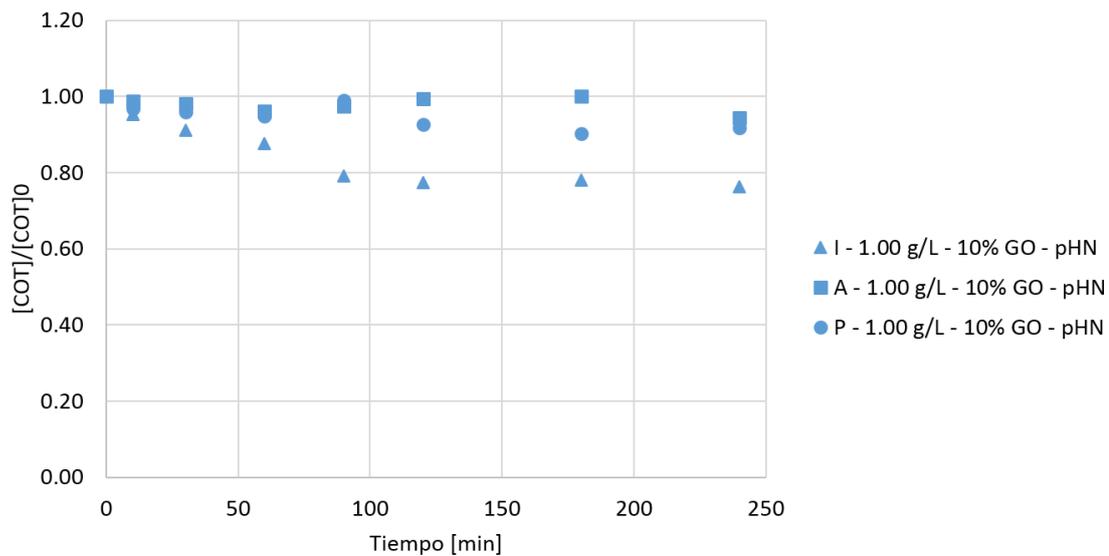
Zubir, N. A., Yacou, C., Motuzas, J., Zhang, X., Diniz Da Costa, J. C. Structural and functional investigation of graphene oxide-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites for the heterogeneous Fenton-like reaction. *Scientific Reports*, 4, 1-8. DOI: 10.1038/srep04594 (2014).

## 8. ANEXOS

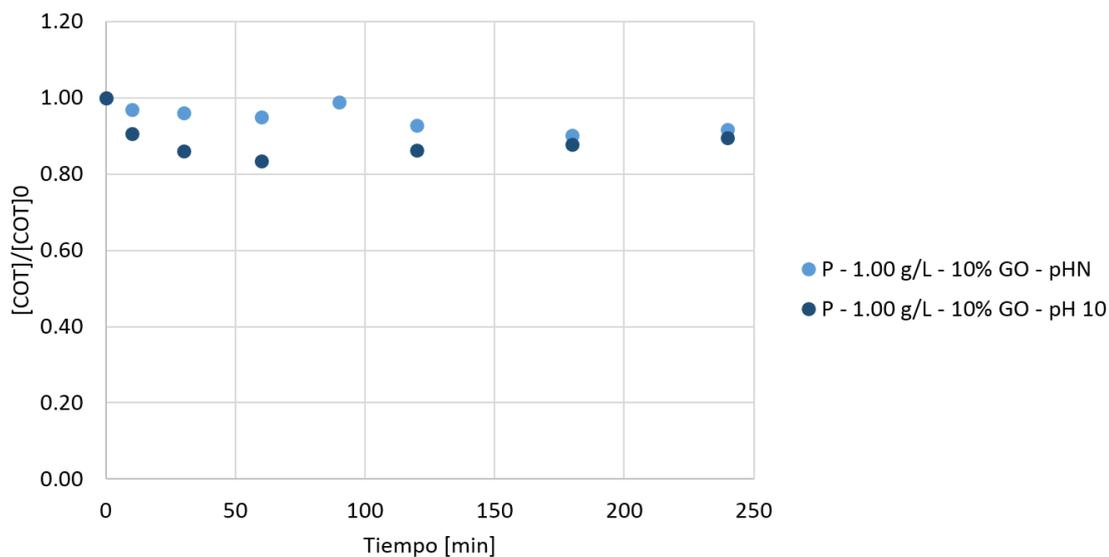
En este apartado se muestran las gráficas restantes de la mineralización de MTLC. En la Figura 8.1 aparecen las curvas de los experimentos preliminares. En la Figura 8.2, en la Figura 8.3, en la Figura 8.4 y en la Figura 8.5 se muestran las curvas de los grupos experimentales 1, 2, 4 a) y 4 b) respectivamente.



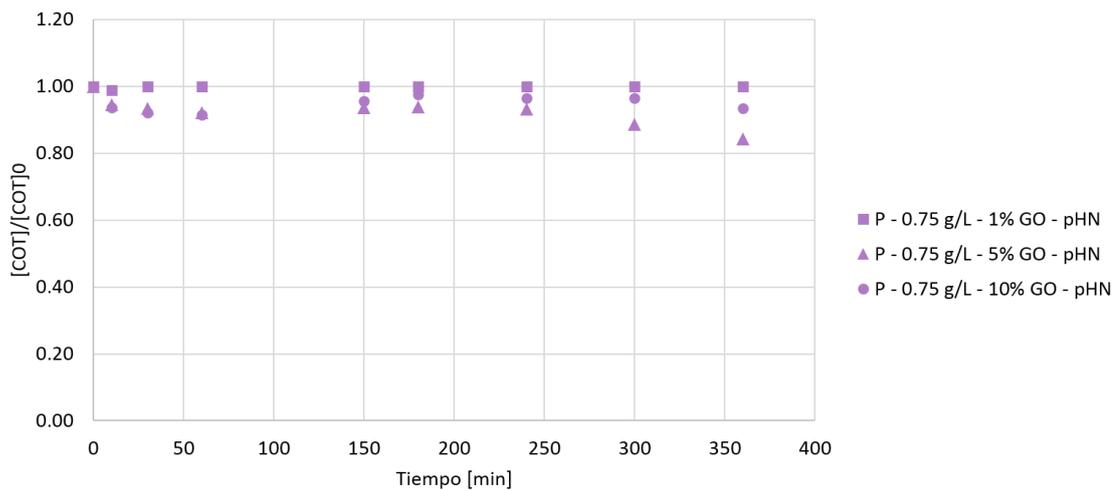
**Figura 8.1.** Resultados de mineralización de los experimentos preliminares.



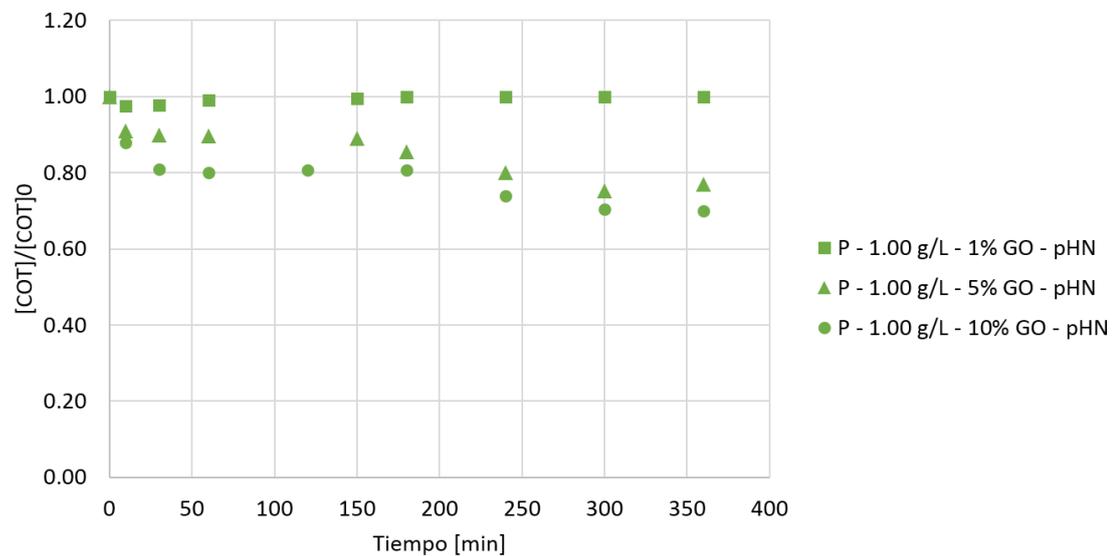
**Figura 8.2.** Resultados de mineralización del grupo 1.



**Figura 8.3.** Resultados de mineralización del grupo 2.



**Figura 8.4.** Resultados de mineralización del grupo 4 a).



**Figura 8.5.** Resultados de mineralización del grupo 4 b).