



**Universidad**  
Zaragoza

## Trabajo Fin de Grado

Desarrollo de Nuevos Sistemas de Captura y  
Recuperación de Aerosoles Nanoparticulados  
Presentes en Ambientes Ocupacionales

Autor

José Francisco Pola Alonso

Directores

Francisco Balas Nieto  
M<sup>a</sup> Pilar Lobera González

Universidad de Zaragoza / Escuela de Ingeniería y Arquitectura  
2015



## DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe acompañar al Trabajo Fin de Grado (TFG)/Trabajo Fin de Máster (TFM) cuando sea depositado para su evaluación).

D./D<sup>a</sup>. JOSÉ FRANCISCO POLA ALONSO

con nº de DNI 25191834A en aplicación de lo dispuesto en el art.

14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo

de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la

Universidad de Zaragoza,

Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster)  
Grado \_\_\_\_\_, (Título del Trabajo)

DESARROLLO DE NUEVOS SISTEMAS DE CAPTURA Y RECUPERACIÓN DE  
AEROSOLAS NANOPARTICULADOS PRESENTES EN AMBIENTES  
OCUPACIONALES

\_\_\_\_\_ es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser citada debidamente.

Zaragoza, 19 de Noviembre de 2015

Fdo: JOSÉ FRANCISCO POLA ALONSO

# **AGRADECIMIENTOS**

*En primer lugar, quiero dar las gracias a mis Directores, Francisco Balas y M<sup>a</sup> Pilar Lobera, por ofrecerme la posibilidad de realizar este Trabajo Fin de Grado y ayudarme a llevarlo a cabo hasta el final.*

*Igualmente se lo agradezco al Instituto de Nanociencia de Aragón (INA), al Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, a todas las personas que lo constituyen y especialmente a Alberto Clemente y Nuria Navascués por su buena disposición.*

**Desarrollo de Nuevos Sistemas de Captura**  
**y Recuperación de Aerosoles**  
**Nanoparticulados Presentes en Ambientes**  
**Ocupacionales**

**RESUMEN**

*El presente Trabajo Fin de Grado se enfoca en el desarrollo de sistemas de captura y recuperación de aerosoles nanoparticulados basados en captadores húmedos empleando sistemas de retención de chorro de líquido (“jet mixer”) para obtener una suspensión líquida de las nanopartículas presentes en la fase aerosol. El postratamiento mediante diferentes métodos servirá para la eliminación sin riesgos de nanomateriales potencialmente dañinos. Asimismo, el sistema permitirá la recuperación y reciclado de nanopartículas de alto valor añadido mediante procedimientos de recogida y estabilización de las suspensiones acuosas producidas.*

*Con este objetivo, se ha diseñado un sistema que permite la aerosolización de materiales nanoparticulados ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y su posterior captura en fase líquida mediante sistemas que ponen en contacto ambas fases. Se ha estudiado la eficacia de captura en función de la naturaleza y características de los nanomateriales, de las condiciones de operación, de la concentración de la corriente de recirculación, de la disposición del sistema de captura y de los métodos utilizados para generar el aerosol.*

*Además se ha monitorizado la calidad del aire a la salida de sistema midiendo la concentración de partículas y su distribución de tamaños en fase aerosol, así como el empleo de técnicas avanzadas de análisis de nanomateriales (por ejemplo, DLS y TEM) para la caracterización de las suspensiones de partida, de los aerosoles y de las nanopartículas capturadas.*

# ÍNDICE

	<u>Pág.</u>
<b>CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>4</b>
1.1. NANOTECNOLOGÍA .....	4
1.1.1 <i>Importancia de la nanotecnología</i> .....	4
1.1.2 <i>Aplicaciones y productos de consumo</i> .....	5
1.1.3 <i>Nanotecnología y seguridad industrial</i> .....	6
1.2. <b>GENERACIÓN DE AEROSOLAS NANOPARTICULADOS</b> .....	6
1.3. <b>SISTEMAS DE CAPTURA DE MATERIAL PARTICULADO</b> .....	7
1.4. <b>OBJETIVO</b> .....	10
1.5. <b>CRONOGRAMA</b> .....	10
1.6. <b>DESCRIPCIÓN DE LA MEMORIA</b> .....	11
<b>CAPÍTULO 2: METODOLOGÍA</b> .....	<b>12</b>
2.1. <b>SISTEMA EXPERIMENTAL</b> .....	12
2.1.1 <i>Zona de generación de aerosoles</i> .....	12
2.1.2 <i>Zona de captura y recuperación</i> .....	13
2.1.3 <i>Zona de control y monitorización</i> .....	13
2.2. <b>DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO EXPERIMENTAL</b> .....	14
2.2.1 <i>Reactivos</i> .....	14
2.2.2 <i>Síntesis de materiales nanoparticulados</i> .....	14

2.2.3 Equipos utilizados .....	15
2.2.4 Preparación de suspensiones coloidales acuosas nanoparticuladas estables.....	16
2.2.5 Sistemas de generación de aerosoles utilizados.....	17
2.2.6 Sistema de captura .....	18
2.2.7 Ensayos de captura.....	19
<b>CAPÍTULO 3: RESULTADOS .....</b>	<b>20</b>
3.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS SUSPENSIONES COLOIDALES NANOPARTICULADAS EMPLEADAS PARA LA GENERACIÓN DE AEROSOLES.....	20
3.2. ENSAYOS DE CAPTURA DE NANOPARTÍCULAS PRESENTES EN AEROSOLES GENERADOS POR VÍA HÚMEDA .....	24
3.2.1 Monitorización de la calidad del aire a la salida del sistema .....	24
3.2.2 Caracterización del agua de recirculación.....	34
3.2.3 Estudio de las condiciones de la corriente de recirculación.....	36
3.2.4 Variaciones en la disposición del sistema de captura.....	37
3.3. ENSAYOS DE CAPTURA DE NANOPARTÍCULAS PRESENTES EN AEROSOLES GENERADOS POR VÍA SECA.....	38
3.3.1 Monitorización de la calidad del aire a la salida del sistema .....	38
3.3.2 Caracterización por DLS.....	40
<b>CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES .....</b>	<b>42</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>44</b>
<b>ANEXO 1: NANOMATERIALES .....</b>	<b>45</b>
<b>ANEXO 2: CALIBRACIÓN DE LA BOMBA PERISTÁLTICA.....</b>	<b>46</b>
<b>ANEXO 3: EQUIPOS .....</b>	<b>47</b>

---

<i>ANEXO 4: IMÁGENES DEL SISTEMA EXPERIMENTAL</i> .....	53
<i>ANEXO 5: ENSAYOS</i> .....	56

# CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

---

Este Trabajo de Fin de Grado se enmarca en la línea de investigación en Nanoseguridad centrada en el estudio de aspectos medioambientales, de seguridad e higiene en el trabajo de las nuevas aplicaciones nanotecnológicas. Esta línea de investigación se está desarrollando en el Instituto de Nanociencia de Aragón (INA) de la Universidad de Zaragoza, por el grupo NFP liderado por el Prof. Jesús Santamaría del departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medioambiente de la Universidad de Zaragoza.

## **1.1. Nanotecnología**

En la actualidad los conceptos de Nanociencia y Nanotecnología están directamente relacionados con la creación de materiales útiles, dispositivos y sistemas a través de un control de sus componentes a escala nanométrica, con el objetivo de explotar las nuevas propiedades y fenómenos que emergen a dicha escala.

En estos momentos es difícil establecer una distinción estricta entre las investigaciones básicas aplicadas y los desarrollos tecnológicos en Nanociencia y Nanotecnología. Es por ello que se emplea el término Nanotecnología para englobar tanto a la ciencia como a la tecnología a escala nanométrica.

### **1.1.1 Importancia de la nanotecnología**

La manipulación de la materia a escala nanométrica no es algo reciente. Estudios arqueológicos han demostrado que ya los artesanos romanos del Siglo II añadían pequeñas partículas metálicas durante el proceso de soplado del vidrio para modificar su coloración y apariencia. De forma similar, se ha identificado el empleo de partículas finas de tamaño submicrométrico en el pigmento Azul de Egipto, utilizado desde la antigüedad (*Johnson-McDaniel et al. 2013*). No obstante es a partir de la segunda parte del Siglo XX, en la que se describen las propiedades físicas de la materia a escala nanométrica, cuando se comienza a desarrollar el empleo de materiales de tamaño cada vez menor. A principios de los años 90, el equipo de Sumio Iijima en la Corporación NEC en Japón descubre los nanotubos de carbono, dando comienzo a la verdadera expansión de la nanotecnología.

Cabe destacar que a escala nanométrica se observan cambios cualitativos en las propiedades de la materia, observándose fenómenos de naturaleza cuántica tales como las diferencias en la capacidad de emisión de luz en función del tamaño de partícula (quantum dots). Además también se pueden observar cambios cuantitativos en los nanomateriales que se atribuyen al efecto de una mayor relación superficie y el volumen del material. Dado que la superficie de estos ocupa una mayor proporción del tamaño del material, se ha observado un mayor grado de reactividad en nanopartículas.

Estos factores, entre otros que se van descubriendo en los últimos años, han acrecentado el empleo de nanomateriales para diferentes aplicaciones tecnológicas. Se ha descrito la utilización de nanopartículas como catalizadores heterogéneos en diferentes procesos químicos, así como en el diseño de sistemas de liberación controlada de fármacos y otras aplicaciones en biomedicina. Asimismo, su empleo es clave para el desarrollo de sistemas de almacenamiento eficaz de energía y en sensores químicos de alta eficacia. Dado que las nanoestructuras son sistemas tan pequeños, se han puesto en marcha aplicaciones basadas en una mayor densidad de componentes electrónicos. Mediante el control de las interacciones y la complejidad de las nanoestructuras pueden lograrse nuevos dispositivos electrónicos, circuitos de menor tamaño y más rápidos, funciones más sofisticadas y una gran reducción de la potencia consumida.

### **1.1.2 Aplicaciones y productos de consumo**

La nanotecnología es una realidad, proporcionando además conceptos que ya han dejado atrás el laboratorio y entrado en el terreno comercial. El empleo de nanomateriales ha alcanzado casi todos los sectores industriales con un gran impacto económico. Las perspectivas de crecimiento para el mercado nanotecnológico son espectaculares estimándose que las ventas de productos con componentes nanotecnológicos superen los 4000 billones de dólares USA para 2020. Hacia 2006 se compiló en Estados Unidos el primer registro de productos comerciales que empleaban algún tipo de nanotecnología. El número de productos fue entonces de 212 y contenía algunos dispositivos electrónicos, materiales de alta tecnología y cosméticos. Ese mismo listado supera hoy ampliamente los 1800 productos y son los relacionados con la salud y el bienestar personal los que dominan el inventario.

En cuanto a materiales, la mayor parte del inventario la ocupan los compuestos con nanopartículas de plata, por sus capacidades antimicrobianas, frente a otros materiales como los nanotubos de carbono y otros óxidos metálicos tales como el dióxido de titanio, el óxido de silicio y el óxido de cinc. La mayor parte de estos productos se manufacturan en los Estados Unidos y China, seguidos muy de lejos por Canadá, Alemania e India. En España existe una actividad de investigación científica muy considerable, que afortunadamente no desdeña las aplicaciones. En número de patentes relacionadas con la nanotecnología nos situamos por delante de países como Italia o Rusia.

La previsión es que la nanotecnología tenga una gran expansión en los próximos años y que los nanomateriales cada vez estén más presentes en más sectores y productos pero para esto se deben desarrollar procesos de producción que permitan sintetizar estos nanomateriales a un precio razonable para que sea rentable para la industria. Además, el Programa Marco de investigación e innovación de la Unión Europea, Horizonte 2020 (H2020), ha identificado a la Nanotecnología como una de las áreas tecnológicas clave para impulsar la competitividad en Europa.

### **1.1.3 Nanotecnología y seguridad industrial**

Junto con el interés académico e industrial que la Nanotecnología despierta, han surgido algunas voces cuestionando la seguridad de los nanomateriales para la salud humana y el medio ambiente. Es un hecho demostrado que ciertas composiciones de nanopartículas han demostrado repetidamente su capacidad de atravesar membranas biológicas, alcanzando no sólo el citoplasma sino el núcleo de distintos tipos de células. Esta característica posibilita prometedoras aplicaciones biomédicas pero implica también la posibilidad de la absorción indeseada de nanomateriales en el organismo. Los efectos adversos de este hecho se han demostrado claramente en estudios con cultivos celulares y con animales de laboratorio. Existe por lo tanto una preocupación creciente no sólo por los riesgos reales del manejo de nanomateriales, que siempre pueden minimizarse con las medidas de higiene adecuadas, sino porque la percepción de estos riesgos por parte del público puede cambiar la imagen hasta ahora favorable de la nanotecnología.

Cabe destacar que no es sencillo evaluar la toxicidad de los nanomateriales porque depende de su composición química y de otros factores tales como su tamaño, superficie específica y morfología. Pero también del grado de agregación o la presencia de diferentes fases en su superficie, lo que afecta a su solubilidad en medios fisiológicos. Además, el efecto toxicológico de un mismo nanomaterial puede depender de la estirpe celular o, más comúnmente, diferentes indicadores de toxicidad pueden estar en desacuerdo.

El reconocimiento de los posibles efectos adversos de la nanotecnología puede afectar por tanto el desarrollo de ésta, a pesar de los grandes beneficios sociales y económicos que reporta. Por ello, mientras se avanza en la investigación en nanotoxicología, se desarrollan otras aplicaciones, más cercanas a la ingeniería, para gestionar los riesgos y la seguridad de la industria Nano. En este tipo de aproximaciones se analiza el comportamiento de aerosoles formados por nanopartículas, se estudia su generación así como se monitoriza su presencia en el medio ambiente y se desarrollan procedimientos para su retirada y desecho. Partiendo de la base de que las normas actuales de seguridad que se aplican a compuestos químicos no son suficientes, se están desarrollando métodos de manejo seguro de nanomateriales en diferentes escenarios que den respuesta a las necesidades industriales y de consumo de los nanomateriales.

## **1.2. Generación de aerosoles nanoparticulados**

Habitualmente, la generación de aerosoles con partículas de tamaño nanométrico se realiza por métodos de vía húmeda o mediante procedimientos por vía seca.

### **Vía húmeda**

Entre todos los sistemas para producir aerosoles nanoparticulados, la nebulización neumática (Gomez *et al.* 2013) es una de las más simples y convenientes. Este sistema genera una corriente de nanopartículas en aerosol a partir de suspensiones líquidas estables de nanopartículas con diferente concentración.

Un nebulizador hace pasar una corriente de gas a través de la suspensión con suficiente velocidad para romper la película líquida que se forma en el interior debido a la tensión superficial. La película se rompe al paso del aire, formando una nube de pequeñas gotas que contienen las nanopartículas en suspensión. La fase líquida en las gotas se va secando a medida que se desplaza en el aire, de forma que se genera una corriente de nanopartículas sólidas a una velocidad determinada. Tanto la distribución de tamaño de gotas y concentración de gotas de líquido en el aerosol dependen de la velocidad de la corriente de aire que atraviesa el nebulizador, las propiedades de la suspensión y del diámetro de la boquilla del nebulizador. Por su parte, la distribución del tamaño de las nanopartículas y la concentración de ellas en la disolución determina las características del aerosol que se obtiene después del secado.

### Vía seca

A pesar de que la aerosolización por vía húmeda es un procedimiento muy flexible para generar corrientes de nanopartículas, también presenta problemas como la introducción de impurezas del aerosol provenientes del disolvente, la baja concentración de nanopartículas y la variabilidad en el tamaño de gota. Para superar estos inconvenientes se han desarrollado métodos para la generación de aerosoles nanoparticulados en vía seca. Existen en la literatura algunos ejemplos complejos de generación de aerosoles nanoparticulados empleando electrospray o técnicas similares. Sin embargo, en este trabajo hemos empleado lechos fluidizados (Clemente et al. 2013) porque son capaces de producir un flujo constante de nanopartículas durante largo tiempo sin necesidad de una alimentación de material adicional.

## **1.3. Sistemas de captura de material particulado**

En la actualidad existen diferentes sistemas para la captura de partículas, los cuales se describen a continuación (Creus, 2011).

Columna de borboteo: la configuración más simple es un cilindro vertical. El efluente gaseoso ingresa por la parte inferior a través de un distribuidor de gas, el cual puede variar en su diseño y la fase líquida es suministrada en contracorriente. Algunas veces, en las columnas muy altas se instalan placas horizontales perforadas para evitar la coalescencia de las burbujas y lograr una mejor redistribución del efluente gaseoso. La transferencia de materia gas-líquido en la columna depende fuertemente del diámetro de la burbuja y de la cantidad de gas existente en la columna. Un flujo homogéneo se produce únicamente a caudales bajos de gas y cuando las burbujas que abandonan el difusor se distribuyen a lo largo de toda la sección de la columna. En el flujo homogéneo, todas las burbujas ascienden con la misma velocidad y no existe retromezcla de la fase gas. La mezcla del líquido en este tipo de régimen de flujo es bastante limitada y se reduce únicamente a su arrastre en las estelas de las burbujas. Normalmente se opera a mayores velocidades de gas, donde se desarrolla un gran flujo caótico de circulación y se produce el denominado flujo heterogéneo. En este régimen, las burbujas y el líquido tienden a ascender por el centro de la columna mientras que en la proximidad de las paredes existe un flujo descendente de líquido. La circulación de líquido arrastra a las burbujas y produce cierta retromezcla del gas.

Torres de lavado horizontales (scrubbers): son instalaciones de absorción que se utilizan para la depuración de humo, niebla y vapor que pueden transportar sustancias alcalinas, ácidas, reductoras y oxidantes solubles. El proceso de funcionamiento de una torre de lavado horizontal se basa en un lavado que golpea el flujo de aire. Los scrubbers pueden tener uno, dos o tres fases según la naturaleza de las sustancias a absorber y según el número de reactivos necesarios para la absorción de las sustancias transportadas por el humo. Cada fase de la torre de lavado horizontal apoya sobre un tanque de contención para el líquido de lavado, desde el cual una bomba aspira el líquido y a través de un circuito hidráulico (piping) lo envía a un sistema de distribución situado encima de la sección de lavado. El sistema moja el lecho de llenado de la fase, compuesta por elementos (típicamente denominados anillos PALL) que tienen el objetivo de aumentar la superficie de intercambio y el tiempo de contacto de las gotas en caída con el flujo de aire. El líquido vuelve a caer en el tanque de recogida para luego ser bombeado de nuevo en circulación. Según el tipo de torre de lavado horizontal y las sustancias a absorber, se puede utilizar sólo agua o bien se puede efectuar una mezcla con ácidos y con bases. Al final de cada fase se encuentra un separador de gotas para que no haya contaminación entre una fase y la siguiente y entre la última fase y la atmósfera.

Torres de lavado verticales: son instalaciones de absorción muy difundidas por su versatilidad de aplicación. Están compuestas por un cuerpo cilíndrico en que se produce el proceso de depuración. La acción efectuada por la torre es un lavado que tiene el objetivo de neutralizar las partículas nocivas transportadas por el aire. Las sustancias eliminables a través de este proceso son sustancias de naturaleza química orgánica e inorgánica solubles en agua, las cuales son capaces de reaccionar con soluciones acuosas ácidas o básicas (neutralizándose) o sólo con agua. El aire a tratar entra en la torre de lavado a través de una tobera situada por debajo de la masa de cuerpos de llenado. Pasando la masa, el aire queda golpeado por un flujo constante de líquido de lavado aspirado, mediante una bomba de recirculación, desde el tanque de contención situado a la base de la torre de lavado, suministrado por un sistema de distribución situado por encima de la sección de lavado. El líquido se transporta desde el tanque al sistema de distribución mediante un circuito hidráulico. Al final del tratamiento se encuentra un separador de gotas entre la sección de lavado y la atmósfera.

Lavadores Venturi: un lavador Venturi está compuesto principalmente por colector centrífugo (con función de separador de la fracción sólida de la líquida) y por una columna Venturi. La columna Venturi está formada por un cilindro que presenta en su sección mediana una disminución de diámetro. Esta variación de diámetro se debe al principio de Venturi: "la presión de una corriente fluida aumenta disminuyendo la velocidad"; en la columna, pues, se produce una variación de presión que permite la caída de las partículas sólidas contaminantes transportadas en el humo. En el ápice de la columna Venturi se encuentran unas boquillas que rocían agua, para dar un determinado movimiento al humo en la entrada, el agua luego recoge las partículas precipitadas en columna y confluye en el depósito situado por debajo del colector centrífugo. Los lavadores Venturi se utilizan para eliminar las partículas de polvo contenidas en los gases industriales, en particular se utilizan para eliminar las partículas de pequeño tamaño contenidas en los gases corrosivos y peligrosos.

Cámaras de sedimentación: emplean la fuerza de gravedad para eliminar partículas sólidas. El flujo de gas ingresa a una cámara donde disminuye la velocidad del gas. Las partículas más grandes caen del flujo de gas en una tolva. Debido a que las cámaras de sedimentación son efectivas sólo para la eliminación de partículas más grandes, usualmente se usan junto con un dispositivo más eficiente de control.

Filtros de tela o cámara de filtros de bolsa: trabaja bajo el mismo principio que una aspiradora de uso doméstico. El flujo de gas pasa por el material del filtro que retira las partículas. El filtro de tela es eficiente para retener partículas finas y puede sobrepasar un 99% de eliminación en la mayoría de las aplicaciones. Una desventaja del filtro de tela es que si el efluente está a altas temperaturas, a menudo tienen que ser enfriados antes de entrar en contacto con el medio filtrante.

Precipitadores electrostáticos (PES): presentan una elevada eficiencia de captura (cercana al 99%) para todo el espectro de tamaño de partículas de material particulado. Sin embargo, presentan una gran sensibilidad a variables eléctricas, como son el voltaje y la frecuencia de suministro de electricidad. Los PES capturan las partículas sólidas en un flujo de gas por medio de electricidad, que las carga para atraerlas a placas metálicas de carga opuesta. Las partículas se retiran de las placas de forma mecánica y se recolectan en una tolva ubicada en la parte inferior de la unidad.

Ciclones: fuerzan a los gases a seguir un movimiento circular que ejerce una fuerza centrífuga sobre las partículas y las dirige a las paredes exteriores del ciclón. Las paredes del ciclón se tornan angostas en la parte inferior del dispositivo, lo que permite que éstas sean recolectadas en una tolva. El efluente filtrado es expulsado por la parte superior de la cámara, pasando por un espiral de flujo ascendente o vórtice formado por una espiral que se mueve hacia abajo. Estos sistemas son construcciones simples, sin partes móviles, lo cual facilita la operación y el mantenimiento. Estos sistemas son adecuados para capturar el material particulado de tamaño superior a 5  $\mu\text{m}$ .

Filtros HEPA ("High Efficiency Particulate Air"): se componen por una malla de fibras de vidrio entrelazadas con diámetros entre 0,5 y 2,0  $\mu\text{m}$ . Habitualmente este tipo de filtros se encuentran ensamblados en carcasas de polietileno con una zona de entrada y salida. Existen diferentes clasificaciones de filtros HEPA en función de su eficacia de retención de las partículas sólidas comprendidas entre 200 y 300 nm, que son aquellas consideradas más penetrantes.

Sin embargo, todos los sistemas propuestos para la retención y eliminación de materia nanoparticulada de las corrientes de aerosol provocan también cambios irreversibles en la estructura y tamaño de esas nanopartículas. Dada la importancia de este tipo de materiales y el alto coste asociado a su manufactura, es necesario diseñar sistemas que permitan la captura selectiva de estos materiales en corrientes aéreas y su posterior recuperación. De esta manera se mejorará la eficiencia de los procesos de síntesis y manejo de nanomateriales. Desde un punto de vista analítico, el estudio de la captura de nanopartículas presentes en corrientes aéreas permitirá también determinar la evolución de éstos desde la fase aerosol a la fase líquida. Los cambios morfológicos que sufren los nanomateriales en este proceso son de enorme interés para establecer la dinámica de aerosoles y el comportamiento de éstos en medios fisiológicos.

## **1.4. Objetivo**

Las actividades industriales dentro del sector nanotecnológico son susceptibles de generar emisiones líquidas y/o gaseosas que contengan nanomateriales (ENMs). Así el desarrollo de nuevos métodos para el tratamiento de estas corrientes de líquido y de gas adquiere una gran relevancia para el avance de la nanotecnología, dado que actualmente no existen protocolos bien establecidos para mitigar sus efectos en la salud y el medioambiente.

En este contexto, el objetivo del trabajo es el desarrollo de sistemas de captura y recuperación de aerosoles nanoparticulados basados en captadores húmedos, empleando sistemas de retención de chorro de líquido (“jet mixer”) para obtener un residuo líquido que contenga materiales nanoparticulados que pueda ser eliminado por métodos convencionales o bien permita la recuperación de ENMs en una suspensión estable.

## **1.5. Cronograma**

Para la consecución de los objetivos marcados en este trabajo, se ha diseñado un plan de trabajo formado por las siguientes tareas:

1. Generación de efluentes gaseosos modelo que contengan ENMs de uso habitual en el sector nanotecnológico.
2. Estudio de la eficacia de retención de ENMs del sistema de captura objeto de estudio en función: (a) de la naturaleza y características de los ENMs presentes en la fase aerosol; (b) del caudal de agua empleada en el sistema de captura y (c) de la variación de la concentración de corriente del líquido empleado para capturar el material nanoparticulado
3. Monitorización de la calidad del aire a la salida del sistema experimental en términos de concentración de número de nanopartículas y distribución de tamaños de partícula presentes en la fase aerosol.
4. Empleo de técnicas avanzadas de caracterización para el análisis de las suspensiones de partida, los aerosoles y los ENMs capturados.

## **1.6. Descripción de la memoria**

La presente memoria se estructura de la siguiente manera:

Capítulo 1: Introducción. Se resalta la importancia de la nanotecnología, las aplicaciones y productos de consumo, la seguridad industrial, generación de aerosoles nanoparticulados, sistemas de captura, se señala el objetivo del trabajo y el cronograma seguido.

Capítulo 2: Metodología. Se describe el sistema y el método experimental, reactivos y equipos utilizados, síntesis de materiales nanoparticulados, preparación de suspensiones acuosas, sistemas de generación de aerosoles y el sistema de captura utilizado.

Capítulo 3: Resultados. Se muestran los resultados obtenidos en los ensayos de captura empleando distintos nanomateriales. En el caso de SiO<sub>2</sub>, también se muestran los resultados obtenidos al variar las condiciones del agua de recirculación, la disposición del sistema de captura y generando nanopartículas de SiO<sub>2</sub> mediante vía seca.

Capítulo 4: Conclusiones. Se exponen las conclusiones a las que se han llegado derivadas de los resultados obtenidos en este trabajo.

Bibliografía. Se recopilan todas las referencias citadas a lo largo de la memoria.

Anexo 1: Nanomateriales. Se señalan los nanomateriales estudiados y sus aplicaciones más significativas.

Anexo 2: Calibración de la bomba peristáltica. Se detalla el procedimiento seguido para el calibrado de la bomba de recirculación.

Anexo 3: Equipos. Se describen los equipos utilizados para la realización de las medidas y la caracterización de las nanopartículas en fase aerosol y en fase líquida.

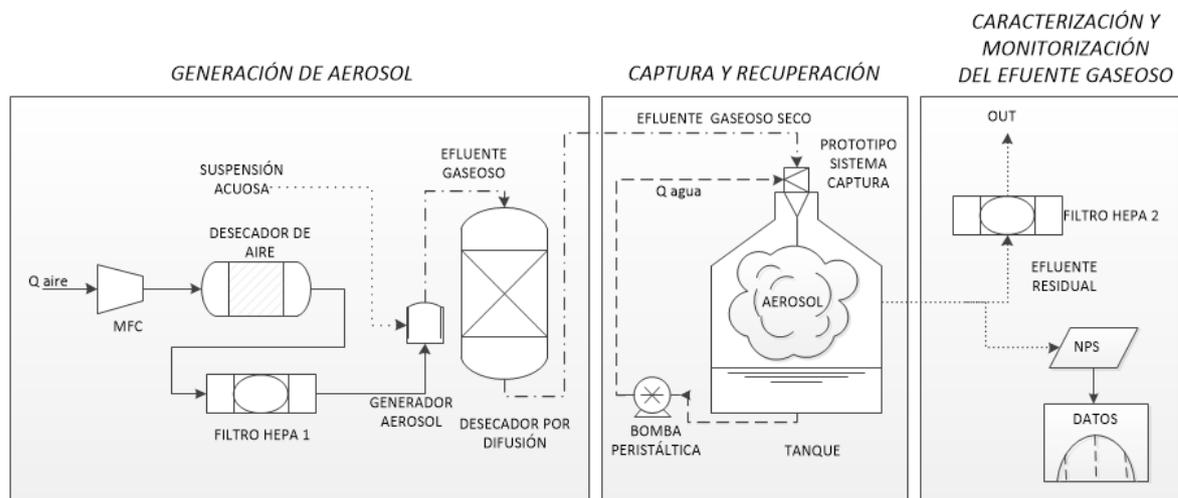
Anexo 4: Imágenes del sistema experimental. Se muestran fotografías del sistema experimental y de sus componentes.

Anexo 5: Ensayos. Se muestran los resultados obtenidos en términos de (nº partículas/cm<sup>3</sup>) a la salida del sistema en todos los ensayos de captura realizados en este Trabajo Fin de Grado.

## CAPÍTULO 2: METODOLOGÍA

### 2.1. Sistema experimental

La instalación experimental empleada para la generación y captura de aerosoles nanoparticulados (*Figura 1*) se ha construido siguiendo los parámetros de diseño desarrollados anteriormente por el equipo de investigación en el que se ha llevado a cabo este proyecto. En concreto, se pueden distinguir tres zonas: (1) generación de aerosoles, (2) captura y recuperación, y (3) caracterización y monitorización del efluente gaseoso. A continuación se muestra el diagrama de flujo de la instalación y se describen brevemente sus componentes.



**Figura 1.** Diagrama de flujo del sistema experimental.

#### 2.1.1 Zona de generación de aerosoles

Controlador de flujo másico de aire (CFM): se utiliza para controlar con precisión el caudal de aire que se alimenta al sistema. En los experimentos realizados se ha empleado aire sintético. El controlador de flujo másico empleado puede suministrar un caudal máximo de 10 L/min.

Desecador de aire: su función es retener la humedad que pueda tener la corriente de aire que se introduce al sistema. Está compuesto por un lecho de gel de sílice.

Filtro HEPA 1: se emplea para retener las partículas que puedan estar presentes en la línea de aire sintético.

Generador de aerosoles: se han propuesto las siguientes alternativas para la generación de corrientes aéreas de nanopartículas:

*Vía húmeda:* se ha empleado un nebulizador Philips modelo Side Stream® para generar aerosoles de nanopartículas de SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> con distinto tamaño de partícula y concentración. En el apartado 2.2.5 se describe detalladamente su construcción y las condiciones de nebulización.

*Vía seca:* se ha utilizado un generador de aerosoles de lecho fluidizado de esferas de vidrio recubiertas nanopartículas de SiO<sub>2</sub> como el descrito en el apartado 2.2.5.

*Desecador por difusión:* es un dispositivo utilizado para eliminar por difusión la humedad de la corriente gaseosa generada por el nebulizador. Consta de dos cilindros concéntricos, el cilindro interior es una malla metálica de acero inoxidable y el cilindro exterior es un tubo de metacrilato que constituye la carcasa del desecador. El espacio anular entre los dos cilindros está relleno de gel de sílice, que mantiene una atmósfera seca en el conducto interior del desecador. A su paso a través del cilindro interior, las gotas van progresivamente perdiendo agua por difusión hacia la región anular. Si el cilindro es suficientemente largo, las gotas se secan completamente, quedando suspendidas en la corriente de aire las nanopartículas secas. El estado del gel de sílice se examinó después de cada ensayo y se regeneró la capacidad adsorbente de la sílice mediante calefacción a 120°C durante 12 h.

### **2.1.2 Zona de captura y recuperación**

*Tanque:* es donde se realizan los ensayos de captura. Se trata de un depósito en el que hay una cierta cantidad de agua, tipo MilliQ®, que es recirculada continuamente mediante una bomba peristáltica durante los ensayos de captura de material nanoparticulado. En la zona libre del tanque se dispersa el aerosol nanoparticulado tras pasar por el sistema de captura en las distintas condiciones ensayadas. La toma de muestras de la fase aerosol se realiza en esta zona libre del tanque, en la parte superior.

*Bomba peristáltica:* se utiliza para la recirculación del agua. Se ha realizado un calibrado de la misma (véase anexo 2) para poder seleccionar el caudal deseado en cada caso. Se ha trabajado con 200, 350 y 500 mL/min.

*Prototipo de sistema de captura:* es un sistema basado en captadores de material particulado tipo “jet mixer”. Es una pieza de plástico con un estrechamiento en su sección donde se unen el agua impulsada por la bomba y el efluente gaseoso (véase apartado 2.2.6).

### **2.1.3 Zona de control y monitorización**

*Filtro HEPA 2:* filtro idéntico al instalado en la zona de generación y cumple la misma función.

*Espectrómetro de nanopartículas (NANO-ID NPS 500):* es un equipo cuyo funcionamiento se basa en el de un clasificador electrostático y está compuesto por un analizador de movilidad eléctrica y un contador de núcleos de condensación que permite medir la concentración de partículas presentes en el aire (nº partículas/cm<sup>3</sup>) y la distribución de tamaños de las mismas en el rango de 5 a 500 nm (véase anexo 3).

## 2.2. Descripción del método experimental

### 2.2.1 Reactivos

A continuación, la *Tabla 1* muestra todos los reactivos utilizados a lo largo del Trabajo Fin de Grado.

**Tabla 1.** Reactivos utilizados

REACTIVOS	MARCA COMERCIAL	Nº IDENTIFICACIÓN
Etanol absoluto	PANREAC	nº CE: 200-578-6
TEOS (Tetraetil ortosilicato)	ALDRICH	CAS: 78-10-4
NH <sub>3</sub> OH (NH <sub>3</sub> al 30%)	PANREAC	CAS: 1336-21-6
Agua MiliQ®	MILLIPORE	-----
Acetil acetato de hierro III	FLUKA	CAS: 14024-18-1
Alcohol bencílico 99%	ALDRICH	nº CAT: 10,800-6
Ácido nítrico (HNO <sub>3</sub> ) 64-66%	SIGMA-ALDRICH	CAS: 7697-37-02
Citrato de sodio	SIGMA-ALDRICH	CAS: 6132-04-03
TiO <sub>2</sub> nanopolvo < 25 nm	AEROXIDE	nº LOTE: 613070398
Tween 80 (polisorbato 80)	FLUKA	CAS: 9005-65-6
ZnO nanopolvo < 100 nm	ALDRICH	1314-13-2

### 2.2.2 Síntesis de materiales nanoparticulados

#### Síntesis de SiO<sub>2</sub> – nanoparticulado

Las nanopartículas de SiO<sub>2</sub> se sintetizaron según la síntesis descrita por Stöber (*Stöber et al. 1968*). Durante este procedimiento la polimerización de la sílice tiene lugar mediante reacciones de hidrólisis y condensación de ortosilicato de tetraetilo (TEOS) en una mezcla agua/etanol, con NH<sub>3</sub> como catalizador. El producto obtenido son partículas esféricas de sílice no porosas. Variando la composición del gel de síntesis es posible obtener distintos tamaños de partícula.

El procedimiento concreto seguido durante esta síntesis se detalla a continuación: en 50 mL de etanol absoluto (EtOH) se añaden gota a gota 4 mL de TEOS mientras se está agitando lentamente en una placa. Después de 5 min de agitación se añaden gota a gota 4 mL de NH<sub>3</sub> al 30% que actúa como catalizador, y se mantiene la mezcla en agitación constante durante 5 min para favorecer una mezcla adecuada de los reactivos y la formación de los núcleos de sílice. La composición del gel controla el tamaño de partícula. A continuación, se lleva la suspensión al sonicador durante dos horas para completar el crecimiento de las nanopartículas. Para eliminar el exceso de reactivos utilizados en la síntesis, las partículas se lavan con EtOH, mediante tres ciclos sucesivos de centrifugación (10.000 rpm durante 15 min) y dispersión en ultrasonidos (sonicador 5 min) y se almacenan dispersas en el mismo disolvente.

### **Síntesis de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – nanoparticulado**

Las nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> se sintetizaron siguiendo un procedimiento de síntesis solvotermal asistido por microondas (*Bilecka et al. 2008*) que se detalla a continuación. Se prepara una suspensión de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en alcohol bencílico 0.2 mol/L. Para ello se toman 3 mmol (1.059 g) de precursor del óxido metálico (acetil acetato de hierro III) y se disuelven en 15 mL de alcohol bencílico. La disolución se introduce en un autoclave de teflón y se someta a una tratamiento térmico asistido por microondas, que consta de tres etapas: en la primera se produce un calentamiento de la mezcla durante 3 min desde temperatura ambiente hasta 200 °C, después se mantiene esa temperatura durante 7 min, tras lo que se enfría la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente. Para eliminar el exceso de reactivos utilizados en la síntesis y pasar las nanopartículas a una suspensión acuosa, se realizan tres ciclos sucesivos de centrifugación (21.000 rpm durante 15 min) y dispersión en ultrasonidos (sonicador 5 min). Posteriormente se estabiliza las nanopartículas en medio acuoso para ello, se lleva la suspensión acuosa de las nanopartículas de hierro hasta pH=2, añadiendo ácido nítrico. A continuación se añaden 4 g de citrato de sodio (≥99%) y se calienta la suspensión hasta 80°C y se mantiene esta temperatura durante 30 min.

### **2.2.3 Equipos utilizados**

En el *anexo 3* se describen en detalle los equipos empleados en este trabajo para la caracterización de las nanopartículas sintetizadas, de las suspensiones de nanomateriales empleadas en el nebulizador y para la caracterización de la corriente de aerosol generada en cada caso.

Para monitorizar la concentración de partículas presentes en el aerosol generado y en la corriente de aire de salida del sistema de captura se ha utilizado un espectrómetro de nanopartículas NANO-ID NPS 500 en modo CPC. Este equipo permite también medir la distribución de tamaño de partícula de una corriente gaseosa en un rango desde 5 nm hasta 500 nm, empleándolo en modo SMPS.

Se han caracterizado las suspensiones acuosas determinando el radio hidrodinámico de las partículas mediante medidas de dispersión dinámica de luz (DLS, Dynamic Light Scattering) en un equipo Brookhaven 90 Plus.

Además se ha estudiado la morfología de los nanomateriales empleados en el estudio mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) en un equipo Tecnai T20. Para ello se han tomado muestras en distintos puntos del sistema experimental, lo que ha permitido analizar tanto muestras en fase aerosol como en suspensión acuosa.

### **2.2.4 Preparación de suspensiones coloidales acuosas nanoparticuladas estables**

En todos los casos la suspensión acuosa de partida que se introduce en el nebulizador tiene una concentración de 0.01 mg/mL. Para ello hay varias formas de proceder en función de si se trata de nanopartículas de origen comercial ( $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$ ) o de las sintetizadas en el laboratorio ( $\text{SiO}_2$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). En todos los casos se emplea como disolvente agua de tipo MilliQ<sup>®</sup>. A continuación se detalla el procedimiento a seguir en cada caso:

- a) En el caso de  $\text{TiO}_2$ , la suspensión se prepara por pesada directa de  $\text{TiO}_2$ , nanopolvo < 25 nm. En concreto para preparar 100 mL de se debe pesar 1 mg de  $\text{TiO}_2$ . Al final se añade una gota de Tween 80, polisorbato 80, para estabilizar las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  en medio acuoso y evitar así que se agreguen formando otras nanopartículas de mayor tamaño. La suspensión se sónica durante 5 min para una mejor dispersión.
- b) La suspensión de  $\text{ZnO}$  0.01 mg/mL en medio acuoso se prepara igualmente por pesada directa de  $\text{ZnO}$ , nanopolvo d < 100 nm en concreto para preparar 100 mL de se debe pesar 1 mg de  $\text{ZnO}$ . La suspensión se sónica durante 5 min para una mejor dispersión.
- c) En el caso de la  $\text{SiO}_2$  sintetizada en el laboratorio, en primer lugar se debe obtener una suspensión acuosa de estas NPs. Para ello se deben realizar tres operaciones de lavado con agua tipo MilliQ<sup>®</sup> tal como se ha indicado anteriormente (centrifugando 15 min a 10.000 rpm, eliminando el sobrenadante y completando con agua tipo MilliQ<sup>®</sup>). Una vez que se tiene una suspensión acuosa de  $\text{SiO}_2$ , en primer lugar hay que hallar la concentración de dicha suspensión. Lo que se realiza cogiendo muestras de la suspensión de  $\text{SiO}_2$ , se pesan y se deja evaporar el agua en una estufa. Mediante diferencia de pesada del crisol antes y después de la etapa de secado y sabiendo el volumen de muestra cogido en cada caso, se halla la concentración. Conocida la concentración de la suspensión de partida se toma una alícuota de ésta y se completa con agua tipo MilliQ<sup>®</sup> hasta que se obtenga un volumen conocido de la concentración deseada (0.01 mg/mL).
- d) Para el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticulado sintetizado mediante una ruta solvotermal asistida por microondas se procede del mismo modo al descrito anteriormente para el caso del  $\text{SiO}_2$ .

## 2.2.5 Sistemas de generación de aerosoles utilizados

### Vía húmeda

En este caso se utiliza un nebulizador PHILIPS Side Stream<sup>®</sup> jet nebulizer (*Figura 2*). Las condiciones de operación empleadas son:  $Q_{\text{aire}}$  de 4 y 7 L/min, concentración de la suspensión de nanopartículas empleada en el nebulizador de 0.01 mg/mL, aire filtrado y seco y agua tipo MiliQ<sup>®</sup> (conductividad,  $S=0.1 \mu\text{s/cm}$ ).

El funcionamiento de este tipo de nebulizadores se basa en una corriente de aire que al focalizarse cerca de la película del líquido que se forma mediante un deflector, es capaz de generar un esfuerzo rasante en dicha película suficiente para producir un “spray” formado por gotas de distintos tamaños. El diseño del nebulizador permite que continuamente se vaya formando esa película gracias a que el líquido asciende por tensión superficial desde el reservorio inferior. Además, el resto del sistema posibilita la eliminación de gotas que superen un determinado tamaño y de esta forma se limita el tamaño de gota (*Le Brun et al. 2000*).



**Figura 2.** Imagen del nebulizador PHILIPS Side Stream<sup>®</sup> jet nebulizer empleado para la obtención de aerosoles nanoparticulados por vía húmeda.

### Vía seca

El lecho fluidizado utilizado en el presente trabajo es capaz de producir un flujo constante de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ , preparadas mediante Stöber, sin necesidad de aporte extra de material durante el tiempo de operación (*Figura 3*). El lecho fluidizado se prepara empleando esferas de vidrio de  $2.5 \text{ g/cm}^3$  y de composición  $\text{SiO}_2$  (70-73%),  $\text{Na}_2\text{O}$  (13-15%),  $\text{CaO}$  (7-11%),  $\text{MgO}$  (3-5%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0.5-2%) y  $\text{K}_2\text{O}$  (0.2-0.6%). Tienen una dureza de 6 en la escala de Mohs y un tamaño entre 80 y 150  $\mu\text{m}$ . Para ello, 66 g de estas esferas de vidrio se sumergen en una suspensión de etanol (30 mL) con 0.225 g de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  sintetizadas mediante el método de Stöber descrito anteriormente. Esta mezcla de esferas de vidrio y nanopartículas se remueve hasta que la evaporación total del disolvente. Mediante este procedimiento las nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  quedan adheridas a la superficie de las esferas de vidrio. Estos lechos permiten generar una corriente de aerosol nanoparticulado seco con una distribución de tamaño de partícula muy estrecha y con una concentración de número de partícula estable en el tiempo (*Clemente et al. 2013*).

Las condiciones de operación empleadas han sido, caudal de aire fijo de fluidización de 1.5 L/min, y un caudal de aire de arrastre de 0.5 y 2.5 L/min.

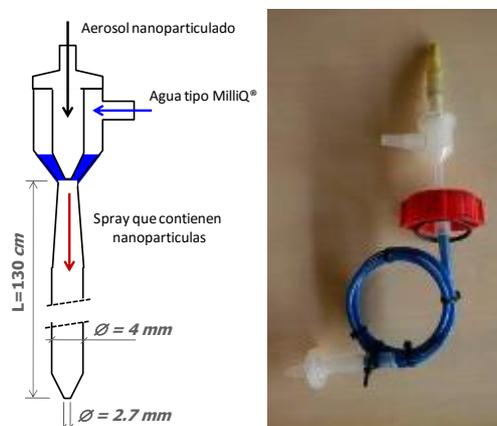


**Figura 3.** Imagen de un lecho fluidizado de esferas de vidrio cubiertas con NPs de sílice.

### 2.2.6 Sistema de captura

El estudio del sistema de captura es la parte esencial del presente Trabajo Fin de Grado. El prototipo de captura está basado en captadores húmedos, empleando sistemas de retención de corro de líquido “jet mixer” para obtener un residuo líquido que contenga las nanopartículas de los materiales capturados y poder así ser eliminado por métodos convencionales, o bien permita la recuperación de los nanomateriales en una suspensión estable.

El sistema consta de dos partes (*Figura 4*), una pieza de plástico con un estrechamiento (tubo de Venturi) donde confluyen el aerosol del material y la corriente de agua que permite capturar las nanopartículas presentes en el aerosol. Esta corriente de agua es recirculada desde el tanque mediante una bomba peristáltica. El estrechamiento que tiene el sistema provoca un aumento de presión y de velocidad del flujo de agua generando una corriente de agua-aerosol con flujo turbulento en forma de “spray”. La segunda parte del sistema está formado por un tubo de 4 mm de diámetro y 1 m de largo, enrollado en espiral, para aumentar el tiempo de contacto entre las nanopartículas presentes en el aerosol y el spray líquido generado, lo que permite elevar así la eficacia del sistema de captura. Cuando se hace pasar la corriente de aerosol a través del sistema de captura húmedo, la corriente de aerosol rompe la película de líquido produciéndose así un contacto íntimo entre las nanopartículas en fase aerosol y el agua de recirculación, pasando parte de las de las NPs a la fase líquida.



**Figura 4.** Esquema e imagen del sistema de captura.

### **2.2.7 Ensayos de captura**

#### **Procedimiento general**

1. Se genera un aerosol de los materiales nanoparticulados que son objeto de estudio mediante nebulización de las suspensiones acuosas estables preparadas, o bien empleando el lecho fluidizado descrito en el *apartado 2.2.5*.
2. El aerosol llega al tanque donde se dispersa ocupando todo el volumen disponible.
3. Se caracteriza el flujo de aerosol en términos de concentración de número de nanopartículas, distribución de tamaño y se recogen muestras del material nanoparticulado presente en el aerosol para su análisis por TEM.
4. Se repite este procedimiento tres veces para cada una de las distintas condiciones de operación para asegurar la reproductibilidad del método (*véase anexo 5*).
5. Tras lo cual, se activa el sistema de captura y se hace pasar el aerosol por él, de forma que gran parte de las partículas quedan retenidas en la fase líquida.
6. Del mismo modo, se caracteriza la corriente del aerosol en términos de concentración de número de partículas, distribución de tamaño y se han recogido muestras del material nanoparticulado presente en fase aerosol para su análisis por TEM.
7. Los ensayos con sistema de captura se repiten tres veces para unas condiciones dadas, distintos caudales de recirculación de agua (*véase anexo 5*).
8. Después de todos los ensayos de un material, sin y con sistema de captura, se coge una muestra del agua de recirculación para su caracterización por TEM.
9. Se guardan muestras de las suspensiones acuosas 0.01 mg/mL, usadas para la nebulización, de todos los materiales para su caracterización por DLS y TEM.

#### **Condiciones de operación**

Para todos los materiales se han realizado ensayos de captura en las siguientes condiciones:

1. Caudal de aire para la nebulización: 4 L/min.
  - Sin sistema de captura.
  - Con sistema de captura: recirculación de 200, 350 y 500 mL/min.
2. Caudal de aire para la nebulización: 7 L/min
  - Sin sistema de captura.
  - Con sistema de captura: recirculación de 500 mL/min.

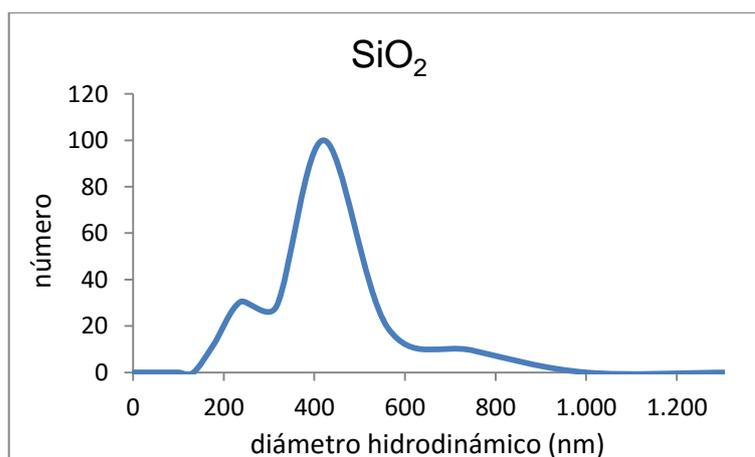
## CAPÍTULO 3: RESULTADOS

Este capítulo presenta los resultados obtenidos del estudio del sistema de captura y recuperación de aerosoles nanoparticulados que se ha desarrollado a lo largo de este Trabajo Fin de Grado. En él se incluyen los resultados obtenidos de la caracterización de los materiales de partida, la generación de aerosoles nanoparticulados modelo empleando diversos sistemas de generación, monitorización de la calidad del aire a la salida del sistema en términos de concentración y distribución de tamaños de ENMs y el análisis de la eficacia de retención de ENMs del prototipo de sistema de captura húmeda en función de la naturaleza y características de los ENMs presentes en el aerosol modelo, y de las condiciones de operación.

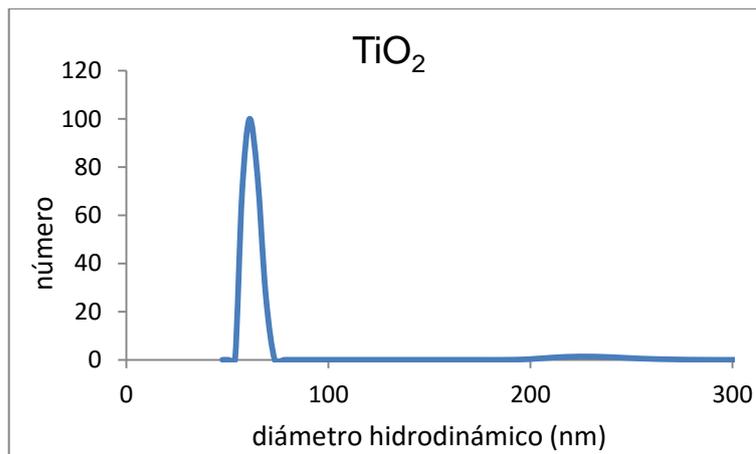
### 3.1. Caracterización de las suspensiones coloidales nanoparticuladas empleadas para la generación de aerosoles

Se han caracterizado por DLS las suspensiones acuosas 0.01 mg/mL de todos los materiales para ver el diámetro de partícula en medio acuoso.

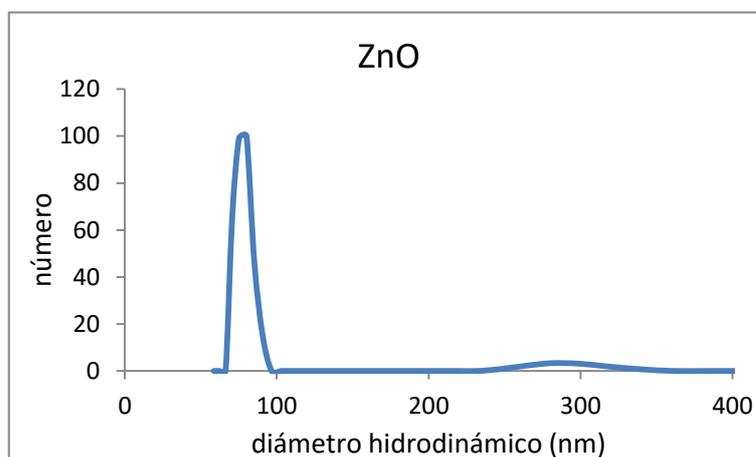
En las Figuras 5, 6, 7 y 8 se representan el diámetro hidrodinámico de partícula en nm frente al número de partículas en unidades relativas. El diámetro hidrodinámico es el diámetro de la partícula propiamente dicho más una capa eléctrica de iones de solvatación que rodean la partícula. El espesor de esta capa depende de la polaridad de la partícula, así que cuanto más polar es la partícula mayor es la capa que la rodea, y del medio en que se encuentre. Con esta técnica podemos ver el “diámetro de la partícula” dependiendo del medio.



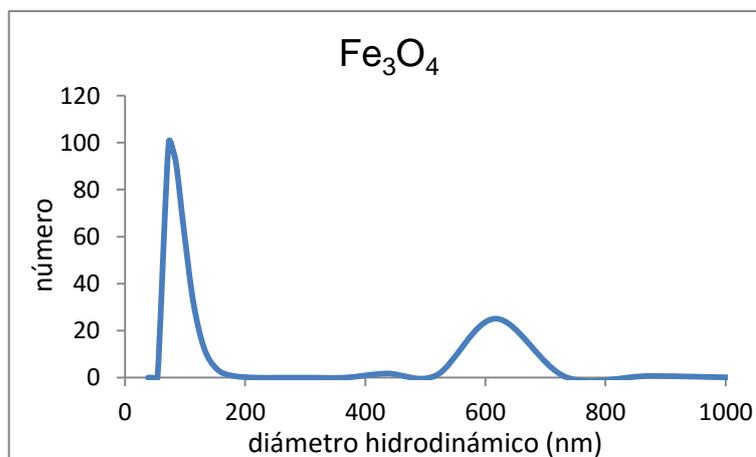
**Figura 5.** Caracterización por DLS de la suspensión coloidal acuosa de SiO<sub>2</sub> 0.01 mg/mL para la generación de aerosol por vía húmeda.



**Figura 6.** Caracterización por DLS de la suspensión coloidal acuosa de TiO<sub>2</sub> 0.01 mg/mL para la generación de aerosol por vía húmeda.



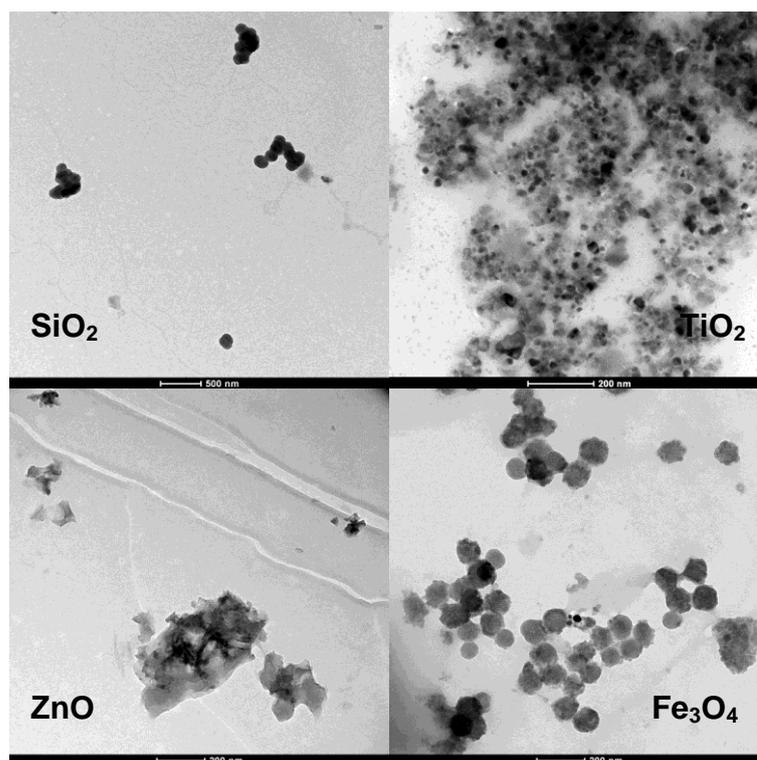
**Figura 7.** Caracterización por DLS de la suspensión coloidal acuosa de ZnO 0.01 mg/mL para la generación de aerosol por vía húmeda.



**Figura 8.** Caracterización por DLS de la suspensión coloidal acuosa de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 0.01 mg/mL para la generación de aerosol por vía húmeda.

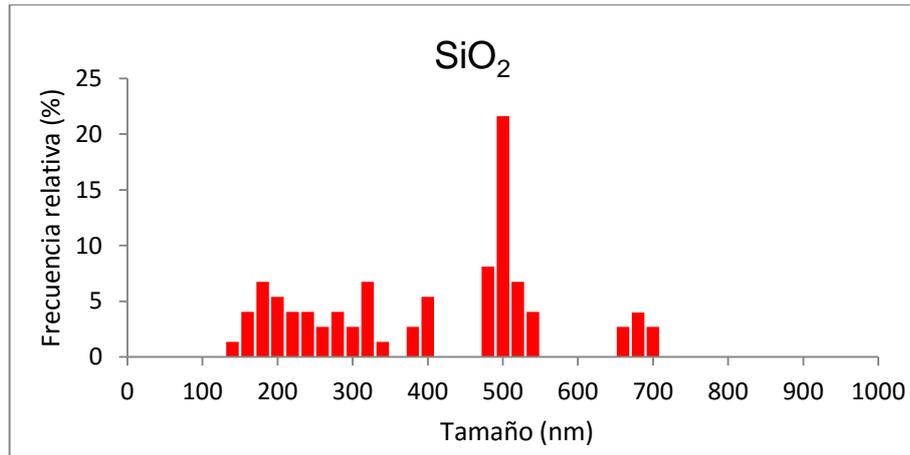
En el caso del  $\text{SiO}_2$  (*Figura 5*) se ven dos picos, el primero de ellos en torno a los 200 nm y un segundo pico mayor en 400 nm. El primero correspondería a partículas discretas, ya que siguiendo el método de síntesis propuesto por Stöber se obtienen de ese tamaño aproximadamente, y la mayoría de las partículas presentes estarían agregadas dando lugar al segundo pico. Para el  $\text{TiO}_2$  (*Figura 6*) se observa un pico estrecho en 60 nm que correspondería a partículas discretas de  $\text{TiO}_2$  o agregados muy pequeños. En el caso del  $\text{ZnO}$  (*Figura 7*) se ve un pico estrecho en 75 nm aproximadamente el cual se atribuiría a partículas discretas. También se observa un pico muy pequeño, en número, en 300 nm que correspondería a agregados. Para el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (*Figura 8*) se observa un pico en torno a 100 nm que correspondería a agregados pequeños, y un pico mucho menor en 600 nm que serían agregados mucho mayores de partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Mediante microscopía electrónica de transmisión se observó la morfología y el grado de aglomeración de los materiales empleados cuando se encuentran en una suspensión coloidal acuosa de 0.01 mg/mL. Para ello se prepararon muestras de todos los materiales para ser observadas por TEM. El procedimiento para preparar las rejillas es simplemente depositar una gota de la suspensión acuosa de 0.01 mg/mL, utilizada para la nebulización, sobre la rejilla y dejar evaporar el agua. En la *Figura 9* se muestran las formas y tamaños que se obtienen para las distintas nanopartículas empleadas.

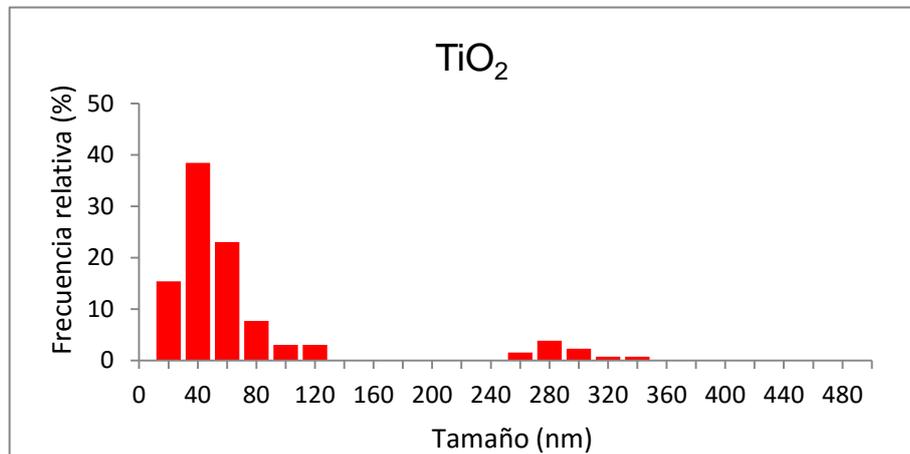


**Figura 9.** Micrografías de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  presentes en las suspensiones coloidales acuosas para la nebulización.

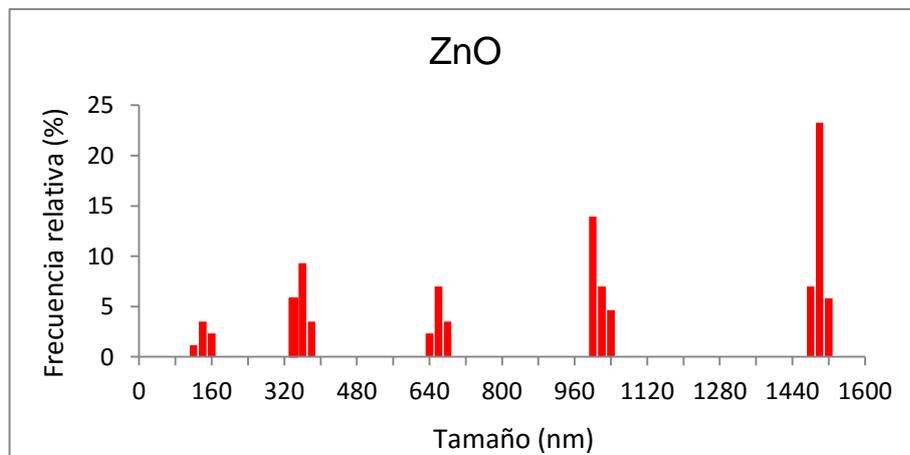
A continuación se muestran las distribuciones de tamaño de partícula para cada material (*Figuras 10, 11, 12 y 13*). En las gráficas se representa el tamaño de partícula frente a la frecuencia relativa, en porcentaje, del número de partículas. Para ello se han realizado las mediciones de las partículas en las imágenes mostradas anteriormente (*Figura 9*) y otras imágenes que forman el muestreo sobre la rejilla, llevado a cabo por el microscopio. Se han medido en torno a 100 nanopartículas para realizar la distribución de tamaños.



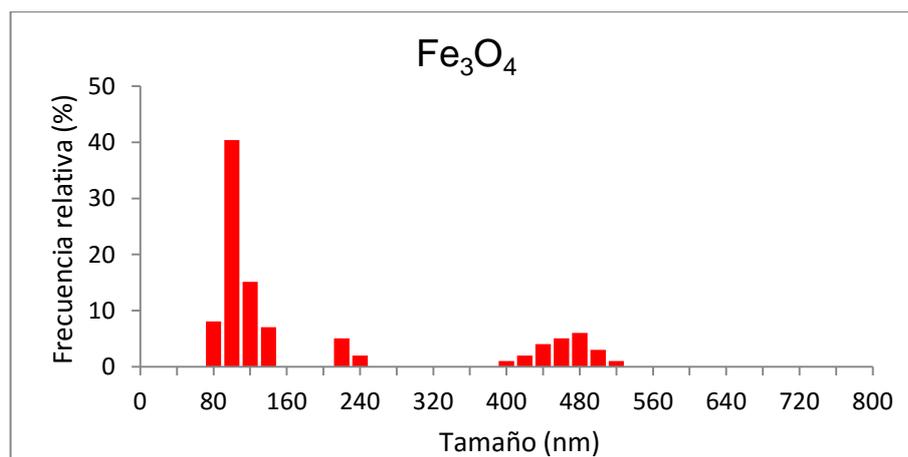
**Figura 10.** Distribución de tamaño de partícula de la suspensión coloidal acuosa de SiO<sub>2</sub> 0.01 mg/mL para nebulización.



**Figura 11.** Distribución de tamaño de partícula de la suspensión coloidal acuosa de TiO<sub>2</sub> 0.01 mg/mL para nebulización.



**Figura 12.** Distribución de tamaño de partícula de la suspensión coloidal acuosa de ZnO 0.01 mg/ml para nebulización.



**Figura 13.** Distribución de tamaño de partícula de la suspensión coloidal acuosa de  $Fe_3O_4$  0.01mg/mL para nebulización.

En la suspensión de  $SiO_2$  (Figura 10) se puede decir que las partículas están formando agregados, siendo los más numerosos los que están en torno a los 500 nm. También hay agregados de menor tamaño y mayores pero en menor medida. En el caso de la suspensión de  $TiO_2$  (Figura 11) se observa que las partículas individuales son las más numerosas, entre 20 y 100 nm, y también hay agregados de 500 nm pero menores en número. Para la suspensión de  $ZnO$  (Figura 12) se puede observar que hay numerosos agregados y de diferentes tamaños. Además observando las fotos por TEM se ven partículas fibrosas entrelazadas formando dichos agregados. En la suspensión de  $Fe_3O_4$  (Figura 13) se observa claramente que las partículas más abundantes tienen un tamaño en torno a 100 nm. En las fotos se ve claramente que son partículas discretas. También hay algún agregado de 500 nm aproximadamente.

## **3.2. Ensayos de captura de nanopartículas presentes en aerosoles generados por vía húmeda**

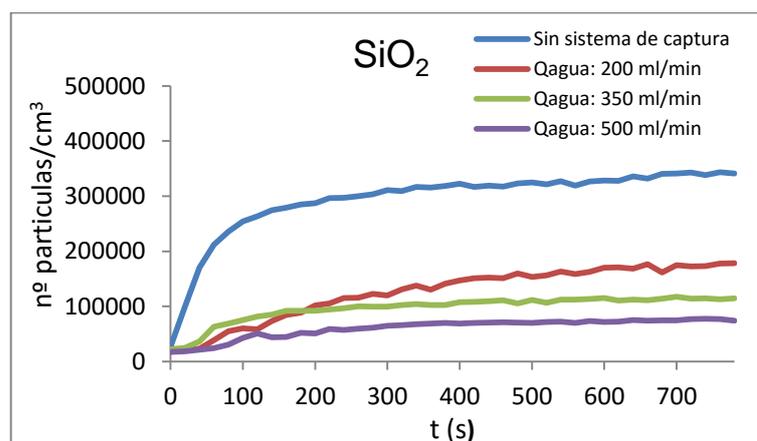
### **3.2.1 Monitorización de la calidad del aire a la salida del sistema**

Al nebulizar, tanto el tamaño como la concentración de las gotas generadas, dependen de varios factores como el caudal de aire utilizado, las propiedades del líquido de partida o el diseño del nebulizador, entre otros (Hinds, 1999). En este trabajo, para la generación de los aerosoles nanoparticulados se ha partido de una suspensión acuosa de 0.01 mg/mL que se introdujo en el reservorio del nebulizador. Se estudió la influencia de distintos caudales de aire tanto en la etapa de generación del aerosol como en la etapa de captura. Como caudales de aire de entrada en el nebulizador se han empleado 4 y 7 L/min de aire seco y filtrado, y en todos los casos se han realizado los ensayos con distintos caudales de agua para alimentar el sistema de captura (200, 350 y 500 mL/min). Los experimentos con y sin activar el sistema de captura de aerosoles nanoparticulados duran entre 7 y 15 min hasta que la concentración de número de partículas es estable. Como se ha indicado, en todos los casos se han repetido unas determinadas condiciones experimentales tres veces.

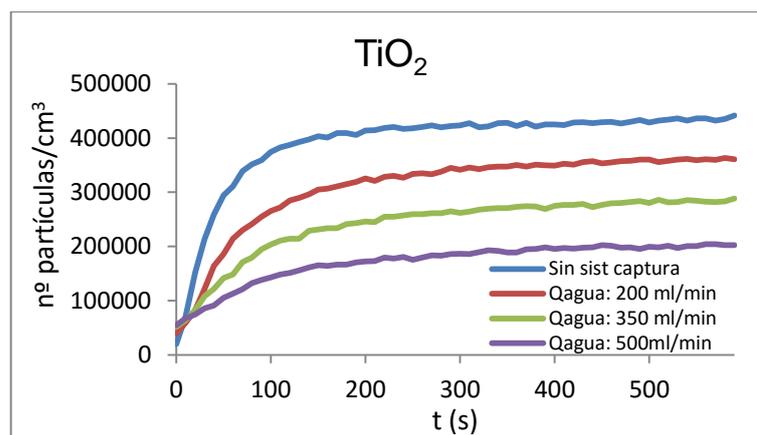
Los resultados mostrados en el resto del capítulo corresponden a la media de esos tres ensayos en cada caso. Finalmente, entre los distintos ensayos se ha purgado el sistema haciendo pasar aire limpio para eliminar las nanopartículas presentes y que no interfieran en la siguiente medida.

Las Figuras 14, 15, 16 y 17 muestran para todos los materiales estudiados, la evolución temporal de la concentración del número de partículas ( $n^{\circ}$  partículas/cm<sup>3</sup>) entre 5-500 nm que se obtuvieron durante la generación de aerosoles nanoparticulados mediante nebulización de una suspensión de 0.01 mg/mL empleando un caudal de aire de 4 L/min (el mínimo necesario para que el nebulizador pueda funcionar). Además se incluye la evolución temporal de la concentración de nanopartículas obtenida cuando el aerosol nanoparticulado pasa a través del sistema de captura, estudiando el efecto relacionado con los caudales de agua de recirculación que se alimenta al sistema.

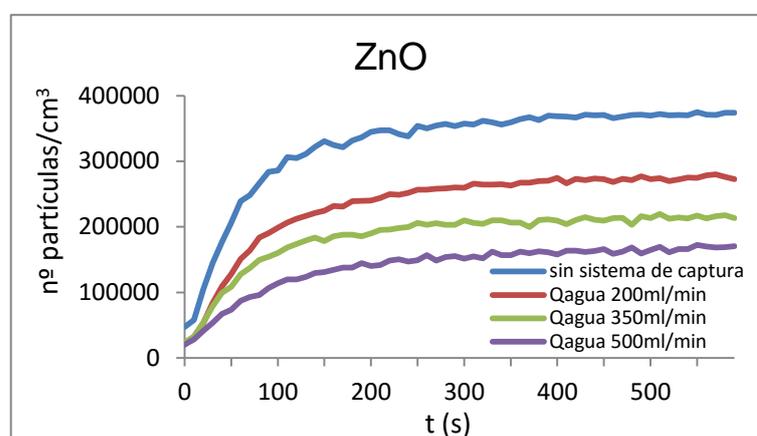
La nebulización de la suspensión de 0.01 mg/mL a 4 L/min generó un aerosol que alcanzó en el estado estacionario una concentración en número de partículas de  $3.4 \times 10^5$  partículas/cm<sup>3</sup> para el SiO<sub>2</sub>, de  $4.35 \times 10^5$  partículas/cm<sup>3</sup> para el TiO<sub>2</sub>,  $3.75 \times 10^5$  partículas/cm<sup>3</sup> para el ZnO y  $4.25 \times 10^5$  partículas/cm<sup>3</sup> para el Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sin activar el sistema de captura. Sin embargo, cuando el aerosol atraviesa el sistema de captura se aprecia una disminución en la concentración de nanopartículas presentes en el aerosol, siendo más pronunciado a medida que aumenta el caudal de agua que se emplea en el ensayo.



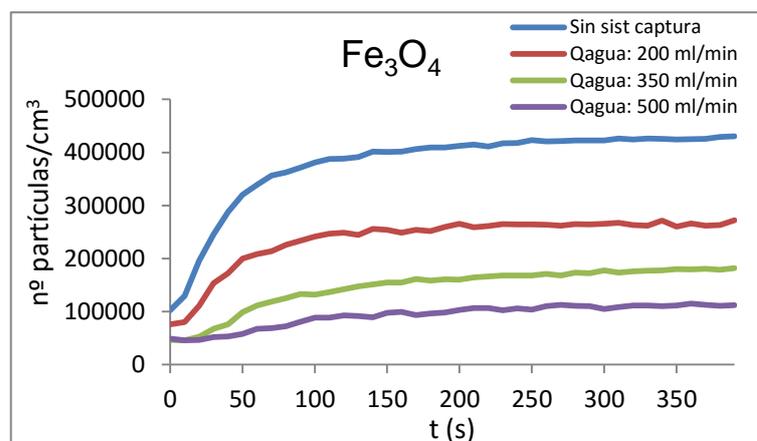
**Figura 14.** Concentración de número de partículas a la salida del sistema, sin sist. de captura y para distintos caudales de recirculación. Los aerosoles han sido generados a partir de una suspensión coloidal acuosa (0.01 mg/mL) de nanopartículas de SiO<sub>2</sub>, empleando un caudal de aire de nebulización de 4 L/min.



**Figura 15.** Concentración de número de partículas a la salida del sistema, sin sist. de captura y para distintos caudales de recirculación. Los aerosoles han sido generados a partir de una suspensión coloidal acuosa (0.01 mg/mL) de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , empleando un caudal de aire de nebulización de 4 L/min.



**Figura 16.** Concentración de número de partículas a la salida del sistema, sin sist. de captura y para distintos caudales de recirculación. Los aerosoles han sido generados a partir de una suspensión coloidal acuosa (0.01 mg/mL) de nanopartículas de  $\text{ZnO}$ , empleando un caudal de aire de nebulización de 4 L/min.



**Figura 17.** Concentración de número de partículas a la salida del sistema, sin sist. de captura y para distintos caudales de recirculación. Los aerosoles han sido generados a partir de una suspensión coloidal acuosa (0.01 mg/mL) de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , empleando un caudal de aire de nebulización de 4 L/min.

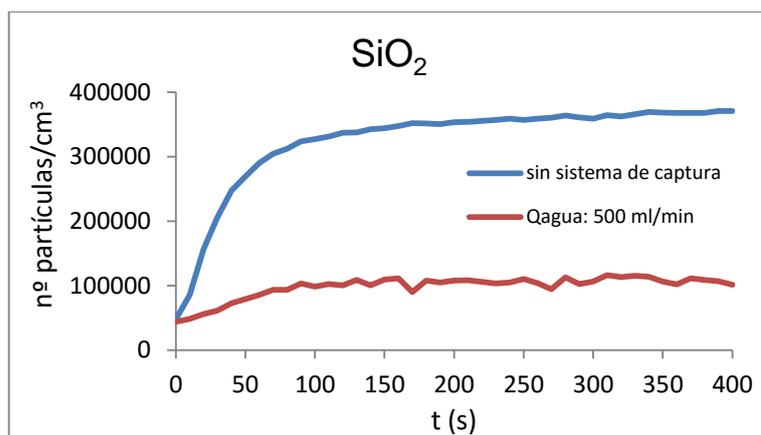
En la *Tabla 2* se resumen los resultados obtenidos en los ensayos mostrados en las *Figuras 14, 15, 16 y 17*. En ella se recoge la concentración del nº partículas/cm<sup>3</sup> que se alcanzan en el tanque para un caudal para nebulización en 4 L/min, sin activar el sistema de captura y empleando el sistema de captura con distintos caudales de recirculación de agua. También se muestra la eficacia del sistema de captura, la cual es hallada respecto del ensayo sin sistema de captura.

Se observa que para todos materiales, al aumentar el caudal de recirculación de agua, disminuye el número de partículas presentes y aumenta la eficacia de captura de la instalación. Cuando se emplea el caudal de agua de recirculación más alto se obtienen los mejores resultados en cuanto a la eficacia de captura de nanopartículas en fase aerosol. En concreto, con el material que se consiguen mejores resultados de captura es el SiO<sub>2</sub> con un 78% de captura seguido de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> con 74% y ya después ZnO con el 55% y por último TiO<sub>2</sub> con 54%.

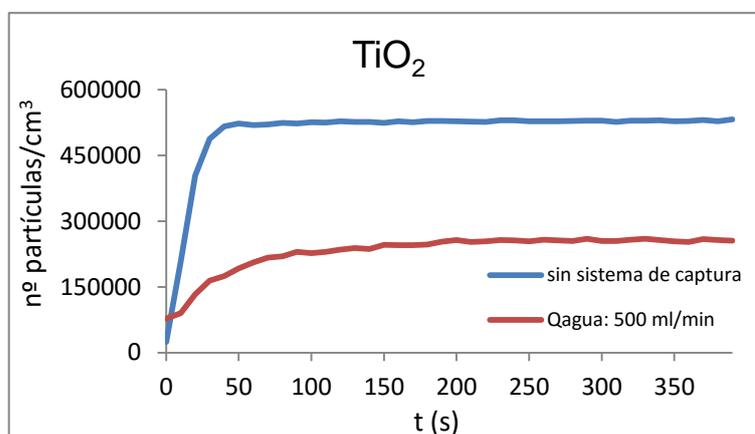
**Tabla 2.** Comparativa de la concentración de número de partículas y eficacia de captura para cada material con  $Q_{\text{aire}}: 4 \text{ L/min}$

ENMs	Sin sist. de captura	$Q_{\text{agua}}: 200$ mL/min	$Q_{\text{agua}}: 350$ mL/min	$Q_{\text{agua}}: 500$ mL/min
<b>SiO<sub>2</sub></b> (nº partículas/cm <sup>3</sup> )	340000	175000	115000	75000
Eficacia de captura (%)	-	<b>49</b>	<b>66</b>	<b>78</b>
<b>TiO<sub>2</sub></b> (nº partículas/cm <sup>3</sup> )	435000	360000	285000	200000
Eficacia de captura (%)	-	<b>17</b>	<b>34</b>	<b>54</b>
<b>ZnO</b> (nº partículas/cm <sup>3</sup> )	375000	275000	215000	170000
Eficacia de captura (%)	-	<b>27</b>	<b>43</b>	<b>55</b>
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b> (nº partículas/cm <sup>3</sup> )	425000	265000	180000	110000
Eficacia de captura (%)	-	<b>38</b>	<b>58</b>	<b>74</b>

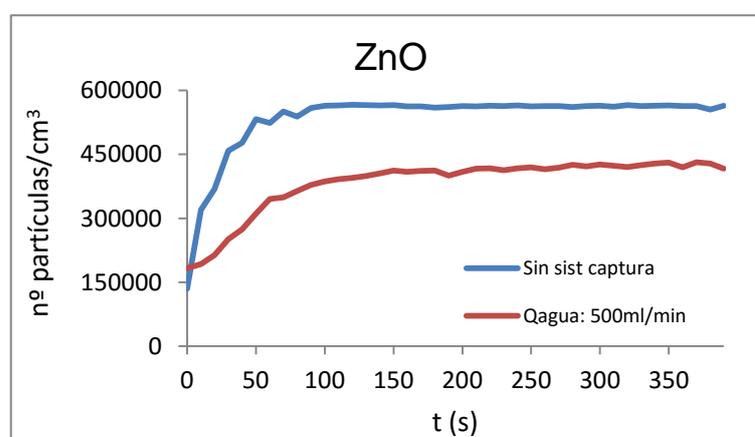
A continuación se estudió el efecto que tendría en la eficacia de captura un aumento en el caudal de aire de nebulización (*Figuras 18, 19, 20 y 21*). Para ello se realizó una serie de experimentos en los que se utilizó un caudal de aire de nebulización de 7 L/min y se mantuvo fijo el caudal de agua de recirculación en 500 mL/min, ya que es con el que se habían obtenido los mejores resultados. En todos los casos, al aumentar el caudal de aire de nebulización se aumenta el número de gotas generadas y por tanto se genera un aerosol más concentrado, lo que está en consonancia con los resultados obtenidos previamente por *Gomez et al. (2013)*. Del mismo modo que en el caso anterior, al utilizar el sistema de captura se reduce la concentración del aerosol a la salida del sistema.



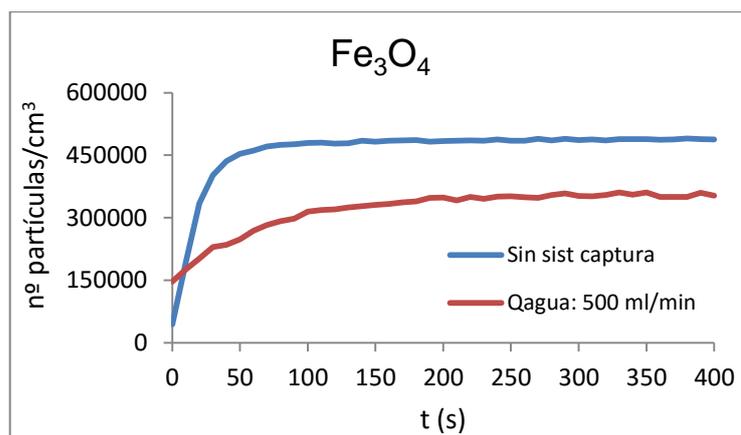
**Figura 18.** Concentración de número de partículas a la salida del sistema, sin sist. de captura y para un caudal de recirculación de 500 mL/min. Los aerosoles han sido generados a partir de una suspensión coloidal acuosa (0.01 mg/mL) de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ , empleando un caudal de aire de nebulización de 7 L/min.



**Figura 19.** Concentración de número de partículas a la salida del sistema, sin sist. de captura y para un caudal de recirculación 500 mL/min. Los aerosoles han sido generados a partir de una suspensión coloidal acuosa (0.01 mg/mL) de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , empleando un caudal de aire de nebulización de 7 L/min.



**Figura 20.** Concentración de número de partículas a la salida del sistema, sin sist. de captura y para un caudal de recirculación de 500 mL/min. Los aerosoles han sido generados a partir de una suspensión coloidal acuosa (0.01 mg/mL) de nanopartículas de  $\text{ZnO}$ , empleando un caudal de aire de nebulización de 7 L/min.



**Figura 21.** Concentración de número de partículas a la salida del sistema, sin sist. de captura y para un caudal de recirculación de 500 mL/min. Los aerosoles han sido generados a partir de una suspensión coloidal acuosa (0.01 mg/mL) de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, empleando un caudal de aire de nebulización de 7 L/min.

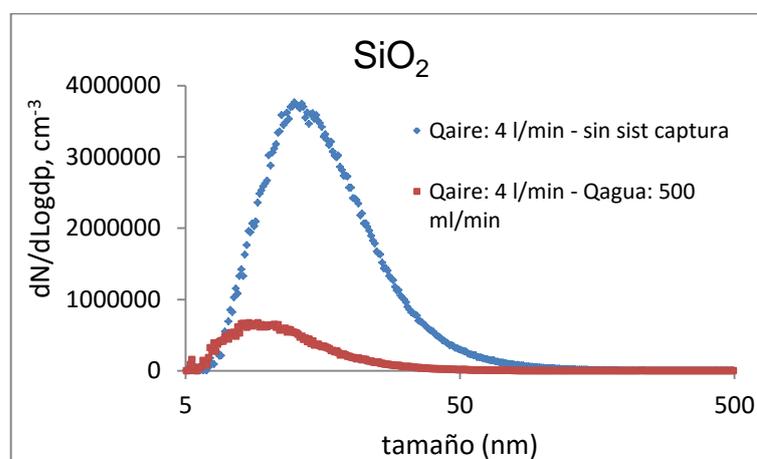
La *Tabla 3* recopila los resultados obtenidos para cada material en términos de concentración de número de partículas por centímetro cúbico en los distintos ensayos realizados y la eficacia del sistema de captura, con un caudal de recirculación de agua de 500 mL/min y manteniendo el caudal de aire empleado para nebulizar en 7 L/min. En este caso la eficacia de captura obtenida es menor que al emplear un menor caudal de nebulización. Mientras que en el caso de los aerosoles nanoparticulados de TiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub> la eficacia de captura es similar a los obtenidos con 4 L/min, en el caso del aerosol de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> la eficacia de captura alcanzada se reduce de forma drástica, pasando de un 74% a un 27%.

**Tabla 3.** Comparativa de la concentración de número de partículas y eficacia de captura para cada material con Q<sub>aire</sub>: 7 L/min

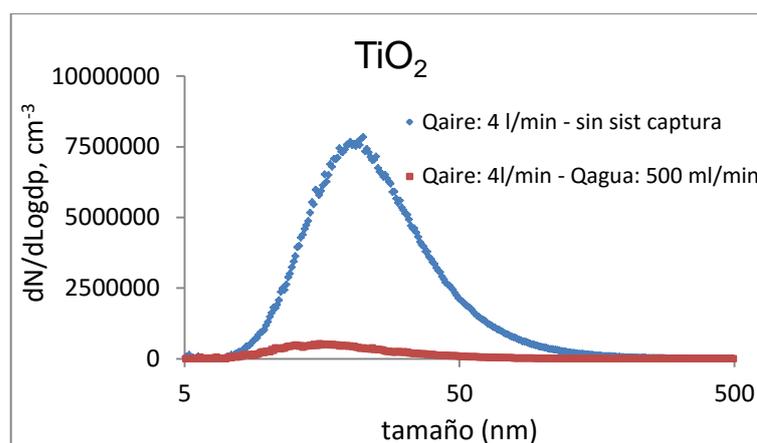
ENMs	Sin sist. de captura	Q <sub>agua</sub> : 500 mL/min
SiO <sub>2</sub> (nº partículas/cm <sup>3</sup> )	368000	110000
Eficacia de captura (%)	-	<b>70</b>
TiO <sub>2</sub> (nº partículas/cm <sup>3</sup> )	530000	255000
Eficacia de captura (%)	-	<b>52</b>
ZnO (nº partículas/cm <sup>3</sup> )	560000	425000
Eficacia de captura (%)	-	<b>24</b>
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (nº partículas/cm <sup>3</sup> )	488000	355000
Eficacia de captura (%)	-	<b>27</b>

Para todos los materiales se ha medido la distribución de tamaño de partícula presente en la corriente de aerosol que abandona el sistema. Para ellos se han seleccionado las condiciones de operación en las que se ha obtenido una mayor eficacia de captura de material nanoparticulado en fase aerosol ( $Q_{\text{aire}}=4$  L/min).

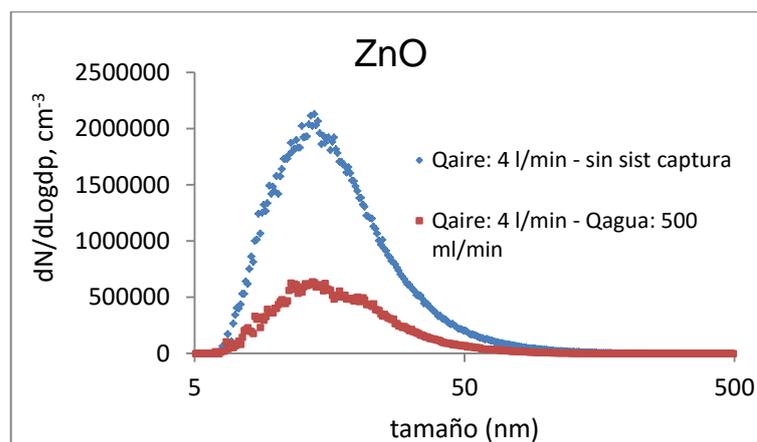
Las Figuras 22, 23, 24 y 25 muestran, para los distintos aerosoles estudiados, la distribución de tamaño de partícula del aerosol que abandona el sistema tanto cuando no se emplea el sistema de captura, como cuando se utiliza un caudal de agua de recirculación de 500 mL/min. Las distribuciones de tamaño de los aerosoles generados están por debajo de los 50 nm para todos los tipos de partículas estudiadas ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , ZnO y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). La distribución al nebulizar estas partículas es monomodal con un diámetro medio geométrico (DMG) entre 12 y 20 nm en todos los casos.



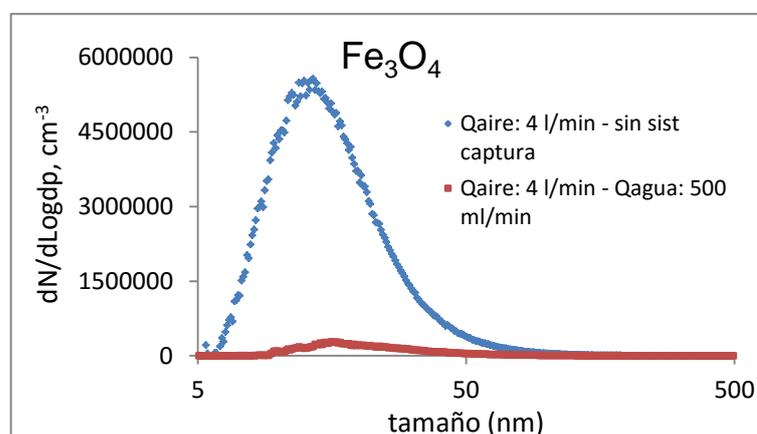
**Figura 22.** Distribución de tamaño de partícula a la salida del sistema, sin sist. de captura y con un caudal de recirculación de 500 mL/min. Los aerosoles han sido generados a partir de una suspensión coloidal acuosa 0.01 mg/mL de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ , empleando un caudal de aire de nebulización de 4 L/min.



**Figura 23.** Distribución de tamaño de partícula a la salida del sistema, sin sist. de captura y con un caudal de recirculación de 500 mL/min. Los aerosoles han sido generados a partir de una suspensión coloidal acuosa 0.01 mg/mL de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , empleando un caudal de aire de nebulización de 4 L/min.

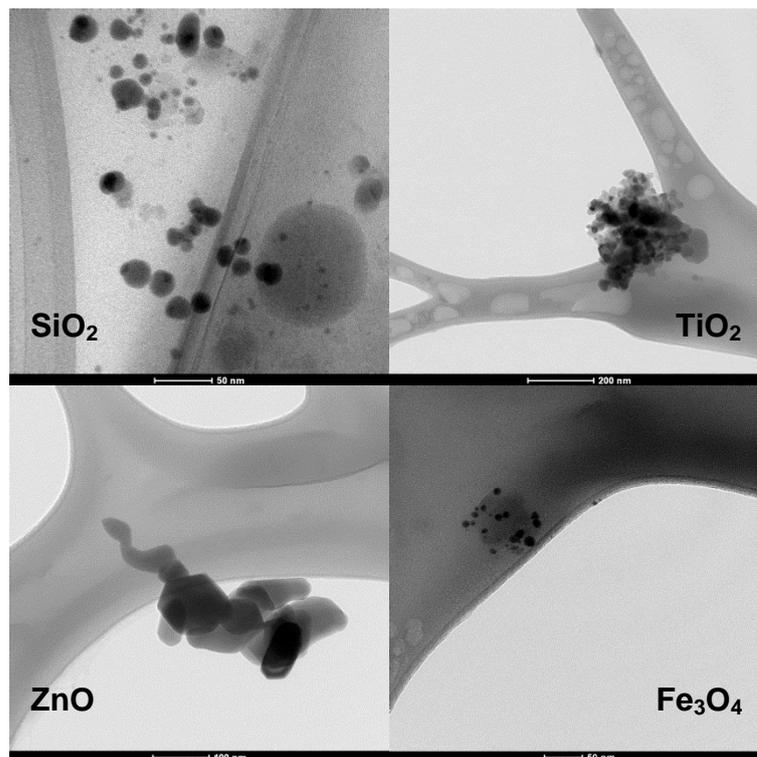


**Figura 24.** Distribución de tamaño de partícula a la salida del sistema, sin sist. de captura y con un caudal de recirculación de 500 mL/min. Los aerosoles han sido generados a partir de una suspensión coloidal acuosa 0.01 mg/mL de nanopartículas de ZnO, empleando un caudal de aire de nebulización de 4 L/min.



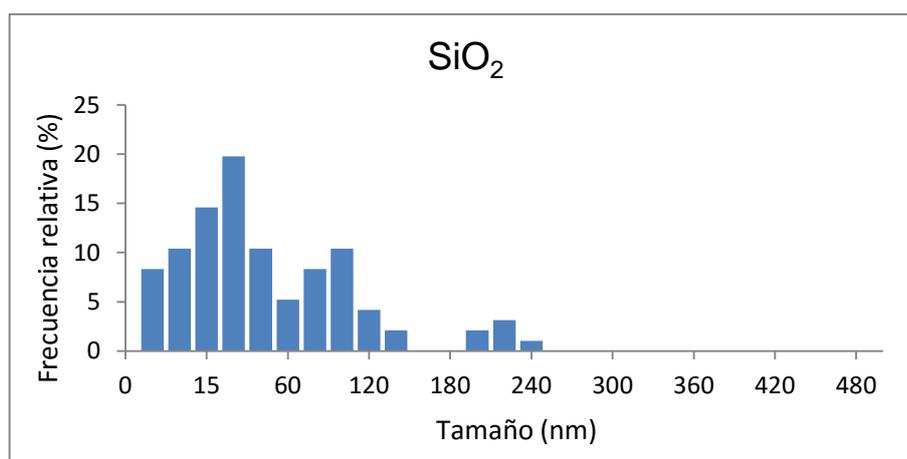
**Figura 25.** Distribución de tamaño de partícula a la salida del sistema, sin sist. de captura y con un caudal de recirculación de 500 mL/min. Los aerosoles han sido generados a partir de una suspensión coloidal acuosa 0.01 mg/mL de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, empleando un caudal de aire de nebulización de 4 L/min.

Para conocer la morfología y el tamaño de las partículas del aerosol se utilizó microscopía de transmisión (TEM). El procedimiento para la toma de muestras de las partículas que componen el aerosol no es trivial. Para ello se empleó un dispositivo diseñado por miembros del grupo de investigación NFP para la toma de muestras de material particulado presente en una corriente de aerosol. En este dispositivo se aloja una rejilla de cobre de las empleadas en análisis de microscopía TEM (tipo lacey) en la que se recogen directamente las muestras de material nanoparticulado, lo que permite su análisis posterior sin necesidad de manipular la muestra tomada, evitando posibles deterioros. El dispositivo se ubicó a la salida del sistema, un poco antes del equipo NANO-ID NPS 500, aprovechando el caudal con que succiona éste el aerosol para realizar las toma de muestras durante tan solo 5 s para evitar que se acumulen las partículas en la rejilla de TEM. Con este procedimiento, se han tomado muestras en los ensayos de captura en los que se ha empleado un caudal de aire de nebulización 4 L/min y sin sistema de captura (Figura 26).

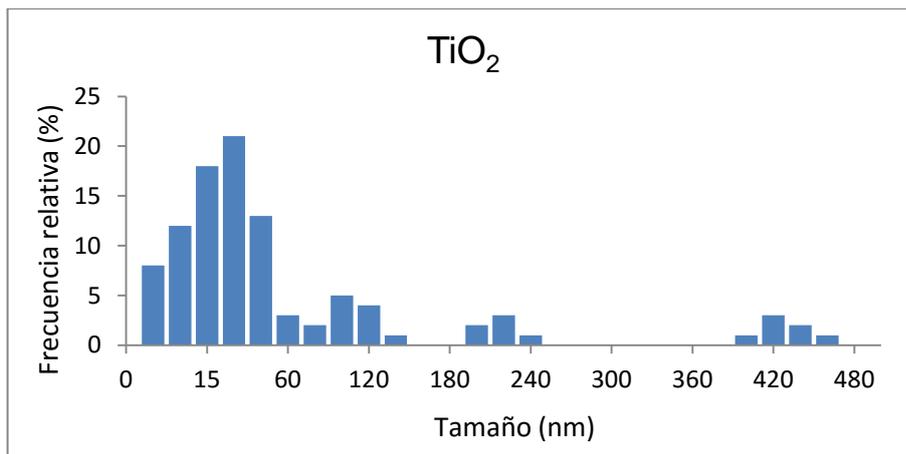


**Figura 26.** Micrografías de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  presentes en la corriente de aerosol generado por nebulización (sin sistema de captura).

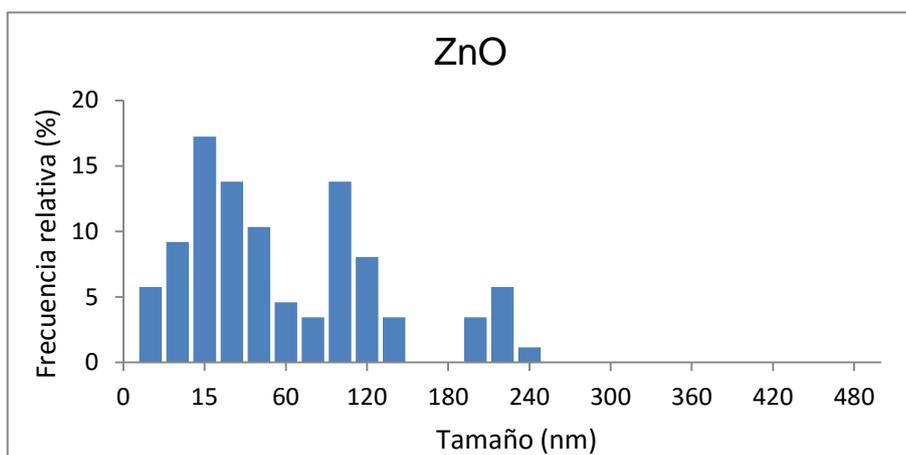
A continuación se muestran las distribuciones de tamaño de partícula para cada material (Figuras 27, 28, 29 y 30). En las gráficas se representa el tamaño de partícula frente a la frecuencia relativa, en porcentaje, del número de partículas. Para ello se han realizado las mediciones de las partículas en las imágenes mostradas anteriormente (Figura 26) y otras imágenes que forman el muestreo sobre la rejilla, llevado a cabo por el microscopio. Se han medido en torno a 100 nanopartículas para realizar la distribución de tamaños.



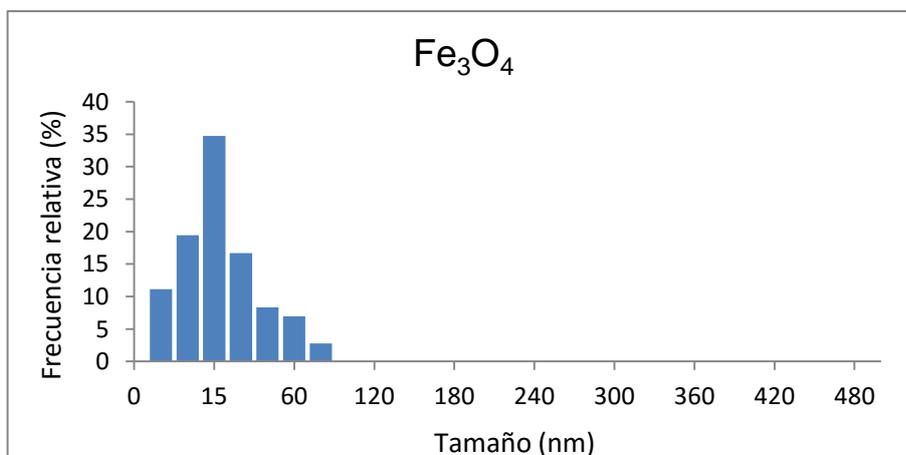
**Figura 27.** Distribución de tamaño de partícula del flujo de aerosol de  $\text{SiO}_2$  generado por nebulización a partir de la suspensión coloidal acuosa 0.01 mg/mL (ensayo sin sistema de captura).



**Figura 28.** Distribución de tamaño de partícula del flujo de aerosol de TiO<sub>2</sub> generado por nebulización a partir de la suspensión coloidal acuosa 0.01 mg/mL (ensayo sin sistema de captura).



**Figura 29.** Distribución de tamaño de partícula del flujo de aerosol de ZnO generado por nebulización a partir de la suspensión coloidal acuosa 0.01 mg/mL (ensayo sin sistema de captura).



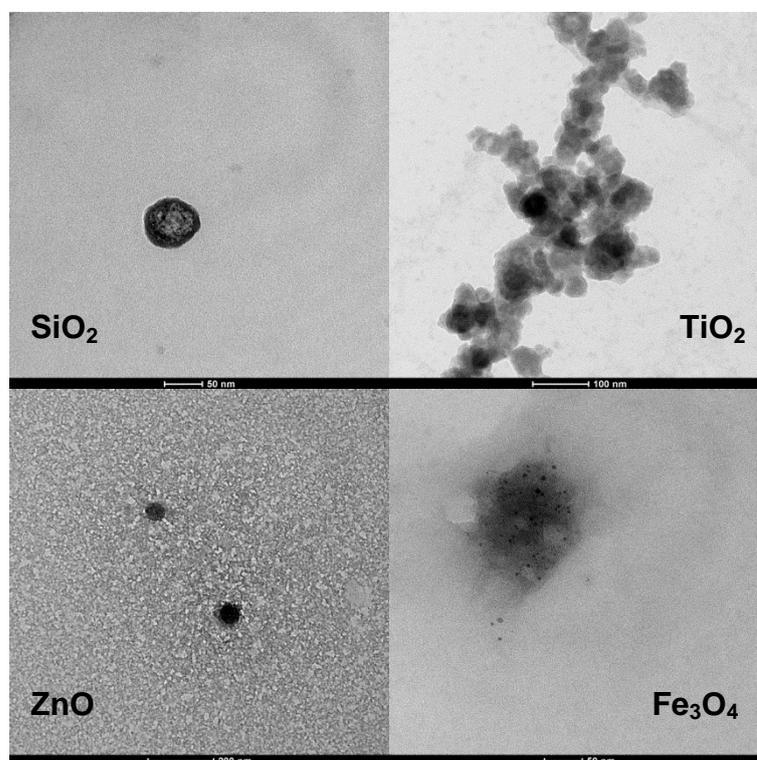
**Figura 30.** Distribución de tamaño de partícula del flujo de aerosol de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> generado por nebulización a partir de la suspensión coloidal acuosa 0.01 mg/mL (ensayo sin sistema de captura).

En el aerosol de  $\text{SiO}_2$  (Figura 27) se puede decir que las partículas discretas y agregados pequeños son los más abundantes y están entre 5 y 140 nm. Además hay presentes agregados mayores de 200 nm aproximadamente. En el caso del aerosol de  $\text{TiO}_2$  (Figura 28) se observan perfectamente las partículas y pequeños agregados con un tamaño entre 5 y 120 nm. Además hay otros agregados con un tamaño de 200 nm y otros mayores de 400 nm aproximadamente. Para el aerosol de  $\text{ZnO}$  (Figura 29) se pueden ver las partículas y agregados pequeños de entre 5 y 140 nm. También hay agregados un poco mayores de 200 nm. En el aerosol de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Figura 30) se observan claramente partículas y agregados con un tamaño comprendido entre 5 y 80 nm.

### 3.2.2 Caracterización del agua de recirculación

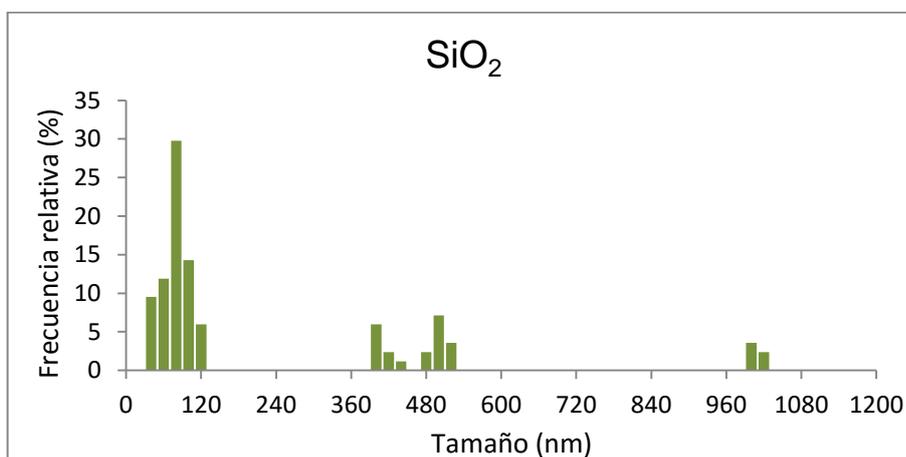
Mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) se observó la morfología y el grado de aglomeración de los materiales empleados cuando se encuentran en el agua de recirculación. Para ello se prepararon muestras de todos los materiales siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.1. La muestra del agua de recirculación se toma una vez se han realizado todos los ensayos de captura para un mismo material. Sin embargo, la concentración de esta suspensión es tan baja que no es posible medir su concentración con la resolución de las balanzas disponibles en el laboratorio.

La Figura 31 muestra las micrografías de TEM de los nanomateriales capturados en el agua de recirculación. Para el  $\text{TiO}_2$  se observa que se forman aglomerados de nanopartículas debido a procesos de auto ensamblaje que darán lugar a morfologías más o menos compactas en función de la homogeneidad de las nanopartículas primarias (Bahadur et al. 2010).

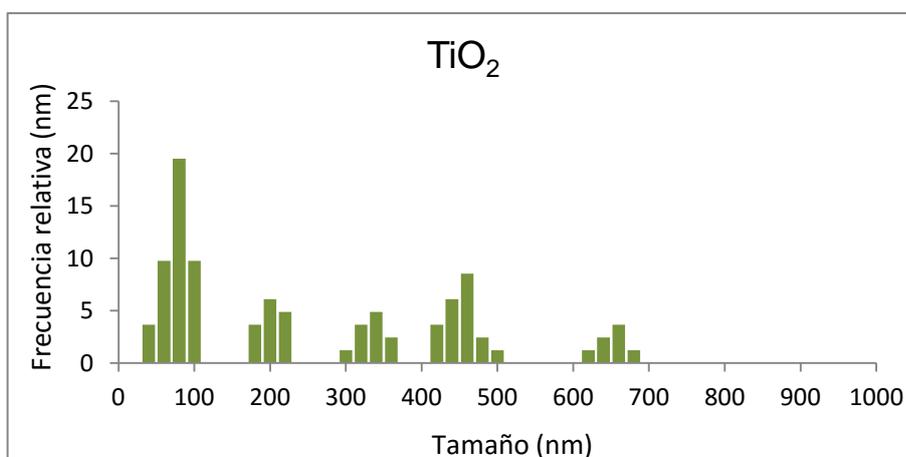


**Figura 31.** Micrografías de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  presentes en el agua de recirculación.

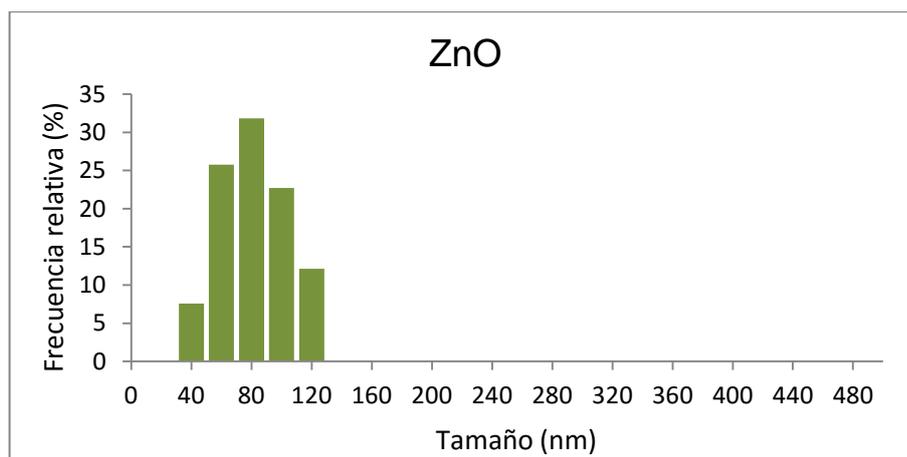
A continuación se muestran las distribuciones de tamaño de partícula para cada material (Figuras 32, 33, 34 y 35). En las gráficas se representa el tamaño de partícula frente a la frecuencia relativa, en porcentaje, del número de partículas. Para ello se han realizado las mediciones de las partículas en las imágenes mostradas anteriormente (Figura 31) y otras imágenes que forman el muestreo sobre la rejilla, llevado a cabo por el microscopio. Se han medido en torno a 100 nanopartículas para realizar la distribución de tamaños.



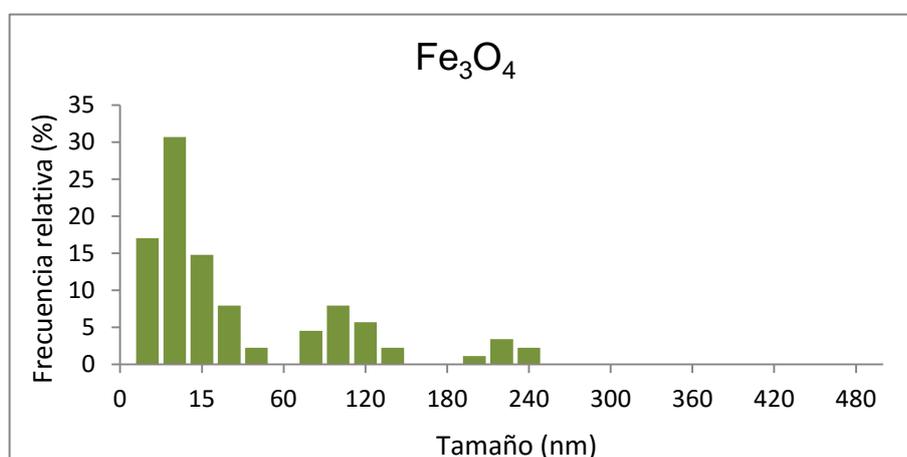
**Figura 32.** Distribución de tamaño de partícula de SiO<sub>2</sub> presente en el agua de recirculación tras los ensayos de captura.



**Figura 33.** Distribución de tamaño de partícula de TiO<sub>2</sub> presente en el agua de recirculación tras los ensayos de captura.



**Figura 34.** Distribución de tamaño de partícula de ZnO presente en el agua de recirculación tras los ensayos de captura.



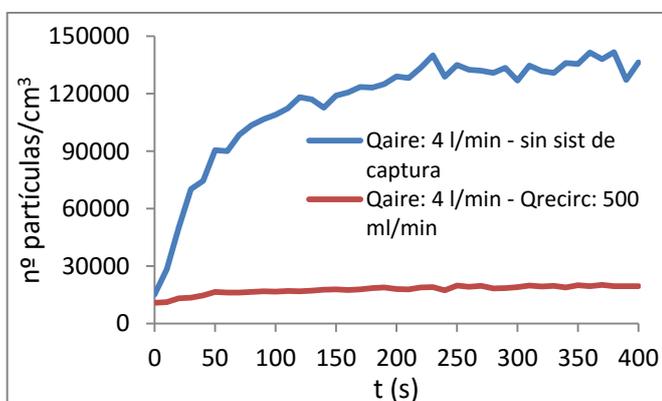
**Figura 35.** Distribución de tamaño de partícula de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> presente en el agua de recirculación tras los ensayos de captura.

En el agua de recirculación para el SiO<sub>2</sub> (Figura 32) se observan partículas y pequeños agregados con un tamaño entre 40 y 120 nm, los más abundantes. Además hay agregados mucho mayores. En el caso del aerosol de TiO<sub>2</sub> (Figura 33) casi no se observan partículas aisladas, se ven agregados de distintos tamaños. Para el aerosol de ZnO (Figura 34) se pueden ver las partículas aisladas con un tamaño comprendido entre 40 y 120 nm. En el aerosol de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Figura 35) se observan claramente partículas aisladas con tamaños entre 5 y 40 nm. Además están presentes agregados en torno a 100 y 200 nm.

### 3.2.3 Estudio de las condiciones de la corriente de recirculación

Para analizar la influencia de la concentración de la corriente de recirculación de agua en la eficacia de captura de material nanoparticulado en fase aerosol se realizó un experimento en el que se empleó como agua de recirculación una suspensión acuosa de SiO<sub>2</sub> de 0.1 mg/mL. Para ello se ha considerado como “caso base” aquel que tiene por condiciones de operación: un caudal de aire para de nebulización de 4 L/min y un caudal de recirculación de agua de 500 mL/min.

La Figura 36, y la Tabla 4, muestran los resultados obtenidos en este caso. Se puede ver como el sistema es capaz de disminuir la concentración de número de partículas del aerosol modelo de 138000 partículas/cm<sup>3</sup> a 19800 partículas/cm<sup>3</sup>, es decir, capturar un 86 % de las nanopartículas presentes en el aerosol. En este caso, la eficacia de captura es ligeramente mayor que la obtenida cuando se empleó agua tipo MilliQ<sup>®</sup> como agua de recirculación.



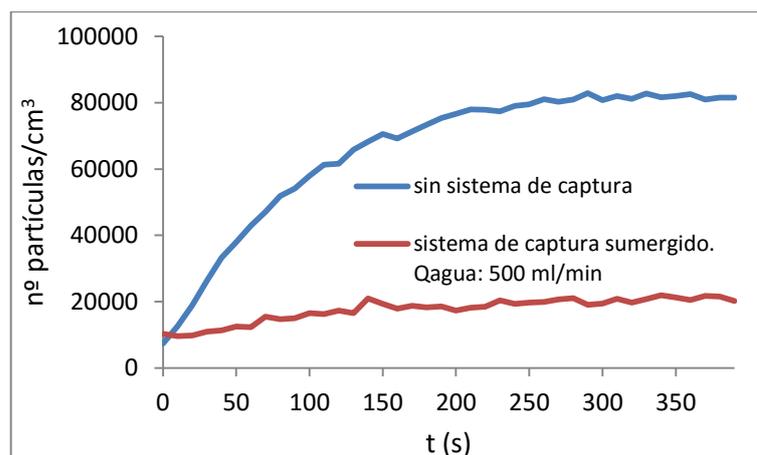
**Figura 36.** Concentración de número de partículas para el SiO<sub>2</sub> 0.01 mg/mL, Q<sub>aire</sub>: 4 L/min y con recirculación de suspensión acuosa de SiO<sub>2</sub> 0.1 mg/mL para capturar.

**Tabla 4.** Concentración de número de partículas y eficacia de captura en el estudio de las condiciones de la corriente de recirculación

ENMS	Sin sist. de captura	Q <sub>recirc</sub> (SiO <sub>2</sub> 0,1 mg/mL): 500 mL/min
SiO <sub>2</sub> (nº partículas/cm <sup>3</sup> )	138000	19800
Eficacia de captura (%)	-	<b>86</b>

### 3.2.4 Variaciones en la disposición del sistema de captura

Se ha estudiado el efecto de variar la disposición del sistema de captura sobre la eficacia de captura de material nanoparticulado en fase aerosol. Para ello se realizó un experimento (Figura 37) en el que se sumergió la salida del jet-mixer en el reservorio de agua de recirculación, teniendo por encima del punto de salida del spray una columna de agua de 10 cm. Esta ubicación de la salida del jet-mixer podría permitir que el material nanoparticulado quede retenido en mayor medida en la fase acuosa mejorando así la eficacia de captura del sistema. Para ello se ha considerado como “caso base” aquel que tiene por condiciones de operación: un caudal de aire para de nebulización de 4 L/min y un caudal de recirculación de agua de 500 mL/min. En este caso, se observa el mismo comportamiento que en casos anteriores, alcanzando una eficacia de captura ligeramente menor, un 74% (Tabla 5) frente al 78% (Tabla 2) que se obtiene en las mismas condiciones de operación pero sin estar la punta sumergida en el agua de recirculación. Esto es debido a que las nanopartículas que se encuentran en la corriente de aire, tienen suficiente inercia para atravesar la columna de agua sin pasar a la fase líquida. Se puede concluir que los 10 cm de agua no influyen en una mayor captura de partículas y que donde verdaderamente se capturan es en el propio sistema de captura donde existe un contacto íntimo y prolongado de las nanopartículas y el agua.



**Figura 37.** Concentración de número de partículas para el  $\text{SiO}_2$  0.01 mg/mL,  $Q_{\text{aire}}$ : 4 L/min y con el sistema de captura sumergido bajo 10 cm de columna de agua.

**Tabla 5.** Concentración de número de partículas y eficacia de captura para la variación en la disposición del sistema de captura

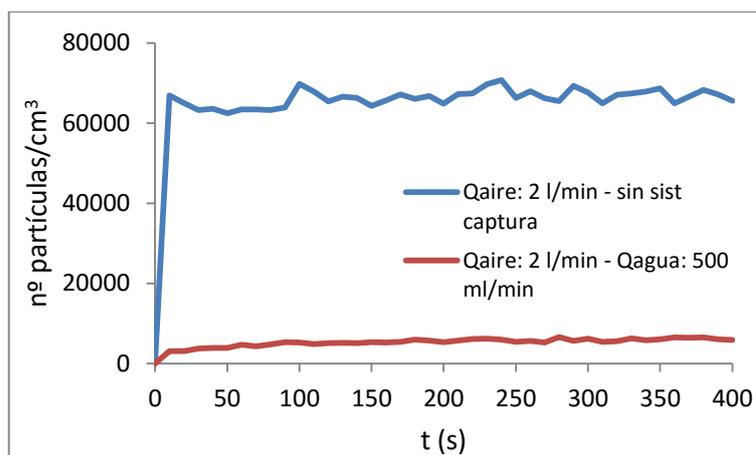
ENMS	Sin sist. de captura	$Q_{\text{agua}}$ : 500 mL/min
$\text{SiO}_2$ (nº partículas/cm <sup>3</sup> )	81000	21000
Eficacia de captura (%)	-	<b>74</b>

### **3.3. Ensayos de captura de nanopartículas presentes en aerosoles generados por vía seca**

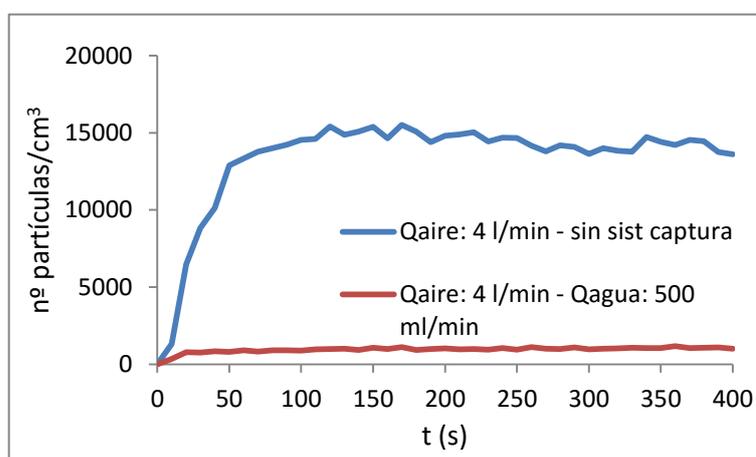
En los ensayos de captura de todos los materiales se observa, al realizar la distribución del tamaño de partícula, que aparece en todas un único pico en torno a los 10 nm que es debido a las pequeñas gotas de agua que se producen en el proceso de nebulización de las suspensiones acuosas de dichos materiales. Por lo tanto, se decide generar nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  por vía seca (véase apartado 2.2.5) mediante un lecho fluidizado para evitar el problema de generación de gotas de agua que interfieren para ver la distribución de tamaño de partícula.

#### **3.3.1 Monitorización de la calidad del aire a la salida del sistema**

Se observa que se generan muchas menos partículas con lecho fluidizado, en torno a dos órdenes de magnitud menos. Con caudal de aire 4 L/min se genera menos partículas que con 2 L/min ya que el lecho fluidizado requiere 1,5 L/min y hasta los caudales mencionados se llega con un caudal de arrastre el cual no genera partículas diluyendo el número de éstas. En el caso de 2 L/min el caudal de arrastre es 0.5 L/min y en el de 4 L/min es de 2.5 L/min. En ambos casos (Figuras 38 y 39), con un caudal de recirculación de agua de 500 mL/min, se obtienen eficacias de captura superiores al 90%, que están por encima de la eficiencia de captura de partículas generadas mediante nebulización.



**Figura 38.** Concentración de número de partículas para el SiO<sub>2</sub> generado con lecho fluidizado, Q<sub>aire</sub>: 2 L/min, sin sistema de captura y con caudal de recirculación de 500 mL/min.



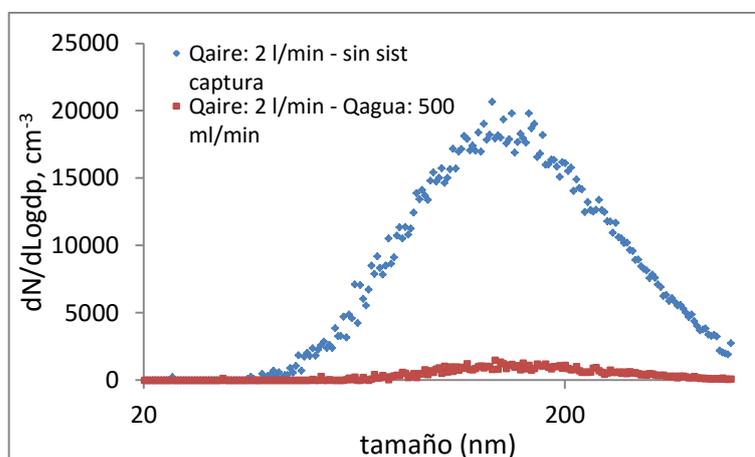
**Figura 39.** Concentración de número de partículas para el SiO<sub>2</sub> generado con lecho fluidizado, Q<sub>aire</sub>: 4 L/min, sin sistema de captura y con un caudal de recirculación de 500 mL/min.

En la *Tabla 6* se muestran los resultados de concentración de número de partículas y la eficacia del sistema de captura cuando se generan partículas de SiO<sub>2</sub> con un lecho fluidizado con dos caudales distintos de aire (2 y 4 L/min), sin sistema de captura y con un caudal de agua 500 mL/min.

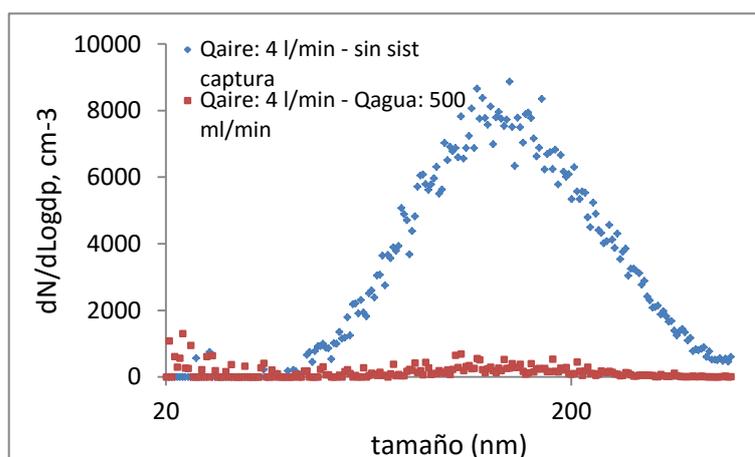
**Tabla 6.** Concentración de número de partículas y eficacia de captura para la generación de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> por vía seca con lecho fluidizado

ENMS	Q <sub>aire</sub> (L/min)	Sin sist. de captura	Q <sub>agua</sub> : 500 mL/min
SiO <sub>2</sub> (nº partículas/cm <sup>3</sup> )	2	66000	6000
Eficacia de captura (%)		-	<b>91</b>
SiO <sub>2</sub> (nº partículas/cm <sup>3</sup> )	4	14000	1000
Eficacia de captura (%)		-	<b>93</b>

En las Figuras 40 y 41 se observa una distribución de tamaño de partícula en torno a 100 nm aproximadamente en las diferentes condiciones caudal de aire y de captura. Este es el tamaño de las nanopartículas sintetizadas por el método *Stöber* y la ausencia de gotas de agua generadas por nebulización permite ver claramente la distribución de partículas de  $\text{SiO}_2$ .



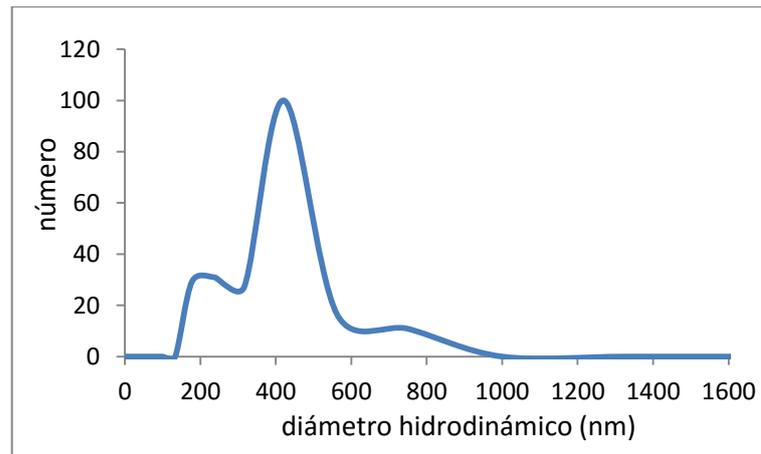
**Figura 40.** Distribución de tamaño de partícula para el  $\text{SiO}_2$  generado con lecho fluidizado,  $Q_{\text{aire}}$ : 2 L/min, sin sistema de captura y con caudal de recirculación de 500 mL/min.



**Figura 41.** Distribución de tamaño de partícula para el  $\text{SiO}_2$  generado con lecho fluidizado,  $Q_{\text{aire}}$ : 4 L/min, sin sistema de captura y con caudal de recirculación de 500 mL/min

### 3.3.2 Caracterización por DLS

Se ha caracterizado por DLS la suspensión de las partículas de  $\text{SiO}_2$  en etanol sintetizadas por el método de *Stöber* para la preparación del lecho fluidizado. En las gráficas se representa el diámetro hidrodinámico de partícula, en nm, frente al número de partículas en unidades relativas. En la Figura 42 se observan dos picos, el primero de ellos en torno a los 200 nm y un segundo pico mayor en 400 nm. El primero correspondería a partículas discretas ya que siguiendo el método de síntesis propuesto por *Stöber* se obtienen de ese tamaño aproximado y el segundo sería debido a agregados de partículas de  $\text{SiO}_2$ .



**Figura 42.** Caracterización por DLS de la suspensión de  $\text{SiO}_2$  en etanol utilizada para preparar el lecho fluidizado.

## CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES

---

Se ha diseñado y puesto a punto un sistema de captura de nanopartículas en corrientes de aerosol con diferentes concentraciones y tamaños de partícula. Asimismo, se pueden extraer las siguientes conclusiones en cada uno de los ensayos realizados durante el trabajo experimental.

En cuanto a los ensayos de captura:

1. Manteniendo constante el caudal de nebulización en 4 L/min, se consiguen eficacias más altas en la captura de partículas, para todos los materiales, cuanto más alto es el caudal de recirculación. Siendo el caudal óptimo 500 mL/min y el SiO<sub>2</sub> el material con el que se alcanza una mayor eficiencia de captura.
2. Cambiando el caudal de nebulización a 7 L/min se genera un aerosol más concentrado pero no un número adicional de partículas en la misma proporción. No se alcanzan eficacias de captura mayores que con un caudal de aire de 4 L/min y el mismo caudal de recirculación de agua (500 mL/min). Esto es debido a que 7 L/min de aire puede ser excesivo y no permita un buen contacto entre las partículas presentes en el flujo y la fase líquida.
3. Al generar las partículas mediante vía húmeda (nebulización), todas las distribuciones de tamaño de partícula de todos los materiales, en todos ensayos, es la misma. Esto es debido a la generación de muchísimas pequeñas gotas de agua por las cuales no vemos en las distribuciones de tamaño la contribución de las nanopartículas de los materiales.

En cuanto al estudio de las condiciones de la corriente de recirculación:

1. Una vez escogido el “caso base” (SiO<sub>2</sub>, Q<sub>aire</sub>: 4L/min y Q<sub>agua</sub>: 500 mL/min), donde se han obtenido los mejores resultados de eficiencia de captura, se ha modificado la corriente de recirculación hasta tener una concentración de SiO<sub>2</sub> diez veces mayor a la suspensión de nebulización. Se obtiene una eficacia de captura similar que con recirculación solamente de agua, lo que indica que aun siendo diez veces más concentrada todavía no está saturada en partículas de SiO<sub>2</sub> y por consiguiente se podría mantener el ensayo durante un tiempo prolongado sin perder eficacia de captura.

En cuanto al estudio de la variación en la disposición del sistema de captura:

1. También tomando el “caso base” se ha realizado una modificación en el sistema de captura consistente en sumergir la punta del sistema de captura, bajo una columna de agua de 10 cm (en el fondo del tanque). Se obtienen resultados de eficiencia de captura parecidos que con el sistema de captura fuera del agua, lo que indica que en el recorrido del aerosol desde el fondo del tanque hasta la superficie a través del agua no influye en la captura llevándose ésta a cabo en el sistema de captura propiamente dicho y no en el borboteo posterior.

En cuanto a los ensayos de captura de SiO<sub>2</sub> generado por vía seca:

1. Se han realizado los ensayos de captura generando partículas de SiO<sub>2</sub> mediante vía seca (lecho fluidizado). El lecho fluidizado proporciona un número mucho menor de partículas comparado con la nebulización. Aun así se alcanzan eficacias de captura mayores en las mismas condiciones de operación. Esto indica que el sistema de captura es eficaz para un amplio rango de concentración de partículas.
2. Al ser generadas las partículas de SiO<sub>2</sub> por vía seca, en ausencia de agua, se puede realizar la distribución de tamaño de partícula. Este hecho confirma que en las distribuciones de tamaño de partícula en ensayos anteriores, donde se generaba el aerosol mediante nebulización, no se podía observar la contribución de las nanopartículas de los materiales debido a las pequeñas gotas de agua generadas.

En cuanto a las técnicas de caracterización:

1. Se ha aplicado DLS a las suspensiones acuosas para nebulización de los distintos materiales y a la suspensión de partículas en etanol de SiO<sub>2</sub> sintetizadas por Stöber. Con esta técnica no se ha podido ver el diámetro real de las partículas, si no el diámetro hidrodinámico ya que éstas son más o menos polares y están cargadas en la superficie. Por lo tanto se obtiene el diámetro de la partícula más una capa de solvatación de iones, es el “diámetro” de la partícula en ese medio.
2. Se han caracterizado por TEM las suspensiones acuosas de nebulización de todos los materiales, el flujo de aerosol y el agua de recirculación. Con las imágenes del microscopio si se pueden observar las partículas de cada material y en el estado de agregación que se encuentran. Además midiendo las partículas se pueden realizar distribuciones de tamaño.

---

## BIBLIOGRAFÍA

---

- Bahadur, J. et al., *Evaporation-induced self-assembly of nanoparticles in non-bubbling regime: Volume fraction dependent packing. Journal of Colloid and Interface Science*, 2010. 351(2): p. 357-364.
- Bilecka, I. et al., *One-minute synthesis of crystalline binary and ternary metal oxide nanoparticle. Chem. Commun*, 2008. 886-888.
- Clemente, A. et al., *Fluidized Bed Generation of Stable Silica Nanoparticle Aerosols. Aerosol Science and Technology*, 2013, 47:867-874.
- Creus Solé, A., *Instrumentación Industrial*, ed. Marcombo S.A, 2011.
- Gómez, V. et al., *Generation of TiO<sub>2</sub> Aerosols from Liquid Suspensions: Influence of Colloid Characteristics. Aerosol Science and Technology*, 2013. 47:1383-1392.
- Hinds W.C. *Aerosol technology: properties, behavior, and measurement of airborne particles*, ed. L. John Wiley & Sons, 1999.
- Johnson-McDaniel, D. et al., "Nanoscience of an Ancient Pigment", *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 1677-79)
- Le Brun, P.P.H. et al., *A review of the technical aspects of drug nebulization. Pharmacy World & Science*, 2000. 22(3) 75-81.
- Stöber W. et al., *Controlled growth of monodispersed silica spheres in micron size range. J. Colloid interface Sci* 26 (1968) 62-68.

## ANEXO 1: NANOMATERIALES

Los materiales nanoparticulados objeto de estudio se han elegido debido a sus numerosas aplicaciones en diversos campos, lo que aumenta la posibilidad de los trabajadores, los consumidores o el medio ambiente se vean expuestos a estos materiales. A continuación se señalan el sector y las aplicaciones más importantes de cada uno ellos (*Tabla A1*).

**Tabla A1.** *Nanomateriales estudiados y sus aplicaciones más significativas*

NANOMATERIALES	SECTOR	APLICACIÓN	
SiO <sub>2</sub>	INGENIERÍA	Fabricación de vidrio y diversos tipos de arcillas Mejora estructural y física de polímeros y materiales compuestos Pinturas y tintes	
	FARMACÉUTICO	Excipiente	
	ALIMENTARIO	Mejora de humectabilidad en adhesivos	
	ELECTRÓNICA	Química mecánica planarización – CMP	
TiO <sub>2</sub>	POTENCIA/ENERGÍA	colorante Catalizadores ambientales	
	SALUD/MEDICINA	Protectores solares	
	INGENIERÍA	Mejora estructural y física de polímeros y materiales compuestos Pinturas y tintes	
	MEDIO AMBIENTE	Tratamientos de agua (foto-catalisis)	
	UTENSILIOS DE CONSUMO	Vidrio autolimpiable	
ZnO	POTENCIA/ENERGÍA	colorante	
	SALUD/MEDICINA	Protectores solares Antiséptico Cementos dentales Desodorante	
		INGENIERÍA	Pigmentos Recubrimientos
		ELECTRÓNICA	Fabricación de componentes
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	SALUD/MEDICINA	Agentes de contraste de MRI	
	ELECTRÓNICA	alta densidad de almacenamiento de datos magnéticos)	
	INGENIERÍA	Construcción de hormigones para aumento de dureza y protección radiológica Tubos de calderas	

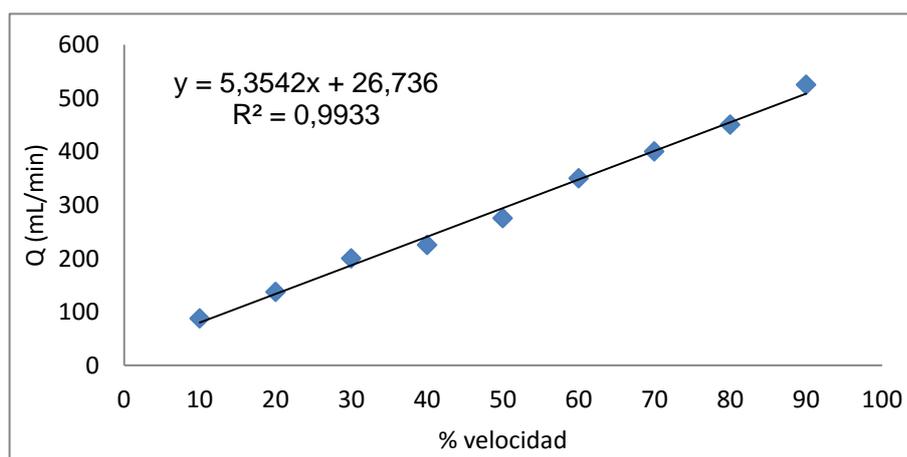
## ANEXO 2: CALIBRACIÓN DE LA BOMBA PERISTÁLTICA

A continuación se muestra el procedimiento seguido para la calibración de la bomba peristáltica con el objetivo de conocer y asegurar el caudal de agua de recirculación que se emplea en cada momento.

Para ello se fija un porcentaje de velocidad y se mide el volumen bombeado durante un determinado intervalo de tiempo. Después se halla el caudal de agua que suministra la bomba para ese porcentaje de velocidad. Esto mismo se realiza para varios porcentajes de velocidad de la bomba (*Tabla A2*). La relación entre el porcentaje de velocidad de la bomba peristáltica y el caudal suministrado es lineal, obteniendo una recta de calibrado que se muestra en la *Figura A1*.

**Tabla A2.** Datos para calibración bomba peristáltica

% Velocidad	t (s)	volumen (mL)	Q (mL/s)	Q (mL/min)
10	60	87,5	1,46	87,5
20	60	137,5	2,29	137,5
30	30	100	3,33	200
40	30	112,5	3,75	225
50	30	137,5	4,58	275
60	30	175	5,83	350
70	60	400	6,67	400
80	60	450	7,50	450
90	60	525	8,75	525



**Figura A1.** Recta de calibrado bomba peristáltica.

---

## ANEXO 3: EQUIPOS

---

A continuación se describen en detalle los equipos empleados para la caracterización de las nanopartículas sintetizadas, de las suspensiones de nanomateriales empleadas en el nebulizador y para la caracterización de la corriente de aerosol generada.

### **NANO-ID NPS 500**

#### **Descripción del equipo**

En este trabajo se ha utilizado el espectrómetro de nanopartículas NANO-ID NPS 500 (*Figura A2*), el cual establece un nuevo estándar para medidas de alta sensibilidad y selectividad de aerosoles. Posee la capacidad de para medir distribuciones de partículas en un rango desde 5 nm hasta 500 nm con 128 canales seleccionables por el usuario. Un sistema de cargador de corona patentado reemplaza a sistemas tradicionales con fuentes radioactivas de baja radiación. Este hecho hace que no haya restricciones en el uso de este equipo ni especiales medidas de seguridad.

Tiene una gran pantalla táctil y un interfaz de usuario muy intuitivo lo que hace que los parámetros de medida y de la muestra se configuren en unos pocos minutos. El ordenador que incorpora procesa los datos y los almacena automáticamente. Además es muy versátil ya que es portable y sencillo para integrar en aplicaciones específicas para comprobación y en investigación.

#### **Aplicaciones**

- Nanotecnología.
- Ciencia de aerosoles.
- Investigación ambiental.
- Higiene industrial.
- Salud/Toxicología.
- Calidad de aire interior/externo.

### **Modos de operación**

**Modo SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer).** En este modo el instrumento muestra una distribución de partícula desde 5 nm hasta 500 con 128 canales seleccionables por el usuario. Muestra el aerosol con un flujo constante y establece una carga conocida de partículas individuales a través de un proceso de ionización. Entonces se separan y clasifican las partículas pasándolas a través de un fuerte campo eléctrico antes de introducirlas en una cámara de condensación en miniatura donde se hacen crecer las partículas para poderlas contar con un contador óptico de partículas. El campo eléctrico que clasifica las partículas es constantemente variado a lo largo de un intervalo especificado, repitiendo el dimensionamiento y el proceso de conteo de una manera secuencial a lo largo del intervalo de tamaño de partícula de interés. El resultado es la distribución del tamaño de partícula continuo mostrando una concentración de número de partículas y el tamaño.

**Modo CPC (Condensation Particle Counter).** En este modo el instrumento mide la concentración total de partículas a lo largo de un periodo de tiempos seleccionable por el usuario. Todas las partículas por encima de 5 nm son contabilizadas, y la muestra se actualiza cada segundo mostrando la concentración.

**Modo SC (Single Channel).** En este modo el instrumento mide la concentración total de partículas pero para un tamaño de partícula seleccionado por el usuario. El modo SC es muy similar al CPC pero con la diferencia de aplicar un voltaje constante para clasificar las partículas específicas durante el tiempo de muestreo.



**Figura A2.** NANO-ID NPS 500.

## **Brookhaven 90Plus**

### **Descripción del equipo**

Este equipo ha sido utilizado para caracterizar las disoluciones acuosas en cuanto al tamaño de partícula y lo homogéneo que es el tamaño de partícula. Habitualmente se le llama DLS (Dynamic Light Scattering) ya que se basa en los principios de funcionamiento de dicha tecnología.

Los materiales de la muestra, en este caso nanopartículas, dispersan la luz del láser incidente. Debido al movimiento aleatorio de estas partículas, la intensidad de la luz dispersada fluctúa en el tiempo. El procesamiento de la señal de fluctuación con un autocorrelador digital produce un coeficiente de difusión de partícula, desde el cual el tamaño de partícula esférica equivalente se calcula utilizando la ecuación de Stokes-Einstein. Los pesos moleculares también se pueden calcular a partir de estas fluctuaciones o de la intensidad dispersada.

El Brookhaven 90Plus (*Figura A3*) realiza mediciones de tamaño de partícula submicrónico muy rápidos y de rutina sobre una amplia variedad de muestras y concentraciones. Es un instrumento ideal para medir coloides, látex, micelas, microemulsiones, proteínas y otras nanopartículas. Sobre la base de los principios de la dispersión de luz dinámica, la mayoría de las mediciones sólo llevan uno o dos minutos.

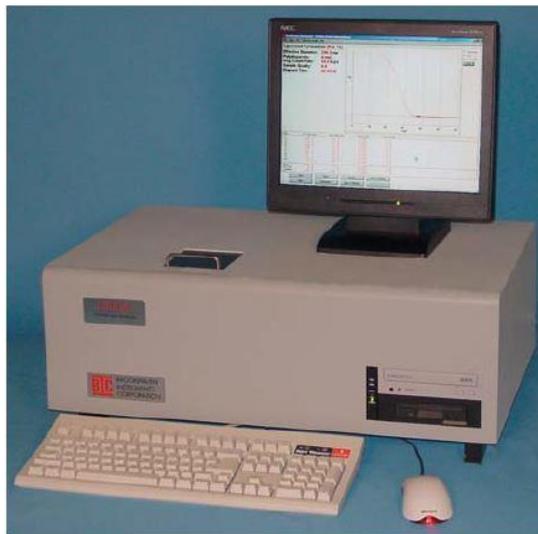
El instrumento es controlado por un ordenador integrado usando el sistema operativo Windows para que facilitar el manejo. Puertos de comunicaciones en paralelo, serie, USB y Ethernet permiten la integración con los sistemas de información de laboratorio. Además se puede incorporar un ordenador externo.

El 90Plus ofrece tres opciones. Para las determinaciones de rutina, el diámetro medio (Ef. Diam.) y la anchura de distribución (polidispersidad) son suficientes y válidos para el análisis de control de calidad. La segunda opción es mostrar una distribución lognormal usando estos valores, lo que permite al usuario visualizar la distribución de tamaño y para mostrar los resultados acumulativos y diferenciales a intervalos de 5%. La tercera opción, adecuado para casos más complejos, son distribuciones de tamaño multimodal es el uso de algoritmos avanzados para obtener la distribución de tamaño de partícula. Aquí, se utiliza un algoritmo numérico, incluyendo la Teoría de Mie.

Durante una medición, en la pantalla se puede cambiar de forma interactiva entre cualquiera de estos métodos - función de correlación, lognormal, o multimodal. La pantalla activa es particularmente útil en la determinación del punto final de una medición y reducir al mínimo el tiempo requerido para trabajos urgentes y materiales sensibles al tiempo.

### **Características**

- Determinación de tamaño de partícula desde 1nm hasta 6  $\mu\text{m}$ .
- Amplia gama de concentraciones de disoluciones.
- Software de distribución de tamaño unimodal y multimodal.
- Dos ángulos de dispersión.
- 35 mW láser con detector de alta sensibilidad.
- Actualizable para mediciones de potencial zeta.
- Función peso molecular.



**Figura A3.** Brookhaven 90Plus.

## Microscopio electrónico de transmisión Tecnai T20

### Descripción de la técnica

Los microscopios electrónicos más sencillos constan de dos lentes formadoras de la imagen de forma muy parecida a los microscopios ópticos convencionales. La iluminación proviene de un cañón de electrones emitidos por un filamento de W o LaB<sub>6</sub>. Los electrones son acelerados al aplicar un potencial negativo (100 kV-1000 kV) y focalizados mediante dos lentes condensadoras sobre una muestra delgada, transparente a los electrones.

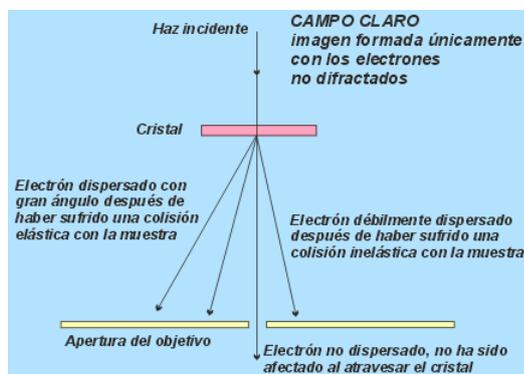
Después de pasar a través de la muestra los electrones son recogidos y focalizados por la lente objetivo dentro de una imagen intermedia ampliada. La imagen es ampliada aún más gracias a las lentes proyectoras, las cuales controlan la ampliación de la imagen en la pantalla fluorescente. La imagen final se proyecta sobre una pantalla fluorescente o una película fotográfica.

Un TEM de dos lentes puede llegar a aumentar la imagen alrededor de 1000 veces. El poder de resolución podría llegar hasta 5 nm siempre y cuando se consiguiera aumentos de 50.000 lo que es posible utilizando un vidrio de aumento sobre la imagen fluorescente en el microscopio, o un incremento fotográfico de la imagen registrada en la película.

Los microscopios de gran resolución (tres lentes generadoras de imagen) son capaces de ampliar la imagen hasta 500.000 veces y tienen poderes de resolución de unas fracciones de nm. Normalmente poseen aumentos de entre 1000 - 200.000 ó de 2500 - 500.000.

### Modos de formación de la imagen

Existen diferentes modos de formación de la imagen en un microscopio de transmisión: si la imagen se forma a partir del haz transmitido, que no ha sufrido dispersión, entonces la imagen del objeto es oscura sobre un fondo brillante. Si, por el contrario, se utilizan los electrones dispersados, en este caso la imagen aparece brillante sobre un fondo oscuro. Por ello estas dos técnicas se denominan formación de imagen en campo claro (*Figura A4*) y en campo oscuro respectivamente, la primera es la más utilizada.



**Figura A4.** Formación de la imagen en campo claro.

### **Descripción del equipo**

El equipo utilizado es un microscopio Tecnai T20 (*Figura A5*). Tiene un filamento LaB6 y puede utilizar voltajes de aceleración inferiores, hasta 80 kV. Está equipado con un detector anular de STEM de campo oscuro y de ángulo alto, un sistema EDS y un software para la realización de tomografías tanto en modo TEM como STEM. Tiene soporte para llevar a cabo experimentos dinámicos in situ de STM y AFM.

### **Datos del equipo:**

- Tensión de trabajo: 80, 120 y 200 kV.
- Pistola: LaB6.
- Equipado con: detector HAADF-STEM, cámara Orius CCD, sistema de rayos-X EDAX.



**Figura A5.** Microscopio Tecnai T20

## ANEXO 4: IMÁGENES DEL SISTEMA EXPERIMENTAL

A continuación se muestran imágenes de los distintos equipos y componentes que forman la instalación experimental utilizada en este Trabajo Fin de Grado (Figuras A6 a A12).



**Figura A6.** Foto general de la instalación experimental completa empleada para la realización de los ensayos de captura.



**Figura A7.** Foto del controlador de flujo másico para gases (CFM).



**Figura A8.** Foto del desecador de aire para acondicionar la corriente de entrada de aire al sistema de generación de aerosoles (contiene gel de sílice).



**Figura A9.** Foto del filtro HEPA empleado para filtrar la corriente de entrada de aire al sistema de generación de aerosoles.



**Figura A10.** Foto del tubo del desecador por difusión.



**Figura A11.** Tanque donde dispersa el aerosol generado y se mide la concentración de número de partículas y las distribuciones de tamaño.

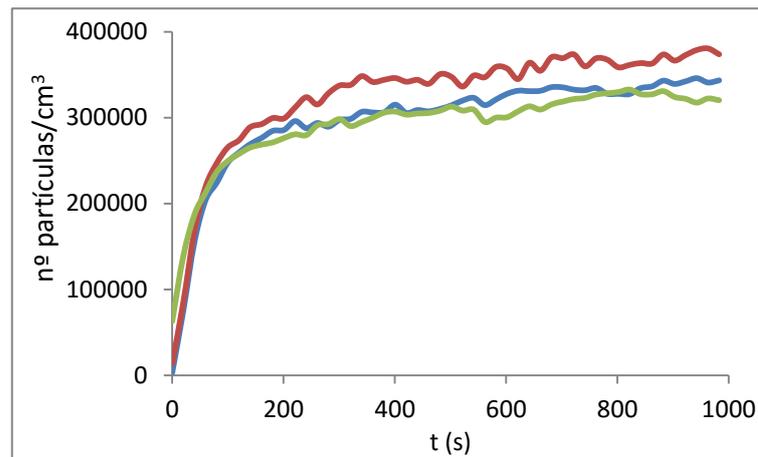


**Figura A12.** Foto de la bomba peristáltica empleada para recircular el agua desde el tanque de ensayos hasta la entrada del sistema de captura tipo "jet mixer".

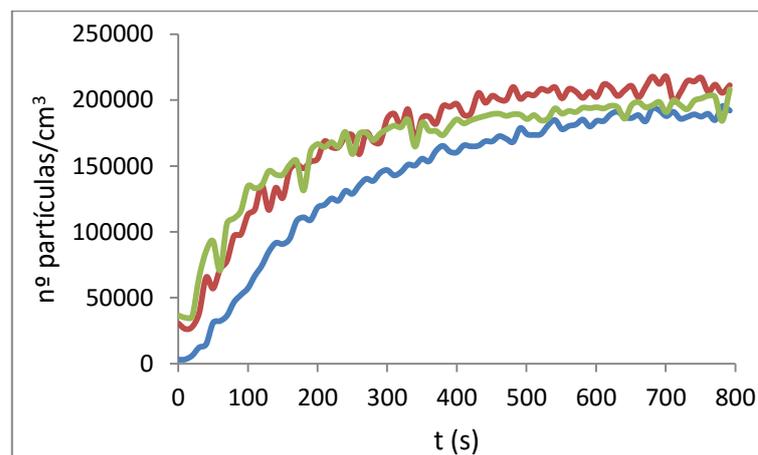
## ANEXO 5: ENSAYOS

A continuación se muestran los ensayos de captura con todos los materiales y en las distintas condiciones de operación. SiO<sub>2</sub> (Figuras A13 a A26), TiO<sub>2</sub> (Figuras A27 a A32), ZnO (Figuras A33 a A38) y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Figuras A39 a A44).

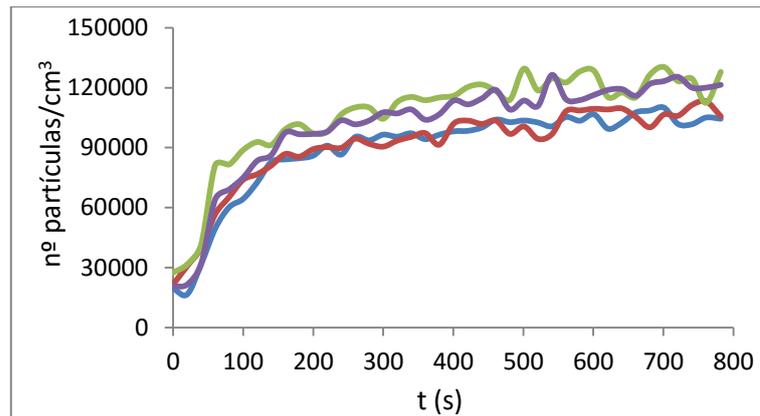
### Ensayos con SiO<sub>2</sub>



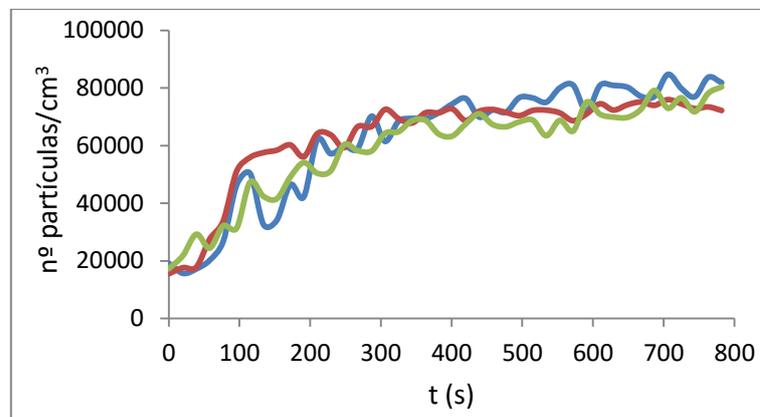
**Figura A13.** Concentración de número de partículas a la salida del sistema experimental para un aerosol generado por nebulización de una suspensión coloidal acuosa de 0.01 mg/mL de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> empleando un caudal de nebulización de 4 L/min y sin sistema de captura.



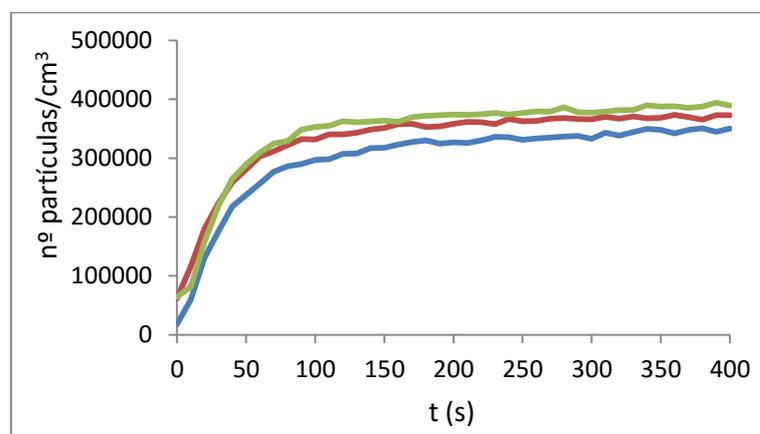
**Figura A14.** Concentración de número de partículas a la salida del sistema experimental para un aerosol generado por nebulización de una suspensión coloidal acuosa de 0.01 mg/mL de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> empleando un caudal de nebulización de 4 L/min y Q<sub>agua</sub>: 200 mL/min.



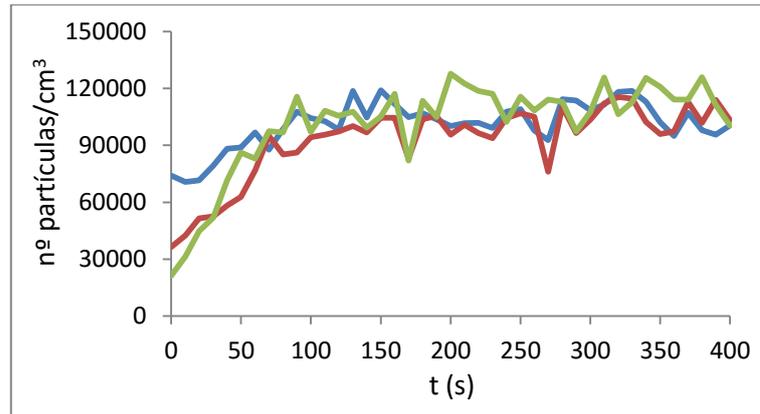
**Figura A15.** Concentración de número de partículas a la salida del sistema experimental para un aerosol generado por nebulización de una suspensión coloidal acuosa de 0.01 mg/mL de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  empleando un caudal de nebulización de 4 L/min y  $Q_{\text{agua}}$ : 350 mL/min.



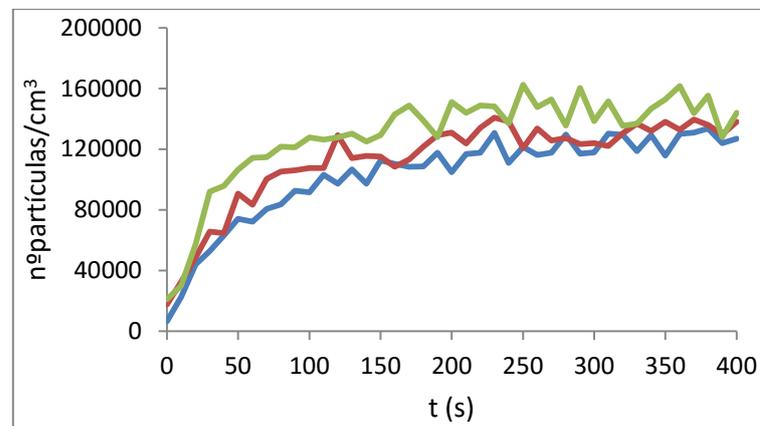
**Figura A16.** Concentración de número de partículas a la salida del sistema experimental para un aerosol generado por nebulización de una suspensión coloidal acuosa de 0.01 mg/mL de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  empleando un caudal de nebulización de 4 L/min y  $Q_{\text{agua}}$ : 500 mL/min.



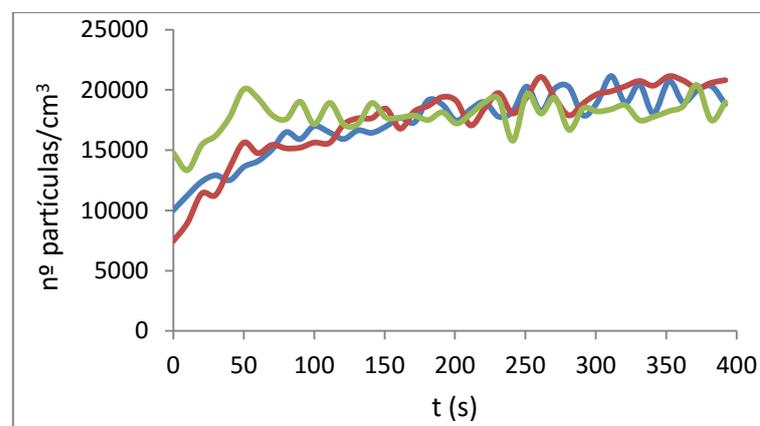
**Figura A17.** Concentración de número de partículas a la salida del sistema experimental para un aerosol generado por nebulización de una suspensión coloidal acuosa de 0.01 mg/mL de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  empleando un caudal de nebulización de 7 L/min y sin sistema de captura.



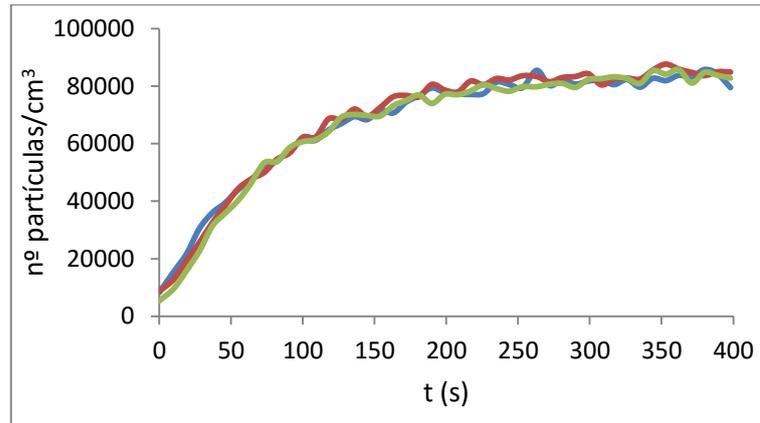
**Figura A18.** Concentración de número de partículas a la salida del sistema experimental para un aerosol generado por nebulización de una suspensión coloidal acuosa de 0.01 mg/mL de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> empleando un caudal de nebulización de 7 L/min y  $Q_{\text{agua}}$ : 500 mL/min.



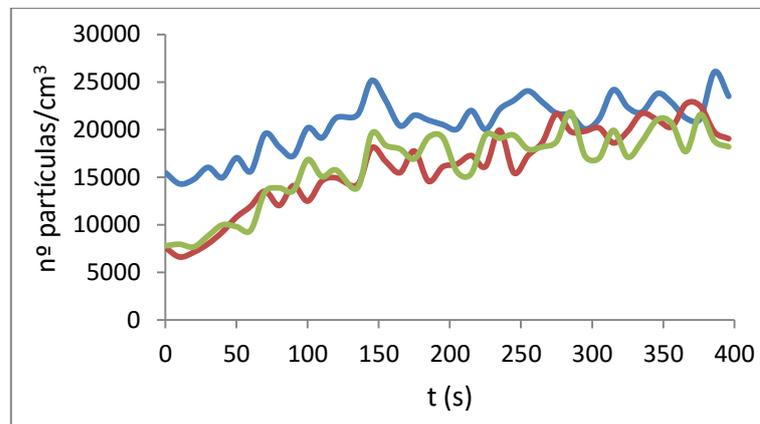
**Figura A19.** Concentración de número de partículas a la salida del sistema experimental para un aerosol generado por nebulización de una suspensión coloidal de 0.01 mg/mL de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> empleando un caudal de nebulización de 4 L/min y sin sistema de captura (estudio de las cond. de la corriente de recirc.).



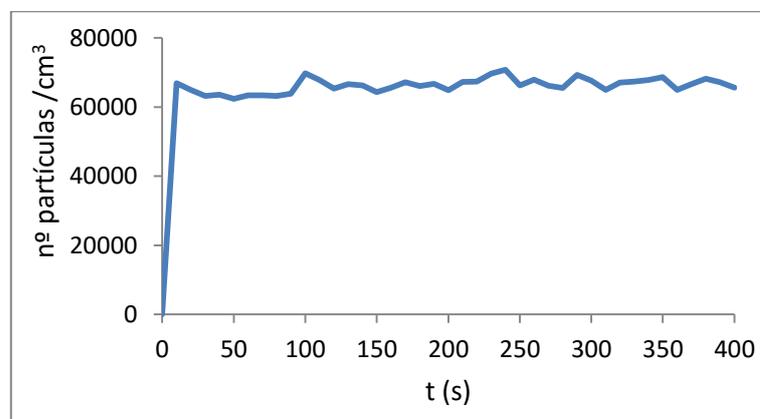
**Figura A20.** Concentración de número de partículas a la salida del sistema experimental para un aerosol generado por nebulización de una suspensión coloidal de 0.01 mg/mL de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> empleando un caudal de nebulización de 4 L/min y  $Q_{\text{agua}}$ : 500 mL/min (estudio de las cond. de la corriente de recirc.).



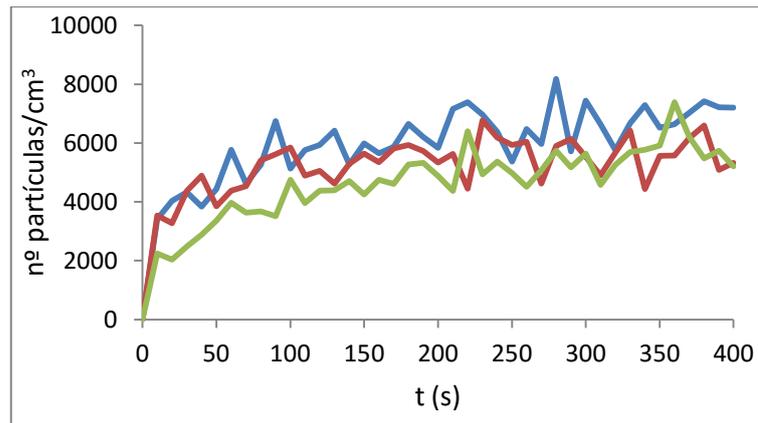
**Figura A21.** Concentración de número de partículas a la salida del sistema experimental para un aerosol generado por nebulización de una suspensión coloidal de 0.01 mg/mL de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> empleando un caudal de nebulización de 4 L/min y sin sistema de captura (variación en la disposición del sistema de captura).



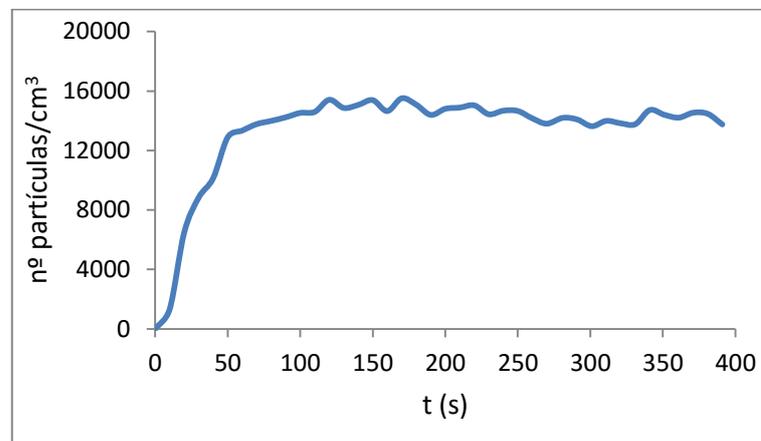
**Figura A22.** Concentración de número de partículas a la salida del sistema experimental para un aerosol generado por nebulización de una suspensión coloidal de 0.01 mg/mL de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> empleando un caudal de nebulización de 4 L/min y  $Q_{\text{agua}} = 500$  mL/min (variación en la disposición de sistema de captura).



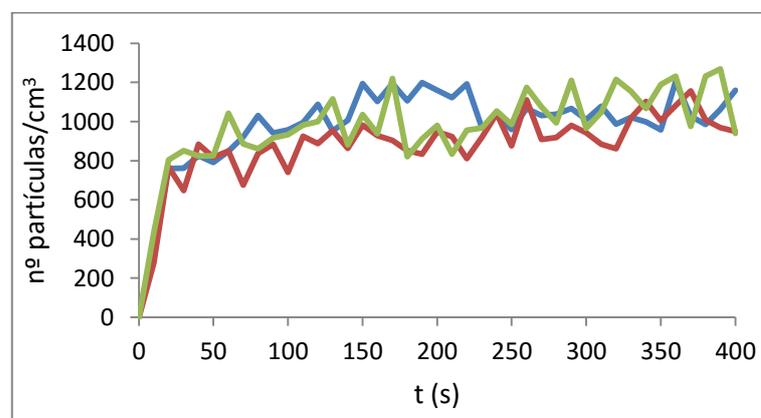
**Figura A23.** Concentración de número de partículas a la salida del sistema experimental para un aerosol de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> empleando un caudal de aire de 2 L/min y sin sistema de captura (generado por vía seca).



**Figura A24.** Concentración de número de partículas a la salida del sistema experimental para un aerosol de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  empleando un caudal de aire de 2 L/min y  $Q_{\text{agua}}$ : 500 mL/min (generado por vía seca).

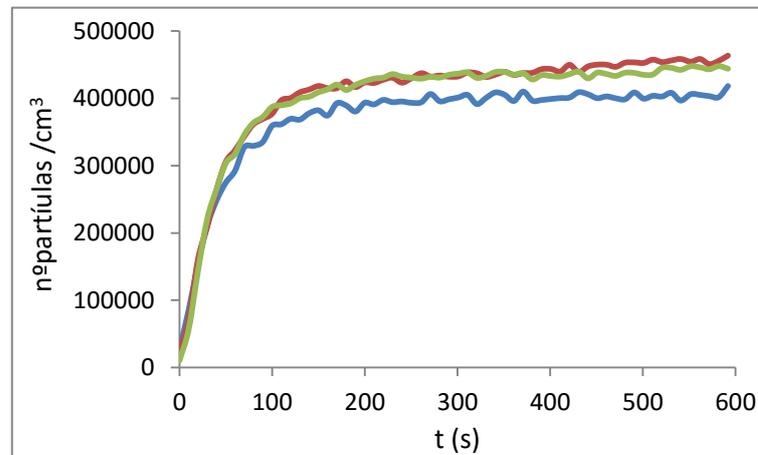


**Figura A25.** Concentración de número de partículas a la salida del sistema experimental para un aerosol de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  empleando un caudal de aire de 4 L/min y sin sistema de captura (generado por vía seca).

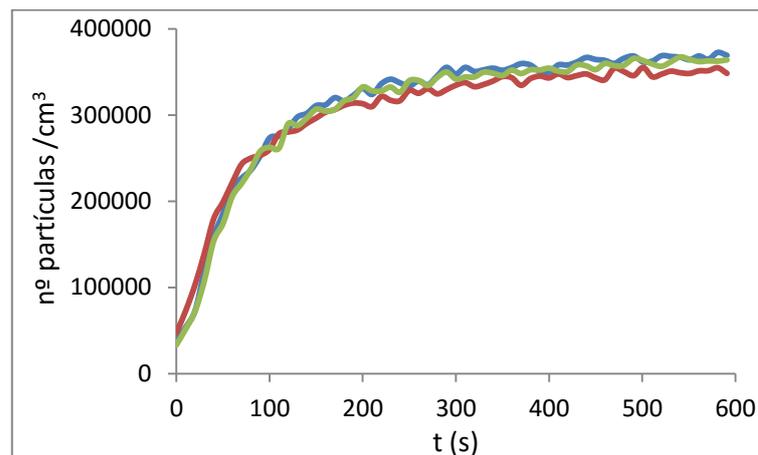


**Figura A26.** Concentración de número de partículas a la salida del sistema experimental para un aerosol de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  empleando un caudal de aire de 4 L/min y  $Q_{\text{agua}}$ : 500 mL/min (generado por vía seca).

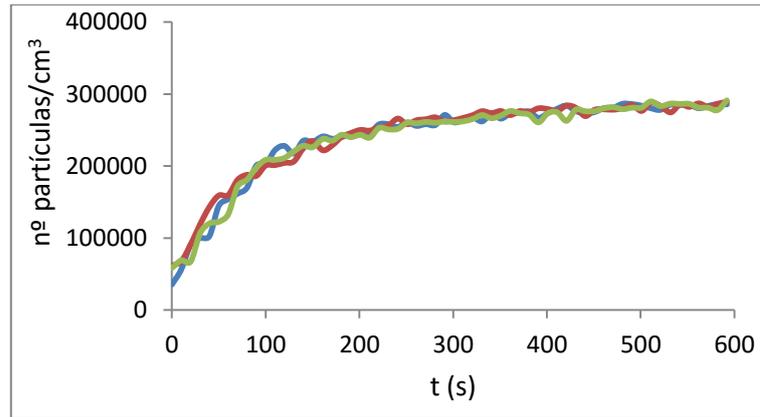
## Ensayos con $TiO_2$



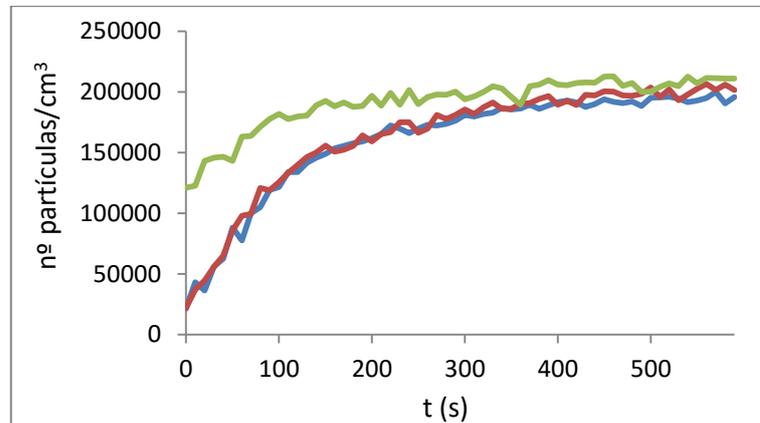
**Figura A27.** Concentración de número de partículas a la salida del sistema experimental para un aerosol generado por nebulización de una suspensión coloidal acuosa de 0.01 mg/mL de nanopartículas de  $TiO_2$  empleando un caudal de nebulización de 4 L/min y sin sistema de captura.



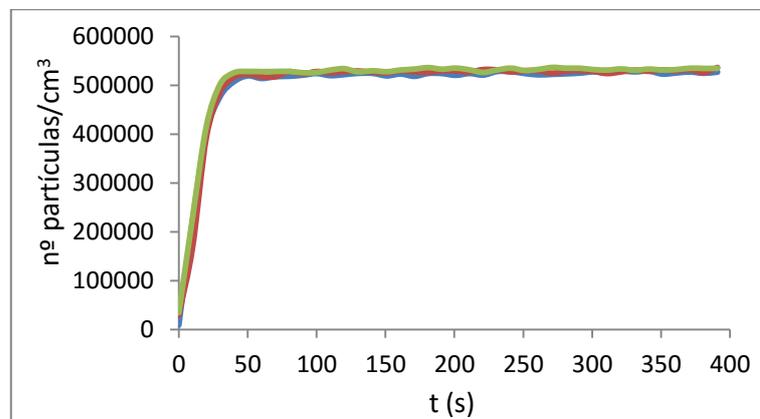
**Figura A28.** Concentración de número de partículas a la salida del sistema experimental para un aerosol generado por nebulización de una suspensión coloidal acuosa de 0.01 mg/mL de nanopartículas de  $TiO_2$  empleando un caudal de nebulización de 4 L/min y  $Q_{agua}$ : 200 mL/min.



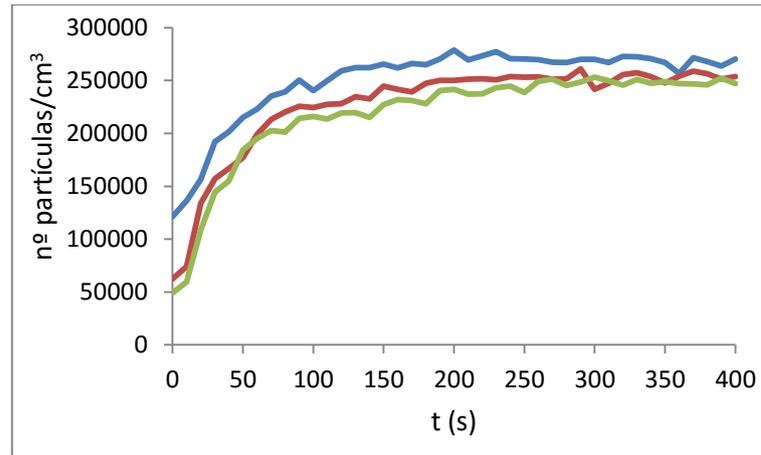
**Figura A29.** Concentración de número de partículas a la salida del sistema experimental para un aerosol generado por nebulización de una suspensión coloidal acuosa de 0.01 mg/mL de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  empleando un caudal de nebulización de 4 L/min y  $Q_{\text{agua}}$ : 350 mL/min.



**Figura A30.** Concentración de número de partículas a la salida del sistema experimental para un aerosol generado por nebulización de una suspensión coloidal acuosa de 0.01 mg/mL de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  empleando un caudal de nebulización de 4 L/min y  $Q_{\text{agua}}$ : 500 mL/min.

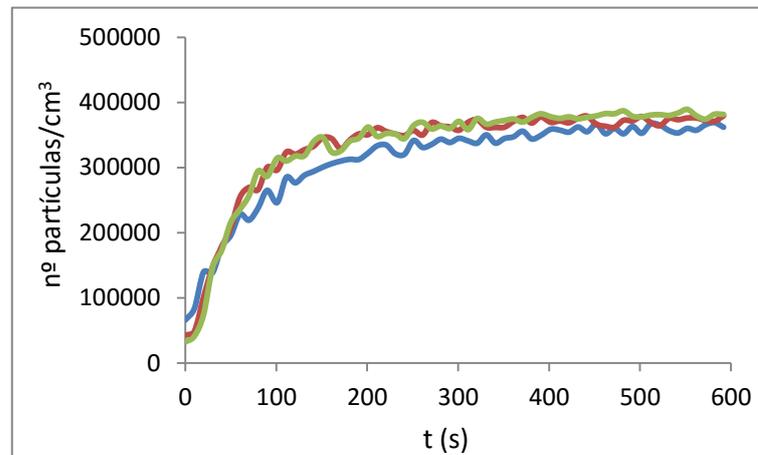


**Figura A31.** Concentración de número de partículas a la salida del sistema experimental para un aerosol generado por nebulización de una suspensión coloidal acuosa de 0.01 mg/mL de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  empleando un caudal de nebulización de 7 L/min y sin sistema de captura.

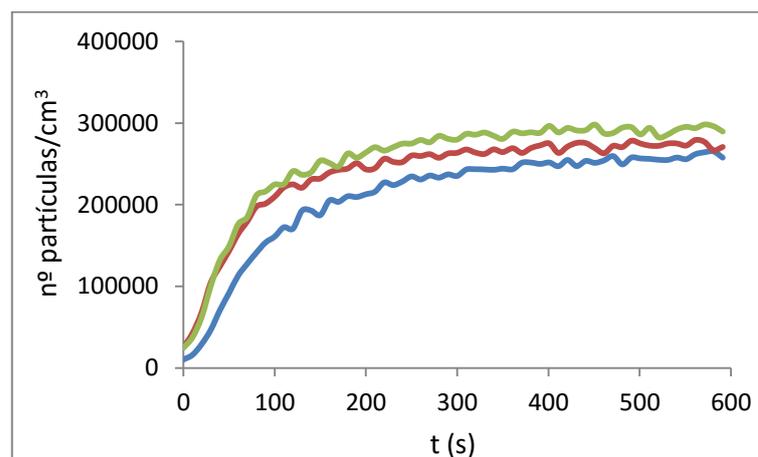


**Figura A32.** Concentración de número de partículas a la salida del sistema experimental para un aerosol generado por nebulización de una suspensión coloidal acuosa de 0.01 mg/mL de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  empleando un caudal de nebulización de 7 L/min y  $Q_{\text{agua}}$ : 500 mL/min.

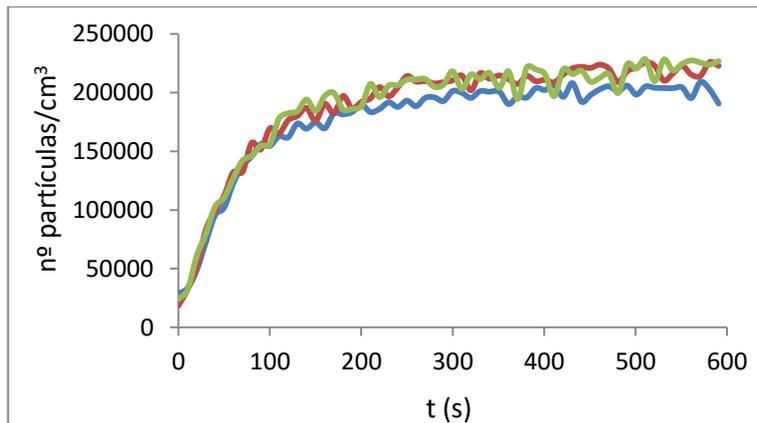
## Ensayos con ZnO



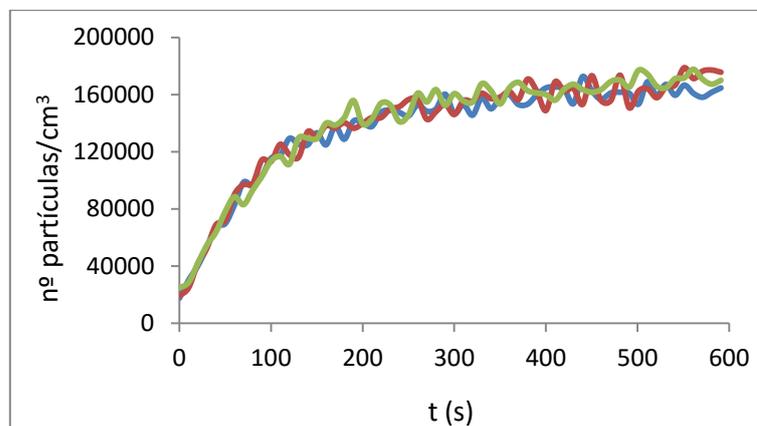
**Figura A33.** Concentración de número de partículas a la salida del sistema experimental para un aerosol generado por nebulización de una suspensión coloidal acuosa de 0.01 mg/mL de nanopartículas de ZnO empleando un caudal de nebulización de 4 L/min y sin sistema de captura.



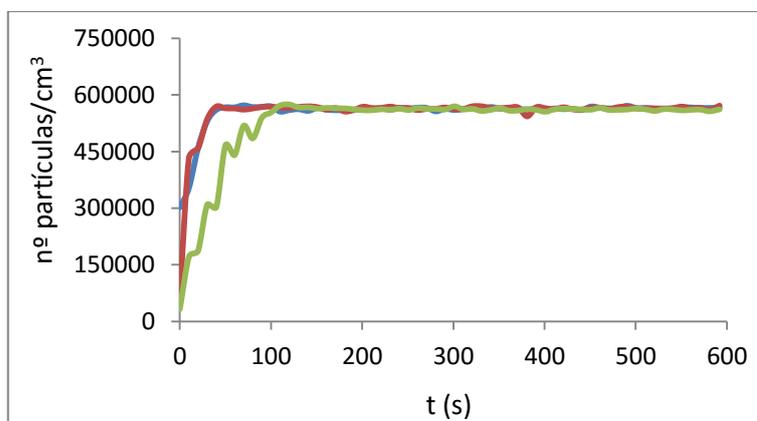
**Figura A34.** Concentración de número de partículas a la salida del sistema experimental para un aerosol generado por nebulización de una suspensión coloidal acuosa de 0.01 mg/mL de nanopartículas de ZnO empleando un caudal de nebulización de 4 L/min y  $Q_{\text{agua}}$ : 200 mL/min.



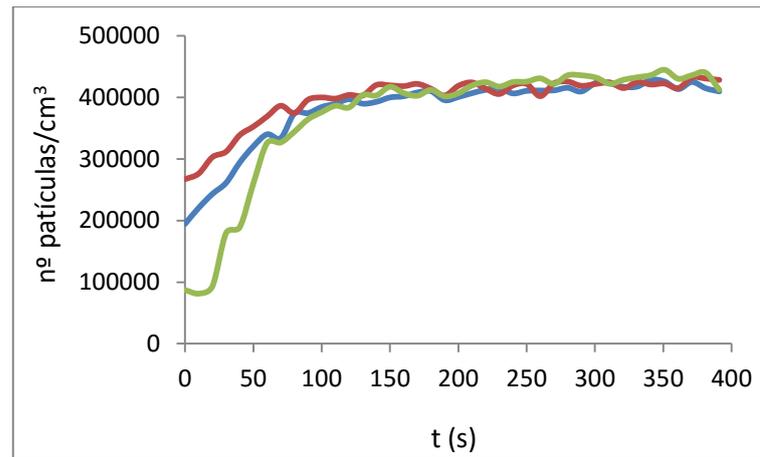
**Figura A35.** Concentración de número de partículas a la salida del sistema experimental para un aerosol generado por nebulización de una suspensión coloidal acuosa de 0.01 mg/mL de nanopartículas de ZnO empleando un caudal de nebulización de 4 L/min y  $Q_{\text{agua}}$ : 350 mL/min.



**Figura A36.** Concentración de número de partículas a la salida del sistema experimental para un aerosol generado por nebulización de una suspensión coloidal de 0.01 mg/mL de nanopartículas de ZnO empleando un caudal de nebulización de 4 L/min y  $Q_{\text{agua}}$ : 500 mL/min.

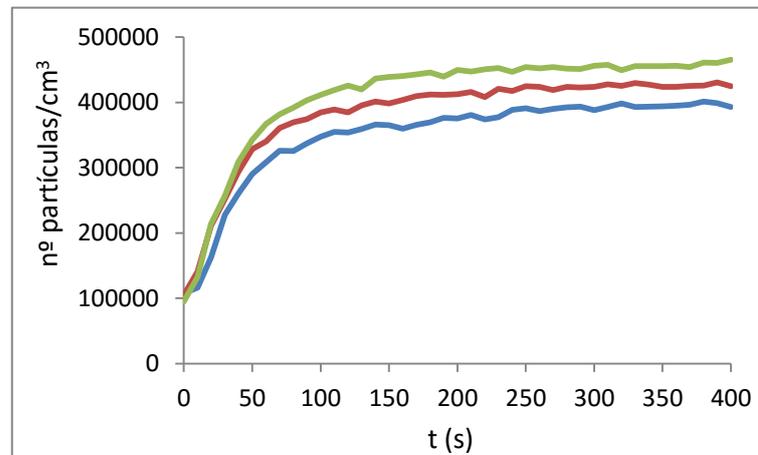


**Figura A37.** Concentración de número de partículas a la salida del sistema experimental para un aerosol generado por nebulización de una suspensión coloidal acuosa de 0.01 mg/mL de nanopartículas de ZnO empleando un caudal de nebulización de 7 L/min y sin sistema de captura.

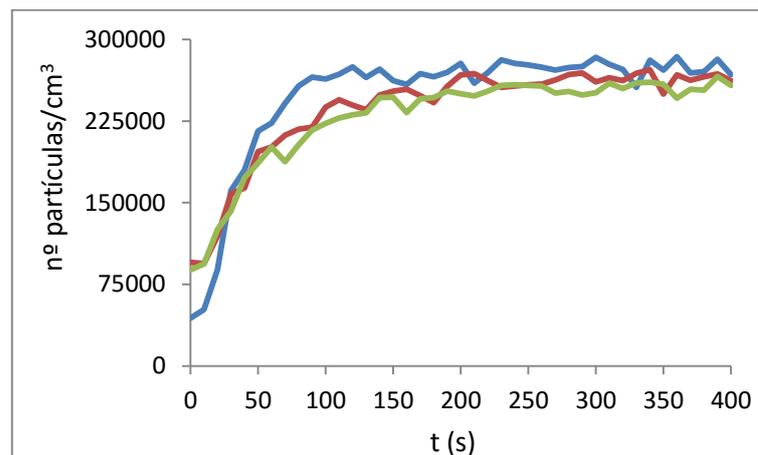


**Figura A38.** Concentración de número de partículas a la salida del sistema experimental para un aerosol generado por nebulización de una suspensión coloidal acuosa de 0.01 mg/mL de nanopartículas de ZnO empleando un caudal de nebulización de 7 L/min y  $Q_{\text{agua}}$ : 500 mL/min.

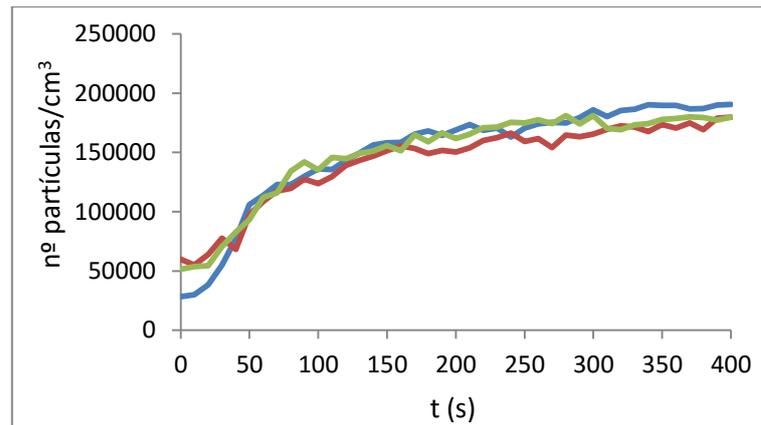
## Ensayos con $Fe_3O_4$



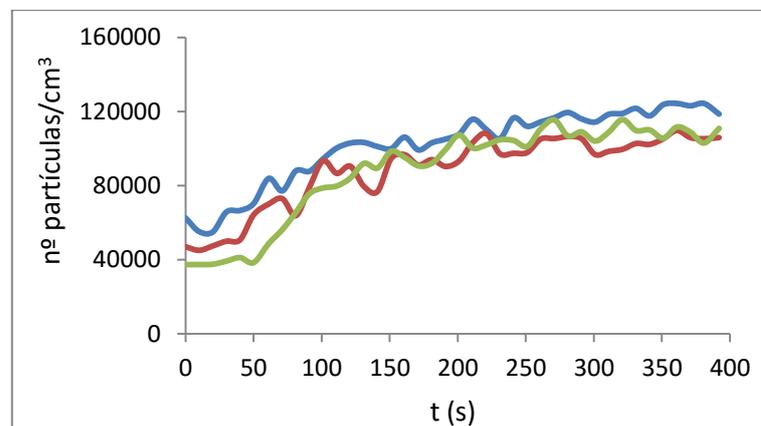
**Figura A39.** Concentración de número de partículas a la salida del sistema experimental para un aerosol generado por nebulización de una suspensión coloidal acuosa de 0.01 mg/mL de nanopartículas de  $Fe_3O_4$  empleando un caudal de nebulización de 4 L/min y sin sistema de captura.



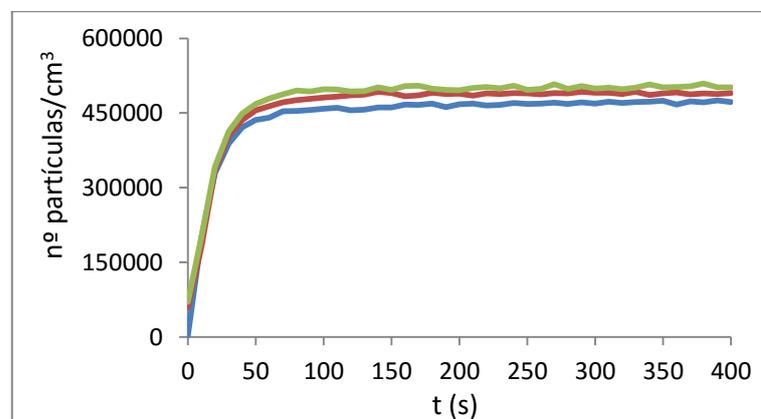
**Figura A40.** Concentración de número de partículas a la salida del sistema experimental para un aerosol generado por nebulización de una suspensión coloidal acuosa de 0.01 mg/mL de nanopartículas de  $Fe_3O_4$  empleando un caudal de nebulización de 4 L/min y  $Q_{agua}$ : 200 mL/min.



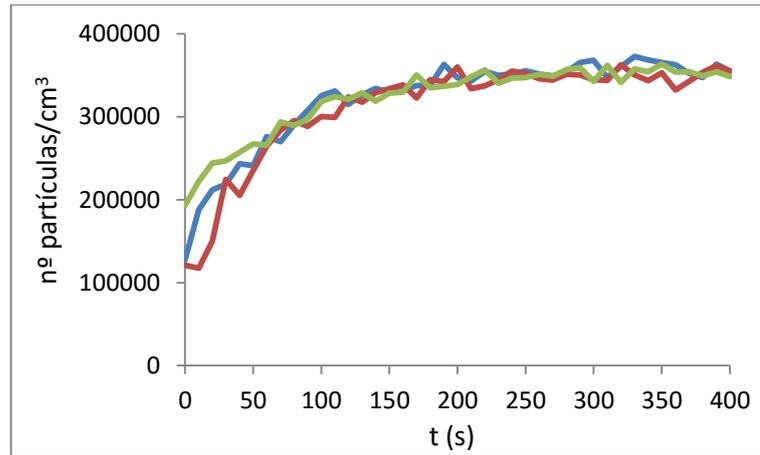
**Figura A41.** Concentración de número de partículas a la salida del sistema experimental para un aerosol generado por nebulización de una suspensión coloidal acuosa de 0.01 mg/mL de nanopartículas de  $Fe_3O_4$  empleando un caudal de nebulización de 4 L/min y  $Q_{agua}$ : 350 mL/min.



**Figura A42.** Concentración de número de partículas a la salida del sistema experimental para un aerosol generado por nebulización de una suspensión coloidal acuosa de 0.01 mg/mL de nanopartículas de  $Fe_3O_4$  empleando un caudal de nebulización de 4 L/min y  $Q_{agua}$ : 500 mL/min.



**Figura A43.** Concentración de número de partículas a la salida del sistema experimental para un aerosol generado por nebulización de una suspensión coloidal acuosa de 0.01 mg/mL de nanopartículas de  $Fe_3O_4$  empleando un caudal de nebulización de 7 L/min y sin sistema de captura.



**Figura A44.** Concentración de número de partículas a la salida del sistema experimental para un aerosol generado por nebulización de una suspensión coloidal acuosa de 0.01 mg/mL de nanopartículas de  $Fe_3O_4$  empleando un caudal de nebulización de 7 L/min y  $Q_{\text{agua}}$ : 500 mL/min.

