

## **SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOMATERIALES ÚTILES PARA TRATAMIENTO DE CONTAMINANTES EMERGENTES**

**Hernández Eugenio Guadalupe<sup>1\*</sup>; Chocolatl Torres Misael<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Departamento de Irrigación. Universidad Autónoma Chapingo. Carretera México-Texcoco. Edo. Mex. Km 38.5. CP 56230.

analisis.labo@gmail.com (\*Autor de correspondencia)

---

### **Resumen**

La contaminación del agua mediante contaminantes emergentes (CE) es un problema ambiental importante. Los tratamientos convencionales de purificación de aguas residuales son ineficientes para la eliminación completa de estos, por este motivo es necesario buscar tratamientos alternativos para mejorar su erradicación. Uno de los principales métodos utilizados para la eliminación de contaminantes emergentes son los procesos de oxidación avanzada (AOP, por sus siglas en inglés). Entre ellos destaca la fotocatalisis por ser considerada un proceso amigable con el medio ambiente, además de ser una técnica prometedora para la eliminación de CE's. Dentro de sus principales características destacan su no toxicidad, su alta estabilidad, el posible uso de luz solar como fuente de irradiación y su funcionamiento a temperatura ambiente, por lo que la hacen una técnica de gran interés, además de ser ampliamente utilizada.

En objetivo de este trabajo es sintetizar y caracterizar compósitos basados en silicio poroso y nanopartículas de óxidos semiconductores (BiOCl, TiO<sub>2</sub>, ZnO), para fabricar materiales nanoestructurados con propiedades fotocatalíticas adecuadas para la disminución de la concentración de contaminantes emergentes presentes en el tratamiento de aguas residuales pecuarias.

**Palabras claves:** Fotocatalisis, colorantes, procesos de oxidación avanzada.

## Introducción

Con el desarrollo de la industria, los problemas de la contaminación del agua y el aire están en aumento, lo que ha provocado efectos nocivos sobre la salud humana. La contaminación del agua afecta a la vida silvestre, los ecosistemas acuáticos y la calidad del agua subterránea. Actualmente se está trabajando en el desarrollo de métodos sostenibles que puedan usarse para combatir la contaminación del agua y su mala gestión. Entre las estrategias de tratamiento, los procesos de oxidación avanzada (AOP) son un método de tratamiento bien estudiado que se ha utilizado para tratar tintes orgánicos, ya que son biodegradables. Este método utiliza el proceso de oxidación-reducción, que produce radicales hidroxilo, que son poderosos oxidantes en presencia de los materiales utilizados para degradar estructuras orgánicas complejas, como los colorantes orgánicos. Métodos como el ozono, el reactivo de Fenton, la electrocoagulación y la fotocatalisis son algunos de los AOP utilizados [1]. Entre estos métodos AOP, la fotocatalisis es el método de elección, ya que puede degradar los tintes y varios otros contaminantes mediante la generación de radicales hidroxilos en un ambiente inerte. Además, no producen contaminantes secundarios como el peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) como se ha observado en el método del reactivo de Fenton [2].

La fotocatalisis es un proceso utilizado para tratar el agua degradando los contaminantes, especialmente los tintes orgánicos, bajo luz que contiene rayos UV para formar subproductos ecológicos. Este proceso puede descomponer colorantes como el azul de metileno (MB) en agua ( $H_2O$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ) y minerales sin generar contaminantes secundarios. Además, se prefiere debido a su capacidad para degradar una variedad de contaminantes orgánicos. El método proporciona tasas de degradación rápidas, es menos costoso y funciona en condiciones ambientales. Además, esta técnica opera a través de tres mecanismos, los cuales son: extracción de hidrógeno, transferencia de electrones y adición de radicales. Estos mecanismos permiten la síntesis de materiales amigables con el medio ambiente. El proceso fotocatalítico comienza cuando la luz se emite en la superficie del catalizador, los electrones de la banda de valencia (VB) se excitan y migran hacia la banda conductora (CB), lo que genera un agujero de electrones en el VB. En el CB, el electrón interactúa con el  $O_2$  y se reduce para formar superóxido  $O_2^-$ . Los pares electrón-hueco del VB se oxidan e interactúan con el  $H_2O$  para formar radicales hidroxilo ( $OH^\cdot$ ) altamente oxidados. Si la brecha de banda es amplia, los pares de huecos de electrones comienzan a recombinarse de nuevo al VB. Esto permite que los radicales ataquen al contaminante y lo degraden en productos amigables con el medio ambiente, como  $H_2O$  y  $CO_2$ , y minerales menos dañinos. Además, trabajos recientes han demostrado que se puede aumentar las propiedades fotocatalizadoras de las nanopartículas la alteración de algunas de sus propiedades [3]. La modificación de las propiedades se puede realizar mediante dopaje, uniones semiconductoras, recubrimientos core-shell y mediante compósitos basados en silicio, estos últimos usando silicio poroso comercial. Lo anterior da paso a la posibilidad de mejorar dichas propiedades teniendo un mayor control sobre las características físicas del silicio poroso utilizado. En este trabajo se fabricarán compósitos basados en silicio poroso y nanopartículas de óxidos semiconductores ( $BiOCl$ ,  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ), para fabricar

materiales nanoestructurados con propiedades fotocatalíticas adecuadas para la disminución de la concentración de contaminantes emergentes presentes en el tratamiento de aguas residuales pecuarias.

## Materiales y Métodos

Se utilizaron distintos métodos de fabricación para las distintas nanopartículas semiconductoras, así como para la fabricación de silicio poroso. En el caso de las nanopartículas de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) se utilizaron nanopartículas comerciales ( $\text{TiO}_2$  fase anatasa, Aldrich 99.8 %). Los diversos métodos y materiales se presentan a continuación.

### Síntesis de nanopartículas de BiOCl

La síntesis de las nanopartículas de BiOCl se realizó mediante la mezcla de dos soluciones acuosas, seguido de un rápido enfriamiento y su posterior liofilización. La primera solución se prepara con ácido tánico ( $\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$ , Aldrich > 99.999 %) en agua destilada con una concentración de 0.45 mM. Para obtener el ambiente altamente ácido, requerido para llevar a cabo este método, se llevó a cabo agregando una solución de ácido clorhídrico (HCl, Aldrich 36-38 %) a 1 M hasta obtener un  $\text{pH}=2$ . La segunda solución se hizo usando nitrato de bismuto pentahidratado ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich > 99.999 %) con una concentración de 3 mM. Para obtener ambas soluciones de manera homogénea, se sonicaron durante 5 minutos. Después de homogenizar las soluciones, se mezclaron en una relación 50:50 e inmediatamente después, se guardaron en ultracongelador (72-80 °C) para frenar la reacción. Por último, se llevó a cabo un proceso de liofilización a la solución final para obtener las nanopartículas deseadas. Dicho proceso de liofilización comienza con el rápido enfriamiento de la solución, seguido de la eliminación de la fase acuosa bajo baja presión hasta obtener las nanopartículas.

### Síntesis de nanopartículas de ZnO

Las nanopartículas de óxido de zinc (ZnO) se realizaron mediante reacción en estado sólido. Para realizar este método se utilizaron 0.25 g de acetato de zinc ( $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ , Aldrich > 99.999%), 0.25 g de carbonato de litio ( $\text{LiCO}_3$ , Ripley Scientific) y cloruro de sodio (NaCl, Sigma-Aldrich, 99%, A.C.S reagent). Estos precursores se molieron en un mortero de ágata por 30 minutos. El polvo obtenido se sometió a un tratamiento térmico a 250 °C durante 2 h bajo presión atmosférica. Al término del tratamiento térmico, el precipitado obtenido se lavó con abundante agua destilada varias veces. Para evaporar el agua del lavado, la solución se calentó a 80 °C para obtener las nanopartículas de ZnO.

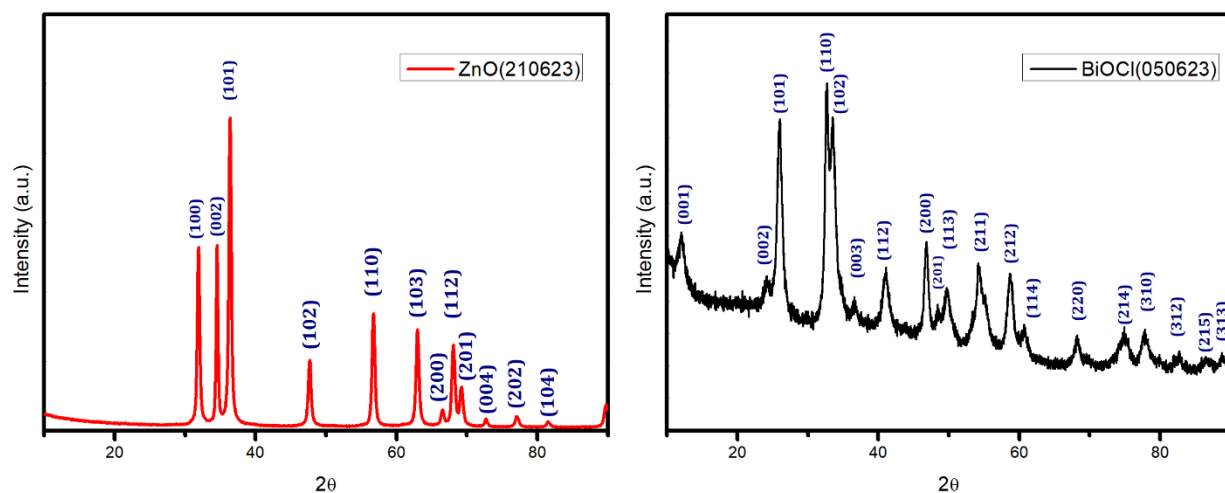
### Monocapas de silicio poroso

Las monocapas de silicio poroso se fabricaron por el ataque electroquímico de obleas de silicio cristalino dopadas con boro (SiC tipo-p), con una resistividad de 1-5  $\text{m}\Omega/\text{cm}$  y orientadas en el plano (100). Para realizar el ataque electroquímico se usó un electrolito compuesto de ácido Fluorhídrico (HF, Merck 40%) y etanol en una relación 1:1 en volumen. Como contenedor se utilizó una celda de teflón para ataque electroquímico, el cátodo consiste en un alambre de platino, mientras que superficie de la muestra desempeña el papel de ánodo. la corriente eléctrica fue aplicada mediante una fuente de corriente (KEYSIGHT B2961A) a través de una interfaz con una PC para poder tener un

óptimo control sobre la corriente suministrada, así como el tiempo de duración de dicho ataque.

## Resultados y Discusión

En la Figura 1 se observan los difractogramas de las nanopartículas obtenidas mediante los métodos previamente mencionados. Se puede observar que concuerdan con los picos de difracción reportados en la literatura sin la presencia de picos de difracción debidos a los precursores. En el caso del difractograma correspondiente al BiOCl se puede observar un ensanchamiento de los picos de difracción, esto debido a que el tamaño de las nanopartículas es más pequeño que los de ZnO.



**Figura 1.** Difractogramas de las nanopartículas sintetizadas de ZnO y BiOCl.

## Conclusiones

Se han logrado sintetizar nanopartículas semiconductoras fotocatalizadoras de BiOCl y ZnO por los métodos mencionados anteriormente. De igual manera se fabricaron monocapas de silicio poroso de distinto grosor mediante la variación en los tiempos de ataque electroquímico. La síntesis de estos materiales abre un horizonte prometedor en el tratamiento de aguas residuales debido a sus propiedades fotocatalíticas avanzadas, su no toxicidad, su alta estabilidad, el posible uso de luz solar como fuente de irradiación y su funcionamiento a temperatura ambiente, lo que proporciona una alternativa sostenible y eficiente para descomposición de compuestos tóxicos y persistentes. Además, la fabricación de compósitos basados en silicio poroso prometen una mejora en la eficiencia de las propiedades fotocatalíticas de las nanopartículas semiconductoras.

## Referencias Bibliográficas

- [1] Pradinaud, C., Northey, S., Amor, B. et al. Defining freshwater as a natural resource: a framework linking water use to the area of protection natural resources. *Int J Life Cycle Assess* 24, 960–974 (2019).
- [2] Sirelkhatim, A., Mahmud, S., Seeni, A. et al. Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism. *Nano-Micro Lett.* 7, 219–242 (2015).
- [5] Paździor, K., Wrębiak, J., Klepacz-Smółka, A., Gmurek, M., Bilińska, L., Kos, L., Ledakowicz, S. (2017). Influence of ozonation and biodegradation on toxicity of industrial textile wastewater. *Journal of Environmental Management*, 195, 166–173.