

Síntesis de los fotocatalizadores binarios SnO₂/TiO₂ y ternarios SnO₂/TiO₂/nanohojas de g-C₃N₄ para la degradación de naranja de metilo y ciprofloxacino en presencia de luz ultravioleta

Patricia Becerra Castañeda¹, Gonzalo Alejandro Escareño Torres²,
Luis Mario González Rodríguez², Benito Serrano Rosales¹, Christian Gómez Solís³,
Cristina Jared Carrillo Martínez¹, José Alfonso Pinedo Escobar¹,

¹ Universidad Autónoma de Zacatecas, Unidad Académica de Ciencias Químicas,
Campus UAZ Siglo XXI, Carretera a Guadalajara Km 6, Ejido La Escondida Zacatecas, Zac.,
México. CP 98160.

² Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingenierías Campus Zacatecas, UPIIZ-IPN,
Calle Circuito del Gato 202 Cd. Administrativa, Zacatecas, Zacatecas, México. CP 98160

³ Universidad de Guanajuato, Campus León, División de Ciencias e Ingeniería, Boulevard
Cañaveral 1001, Fracciones de los Aguirre, León, Guanajuato, México. CP 37672

Ing.patriciaabc@gmail.com

Resumen: Los contaminantes emergentes, al encontrarse en aguas residuales, requieren procesos avanzados de oxidación para su degradación, como la fotocatalisis heterogénea. Actualmente se buscan fotocatalizadores más eficientes que el dióxido de titanio (TiO₂) para degradar moléculas complejas. Se sintetizó dióxido de estaño (SnO₂) nanométrico y puntos cuánticos (QDs) por distintos métodos; se sintetizaron juntas binarias de SnO₂/TiO₂ y juntas ternarias de SnO₂/TiO₂/nanohojas de g-C₃N₄ por impregnación húmeda, para la degradación de Naranja de Metilo (NM) como contaminante modelo y Ciprofloxacino (CIP). Los fotocatalizadores más eficientes para la degradación de NM fueron SnO₂-SG300/P25 y P25. La junta SnO₂-QDs/P25 mostró una gran capacidad de adsorción del NM. Para la degradación de CIP las juntas SnO₂-npA/P25 y SnO₂-SG300/P25 mostraron porcentajes de degradación superiores al TiO₂ y P25

Palabras clave: Fotocatalisis heterogénea, Naranja de Metilo, Ciprofloxacino, puntos cuánticos QDs, juntas binarias, juntas ternarias.

Abstract: When emergent pollutants are in wastewater they need oxidation advanced processes for their degradation, such Heterogeneous Photocatalysis. Nowadays more efficient photocatalysts than titanium dioxide (TiO₂) are being sought to degrade complex molecules. Nanoparticles and Quantum Dots (QDs) of Tin Oxide (SnO₂) were synthesized by different methods, binary SnO₂/TiO₂ and ternary SnO₂/TiO₂/g-C₃N₄ nanosheets heterojunctions were synthesized by wet impregnation method to Methyl Orange (MO) as model pollutant and Ciprofloxacin (CIP) degradation. The most efficient photocatalysts for MO degradation were SnO₂-SG300/P25 and P25. The SnO₂-QDs/P25 junction showed a great MO adsorption capacity. The binary heterojunctions SnO₂-npAldrich/P25 and SnO₂-SG300/P25 showed higher degradation percentages than TiO₂ and P25.

Keywords: Heterogeneous Photocatalysis, Methyl Orange, Ciprofloxacin, Quantum dots QDs, binary junctions, ternary junctions.

1. Introducción

La contaminación del agua es una de las problemáticas mundiales urgentes a resolver, siendo este un recurso esencial para el sustento de la vida en el planeta y el desarrollo socioeconómico de las poblaciones [1], por lo que se ha incrementado la búsqueda de nuevas y mejores técnicas y tecnologías para lograr una descontaminación más eficiente de ésta.

Algunos de los contaminantes que se pueden encontrar en el agua son residuos de productos de uso personal, surfactantes, desinfectantes, hormonas, medicamentos, colorantes, etc. A estas sustancias se les ha etiquetado como “contaminantes emergentes” [2, 3].

Dentro de estos, es de interés la presencia de colorantes y fármacos y sus metabolitos en el agua. Los colorantes son compuestos orgánicos solubles en agua [4] y una de sus

propiedades es la habilidad de impartir color a un sustrato dado por la presencia de grupos cromóforos en su estructura molecular [5]. Los colorantes textiles también actúan como agentes tóxicos, mutagénicos y cancerígenos [6, 7] que persisten como contaminantes ambientales y cruzan la cadena trófica, causando biomagnificación [8]. Los fármacos han llamado la atención ya que, debido a su estructura química, son muy estables y persistentes; al ser ingeridos no logran ser metabolizados en su totalidad y un porcentaje es excretado incorporándose así a aguas residuales de casas, hospitales, centros veterinarios y granjas [2, 3, 9].

Algunos de los medicamentos de mayor consumo en el mundo, como paracetamol, ibuprofeno, amoxicilina, metoprolol, ciprofloxacino, entre otros, ya han sido detectados en cuerpos de agua, plantas de tratamiento de aguas, e incluso agua potable [3, 9]. Su presencia en cuerpos de agua afecta a organismos y microorganismos, por ejemplo, el efecto de hormonas altera el comportamiento reproductivo de muchas especies de peces, otros fármacos provocan que los microorganismos cambien su habilidad para metabolizar diferentes fuentes de carbono alterando el ciclo de carbono, los antibióticos provocan aumento de la resistencia bacteriana y el aumento de la resistencia en humanos y animales a los antibióticos [10].

Estos compuestos no pueden ser degradados ni mineralizados con facilidad por procesos naturales o en plantas de tratamiento de agua convencionales, requieren de otros procesos, como los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO), entre los cuales destaca la fotocatalisis heterogénea, que ha mostrado buenos resultados en la remoción de contaminantes orgánicos presentes en el agua [2, 3, 9, 11]. La fotocatalisis heterogénea ha sido utilizada para la purificación de aire, reducción de CO₂ y producción de H₂ como combustible, degradación de contaminantes orgánicos en agua, y eliminación de virus y bacterias [12, 13].

El fotocatalizador más utilizado y estudiado es el dióxido de titanio (TiO₂) debido a su baja toxicidad, fotoestabilidad, y bajo costo, pero con la desventaja de tener una banda prohibida de 3.2 eV, por lo que sólo puede absorber aproximadamente 5% de la radiación solar. De tal modo que requiere combinarse con otros materiales que puedan ser activados con luz visible para mejorar su eficiencia, como otros óxidos metálicos, o análogos del grafito los cuales han tomado mucho auge como fotocatalizadores en los últimos años [14–18].

Uno de los nuevos retos más importantes de la fotocatalisis es desarrollar fotocatalizadores con una mayor eficiencia que los ya probados para la degradación de contaminantes recalcitrantes como los residuos de fármacos, entre otras aplicaciones, utilizando luz visible para su activación [13].

Una de las técnicas de interés para mejorar la actividad fotocatalítica es la reducción de tamaño de partícula de los semiconductores debido a que se incrementa el área superficial, los sitios disponibles para las reacciones óxido-reducción, la producción de radicales hidroxilo y, por tanto, se esperaría una mayor degradación de contaminantes. Utilizar puntos cuánticos (QDs) de un semiconductor acoplado a otro semiconductor nanométrico supondría un aumento en la eficiencia de

Tabla 1. Ancho de banda prohibida y propiedades de materiales fotocatalíticos.

Material	Energía de Banda prohibida	Propiedades
TiO ₂ P25	3.15 eV	Baja toxicidad, alta estabilidad química y relativamente bajo costo. Contiene fases de anatasa (85 nm) y rutilo (25 nm) en proporción 3:1 [21, 22]
SnO ₂	3.6 eV	Estabilidad mecánica y química [23–25]
g-C ₃ N ₄	~2.7 eV	Resistencia química y térmica, baja densidad, no es tóxico para el ambiente. Comparado con el TiO ₂ , tiene un Eg adecuado para absorber luz visible de manera eficiente [14, 17, 26]

degradación [12, 19].

2. Marco teórico

2.1 Fotocatálisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea, es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (UV o visible) por un sólido, (que normalmente es un semiconductor de banda ancha) generando un par hueco (h⁺) /electrón (e⁻). La migración a la superficie de las especies fotogeneradas en contacto directo con el agua o el contaminante realizada por parte del h⁺, secuestrando electrones de agua, creando radicales hidroxilo u oxidación directa del contaminante, mientras el electrón excitado (e⁻) reacciona principalmente con moléculas de oxígeno, creando especies reactivas que subsecuentemente pueden trabajar como coadyuvantes para la formación de más radicales libres, mineralizando así al contaminante [11–13, 20].

En la Tabla 1 se muestran algunas propiedades de los materiales fotocatalíticos usados de manera frecuente como parte de los PAO y también como parte de este trabajo. Ç

2.2 Puntos cuánticos (QDs)

Los QDs son partículas que están en el rango de nanómetros de 1-10 nm, tienen propiedades fisicoquímicas, electrónicas, magnéticas y ópticas únicas, por ejemplo, transferencia de electrones fotoinducida, propiedades de depósito de electrones adecuado para varias aplicaciones. Los átomos que se encuentran en la superficie afectan las características catalíticas, fotocatalíticas, ópticas, electrónicas y magnéticas de los nanomateriales [12, 19].

Los QDs tienen espectros de absorción amplios (que permiten la excitación por un amplio rango de longitudes de onda) y espectros de emisión estrechos que pueden controlarse de manera relativamente simple variando el tamaño del núcleo, la composición del núcleo y los recubrimientos de superficie. También tienen varias deficiencias, como la fotocorrosión o la fotodisolución, que restringen severamente sus propiedades fotocatalíticas y reducen su estabilidad [12].

La construcción de un sistema de modificación de superficie que contenga QDs y fotocatalizadores puede mejorar efectivamente las propiedades fotocatalíticas debido a la alta relación superficie-volumen de puntos cuánticos y la promoción de la separación del portador de carga [12].

3. Materiales y métodos

3.1 Materiales

Todos los reactivos y materiales usados se mencionan a continuación: el Cloruro estañoso dihidratado ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Alcohol etílico absoluto ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), Dióxido de Titanio (TiO_2) de la marca Karal. El óxido de estaño (IV) nanométrico (SnO_2 npAldrich), y la Oleilamina ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}$) de la marca Sigma-Aldrich. El Etilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, grado analítico) (EG), y el Xileno ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$, grado histológico) de la marca J.T. Baker. El Hidróxido de sodio (NaOH, alta pureza) marca AP. Dióxido De Titanio P25, Degussa (TiO_2 -P25). Ácido acético glacial ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) de la marca Golden Bell. Naranja de metilo ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$) de la marca Reasol, y agua desionizada.

3.2 Síntesis de Dióxido de estaño (SnO_2)

3.2.1 Método 'Sol-Gel': Se realizó la síntesis de SnO_2 por el método 'Sol-Gel' (SnO_2 -SGX00) modificado de la literatura [27]. Se preparó una solución 0.2 M de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en agua desionizada. Se añadieron 2 mL de ácido acético concentrado, se ajustó el pH a 7 (con solución de NaOH 8M) y se dejó en agitación 1 hora a temperatura ambiente. La solución se filtró al vacío y se secó el sólido a 80°C durante 12 horas para obtener un polvo amarillo. Después, se calcinó el polvo en una mufla a 300°C , 400°C y 500°C durante 2 horas.

3.2.2 Método 'Reflujo con etanol': Se realizó la síntesis de SnO_2 por el método 'Reflujo con Etanol' (SnO_2 -refluxEtOH) [28]. Se preparó una solución 0.1 M de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en Alcohol Etílico absoluto. Se transfirió a un matraz bola de fondo plano y se colocó en un sistema de reflujo a 80°C . Una vez alcanzada la temperatura, se dejó en reflujo por 1 hora. La solución se añejó durante 24 horas, posteriormente se secó a 100°C por 12 horas. Después se calcinó en una mufla a 500°C por 1 hora.

3.2.3 Método 'Reflujo con Etilenglicol': Se realizó la síntesis de SnO_2 por el método 'Reflujo con Etilenglicol' (SnO_2 -refluxEG) tomado de la literatura [29]. Se preparó una solución (Sol. 1) de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, disolviendo 0.2g en 10 mL de EG. A la par, se preparó otra solución (Sol. 2) de $\text{H}_2\text{O}/\text{EG}$ 0.01 v/v. Se añadió la Sol. 1 más 40 mL de Sol. 2 en un vaso de precipitado y se ajustó el pH ~ 6 con NaOH, manteniendo agitación constante. El resultante se transfirió a un matraz bola de fondo plano y se colocó en un sistema de reflujo a 190°C por 40 minutos, cambiando el color del líquido de transparente a blanco/azulado. Se retiró el matraz y se colocó en un contenedor con agua y hielo para detener la reacción, hasta llegar a temperatura ambiente. El resultante se filtró al vacío con filtros de nylon de $0.2 \mu\text{m}$ y se secó a 100°C por 12 horas.

3.2.4 Síntesis de puntos cuánticos de dióxido de estaño: Se realizó la síntesis del SnO_2 puntos cuánticos (SnO_2 QDs) por el método de 'inyección en frío', el procedimiento fue tomado de la literatura [30] con algunas modificaciones realizadas por el grupo de trabajo. Se mezclaron cierta cantidad de Xileno y Oleilamina (Sol. 1) en un matraz de tres vías, y se calentó hasta 120°C en un sistema reflujo. A la par se preparó una solución de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en etanol (Sol. 2), y se puso en baño de hielo. Cuando la Sol.1 alcanzó la temperatura deseada se le inyectó la Sol.2 y se dejó en reflujo con agitación constante durante 10 minutos, posteriormente se dejó enfriar y reposar.

3.3 Síntesis de nanohojas nitruro de carbono grafitico ($g\text{-C}_3\text{N}_4$)

Se realizó la síntesis de nanohojas de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ mediante la metodología descrita en la literatura [31]. Se calcinó la melamina a 550°C por 2 horas y se recuperó un polvo color amarillo.

3.4 Síntesis de juntas binarias por impregnación húmeda

Según la metodología de la literatura [32] con algunas modificaciones. Se disolvió TiO_2 -P25 en 50mL de etanol 98%; se agregó el SnO_2 para obtener una proporción 90/10 %peso. Se mantuvo en agitación durante 2 horas, posteriormente se evaporó el etanol, y se recuperó el sólido obtenido.

3.5 Síntesis de juntas ternarias por impregnación húmeda

Según la metodología de la literatura [32] con algunas modificaciones. Se disolvió la junta $\text{SnO}_2/\text{P25}$ en 50mL de etanol 98%; se agregó el $g\text{-C}_3\text{N}_4$ para obtener una proporción 90/10 %peso. Se mantuvo en agitación durante 2 horas, posteriormente se evaporó el etanol, y se recuperó el sólido obtenido.

3.6 Pruebas de actividad fotocatalítica

Las pruebas fueron realizadas con un reactor fotocatalítico de luz UV, que cuenta con 2 lámparas LED de 35 W ($\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$) colocadas equidistantemente con un sistema de agitación y mezclado en el centro. Para los experimentos se utilizaron 100 mL de una solución de CIP (10 ppm) o NM (20 ppm) como contaminante modelo, junto con 0.1 g de fotocatalizador. Se agitó la suspensión por 30 minutos en oscuridad, posteriormente se encendieron las lámparas irradiadoras. Se tomaron alícuotas de 3 mL a los 0, 30, 90, 150, 210, 270 y 330 minutos y fueron filtradas con un filtro para jeringa de $0.22 \mu\text{m}$ (tamaño de poro). El resultante fue analizado usando celdas de cuarzo y un espectrofotómetro UV-vis METASH mediante un barrido de longitudes de onda de 200 nm a 800 nm. Para las pruebas de SnO_2 QDs/P25 para la degradación de NM se variaron los tiempos de agitación en oscuridad (20 minutos) y de extracción de alícuota (0, 20, 30, 40 minutos).

4. Resultados

4.1 Fotodegradación de Naranja de Metilo

La Figura 1 muestra la degradación de NM de los catalizadores individuales. El TiO_2 y el P25 degradaron el NM al 97.73% y 98.27%, respectivamente, después de 330 minutos de irradiación UV. El SnO_2 -refluxEG mostró importante actividad fotocatalítica con una rápida disminución en la señal característica del NM emitida a 465 nm, mientras que hubo un aumento en la señal de 270 nm, probablemente por el grupo $-\text{NH}_2$ generado durante la reducción del NM [33] (Figura 2b), a diferencia en la disminución de ambas señales como con el P25 (Figura 2a) indicando que se rompió el enlace $\text{N}=\text{N}$ fragmentando la molécula a la mitad, por otra parte, hubo inserción de radicales hidroxilo en los anillos aromáticos, es decir, se degradó parcialmente el NM perdiendo su color (Figura 3). Esto también indica que el método de síntesis del SnO_2 tiene efecto sobre su actividad fotocatalítica, puesto que puede resultar en diferentes tamaños de partícula [29] afectando el área superficial y la formación de las heterojuntas.

Las Figura 4a y Figura 4b muestran la degradación de NM de las juntas binarias. El porcentaje de degradación obtenido después de 330 minutos de irradiación fue: SnO_2 -SG300/P25 98.35%, SnO_2 -SG400/P25 87.68%, SnO_2 -SG500/P25 89.25%, SnO_2 -refluxEG/P25 92.68%, SnO_2 -refluxEtOH/P25 91.74%, SnO_2 -npAldrich/P25 92.61% (270 minutos). Se observó que la heterojunta del SnO_2 con el P25 mejora la actividad fotocatalítica del dióxido de estaño, por ejemplo, la junta binaria SnO_2 -SG300/P25 muestra una buena fotoactividad comparada con la exhibida por el P25, obteniendo porcentajes de degradación similares; esto se debe a una adecuada transferencia de cargas (e^- y h^+) entre ambos semiconductores lo que permite la formación de radicales hidroxilo que son capaces de degradar la molécula de NM. Se consideraron las juntas binarias que tuvieron una degradación igual o mejor que el TiO_2 para realizar las juntas ternarias y las pruebas de degradación de CIP. Las juntas seleccionadas fueron: SnO_2 -npAldrich/P25, SnO_2 -SG300/P25, SnO_2 -refluxEG/P25 y SnO_2 QDs/P25.

La junta binaria con los QDs tuvo un comportamiento particular. Al momento de colocar la solución en agitación con el catalizador, ésta se tornó de color amarillo instantáneamente, sin embargo, la muestra filtrada (tomada en cuanto ocurrió el cambio) carecía de color. Su absorbancia en el espectrofotómetro UV-vis fue de 0; la solución se mantuvo aproximadamente en pH 6, por lo que se descartó el cambio de coloración fuese efecto de un cambio de pH. En una prueba rápida, con soluciones de NM de mayor concentración, ocurrieron fenómenos similares; con una solución de 30 ppm se observó el mismo efecto que con la solución de 20 ppm; con una solución de 100 ppm no se tornó amarilla, sin embargo, hubo un cambio de color perceptible y pasando de una concentración de 100 ppm a 2.5 ppm (Figura 5). Otros autores [34] han utilizado SnO_2 QDs en unión con nanopartículas mesoporosas de sílica en la adsorción de azul de metileno (colorante de carácter catiónico), los cuales presentaron características de alta área superficial y espacios activos cargados negativamente; la diferencia de cargas provoca que el colorante se adsorba en la superficie del material; basado en ello, se atribuye que la disminución de la concentración de NM (colorante de carácter aniónico) observado al añadir el SnO_2 -QDs/P25, se deba a un fenómeno únicamente de adsorción y no de degradación, de modo

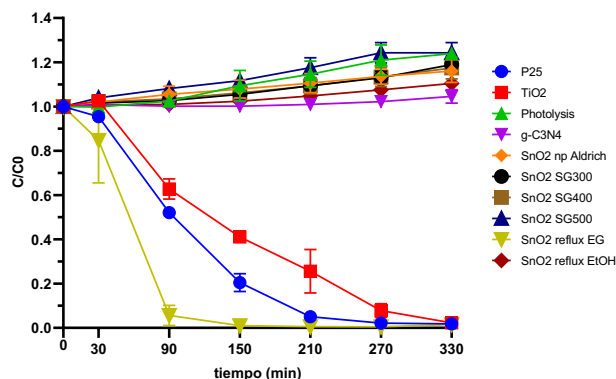


Fig. 1. Fotodegradación de 20 ppm de NM con diferentes fotocatalizadores individuales con irradiación UV. pH inicial \approx 6.

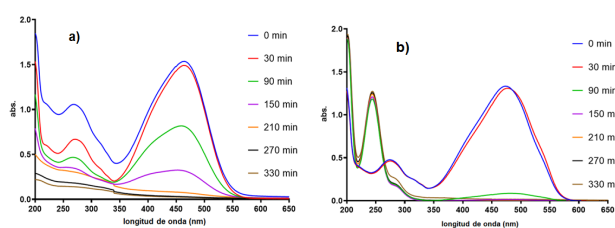


Fig. 2. Perfil de absorbancia de la fotodegradación de 20 ppm de NM con irradiación UV. a) TiO_2 -P25; b) SnO_2 -refluxEG

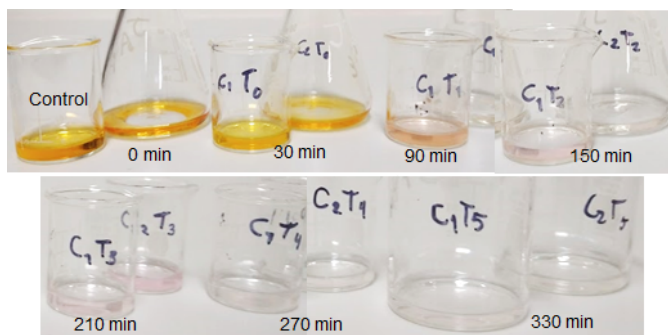


Fig. 3. Colorimetría de la fotodegradación de 20 ppm de NM con SnO_2 -refluxEG

que el fotocatalizador tenga una sitios activos cargados positivamente que atraigan al NM.

La Figura 6 muestra la degradación de NM de las juntas ternarias, los porcentajes de degradación obtenidos fueron: SnO_2 -npAldrich/P25/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 81.67%; SnO_2 -SG300/P25/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 52.68% (270 minutos); SnO_2 -refluxEG/P25/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 96.00%. Se observó que la junta SnO_2 -refluxEG/P25/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ tuvo la degradación más cercana al TiO_2 y P25, aumentando el porcentaje de degradación de su correspondiente junta binaria (92.68%), esto indica una buena transferencia de cargas entre los tres compositos y una posible disminución de la recombinación de los pares e^-/h^+ , permitiendo una mayor generación de radicales hidroxilo. El SnO_2 -refluxEG ha mostrado actividad fotocatalítica desde las pruebas individuales, al realizar el acoplamiento de este material con otros fotocatalizadores ha aumentado su porcentaje de degradación de

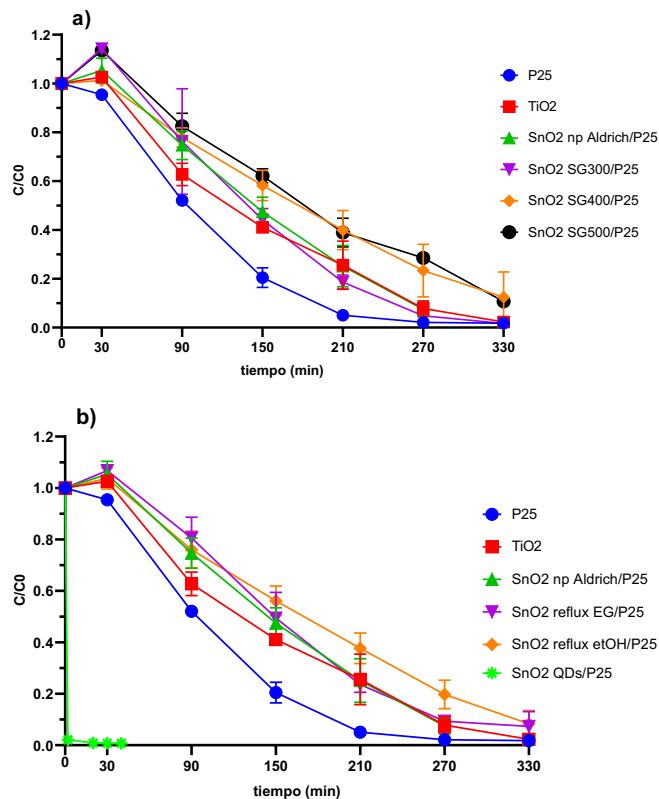


Fig. 4. Fotodegradación de 20 ppm de NM 20 con irradiación UV con las juntas binarias a partir de materiales sintetizados por método a) Sol-Gel; b) Reflujo y QDs. pH inicial ≈ 6 .

NM. El uso de heterojuntas con $g\text{-C}_3\text{N}_4$ es un método para incrementar la actividad fotocatalítica con luz visible de fotocatalizadores que se ven limitados a su activación con luz UV [26], por lo que una junta ternaria con este material que presenta buena actividad fotocatalítica en el UV, como es el caso de $\text{SnO}_2\text{-refluxEG/P25/g-C}_3\text{N}_4$, es muy probable que presente altos porcentajes de degradación con luz visible. Se requieren pruebas con luz visible para aseverar su eficiencia.

4.2 Fotodegradación de Ciprofloxacino

La Figura 7a muestra la degradación de CIP de los fotocatalizadores de junta binaria seleccionados comparados con el TiO_2 y el P25. En la Figura 7b muestra la degradación de CIP de los fotocatalizadores de junta ternaria seleccionados con el TiO_2 y el P25. Se observó que la concentración inicial (minuto 0) de algunas de las pruebas fue menor a la concentración de la solución control de CIP. Esto se debe a que se adsorbe en el fotocatalizador. De acuerdo con la literatura [35, 36], a $\text{pH} < 6.25$ el TiO_2 tiene una carga positiva (+), y el CIP se presenta en forma zwitteriónica (+ y -), por lo que una parte es adsorbida en el fotocatalizador. En la junta ternaria con QDs se puede observar que se tuvo menos adsorción, dado a que el medio se encontraba en pH ácido (≈ 3), en estas condiciones el TiO_2 tiene una carga (+) y el CIP se encuentra en forma catiónica (-), teniendo un efecto de repulsión entre ellos. En el caso de las juntas ternarias (excepto

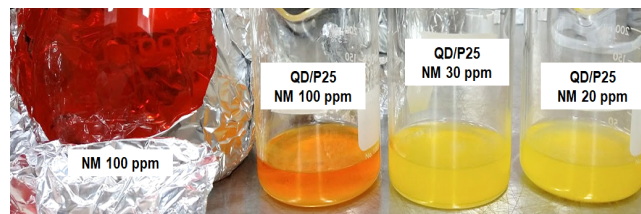


Fig. 5. Efecto de la junta SnO_2 QDs/P25 sobre soluciones de NM (de izquierda a derecha) de 20 ppm, 30 ppm, 100 ppm, comparado con la solución de 100 ppm de NM sin la junta

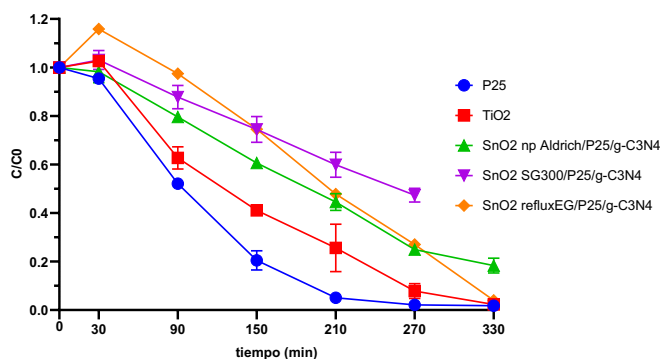


Fig. 6. Fotodegradación de 20 ppm de NM con irradiación UV con las juntas ternarias. pH inicial ≈ 6 .

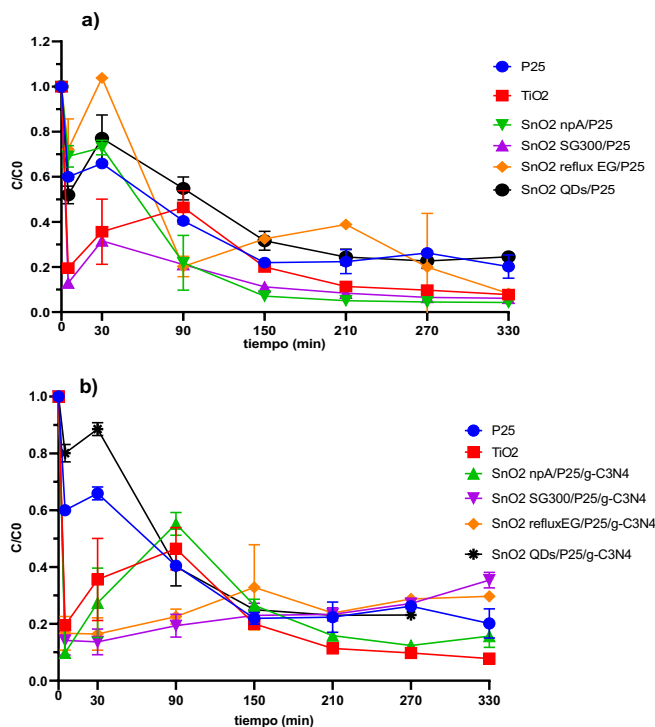


Fig. 7. Fotodegradación de 10 ppm de CIP con irradiación UV con los fotocatalizadores seleccionados a) juntas binarias; b) juntas ternarias. pH inicial ≈ 6 ; excepto SnO_2 QDs/P25 y SnO_2 QDs/P25/g- C_3N_4 con pH inicial ≈ 3 .

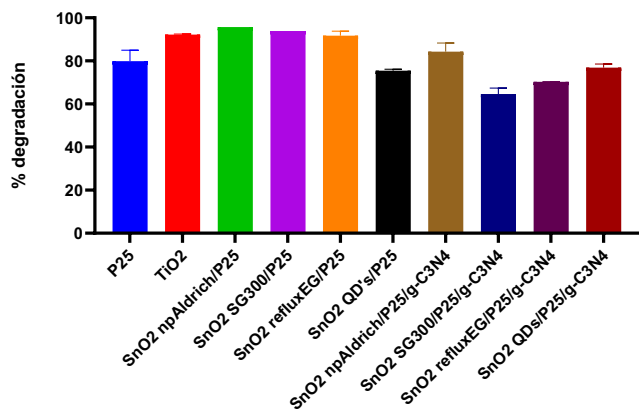


Fig. 8. Porcentaje de degradación de 10 ppm CIP con diferentes fotocatalizadores.

con QDs) se observó una adsorción similar al TiO₂, que se atribuye a las cargas superficiales, sin embargo, se requieren realizar caracterizaciones de estos materiales para confirmar la razón del comportamiento presentado.

En la Figura 8 se muestran los porcentajes de degradación de CIP obtenidos: P25 79.83%, TiO₂ 92.23%, SnO₂-npAldrich/P25 95.71%, SnO₂-SG300/P25 93.89%, SnO₂-refluxEG/P25 91.74%, SnO₂-QDs/P25 75.45%, SnO₂-npAldrich/P25/g-C₃N₄ 84.32%, SnO₂-SG300/P25/g-C₃N₄ 64.61%, SnO₂-refluxEG/P25/g-C₃N₄ 70.27%, SnO₂-QDs/P25/g-C₃N₄ 76.89%. Se encontró que las juntas binarias SnO₂-npAldrich/P25 y SnO₂-SG300/P25 obtuvieron porcentajes de degradación superiores a los fotocatalizadores de referencia (TiO₂ y P25). La junta binaria SnO₂-refluxEG/P25 mostró un porcentaje de degradación cercano al TiO₂, y la junta ternaria SnO₂-npAldrich/P25/g-C₃N₄ un porcentaje de degradación mayor al P25, indicando que hay una adecuada transferencia de cargas entre los semiconductores que permite la formación de radicales hidroxilo capaces de degradar la molécula de CIP. Encontrar una junta ternaria con g-C₃N₄ que presente buena actividad fotocatalítica con irradiación de luz UV es prometedor para que sean eficientes bajo irradiación de luz visible [26].

5. Conclusiones y recomendaciones

En la degradación de NM con radiación UV se encontró que el SnO₂-refluxEG fue el único material individual sintetizado que mostró actividad fotocatalítica. La junta binaria SnO₂-SG300/P25 obtuvo el mayor porcentaje de degradación, siendo similar al del P25, las juntas binarias SnO₂-npAldrich/P25 y SnO₂-refluxEG/P25 mostraron también buena actividad fotocatalítica; de las juntas ternarias el SnO₂-refluxEG/P25/g-C₃N₄ obtuvo el mayor porcentaje de degradación, cercano al del TiO₂. La buena actividad fotocatalítica de las juntas indica que hay una adecuada transferencia de electrones (e⁻) y huecos (h⁺) entre los semiconductores, permitiendo la formación de radicales hidroxilo que fueron capaces de degradar la molécula de NM. La junta binaria SnO₂-QDs/P25 mostró un interesante fenómeno de adsorción instantánea que se atribuyó a su carga superficial positiva, atrayendo fuertemente al NM (colorante aniónico).

En la degradación de CIP con radiación UV se encontró que las juntas binarias SnO₂-npA/P25 y SnO₂-SG300/P25 obtuvieron porcentajes de degradación superiores al TiO₂ y P25, la junta binaria SnO₂-refluxEG/P25 también mostró buena actividad fotocatalítica, la junta ternaria SnO₂-npA/P25/g-C₃N₄ obtuvo porcentajes de degradación superiores al P25, indicando que hay una adecuada transferencia de e⁻ y h⁺ entre los semiconductores que permiten la formación de radicales hidroxilo que fueron capaces de degradar la molécula de CIP.

Las juntas ternarias con g-C₃N₄ con buena actividad fotocatalítica con irradiación UV son fotocatalizadores prometedores para la fotodegradación de estos contaminantes (NM y CIP) en presencia de luz visible.

Proyecciones

Dentro del trabajo futuro en el grupo de investigación se encuentran las caracterizaciones (XDR, TEM, EDX, DRS, BET) de los fotocatalizadores, realizar pruebas de formación de huecos positivos en la banda de valencia de los catalizadores, formación de radicales hidroxilo, pruebas de HPLC y TOC para corroborar la degradación y mineralización de los contaminantes (NM y CIP), para lograr un análisis más completo y profundo sobre la eficiencia de los fotocatalizadores sintetizados en la degradación de NM y CIP. Así también, las pruebas en sistemas con luz visible y luz solar.

6. Reconocimientos

Al proyecto UAZ-EXB-395, al Laboratorio de Nanomateriales de la UAZ, al laboratorio de Nanomateriales de la Universidad de Guanajuato Campus León, y al CONACYT por el apoyo brindado con el número de beca 2019-000037-02NACF.

Referencias

- [1] Programa Mundial de Evaluación de los Recursos Hídricos de la UNESCO, UNESCO-WWAP, *Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2019: No dejar a nadie atrás*. 2019.
- [2] A. Pinedo, M. López, E. Leyva, B. Zermeño, B. Serrano, and E. Moctezuma, "Photocatalytic decomposition of metoprolol and its intermediate organic reaction products: Kinetics and degradation pathway," *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, vol. 14, no. 3, pp. 809–820, 2016, doi: 10.1515/ijcre-2015-0132.
- [3] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, M. Á. Ferro-García, G. Prados-Joya, and R. Ocampo-Pérez, "Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review," *Chemosphere*, vol. 93, no. 7, pp. 1268–1287, 2013, doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.07.059.
- [4] N. N. Mahapatra, *Textile Dyes*, Nueva Delhi: Woodhead Publishing India Pvt LTD, 2016. ISBN 978-93-85059-60-5
- [5] R. Shamey y X. Zhao, *Modelling, Simulation and Control of the Dyeing Process*, Waltham: Woodhead Publishing, 2014. ISBN 978-0-85709-133-8
- [6] J. M. Aquino, R. C. Rocha-Filho, L. A. M. Ruotolo, N. Bocchi, and S. R. Biaggio, "Electrochemical degradation of a real textile wastewater using β-PbO₂ and DSA® anodes," *Chemical*

- Engineering Journal*, vol. 251, pp. 138–145, 2014, doi: 10.1016/j.cej.2014.04.032.
- [7] J. Khatri, P. v. Nidheesh, T. S. Anantha Singh, and M. Suresh Kumar, “Advanced oxidation processes based on zero-valent aluminium for treating textile wastewater,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 348, no. February, pp. 67–73, 2018, doi: 10.1016/j.cej.2018.04.074.
- [8] S. Sandhya, “Biodegradation of Azo Dyes Under Anaerobic Condition: Role of Azoreductase,” no. February, pp. 39–57, 2010, doi: 10.1007/698_2009_43.
- [9] E. Moctezuma, E. Leyva, M. López, A. Pinedo, B. Zermeño, and B. Serrano, “Photocatalytic degradation of metoprolol tartrate,” *Topics in Catalysis*, vol. 56, no. 18–20, pp. 1875–1882, 2013, doi: 10.1007/s11244-013-0119-x.
- [10] C. F. Couto, L. C. Lange, and M. C. S. Amaral, “Occurrence, fate and removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) in water and wastewater treatment plants—A review,” *Journal of Water Process Engineering*, vol. 32, no. April, p. 100927, 2019, doi: 10.1016/j.jwpe.2019.100927.
- [11] J. Ge, Y. Zhang, Y. J. Heo, and S. J. Park, *Advanced design and synthesis of composite photocatalysts for the remediation of wastewater: A review*, vol. 9, no. 2. 2019.
- [12] B. Bajorowicz, M. P. Kobylański, A. Gołębiewska, J. Nadolna, A. Zaleska-Medynska, and A. Malankowska, “Quantum dot-decorated semiconductor micro- and nanoparticles: A review of their synthesis, characterization and application in photocatalysis,” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 256, pp. 352–372, 2018, doi: 10.1016/j.cis.2018.02.003.
- [13] J. A. Pinedo Escobar, E. Moctezuma, and B. Serrano Rosales, “Heterojunctions for Photocatalytic Wastewater Treatment: Positive Holes, Hydroxyl Radicals and Activation Mechanism under UV and Visible Light,” *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, pp. 1–20, 2020, doi: 10.1515/ijcre-2019-0159.
- [14] G. Dong, Y. Zhang, Q. Pan, and J. Qiu, “A fantastic graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) material: Electronic structure, photocatalytic and photoelectronic properties,” *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 20, no. 1, pp. 33–50, 2014, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2014.04.002.
- [15] J. C. Durán-Álvarez *et al.*, “Synthesis and Characterization of the All Solid Z-Scheme Bi₂WO₆/Ag/AgBr for the Photocatalytic Degradation of Ciprofloxacin in Water,” *Topics in Catalysis*, vol. 62, no. 12–16, pp. 1011–1025, 2019, doi: 10.1007/s11244-019-01190-1.
- [16] S. B. Rawal, S. Bera, D. Lee, D. J. Jang, and W. I. Lee, “Design of visible-light photocatalysts by coupling of narrow bandgap semiconductors and TiO₂: Effect of their relative energy band positions on the photocatalytic efficiency,” *Catalysis Science and Technology*, vol. 3, no. 7, pp. 1822–1830, 2013, doi: 10.1039/c3cy00004d.
- [17] S. V. P. Vattikuti, P. A. K. Reddy, J. Shim, and C. Byon, “Visible-Light-Driven Photocatalytic Activity of SnO₂-ZnO Quantum Dots Anchored on g-C₃N₄ Nanosheets for Photocatalytic Pollutant Degradation and H₂ Production,” *ACS Omega*, vol. 3, no. 7, pp. 7587–7602, 2018, doi: 10.1021/acsomega.8b00471.
- [18] Y. Yuan *et al.*, “High-yield synthesis and optical properties of g-C₃N₄,” *Nanoscale*, vol. 7, no. 29, pp. 12343–12350, 2015, doi: 10.1039/c5nr02905h.
- [19] T. Wu *et al.*, “Application of QD-MOF composites for photocatalysis: Energy production and environmental remediation,” *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 403, p. 213097, 2020, doi: 10.1016/j.ccr.2019.213097.
- [20] C. E. Encarnación Ambriz, “Tratamiento de efluentes hospitalarios mediante fotocatalisis heterogénea y luz visible,” p. 124, 2014.
- [21] A. Hernández-Ramírez, I. Medina-Ramírez, E. Bustos, J. Manríquez, and J. M. Peralta-Hernández, *Photocatalytic Semiconductors*. 2005.
- [22] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, and M. Matsumura, “Morphology of a TiO₂ photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases,” *Journal of Catalysis*, vol. 203, no. 1, pp. 82–86, 2001, doi: 10.1006/jcat.2001.3316.
- [23] X. Zhong, B. Yang, X. Zhang, J. Jia, and G. Yi, “Effect of calcining temperature and time on the characteristics of Sb-doped SnO₂ nanoparticles synthesized by the sol-gel method,” *Particuology*, vol. 10, no. 3, pp. 365–370, 2012, doi: 10.1016/j.partic.2011.09.005.
- [24] G. Du, C. Zhong, P. Zhang, Z. Guo, Z. Chen, and H. Liu, “Tin dioxide/carbon nanotube composites with high uniform SnO₂ loading as anode materials for lithium ion batteries,” *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 7, pp. 2582–2586, 2010, doi: 10.1016/j.electacta.2009.12.031.
- [25] H. Köse, A. O. Aydin, and H. Akbulut, “Sol-gel preparation and electrochemical characterization of SnO₂/MWCNTs anode materials for Li-ion batteries,” *Applied Surface Science*, vol. 275, pp. 160–167, 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.01.055.
- [26] X. Chen, X. Xue, and X. Gong, “A novel Z-scheme porous g-C₃N₄ nanosheet/Ag₃PO₄ photocatalyst decorated with N-doped CDs for high efficiency removal of antibiotics,” *Dalton Transactions*, 2020, doi: 10.1039/d0dt00408a.
- [27] P. Srinivasa Subbarao, Y. Aparna, and K. L. Chitturi, “Synthesis and characterization of Ni doped SnO₂ nanoparticles by sol-gel method for novel applications,” *Materials Today: Proceedings*, vol. 26, no. xxxx, pp. 1676–1680, 2019, doi: 10.1016/j.matpr.2020.02.353.
- [28] A. R. Razeghizadeh, L. Zalaghi, I. Kazeminezhad, and V. Rafee, “Growth and optical properties investigation of pure and Al-doped SnO₂ nanostructures by sol-gel method,” *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, vol. 36, no. 5, pp. 1–8, 2017.
- [29] L. Jiang *et al.*, “Size-controllable synthesis of monodispersed SnO₂ nanoparticles and application in electrocatalysts,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 18, pp. 8774–8778, 2005, doi: 10.1021/jp050334g.
- [30] J. Shi, K. Lei, W. Sun, F. Li, F. Cheng, and J. Chen, “Synthesis of size-controlled CoMn₂O₄ quantum dots supported on carbon nanotubes for electrocatalytic oxygen reduction/evolution,” *Nano Research*, vol. 10, no. 11, pp. 3836–3847, 2017, doi: 10.1007/s12274-017-1597-0.
- [31] S. Zhao, S. Chen, H. Yu, and X. Quan, “G-C₃N₄/TiO₂ hybrid photocatalyst with wide absorption wavelength range and effective photogenerated charge separation,” *Separation and Purification Technology*, vol. 99, pp. 50–54, 2012, doi: 10.1016/j.seppur.2012.08.024.
- [32] D. de la C. Romero, “Desarrollo de Fotocatalizadores TiO₂ Dopados con Tierras Raras y su Aplicación en la Oxidación de α -Metiltestosterona Tesis que como Requisito para obtener el Grado de Doctor en Ciencias en Materiales presenta: M. en C. Durvel de la Cruz Romero,” 2013.
- [33] Ismail, Muhammad, Saima Gul, M.I. Khan, Murad Ali Khan, Abdullah M. Asiri, and Sher Bahadar Khan. “Medicago polymorpha-mediated antibacterial silver nanoparticles in the reduction of methyl orange”, *Green Processing and Synthesis* 8, 1, pp. 118-127, 2019, doi: https://doi.org/10.1515/gps-2018-0030

- [34] D. Dutta, D. Thakur, and D. Bahadur, "SnO₂ quantum dots decorated silica nanoparticles for fast removal of cationic dye (methylene blue) from wastewater," *Chem. Eng. J.*, vol. 281, pp. 482–490, 2015, doi: 10.1016/j.cej.2015.06.110.
- [35] E. Fries, C. Crouzet, C. Michel, and A. Togola, "Interactions of ciprofloxacin (CIP), titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles and natural organic matter (NOM) in aqueous suspensions," *Sci. Total Environ.*, vol. 563–564, pp. 971–976, 2016, doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.12.023.
- [36] R. Shetty, G. Kothari, A. S. Tambe, B. D. Kulkarni, and S. P. Kamble, "Photocatalytic degradation of ciprofloxacin·HCl using Aeroxide® P-25 TiO₂ photocatalyst: Comparative evaluation of solar and artificial radiation," *Indian J. Chem. - Sect. A Inorganic, Phys. Theor. Anal. Chem.*, vol. 55A, no. 1, pp. 16–22, 2016