

SÍNTESIS DE NANO MATERIAL FOTOCATALIZADOR CaHoZrTiO_3 TIPO PEROVSKITA

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere al proceso de síntesis de un nano material fotocatalizador CaHoZrTiO_3 tipo perovskita para el tratamiento de aguas contaminadas con fármacos y azocompuestos utilizando luz visible.

La invención tiene aplicación en el campo técnico de los materiales fotocatalíticos, particularmente a un fotocatalizador tipo perovskita para el tratamiento de aguas contaminadas y simultánea producción de hidrógeno.

ESTADO DE LA TÉCNICA

La crisis energética global y la contaminación ambiental se están exacerbando continuamente, por lo que el uso de tecnología fotocatalítica con luz visible para el tratamiento de aguas contaminadas se ha convertido en un punto clave de investigación.

El tratamiento de oxidación fotocatalítico presenta una ventaja sobre las técnicas comúnmente utilizadas. La oxidación fotocatalítica consiste en la destrucción de los contaminantes mediante el empleo de radiación solar ultravioleta y catalizadores con el objeto de formar radicales hidroxilo, los cuales posteriormente tendrán un efecto oxidante sobre los contaminantes químicos. En este proceso, la oxidación tiene lugar directamente en la superficie de la partícula que se utiliza como catalizador o semiconductor (TiO_2 , entre otros), siendo la radiación solar la única fuente de energía.

Son varias las investigaciones en torno al desarrollo de fotocatalizadores. Por ejemplo, la patente de invención CN110227505 describe la síntesis *in situ* de un material fotocatalítico $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}/\text{BiOCl}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ para el tratamiento de la contaminación del agua utilizando luz UV. Otros ejemplos son las patentes CN111533234 y CN107098430 que describen métodos para degradar aguas residuales con antibióticos utilizando fotocatalizadores derivados de perovskita. Finalmente, se tiene a las patentes CN110605128 y CN103936097 que también

describen métodos de fotocatalización de nanopartículas para el tratamiento de aguas contaminadas.

Asimismo, debemos resaltar que entiende cuando se habla de aguas contaminadas como aquellas no aptas para el consumo humano o aplicables a otros tipos de actividades, sin necesidad de un tratamiento previo; por lo tanto, se ha innovado en el desarrollarlo de múltiples técnicas para tratarlas. Sin embargo, muchas de estas técnicas se vuelven obsoletas contra otros tipos de sustancias y moléculas más complejas. El grupo de nuevas sustancias contaminantes incluye un grupo específico, los Contaminantes Emergentes (CE), definidos como aquellos compuestos de naturaleza química, cuyos efectos sobre el medio ambiente han pasado desapercibidos, encontrados en productos de uso personal diario y medicamentos. Sin embargo, hay algunos efectos que se hacen notables por la acumulación de CE en el ambiente como alteraciones en el pH del agua. Dentro del grupo de CE, se encuentra la Carbamazepina (CBZ) un medicamento utilizado para tratar a personas con convulsiones, trastornos epilépticos y/o afectivos recurrentes.

Al respecto, existen otras investigaciones relacionadas con fotocatalizadores utilizados en el tratamiento de aguas contaminadas con CE, como la realizada por *Molinari et al* que describe una técnica de fotocatalización utilizando TiO_2 policristalino y una nanomembrana, en donde se logró degradar varios fármacos como: ofloxacina, fenazona, carbamazepina, ranitidina, furosamida y naproxeno, todos en agua y con ello captaron una proporción alta de los contaminantes que no se degradaron en el proceso. Asimismo, *Yurdakal et al* realizó una implementación de la fotocatálisis homogénea en la degradación y mineralización de gemifibroziolo y tamoxifeno con TiO_2 utilizando pH 10 y luz ultravioleta, consiguiendo una fuerte degradación en la molécula de tamoxifeno y una degradación parcial en la molécula de gemifibroziolo.

La degradación fotocatalítica y fotofenton de ibuprofeno en diferentes concentraciones del fármaco y del TiO_2 , la llevo a cabo *Méndez-Arriaga et al.*, concluyéndose que con la fotocatálisis solar, se observó la necesidad de un tratamiento post-biológico y con la implementación de fotofenton observaron que la mayor degradación se dio enseguida de un lapso de dos horas ante H_2O_2 . El estudio de la cinética y productos intermediarios a través de la fotocatálisis solar con Captadores Parabólicos Compuestos (CPCs), para la degradación de acetaminofén, estuvo a cargo de *Radjenovic et al*, los cuales lograron la

degradación total del compuesto, utilizando 5mg/L de Fe, 10 mg/L de acetaminofén y 200 mg/L de TiO₂. La influencia del pH en la oxidación fotocatalítica de amoxicilina usando TiO₂ P25 y luz solar, estuvo a cargo de *Klauson y auxiliares*, obteniéndose que con pH neutro se obtuvo mayor eficacia. A su vez, el pH es directamente proporcional a la concentración de la amoxicilina; es decir el pH aumenta si crece la concentración del fármaco; finalmente *Klauson et al.* lograron degradar 50 mg/L de amoxicilina. La degradación fotocatalítica de acetaminofén con TiO₂ en estado acuoso, con media radiante de una lámpara de metal de haluro de 250W, estuvo a cargo de *Xu Zhang et al.*, obteniéndose después de un lapso de 100 minutos de irradiación una descomposición del 95% de acetaminofén, utilizando 1 g/L de TiO₂, 100 mol/L de concentración inicial y tres valores de pH los cuales fueron: 3,5, 6,9 y 9,5. La degradación fotocatalítica de los antibióticos ampicilina, amoxicilina y cloxacilina en solución acuosa con TiO₂, mediante rayos UVA de 365 nm, estuvo a cargo de *Emad S. Elmolla y Malay Chaudhuri*, los resultados que obtuvieron no fueron los esperados porque durante 300 minutos de irradiación UVA la degradación fue insignificante. Sin embargo, al agregar H₂O₂ a pH 5 y 1 g/L de TiO₂, observaron una degradación completa en 30 minutos de los antibióticos trabajados.

Como podemos observar, gracias a la masiva investigación respecto a los procesos fotocatalíticos, han aparecido varias tecnologías para la degradación de fármacos mediante el uso de radiación UV. Sin embargo, dichas técnicas requieren de la exposición de luz UV o de alta potencia sin excepción, por lo que encontrar alternativas que no requieran de dichas condiciones es aún tema de interés.

La presente invención describe el un proceso de síntesis de un nano material fotocatalizador CaHoZrTiO₃ tipo perovskita para el tratamiento de aguas contaminadas con fármacos y azocompuestos utilizando luz visible, sin requerir de condiciones de irradiación con luz UV o de alta potencia. El fotocatalizador descrito en la presente invención es capaz de reaccionar con luz visible para degradar moléculas de la familia de los azocompuestos y tetraciclinas.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS FIGURAS

La figura 1 muestra un flujograma del proceso de síntesis del compuesto CaHoZrTiO₃.

La figura 2 muestra el difractograma del compuesto CaHoZrTiO₃.

La figura 3 muestra una imagen de microscopía electrónica de barrido que muestra la homogeneidad del grano obtenido por la ruta de síntesis y que permite una fácil coalescencia de grano a bajas temperatura de síntesis (1200°C)

La figura 4 muestra una imagen de microscopía electrónica de transmisión en donde se corrobora la distancia interplanar determinada por DRX, además se puede detallar la conformación nanométrica del grano.

La figura 5 muestra una imagen de termogravimetría que muestra la conformación del sólido a 500°C. La imagen refuerza el proceso del flujograma de síntesis.

La figura 6 muestra una estructura modelada usando el software fullprof y Diamond. El compuesto cristaliza en el grupo espacial Pnma (62) ortorrómbico con parámetros de red: $a = 5.4315 \text{ \AA}$, $b = 7.62236 \text{ \AA}$ y $c = 5.3959 \text{ \AA}$, con relación $a/b = 0.7125$, $b/c = 1.4129$, $c/a = 0.9934$. El calcio se encuentra en 4c (3/4, 1/4, 0) compartiendo posiciones con el Ho (4c), Ti 4a (0,0,0) compartiendo posiciones (x,y,z) con Zr, O1 enlazado con Ca (1/4,1/4,1/4) y O2 enlazado con Ti, Zr (1/2,1/2,1/4). La celda pseudo cúbica cumple con la relación a presenta relación con el parámetro $a_p : a_0 \cong \sqrt{2a_p}$, $b_0 \cong 2a_p$, $c_0 \cong \sqrt{2a_p}$, el refinamiento se termina con un factor de ajuste $R_{wp} = 8.56\%$ y $\chi^2 = 9.8$.

La figura 7 muestra una imagen de Adsorción que ha permitido determinar el gap de energía encontrando un valor de 2.95 eV, este valor justifica que el catalizador se activa con luz visible particularmente con luz azul.

La figura 8 muestra una imagen de fotoluminiscencia del compuesto CHZT que permite determinar la actividad fotocatalítica en la emisión de luz azul.

La figura 9 muestra un espectro obtenido de la solución con concentración de tetraciclina ($C_{22}H_{24}N_2O_8$) inicial de 30 ppm mediante el espectrómetro UV-Vis (Shimadzu UV-2600), estos fueron comparados con respecto al espectro que se realizó con la curva de calibración. se evidencia la degradación del contaminante (tetraciclina) que se da durante toda la reacción fotocatalítica, esta se evaluó mediante la determinación del porcentaje de remoción alcanzado al finalizar el ensayo, con 30ppm de tetraciclina y finalizo con una concentración de 7,9535ppm demostrando que la mayor degradación fue de 73,49%, esto se logró después de

un tiempo de reacción de 3 horas bajo la constante iluminación con un arreglo de 4 led de 10W de potencia n

La figura 10 muestra los resultados de un segundo ensayo fotocatalítico, bajo las condiciones de un pH de 4.28, una concentración de naranja de metilo de 15 ppm y una concentración de catalizador de 200 ppm, en donde bajo oxigenación y agitación permanente presenta un porcentaje de degradación cercano al 62%. Con irradiación de lámparas led de 10 W por un periodo de 3 horas.

Las figuras 11A y 11B se pueden observar los valores obtenidos por el cromatógrafo de gases-masas Agilent 7697A en las diferentes conformaciones de mediciones a 60 y 40 ppm de Tetraciclina e hidrógeno, respectivamente.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención describe el proceso de síntesis de un nanomaterial fotocatalizador CaHoZrTiO_3 tipo perovskita para el tratamiento de aguas contaminadas con fármacos y azocompuestos utilizando luz visible.

Método de síntesis

La síntesis del fotocatalizador CaHoZrTiO_3 se lleva a cabo por el proceso de complejamiento por medio de ácido cítrico en disolución en proporción 1 a 2 con la solución precursora constituida por una disolución acuosa de 10 mL de solución 1M de TiCl_4 , 0.2mL de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ al 0,5 M, 9.8mL de CaNO_3 1M y 0.4 ml de HoNO_3 a 0.5M. La solución final, denominada solución precursora, se ajusta a un pH de 2,5 con una disolución concentrada de amoníaco. La solución precursora se adiciona al ácido cítrico por goteo lento mientras la mezcla se mantiene en agitación permanente en un balón de dos bocas en calentamiento a 40 °C. La agitación y el calentamiento se mantienen durante 2 horas después de la adición de toda la solución precursora.

Posteriormente la solución se lleva a vasos Pyrex, se seca gradualmente durante 24 horas en una estufa con una rampa de calentamiento de 5°/min hasta llegar a 120°C. Después del proceso de secado, la espuma seca se muele en mortero de ágata y se llevan a calcinación en una mufla, con una rampa de calentamiento de 5°C/min a 600°C, en crisoles de alúmina, durante 5 horas. Finalmente, el sólido

obtenido tiene un rendimiento del 95%, se muele en mortero de ágata hasta obtener un polvo fino tamaño de grano de 0,1 μm , con textura al tacto de talco.

Identificación del fotocatalizador obtenido

La síntesis del compuesto se ha llevado a cabo por el método de polimerización con ácido cítrico a pH de 3, una vez se obtiene el sólido, se hace la identificación de la fase haciendo uso de difracción de rayos X tomado en un difractómetro de rayos X con una lámpara de Cu, marca BRUKER modelo D8 Advance, con geometría DaVinci, operado a 40kV y 40mA, con un barrido continuo de $0.02^\circ 2\theta$ en el rango de 10 a 70° . La verificación de las diferentes fases durante y después de los procesos de síntesis se realizaron con ayuda del software anexo al equipo (High Score Plus), este software usa como apoyo el banco de datos PDF (*Powder Diffraction Files*) del ICDD (*International Center for Diffraction Data*). La identificación se ajusta a una fase isomórfica del sistema Perovskita distorsionado CaTiO_3 . Una vez se ha realizado la identificación de fases, el siguiente paso consiste en determinar una celda que pueda explicar los espaciamientos observados. Para ello se realiza la indexación del patrón de difracción. Se realiza la reconstrucción de la red recíproca tridimensional del sólido a partir de la información unidimensional obtenida de los valores de los espaciamientos del patrón de difracción. Se obtienen los parámetros de la celda ortorrómbica, con tamaño de cristal de 13 nm. El sólido se analiza para determinar el tamaño de grano por microscopía de transmisión (TEM) tomada con un microscopio Jeol, en la imagen se determina el tamaño promedio de grano de 50 nm. Se determina el gap de energía mediante absorción de luz ultravioleta y visible (UV.VIS) para tener la identificación como semiconductor con gap de energía de 2.95 eV.

Ensayo fotocatalítico

El ensayo fotocatalítico se realizó en fase acuosa de la siguiente manera: Se prepara una solución con contaminante con una concentración de 50 ppm. En un reactor de vidrio (Pyrex) se depositan 30mL de disolución y a ella se adiciona catalizador en proporción de 80 ppm y se ajusta el pH a 5, en continua agitación por ultrasonido durante 3 minutos; luego se introduce en el reactor fotocatalítico en constante agitación por medio de un agitador magnético a 600rpm durante todo el proceso. Se oxigena con un flujo continuo de oxígeno por 30 minutos luego de los cuales se irradia con 2 lámparas Led de 10 W y longitud de onda 412 nm. La

temperatura se mantiene constante a 20°C, por refrigeración continua del reactor. El catalizador ha logrado degradar la molécula de azul de metileno, naranja de metilo y la familia de tetraciclinas.(ver figura 9)

Asimismo, con ensayos de degradación de tetraciclina se ha determinado la producción de hidrógeno en presencia de una lámpara de Xenon de 60w de potencia. La producción de hidrógeno se genera en presencia de 60 ppm de tetraciclina con 80 ppm de catalizador a pH 2.5, logrando producir 740 µmoles en un tiempo de 3 horas de reacción (ver figuras 11A y 11B).

Como podemos ver en la siguiente tabla, en la degradación de Tetraciclina se varió la cantidad de CaHoZrTiO y pH de las soluciones, para ello se hace uso de una curva de calibración cuantitativa creada en el espectrómetro UV-VIS (Shimadzu UV-2600), a partir de la altura media del pico de absorción ubicada en la longitud de onda de 390 nm, determinando la concentración final del antibiótico en cada reacción fotocatalítica, en la figura 11A se puede observar los valores obtenidos en las diferentes conformaciones de mediciones a 60 y 40 ppm de Tetraciclina respectivamente. Las mediciones de hidrógeno se realizaron en el cromatógrafo de gases Agilen 76940, con curva de calibración incorporada (ver figura 11B).

<i>Orden Corrida</i>	<i>PH</i>	<i>[CHZT] PPM</i>	<i>[Tetraciclina] PPM</i>	<i>Producción de H2</i>
1	3	30	60	182
2	8	40	40	96
3	5.5	30	40	195
4	3	40	80	318
5	5.5	40	60	151
6	8	30	60	73
7	8	40	80	101
8	5.5	50	40	208
9	5.5	40	60	143
10	5.5	40	60	139
11	5.5	50	80	247
12	3	50	60	208
13	8	50	60	90
14	5.5	30	80	182
15	3	40	40	96

Tabla 1