

# TRATAMIENTO DE AGUA RESIDUAL DE LA INDUSTRIA DE CUERO Y CURTIDO: OXIDACIÓN Y NANO CATÁLISIS

De Alba Muñoz, María Fernanda (1), Ibarra C. Nayeli F. (1), Vázquez Núñez, Edgar (2), Gomez-Solis, Christian (3)

<sup>1</sup>[Ingeniería química sustentable, Universidad de Guanajuato] | [fdam.iq@gmail.com]

<sup>2</sup>[Departamento de Ingeniería Química, Electrónica y Biomédica, División de Ciencias e Ingenierías, Campus León, Universidad de Guanajuato] | [ed.vazquezn@gmail.com]

<sup>3</sup>[Departamento de Física Médica, División de Ciencias e Ingenierías, Campus León, Universidad de Guanajuato] | [gomez.c@ugto.mx]

## Resumen

En este trabajo se presenta el estudio de un proceso foto-catalítico para la degradación de ciprofloxacina como una molécula muestra, previo a la prueba en agua residual proveniente del proceso de curtido. Se realizó una síntesis solvo-termal para la obtención de nanomateriales de nitruro de carbono. Las muestras obtenidas fueron caracterizadas por difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM) analizando tanto la estructura cristalina como la morfología del material. Cada muestra de ciprofloxacina fue sometida a un proceso de degradación catalizado con una lámpara de Xenón. Se tomaron los espectros de absorción de UV-Vis a un tiempo de reacción de tres horas. Obteniendo que las estructuras de nanotubos y hojuelas siguen un comportamiento similar reduciendo notablemente la concentración de ciprofloxacina, cuanto por ciento de cada uno, hay que dar un número; siendo buenos candidatos para procesos de degradación en tratamientos de aguas residuales.

## Abstract

In this work the study of a photocatalytic process for the degradation of ciprofloxacin as a sample molecule is presented. A solvo-thermal synthesis was carried out to obtain carbon nitride nanomaterials. The samples obtained were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) analyzing both the crystalline structure and the morphology of the material. Each sample was subjected to a degradation process catalyzed by a Xenon lamp. The UV-Vis absorption spectra were taken at a reaction time of three hours. Obtaining that the structures of nanotubes and flakes follow a similar behavior, notably reducing the concentration of ciprofloxacin; being good candidates for degradation processes in wastewater treatments.

### Palabras Clave

Nanotubos de carbono; Síntesis hidrotermal; Morfología; Ciprofloxacina; Degradación foto catalítica.

## INTRODUCCIÓN

La diversificación de contaminantes de origen antropogénico encontrados en cuerpos de agua ha demandado una mejora en sus procesos de tratamiento, así como el desarrollo e implementación de procesos más eficientes y selectivos para determinados grupos de contaminantes (orgánicos, metálicos o biológicos).<sup>[1]</sup> Desde hace más de treinta años se han implementado procesos de degradación oxidativa aplicando catálisis y fotocatalisis para el caso específico de compuestos orgánicos disueltos o dispersos en medio acuoso. Esto tuvo un fuerte impacto para la creación de materiales con propiedades fotosensibles y el diseño de equipos para fotocatalisis.<sup>[2]</sup>

### Nanomateriales: Propiedades y aplicaciones

El desarrollo de la nanotecnología ha introducido nuevos materiales en tema de purificación de agua tales como fullerenos, nanofibras, nanocables, zeolitas y diversos tipos de nanopartículas.; sin embargo, se ha dado un singular enfoque a los nanotubos de carbono por su versatilidad en el tratamiento de contaminantes orgánicos, inorgánicos y biológicos.<sup>[3]</sup> Los nanotubos de carbono (NTC) desde su descubrimiento en 1991 han atraído a diferentes comunidades científicas debido a sus propiedades estructurales, eléctricas y mecánicas, teniendo una destacada aplicación en la ciencia de materiales. Las aplicaciones de los nanotubos en tratamientos de agua engloban diferentes campos, tales como adsorbentes, catalizadores, filtros y membranas.

#### *Nanotubos derivados de Carbono y foto catálisis*

Los procesos de foto catálisis usados en semiconductores son unas de las tecnologías más prometedoras para la producción de hidrogeno ( $H_2$ ) y degradación de un amplio rango de contaminantes usando luz solar y evitando la formación de subproductos tóxicos. Desafortunadamente, su actividad foto catalítica es considerablemente inhibida por una rápida recombinación de cargas, bajo aprovechamiento de luz y procesos de foto corrosión. Debido a esto, se han realizado diversos estudios para desarrollar procesos foto catalíticos eficientes y mejorar la absorción de luz y disminuir la rapidez en la combinación de cargas.<sup>[4]</sup> El Nitruro de carbono grafítico ( $g-C_3N_4$ ) se ha convertido en un buen candidato debido a su gran aprovechamiento de luz solar, alta estabilidad química, estabilidad térmica ( $>500\text{ }^\circ\text{C}$ ) y baja toxicidad.<sup>[5]</sup>

#### *Mecanismo de degradación*

Los nanotubos tienen la capacidad de aceptar y almacenar electrones que han sido foto-generados e inhiben la recombinación de huecos y electrones. Estos electrones pueden ser transferidos a otros aceptores de electrones, como oxígeno molecular formando especies reactivas, tales como  $O_2^-$ ,  $H_2O_2$  y  $\cdot O$ , los cuales degradan y mineralizan contaminantes orgánicos. Los nanotubos de pared simple tienen una alta capacidad de almacenamiento de electrones y en 2007 Kongkanand y Kamat estimaron que se puede almacenar un electrón cada 32 átomos de carbono.<sup>[6]</sup>

Modificaciones en los métodos de síntesis para un mayor control en la morfología de los materiales se reconoce como la mejor manera de mejorar la actividad foto catalítica incrementando el número de sitios activos y agilizando el transporte de cargas. En este trabajo se lleva a cabo la formación de nanotubos de nitruro de carbono por una ruta de síntesis solvo-termal; donde un precursor metálico es disuelto dentro de un recipiente cerrado y se calienta por encima de su punto de ebullición, generando una presión superior a la atmosférica. Después de la caracterización de las muestras se realizaron pruebas de degradación foto catalítica con ciprofloxacina como molécula modelo.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Ruta de síntesis

Se realizó la síntesis de nitruro de carbono como precursor utilizando carbamida (urea) como reactivo. Se pesaron cinco gramos de urea (carbamida) y se llevaron a una mufla precalentada a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por veinte minutos.

Posteriormente en la etapa de exfoliación, se utilizó un medio ácido con ácido clorhídrico y ácido sulfúrico en relación 1:1 añadiéndose posteriormente el nitruro de carbono obtenido. La reacción se dejó en agitación (200 RPM) por veinticuatro horas.

La solución obtenida se llevó a un proceso de filtración al vacío con un tamaño de poro de 45  $\mu\text{m}$ . Los sólidos recuperados fueron añadidos a una solución de yoduro de potasio e hidróxido de sodio 0.01 M (síntesis I) previamente preparada empleando isopropanol como solvente. Posteriormente se depositó en un recipiente cerrado el cual fue introducido a un reactor de acero inoxidable sellado a presión. El reactor se introdujo en una mufla a 200 °C por 24 horas. Este procedimiento se realizó nuevamente para concentraciones de 0.1 M (síntesis II) y 0.001 M (síntesis III) en las soluciones de yoduro de potasio (KI) e hidróxido de sodio (NaOH), obteniendo un total de tres tipos de muestras. Por último, se filtraron al vacío las soluciones para cada concentración (tamaño de poro 45  $\mu\text{m}$ ) y los sólidos recuperados se sometieron a un proceso de secado a 100°C por 30 minutos.

### Proceso de degradación foto catalítica

Se prepararon 50 mililitros de solución de ciprofloxacina a 20 ppm a la cual se le agregaron 0.01 gramos de los sólidos obtenidos de las muestras correspondientes a una concentración de 0.01 M. Esta solución se dejó en agitación colocando una lámpara de Xenón por tres horas. Se tomaron los espectros de absorción UV-Vis antes y después del proceso de degradación. Este procedimiento se repitió para las concentraciones de 0.001 M y 0.1 M de yoduro de potasio e hidróxido de sodio.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización de muestras

A continuación en la imagen 1 se muestra la difracción de rayos X (DRX) de las muestras correspondientes a los nanotubos de nitruro de carbono. En la imagen 2 se presentan las imágenes tomadas por microscopía electrónica de barrido (SEM) de las muestras obtenidas.

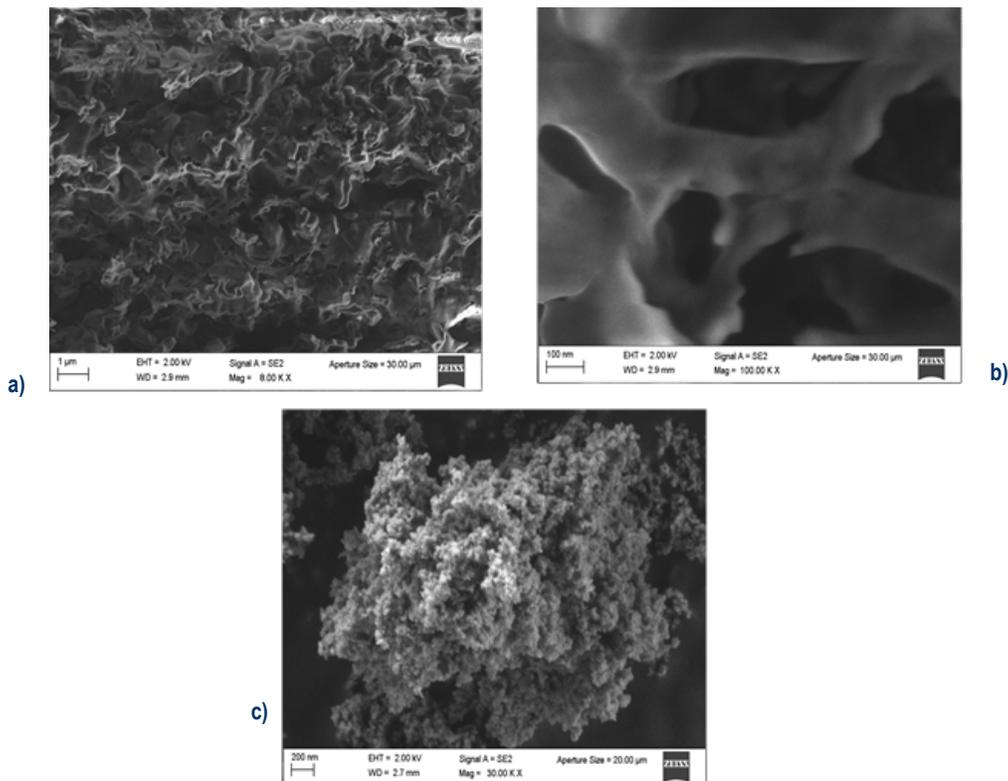
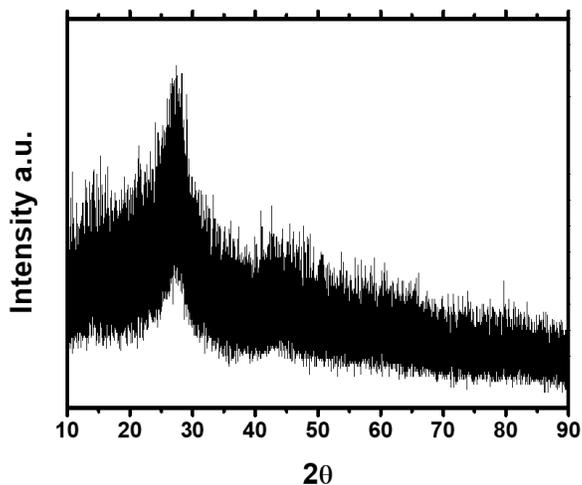
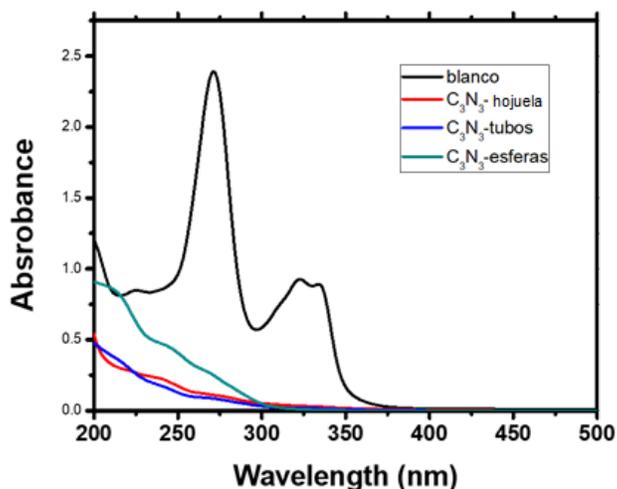


IMAGEN 1: Fotografías por espectroscopia electrónica de barrido. a) Síntesis III b) Síntesis I. c) Síntesis II.



**IMAGEN 2:** Difracción de Rayos X para síntesis II.

### Degradación de molécula modelo ciprofloxacina



**IMAGEN 3:** Espectro de absorción UV-Vis para las pruebas de degradación de la molécula muestra ciprofloxacina.

En las fotografías de SEM mostradas en la imagen 1a) se observa una morfología de hojuelas la cual corresponde a la concentración más baja de 0.001 M. La imagen 1b) muestra la obtención de estructuras tubulares y la figura 1c) nos indica una aglomeración de partículas esféricas correspondientes a la mayor concentración de la solución KI-NaOH. La difracción de rayos X mostrada en la imagen 2 muestra una estructura desordenada y de bajo orden cristalino, la cual es característica de nitruros de carbono con exceso de nitrógeno.

En la imagen 3 se puede observar los puntos de absorción característicos de ciprofloxacina (línea negra) dados en 270 y 320 nanómetros. Se observa que la morfología de tubos y hojuelas disminuyen considerablemente la concentración de ciprofloxacina teniendo un comportamiento similar realizando casi por completo la reacción de degradación, eliminando intermediarios con alto poder oxidante. Por otra parte, una morfología de partículas

esféricas indica una menor fuerza de degradación dejando aún presentes intermediarios dando una señal alrededor los 220 nm.

## CONCLUSIONES

Al trabajar con materiales a nano escala se tiene un interés y cuidado especial en cierto tipo de características intrínsecas del material, como lo son morfología, estructura cristalina; esto debido a que muchas de sus propiedades dependen de estas y este trabajo de investigación ejemplifica de manera puntual este tipo de variaciones. Comenzando en la ruta de síntesis, se puede observar que la concentración de iones en el medio de reacción es un factor clave para definir la morfología de los materiales a pequeñas escalas; por ejemplo, la síntesis con la concentración más alta dio como resultado partículas esféricas debido al aumento en la presión de iones ejercida dentro del reactor. Las morfologías de estructura de nanotubos y hojuelas de nitruro de carbono, presentaron un mejor desempeño foto-catalítico en el procesos de degradación para la molécula prueba ciprofloxacina. Esto podría deberse a un aumento en los sitios activos así como una disminución en la recombinación de cargas electrón-hueco, ayudando en la formación y estabilidad de especies altamente oxidantes. Por lo tanto los nanotubos y hojuelas de nitruro de carbono son potenciales candidatos en procesos de degradación aplicados a aguas residuales de cuero-curtido.

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Veranos de la investigación científica UG 2018 por brindar los recursos y permitir desarrollar temas de impacto ambiental que constan de interés y de proyección social.

## REFERENCIAS

- [1] Liu, X., Wang, M., Zhang, S. & Pan, B. (2013). Application potential of carbon nanotubes in water treatment. A review. *Journal of environmental sciences*, (25), pp. 1263-1280. doi: 10.1016/S1001-0742(12)60161-2.
- [2] Legrini, O., Oliveros, E. & Braun, M. (1992). Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*, (93), pp. 671-698. doi: 0009-2665/93/0793-0671.
- [3] Das, R., Abd, S., Eaquib, M., Fauzi, A., Annuar, M. & Ramakrishna, S. (2014). Multifunctional carbon nanotubes in water treatment: The present, past and future. *Elsevier*, (354), pp. 160-179.
- [4] Pawar, R., Kang, S., Park, J., Kim, J., Ahn, S. & Lee, C. (2016). Room-temperature synthesis of nanoporous 1D microrods of graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) with highly enhanced photocatalytic activity and stability. *Nature*, (31147), pp. 1-14. doi: 10.1038/srep31147
- [5] Goettmann, F., Fischer, A., Antonietti, M. & Thomas, A. (2006). Chemical Synthesis of Mesoporous Carbon Nitrides Using Hard Templates and Their Use as a Metal-Free Catalyst for Friedel-Crafts Reaction of Benzene. *Angewandte Chemie*, (45), pp. 4467-4471. doi: 10.1002/anie.200600412.
- [6] Upadhyayula, V., Deng, S., Mitchell, M. & Smith, G. (2009). Application of carbon nanotube technology for removal of contaminants in drinking water: a review. *Science of the Total Environment*, (408), pp. 1-13. doi: 10.1016/j.scitotenv.2009.09.027.
- [7] Qu, X., Alvarez, P. & Li, Q. (2012). Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *Water research*, (47), pp. 3931-3946.
- [8] Kongkanand, A. & Kamat, P. (2007). Electron storage in single wall carbon nanotubes. . Fermi level equilibration in semiconductor-SWCNT suspensions. *American chemical society*, (1), pp. 13-21. doi: 10.1021/nn700036f.