

## Síntesis verde de nanoestructuras BiVO<sub>4</sub>/eco-grafeno para la eliminación sulfametoxazol por adsorción y fotodegradación usando luz LED azul

A. I. Moral-Rodríguez, L.D. Ramírez-Valencia, E. Bailón-García\*, F. Carrasco-Marín, A.F. Pérez-Cadenas

UGR-Carbon - Materiales Polifuncionales Basados en Carbono, Dpto. Química Inorgánica - Unidad de Excelencia Química Aplicada a Biomedicina y Medioambiente - Universidad de Granada, ES18071-Granada, Spain.

estherbg@ugr.es

Palabras clave: eco-grafeno, BiVO<sub>4</sub>, fotocatalisis, luz LED.

### Introducción

En la actualidad la contaminación del agua por compuestos farmacéuticos ha sido un tema de especial preocupación. Las plantas de tratamiento de aguas residuales convencionales, no son capaces de eliminar completamente compuestos farmacéuticos, por lo tanto, existe una necesidad urgente de desarrollar tecnologías eficaces para eliminar a este tipo de contaminantes de los efluentes tratados. La fotocatalisis heterogénea representa un método verde, económico y seguro, pues permite el uso de fotocatalizadores económicos, inocuos y reutilizables, los cuales además pueden ser impulsados por la luz visible para utilizar el espectro solar. El BiVO<sub>4</sub>, con una energía de banda de 2.4 eV, es un excelente candidato impulsado por la luz visible y su actividad está fuertemente asociada a su cristalinidad y morfología. El BiVO<sub>4</sub> con una estructura esquelita monoclinica (*m-s*), ofrece un rendimiento fotocatalítico mejorado en comparación con las otras dos fases cristalinas (*t-z* y *t-s*). Sin embargo, también presenta alta tasa de recombinación de pares electrón-hueco, lo que limita la eficacia de fotodegradación. Un método alternativo para mejorar la actividad fotocatalítica es la adición de grafeno a las nanoestructuras (NEs) de base BiVO<sub>4</sub>, pues aumenta las propiedades fotocatalíticas y fisicoquímicas, otorgando a su vez un carácter adsorbente/fotocatalizador. En este trabajo se presenta la síntesis de nanoestructuras BiVO<sub>4</sub>/Eco-grafeno (BV/EG), así como su aplicación en la adsorción y fotodegradación de sulfametoxazol (SMX) utilizando luz visible. Las NEs BV/EG fueron sintetizadas con diferentes % en peso de EG por método hidrotermal. Se analizaron la estructura, las propiedades fisicoquímicas, la capacidad de adsorción y la actividad fotocatalítica para evaluar el papel del EG en la mejora de su rendimiento fotocatalítico.

### Experimental

El BiVO<sub>4</sub> y el EG fueron obtenidos a través de una síntesis hidrotermal. Las NEs fueron designadas de acuerdo al % en peso de EG adicionado (2, 3 y 5 %). Las propiedades de textura de las NEs se determinaron en un equipo de fisorción de N<sub>2</sub>, marca Micromeritics, Modelo ASAP 2420. El punto de carga cero (pH<sub>PZC</sub>) se determinó mediante el método de desplazamiento de pH [1]. Para los análisis de reflectancia difusa, se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis, marca VARIAN CARY-5E. La determinación de la energía de banda (E<sub>g</sub>) de las  $\eta$ -s se determinó aplicando el método de Kubelka-Munk. Mientras que la determinación de la actividad fotocatalítica fue realizada utilizando al SMX como molécula modelo. Adicionalmente, las cinéticas de fotodegradación del SMX se realizaron utilizando 100 mg de fotocatalizador previamente saturado en oscuridad en 100 mL de una solución de SMX (C<sub>0</sub>=5 mg/L) a pH=7.

### Resultados y discusión

Las propiedades de textura, ópticas y el porcentaje de degradación de SMX (%XSMX) de las NEs se presentan en la Tabla 1. Como se puede observar, tanto la superficie específica (SBET) como el volumen de poro (V<sub>p</sub>) incrementaron ligeramente al adicionar EG. La adición de EG durante la síntesis puede proporcionar sitios activos que favorecen la adsorción y mejoran la actividad fotocatalítica. Por otro lado, los valores de  $\eta_{\text{mono}}$  indicaron que la fase *m-s* se encuentra en mayor proporción, con respecto a la fase *t-z*. Estos resultados mostraron que la presencia de EG estabilizó en mayor medida la fase cristalina *m-s* y disminuyó el tamaño de cristal de las NEs. Los valores de E<sub>g</sub> de las NEs indicaron que a medida que se incrementó el % en peso de EG, los valores de E<sub>g</sub> disminuyeron, este resultado puede estar relacionado a la estructura y cristalinidad de cada NEs. Más aún, la muestra BV/5EG presentó el menor valor de E<sub>g</sub>, lo cual podría conducir a una mayor actividad fotocatalítica y una efectiva transferencia de electrones fotogenerados. El %X<sub>SMX</sub> del sistema BV/EG fue obtenido a través de las cinéticas de fotodegradación y los resultados se muestran en la Tabla 1. Los resultados demostraron que la incorporación de 2 a 5 % en peso de EG en las NEs de Bi, muestra una mejora de la actividad fotocatalítica en comparación con la muestra de BV. El rendimiento fotocatalítico de las NEs está relacionado con la interacción entre las nanopartículas de BV y las láminas de EG durante la síntesis, que favorece la estabilización de la fase *m-s* y disminuye el tamaño del cristal y la E<sub>g</sub>.

Tabla 1. Propiedades de textura, ópticas y %XSMX de los fotocatalizadores.

NEs	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	D <sub>p</sub> (nm)	$\eta_{\text{mono}}$ (%)	d <sub>XRD</sub> (nm)	E <sub>g</sub> (eV)	pH <sub>PZC</sub>	%X <sub>SMX</sub> (t=480 min)
BV	3.5	0.014	15.9	57.2	29.9	2.43	4.2	40
BV/2 EG	4.7	0.019	16.0	93.7	20.3	2.41	4.8	45
BV/3 EG	5.0	0.020	16.2	90.0	19.0	2.41	4.8	52
BV/5 EG	4.9	0.019	15.6	88.0	18.3	2.39	4.9	57
EG	0.6	0.002	14.6	-	-	-	4.5	-

### Conclusiones

Se obtuvieron con éxito fotocatalizadores basados en BiVO<sub>4</sub> y EG por una ruta hidrotermal, que resultaron en materiales altamente activos bajo luz visible para la degradación de SMX. Las NEs presentaron una mezcla de fases de *m-s* y *t-z*. La presencia de EG en las NEs estabilizó la fase cristalina *m-s* que es la más activa. La adsorción de SMX en las NEs fue baja. Sin embargo, el sistema de NEs basadas en BV/EG, mostró una elevada eficiencia fotocatalítica en la degradación de SMX, especialmente las que contenían EG.

### Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT-México) por la beca otorgada a la Dra. Adriana Moral a través del Programa de Estancias Posdoctorales en el Extranjero 2020-2022 y a MCIN/AEI/10.13039/501100011033/, "FEDER Una manera de hacer Europa" por el proyecto PID2021-127803OB-I00.

### Referencias

[1] M. V. Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marín, On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques, Carbon, 1999, N. Y.