

¡A limpiar agua con óxidos! Química de materiales al servicio del ambiente

Getting water clean with oxides! Materials Chemistry helping the Environment

Ana Luisa Martínez García, Zeuz Montiel González,
Obed Yamín Ramírez Esquivel y Dalia Alejandra Mazón Montijo

Resumen

En este artículo se aborda un tema de interés global: la descontaminación del agua a través de la acción de fotocatalizadores. Actualmente, existen contaminantes persistentes en casi todos los recursos hídricos del mundo que no pueden limpiarse con tratamientos convencionales, principalmente debido a su alta estabilidad química. Por ello, se recurre a procesos avanzados tales como la fotocatálisis, donde un material conocido como *fotocatalizador* es el actor principal. Sin embargo, los procesos fotocatalíticos aún están lejos de alcanzar su máxima eficiencia, por lo que la búsqueda de métodos alternativos para el mejoramiento del desempeño es una preocupación vigente, sobre todo considerando el aprovechamiento de la luz del Sol y en la forma en que se ponen en contacto el fotocatalizador y el agua contaminada. Con la ayuda de la química de materiales, te contamos cómo es que capas delgadas de unos óxidos tan comunes el óxido de hierro y óxido de zinc podrían funcionar como un fotocatalizador con alto potencial para descontaminar el agua de una manera más eficiente y con el menor impacto al ambiente.

Palabras clave: fotocatalizador, recubrimientos avanzados, semiconductores, materiales fotoactivos, agua contaminada.

CÓMO CITAR ESTE TEXTO

Martínez García, Ana Luisa, Montiel González, Zeuz, Ramírez Esquivel, Obed Yamín y, Mazón Montijo, Dalia Alejandra. (2022, septiembre-octubre). ¡A limpiar agua con óxidos! Química de materiales al servicio del ambiente. *Revista Digital Universitaria (RDU)*, 23(5). <http://doi.org/10.22201/cuaieed.16076079e.2022.23.5.7>

Universidad Nacional Autónoma de México, Coordinación de Universidad Abierta, Innovación Educativa y Educación a Distancia (CUAIEED)

Este es un artículo de acceso abierto bajo la licencia de Creative Commons 4.0



Ana Luisa Martínez García

Laboratorio de Diseño y Optimización de Recubrimientos Avanzados

Maestra en Ingeniería e Ingeniero Químico por el Tecnológico Nacional de México, IT Nuevo León e IT Matamoros, respectivamente. Actualmente, funge como auxiliar de investigación en el grupo DORA-Lab. Sus intereses se relacionan con la investigación y desarrollo de materiales nanoestructurados que puedan tener aplicación en procesos fotocatalíticos.

 mg20480556@nuevoleon.tecnm.mx

 Ana Martinez Garcia

 orcid.org/0000-0002-2273-4828

 Laboratorio.DORA

Zeuz Montiel González

Laboratorio de Diseño y Optimización de Recubrimientos Avanzados

Doctor en Ciencia e Ingeniería de Materiales por la UNAM. Desde el 2015 es profesor-investigador Catedrático CONACYT asignado al Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C. (CIMAV), subsede Monterrey. Pertenece al SNI nivel 1. Especializado en síntesis de recubrimientos por métodos en fase vapor y en la caracterización espectroscópica de materiales. Fundador y responsable del grupo DORA-Lab.

 zeuz.montiel@cimav.edu.mx

 orcid.org/0000-0003-0913-207X

 Laboratorio.DORA

Obed Yamín Ramírez Esquivel

Laboratorio de Diseño y Optimización de Recubrimientos Avanzados

Doctor en Nanotecnología por el Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C. (CIMAV), subsede Monterrey. Adscrito a la Unidad Académica de Ciencia y Tecnología de la Luz y la Materia de la Universidad Autónoma de Zacatecas. Desde el año 2017 es miembro del grupo DORA-Lab y a partir del 2020 forma parte del SNI nivel Candidato. Especializado en investigación y desarrollo de materiales nanoestructurados particularmente en la síntesis y caracterización de películas delgadas.

 rmzobya@gmail.com

 Laboratorio.DORA

Dalia Alejandra Mazón Montijo

Laboratorio de Diseño y Optimización de Recubrimientos Avanzados

Doctora en Ciencia e Ingeniería de Materiales por la UNAM. Desde el 2018 a la fecha es profesor-investigador Catedrático CONACYT asignado al Tecnológico Nacional de México campus Nuevo León. Pertenece al SINI nivel 1. Cuenta con más de quince años de experiencia en investigación enfocada en la síntesis por métodos químicos en solución, caracterización y aplicación de películas semiconductoras. Fundador y responsable del grupo DORA-Lab.



dalia.mm@nuevoleon.tecnm.mx

ResearchGate

Dalia Alejandra Mazón Montijo



orcid.org/0000-0001-8899-7498



Laboratorio.DORA



Introducción

En la actualidad, es preocupante el aumento gradual de los contaminantes presentes en los mares, ríos y lagos que perjudican directa o indirectamente la calidad de vida en el planeta, en especial, si consideramos que, cada vez somos más seres humanos (7900 millones y contando...), y que ocupamos productos y servicios que ocasionan un incremento del uso de sustancias químicas y biológicas, como materias primas de los procesos industriales.

Ejemplo claro de lo anterior es que todos alguna vez hemos utilizado algo tan simple como unos pantalones de mezclilla, o *jeans*, esos que tenemos que cambiar cada cierto tiempo porque el color se va desvaneciendo o porque pasan de moda y ¡ya no nos gustan! Pero alguna vez te has preguntado: ¿cuáles son las materias primas que se utilizan para elaborarlos? Bueno, pues aquí vamos a hablar claramente de una en particular, que es la responsable de darles ese color azul tan característico, nos referimos nada más y nada menos que a un colorante de tipo orgánico que lleva por nombre índigo carmín.

Al tener una demanda anual de *jeans* tan alta, las cantidades utilizadas para teñir pantalones son exorbitantes, imagínate usar 700,000 toneladas anuales para llevar a cabo esta tarea (Zaruma et al., 2018). Y si esto parece mucho, otro dato impactante: tan sólo la mitad de ellas es aprovechada eficientemente en el proceso de teñido. Es decir, las otras 350,000 toneladas que

no se adhirieron a la mezclilla se desechan, casi siempre mediante malas prácticas industriales, lo que genera grandes volúmenes de agua residual contaminada y esto nada más hablando de la industria textil, pero no hay que perder de vista que este colorante también se utiliza en otras áreas como la alimenticia. Estas malas prácticas provocan la contaminación del vital líquido. Solo por utilizar unos *jeans*.

Tal vez te encuentres pensando: ¿por qué debe preocuparnos tanto que este colorante tan bonito llegue al agua? El índigo carmín al ser de tipo orgánico se compone de átomos de carbono químicamente enlazados entre sí como base de su molécula y estos enlaces llegan a ser tan fuertes y estables (parecidos a los del diamante, el producto natural más duro del mundo) que evitan que la molécula se rompa o se fragmente con facilidad, es decir, que se *degrade*. Es como una cadena de acero, que por más fuerte que la jalemos usando solo nuestras manos, nunca lograremos que se rompa. Algo similar pasa dentro de los compuestos orgánicos persistentes (como el índigo carmín), ya que no se degradan fácilmente bajo condiciones ambientales, como en el caso de los compuestos biodegradables. En la actualidad, resulta indispensable investigar procesos que permitan degradar los compuestos orgánicos persistentes, lo cual no es nada fácil, pero tampoco es imposible. Claro, se necesita echar mano de una fuente muy grande de energía... ¡el Sol!

Aprendiendo de la naturaleza: de la fotosíntesis a la fotocátalisis

Cuando hablamos de la energía que proporciona la radiación solar para llevar a cabo algunos procesos químicos naturales, seguro que lo primero que se te viene a la mente es la fotosíntesis, proceso donde se aprovecha la energía del Sol transformándola en energía química a través de su interacción con el dióxido de carbono y con el agua, y que da lugar a la formación de azúcares y al oxígeno que respiramos. Este mismo principio de promover reacciones químicas con luz se puede aplicar para degradar compuestos orgánicos persistentes, pero en este caso al proceso lo llamamos *fotólisis* (O'Shea y Dionysiou, 2018).

Sin embargo, no hay que alegrarnos tan pronto: si bien se sabe que compuestos como el agua pueden llegar a separarse (disociarse) en iones hidrógeno (H^+) e hidroxilo (OH^-) por la acción de la fotólisis

(aunque esto toma mucho tiempo), se ha llegado a comprobar que los compuestos orgánicos que tanto nos preocupan lo hacen de una forma aún menos eficiente. Pero calma... ¡No todo está perdido!, sólo hay que ajustar unos detalles. La energía que aporta la radiación solar (sea luz visible, ultravioleta o incluso infrarroja) se puede aprovechar de mejor manera cuando se utiliza en conjunto con un material muy especial llamado *fotoactivo*, que funciona únicamente en presencia de luz.

Con el uso de materiales fotoactivos se fortalece la fotólisis debido a la formación de especies químicas extremadamente reactivas: los *radicales libres* (capaces de romper hasta las moléculas más estables gracias a que tienen un enlace químico incompleto, en otras palabras, están ansiosos por quitarle electrones a otras especies). El proceso que acabamos de describir es la famosa *fotocatálisis*, que implica un cambio de la velocidad de una reacción química o su iniciación anticipada por el efecto de los radicales libres que se forman cuando ocurre la interacción de la luz con un sólido fotoactivo también conocido como *fotocatalizador* (ver figura 1). Entonces, resulta que los fotocatalizadores son los responsables del éxito de la fotocátalisis; así, éstos deben ser sólidos con la capacidad de generar portadores de carga eléctrica libres como los electrones, que promuevan la formación de radicales libres. Estos materiales son los *semiconductores*.

Figura 1. Uso de la energía del Sol y fotocatalizadores para degradar contaminantes orgánicos persistentes. Crédito: elaboración propia.



Sólidos semiconductores

¿Semi..., conductores? Sí, así se les conoce, pero su nombre completo es *semiconductores de la electricidad* y para contar un poco de su historia necesitamos remontarnos a un aspecto fundamental en la química: la formación de los sólidos. Si juntamos íntimamente dos átomos de litio (Li) —elemento que cuenta con un número atómico de 3 (es decir, tiene 3 protones o cargas eléctricas positivas y 3 electrones o cargas eléctricas negativas)—, sus orbitales atómicos, que representan regiones en el átomo donde se separa a los electrones que “viven” en cada uno de ellos de acuerdo con su energía, se mezclan y forman regiones más amplias y confortables energéticamente, conocidas como *orbitales moleculares*. En la medida que seguimos agregando átomos de litio —para formar 1 cm^3 de litio sólido necesitaremos alrededor de 10^{23} átomos (100,000,000,000,000,000,000,000 átomos), ¡casi nada!—, los orbitales moleculares se forman al por mayor y tomando en cuenta que tienen casi la misma energía porque todos son enlaces Li-Li, se genera un espacio vasto y continuo que es conocido como *banda de energía*¹.

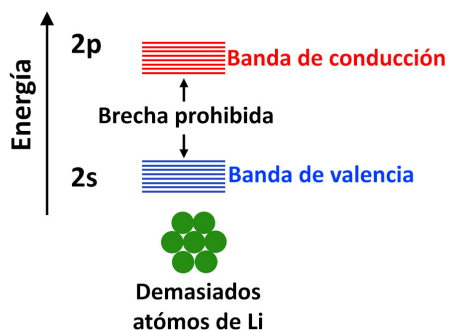


Figura 2. Formación de las bandas de energía en el Li a partir de sus orbitales atómicos (2s y 2p). Crédito: elaboración propia.

¹ Región donde viven los electrones de un sólido, ¡unión de muchos orbitales moleculares!

El concepto de banda de energía tiene cabida aquí debido a que es el origen de la clasificación de los materiales donde entran los semiconductores, esto es, pensando en el acomodo de los electrones en las bandas tendremos una poblada con electrones (banda de valencia, v_v) y otra vacía (banda de conducción, v_c) separadas por una región conocida como *brecha de energía prohibida* (E_g) pues... ¡Ningún electrón que se respete puede vivir allí! (ver figura 2) (Tilley, 2013).

Lo interesante de los semiconductores es que su brecha prohibida es de una energía equivalente a la que transporta la luz del Sol (entre 1 y 4 eV), entonces, cuando exponemos a un semiconductor al Sol, su radiación interactúa con los electrones de la v_v del semiconductor, proporcionándoles suficiente energía para superar la brecha prohibida y pasar a la v_c , donde serán prácticamente libres de ir a donde quieran (conducir corriente, por ejemplo). Este fenómeno es conocido como *fotoactivación* y es una de las capacidades más atractivas de los semiconductores (Hernández Ramírez y Medina Ramírez, 2015).

Precisamente, la función fotocatalítica de un semiconductor está determinada por el valor de su E_g , la cual indica si la activación para generar los tan esperados portadores de carga eléctrica libres (o simplemente *portadores*) será con luz infrarroja (E_g menores que 1.77 eV) o con luz visible (E_g de 1.77 a 3.10 eV) o con luz ultravioleta (E_g mayores que 3.1 eV). Estos portadores pueden ser electrones o huecos (¡sí, los espacios

vacíos que dejan los electrones en la BV cuando viajan a la BC también conducen la electricidad!). Así, con los electrones se pueden formar especies químicas altamente reactivas como los radicales superóxidos ($O_2\cdot^-$) y con los huecos se forman los radicales hidroxilos ($OH\cdot$), pues ambos proporcionan lo necesario para que suceda el proceso de fotocatalisis a través de reacciones químicas con transferencia de carga eléctrica tales como la oxidación y reducción, que llevarán a la desestabilización de las moléculas del compuesto orgánico contaminante y, en consecuencia, degradarlo (ver figura 3).

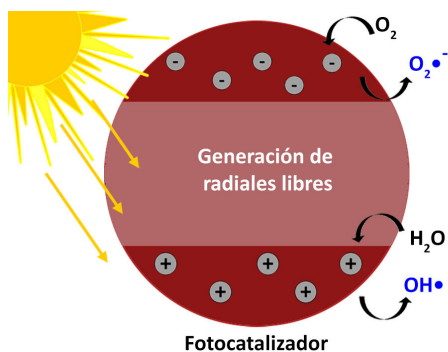


Figura 3. Esquema del proceso fotocatalítico empleando un semiconductor. Crédito: elaboración propia.

Fotocatalizadores en acción

Ahora bien, en la fotocatalisis pueden utilizarse semiconductores en forma de polvos que se dispersan en el agua contaminada o bien inmovilizados en la superficie de otro material como recubrimiento o capa delgada. La ventaja de los polvos es que, al tener un área superficial de mayor contacto con el medio acuoso contaminado, tienen un mejor rendimiento de degradación. No obstante, presentan el inconveniente de una difícil

recolección del fotocatalizador después de haber hecho su trabajo, y por ende una baja reutilización, situaciones que no ocurren cuando se usan en forma de recubrimiento. En este sentido, las investigaciones recientes se enfocan en estudiarlos considerando materiales amigables con el ambiente, con buena estabilidad química, alta abundancia en la naturaleza, con características morfológicas micro y nanométricas que les permitan tener numerosos sitios activos, acercándose al comportamiento del polvo donde se compensa su área de contacto.

Ajá, y ¿luego? ¿Cómo utilizamos a los óxidos para limpiar el agua?

Desde que éramos niños hemos escuchado que dejar a la intemperie objetos de metal, ya sean herramientas, sillas, tuberías, etcétera, los hace llenarse de óxido debido a la acción de la humedad o la lluvia combinada con el oxígeno del aire y esto es algo indeseable porque compromete su funcionamiento, además, nadie quiere que sus visitas se sienten en esa herrumbre rojiza que se forma en la superficie de los metales. Sin embargo, si te dijera que es posible utilizar ese óxido a nuestro favor, ¿qué tanto creerías que este óxido es un semiconductor y, más aún, un fotocatalizador?

Pues bien, un óxido es un compuesto formado por un metal y el oxígeno. Por ejemplo, si se combina el hierro con el oxígeno, se forma un óxido de hierro, o si se combina el zinc con el oxígeno tendremos

óxido de zinc. El punto clave para la fotocatalisis es que, dependiendo de qué metal esté unido al oxígeno, los óxidos pueden ser semiconductores. ¡Impresionante!, ¿no? En la química de materiales (la química de los compuestos en estado sólido), los óxidos semiconductores, como el óxido de hierro, tienen un alto potencial por el valor de su E_g (alrededor de 2.1 eV), lo que le permite aprovechar la luz visible proveniente del Sol para activar su funcionamiento como fotocatalizador. Por lo tanto, en el grupo de investigación interdisciplinario “Diseño y Optimización de Recubrimientos Avanzados, DORA-Lab”, se están llevando a cabo estudios de la viabilidad de aplicación de recubrimientos de óxido de hierro, adecuando sus características para ser utilizado como material fotoactivo, como la morfología micro y nanométrica (Mazón-Montijo et al., 2020) como fotocatalizadores para la degradación del índigo carmín y otros contaminantes.

En estas investigaciones nos encontramos muchas veces con problemas con el comportamiento de los portadores en el recubrimiento de óxido de hierro. Por ejemplo, que la movilidad de los electrones generados por la acción de la luz del Sol no sea muy buena y éstos tiendan a encontrarse de nuevo con los huecos, es decir, ¡llenan los huecos que habían dejado atrás! (electrón y hueco se recombinan), pero sin participar en la fotocatalisis. Este fenómeno provoca una deficiencia muy significativa de portadores que interactúen con el agua contaminada, por lo que se están explorando alternativas, entre las cuales destaca

la opción de unir este óxido con otro material que le ayude a mejorar el comportamiento de sus electrones, evitando que se recombinen con facilidad con sus huecos.

Un ejemplo de esta acción sinérgica entre materiales, ideal para realizar esta tarea, es unir al óxido de hierro con el óxido de zinc. Sí, el mismo óxido de zinc que se usa como talco para los pies, que, aunque tiene una brecha de 3.4 eV que lo hace activarse solamente bajo la acción de luz ultravioleta, es un semiconductor que cuando está en forma de recubrimiento tiene una gran cantidad de electrones libres o semiconductor degenerado (Ortiz-Atondo et al., 2022), lo que promete complementar perfectamente al óxido de hierro.

Dentro de lo que se tiene que cuidar para llevar a cabo esta unión entre óxidos, está la conservación de la morfología micronanométrica original del óxido de hierro y también su propiedad de activarse con luz visible, por lo que el óxido de zinc deberá ser ultradelgado (de unos cuantos nanómetros de espesor) para hacer más eficiente el proceso de degradación de compuestos contaminantes. Es decir, al exponer el fotocatalizador formado por la unión compleja de estos dos óxidos a un día soleado, se producen los portadores cerca de la superficie (gracias a la morfología del óxido de hierro y a la inhibición de la recombinación de cargas inducida por el óxido de zinc), donde se originarán radicales hidroxilos y superóxidos que interactuarán con las moléculas del contaminante, las desestabilizarán y lograrán degradarlas.

Seguramente no podrás tomar un puño de óxido de hierro y otro de óxido de zinc, aventarlos al agua contaminada y degradar al índigo carmín. Pero al explorar diferentes arquitecturas, y combinar recubrimientos de estos óxidos, poco a poco nos iremos acercando al desarrollo de un fotocatalizador tan completo, que al interactuar con los desechos de índigo carmín producidos por las industrias textiles y exponerlo al poderoso Sol, irá desapareciendo ese color azul que tanto lo caracteriza. Esto indicará que está perdiendo su fuerza, su molécula se está rompiendo hasta el punto en donde, ¡ahora sí!, el agua con este contaminante se pueda descargar en los mares, ríos o lagos, con la certeza de que ya no es una fuente de contaminación.

Conclusiones: un recubrimiento sinérgico prometedor

En este punto te puedes estar preguntando si este fotocatalizador compuesto por óxidos tan comunes y corrientes puede funcionar en aplicaciones reales. La respuesta es ¡claro que puede! Siempre y cuando se logren establecer las condiciones y características adecuadas para ello. En DORA-Lab estamos trabajando día con día para alcanzar esta meta. Recuerda, de la mano de una buena metodología de investigación, la química de materiales y otros buenos fundamentos científicos y tecnológicos, hasta un par de materiales tan cotidianos, indeseables y despreciados como el óxido de hierro y óxido de zinc pueden llegar a utilizarse en beneficio de la sociedad.

Referencias

- ❖ Hernández Ramírez, A., y Medina Ramírez, I. (2015). *Photocatalytic Semiconductors. Synthesis, Characterization, and Environmental Applications*. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-10999-2>
- ❖ Mazón-Montijo, D. A., Cabrera-German, D., Sánchez-Ovando, A. S., Ramírez-Esquivel, O. Y., y Montiel-González, Z. (2020, octubre). Role of morphology, composition, and structure on the optical response of nanostructured hematite thin films. *Optical Materials*, 110, 110496. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110496>
- ❖ Ortiz-Atondo, A. A., Ramírez-Esquivel, O. Y., Montiel-González, Z., y Mazón-Montijo, D. A. (2022). Semiconductores degenerados: aliados fuertes e inesperados de los sistemas de aire acondicionado. *Avance y Perspectiva*, 7(4). <https://cutt.ly/bCQ4k2p>
- ❖ O'Shea, K. E., y Dionysiou, D. D. (2018). Advanced oxidation processes for water treatment. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(15), 2112-2113 <https://doi.org/10.1021/jz300929x>
- ❖ Tilley, R. J. D. (2013). *Understanding Solids* (2.ª ed.). Wiley. <https://cutt.ly/GCQ7gEa>
- ❖ Zaruma, P. E., Proal, J. B., Salas, H. I., y Chaires, I. (2018). Los colorantes textiles industriales y tratamientos óptimos de sus efluentes de agua residual: una breve revisión. *Revista de La Facultad de Ciencias Químicas*, 19, 38-47. <https://cutt.ly/6CQ7QGo>

