

Propiedades estructurales de un Nanomaterial con nanopartículas de Ag-TiO₂ soportadas en arcillas de suelo natural y material reciclado

Vianey Urdapilleta-Inchaurregui^{1, a*}, María Verónica Estrella-Suárez^{2, b}

Vianey Urdapilleta Inchaurregui: ORCID 0000-0002-7972-4196

¹ Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Física y Matemáticas, Av. Instituto Politécnico Nacional S/N, Unidad Profesional Adolfo López Mateos, Zacatenco, Alcaldía Gustavo A. Madero, C.P. 07738, Ciudad de México, México.

² Instituto Tecnológico de Tlalnepantla, Tecnológico Nacional de México, Av. Instituto Tecnológico S/N, La Comunidad, Tlalnepantla, C.P. 54070, Estado de México, México.

^{a*} vurdapilletai@ipn.mx, ^b vestrella001@yahoo.com.mx

Recibido 30 de septiembre 2024, Aceptado 15 de octubre 2024

ABSTRACT

Nowadays, the synthesis of nanoparticles using natural materials is important for environmental remediation. These materials are cheap, recyclable, and do not require the use of toxic chemicals. In this research, a nanomaterial composed with nanoparticles (NP) of TiO₂ (TiO₂-NP) and Ag nanoparticles (Ag-NP), clays from natural soil, and recycled material was synthesized in a unique-step by a thermal method and calcination. In the synthesis, a Vertisol soil from Guanajuato, México was used. The phase of Ag-NP, TiO₂-NP, and clays from natural soils was analyzed from X-ray diffraction (XRD). The chemical composition of Ag, Ti, and Si was shown by SEM results, and STEM. It also demonstrated that Ag-NP were well dispersed on the TiO₂ (anatase) surface and then impregnated on natural nanoparticles from soil to build a nanomaterial. Nanomaterials composed of Ag-NP, TiO₂-NP, NP from a Vertisol soil and recycle material showed their potential for the development of an efficient material for environmental remediation, especially for drinking water treatment.

RESUMEN

Hoy en día, la síntesis de nanopartículas a partir de materiales naturales es importante para la recuperación del medio ambiente. Estos materiales son baratos, reciclables y no requieren el uso de sustancias químicas tóxicas. En esta investigación, se desarrolló un nanomaterial compuesto por nanopartículas (NP) de TiO₂ (TiO₂-NP) y nanopartículas de Ag (Ag-NP), arcillas de suelo natural y material reciclado se sintetizó en un único paso mediante un método térmico y calcinación. En la síntesis se utilizó un suelo Vertisol de Guanajuato, México. La fase de Ag-NP, TiO₂-NP, y arcillas de suelos naturales se analizaron a partir de difracción de rayos X (DRX). La composición química de Ag, Ti y Si se demostró mediante resultados de SEM y STEM. También se demostró que las Ag-NP estaban dispersas en la superficie de TiO₂ (anatasa) y luego impregnadas en nanopartículas naturales del suelo para construir un nanomaterial. Los nanomateriales compuestos de Ag-NP, TiO₂-NP, NP de un suelo Vertisol y material reciclado mostraron su potencial para el desarrollo de un material eficiente para remediación medioambiental, especialmente para el tratamiento del agua potable.

Palabras clave: suelo, nanomateriales, remediación ambiental, nano remediación, material reciclado.

INTRODUCCIÓN

Más de 1,100 millones de personas carecen de un suministro aceptable de agua potable [1]. Entre las diversas tecnologías emergentes, el avance de la nanotecnología ha demostrado un increíble potencial para la remediación de aguas residuales y otros problemas medioambientales [2]. Hay algunas nanopartículas utilizadas en descontaminación como TiO_2 -NP [3], Ag-NP [4], [5], arcillas de suelo [6], [7], [8] entre otras. El semiconductor TiO_2 se ha identificado como uno de los semiconductores con mayor capacidad foto catalítica debido a sus atractivas ventajas, como su menor coste, su elevada actividad y su estabilidad química. [9]. Sin embargo, presenta deficiencias como la escasa capacidad de adsorción de contaminantes orgánicos, que limitan la aplicación práctica del TiO_2 como fotocatalizador [3]. Algunos autores han comprobado la mejora de su actividad foto catalítica cuando se combinan con un metal noble [10]. Las nanopartículas de plata tienen una eficaz actividad antimicrobiana y se utilizan para obtener agua potable de alta calidad [11], pero altas cantidades de plata podrían dañar la salud humana, por lo que debe utilizarse con precaución. En las últimas décadas, se han propuesto diferentes estrategias para sintetizar nanopartículas de forma que no generen residuos tóxicos ni siquiera con métodos químicos [12], [13]. Las arcillas naturales del suelo son un adsorbente que funciona como antimicrobiano, y se han utilizado a lo largo de la historia [14]. Las arcillas del suelo natural tienen ventajas sobre otros adsorbentes como la cáscara de arroz, los huesos de fruta o la cáscara de coco [2], su abundancia silvestre natural, su bajo coste y sus aplicaciones respetuosas con el medio ambiente son algunas de sus ventajas. Además, las arcillas del suelo tienen grandes superficies específicas, con una elevada porosidad, lo que las califica como adsorbentes útiles [15].

En el presente trabajo, se preparó con éxito un compuesto de Ag-NP/ TiO_2 -NP/Vertisol-NP/material reciclado por el método térmico empleando titanato de tetrabutilo y nitrato de plata como precursores, suelo natural y material reciclado. Las características estructurales del compuesto preparado se investigaron mediante diferentes métodos de caracterización. Se compararon las propiedades estructurales del compuesto de Ag-NP/ TiO_2 -NP/Vertisol-NP/material reciclado cuando se sintetizaron en diferentes condiciones de síntesis.

1. EXPERIMENTACIÓN

El nanomaterial de Ag-NP/ TiO_2 -NP/Vertisol-NP/material reciclado se procesó mediante un método hidrotermal. Se mezclaron el suelo Vertisol y el café molido; después se colocaron en un matraz; se vertieron 950 mL de etanol bajo agitación continua hasta conseguir una suspensión. A continuación, se añadió a la suspensión nitrato de plata como precursor y titanato de tetrabutilo, se agitó durante dos horas. La suspensión se colocó en un crisol de porcelana y se calentó a 160°C durante 24 h, en un horno de alta temperatura. Después, la suspensión se centrifugó a 7800 rpm, se lavó a fondo con agua desionizada y etanol; la suspensión se calentó a 60°C para obtener un polvo negro.

Finalmente, la mezcla se calcinó a varias temperaturas, utilizando una rampa de temperatura de 5°C durante distintos periodos de tiempo para obtener un polvo beige del nanomaterial (Figura 1).

Se elaboraron dos nanomateriales, con diferentes procedimientos de síntesis, a los que se denominaron 3NC y 7NC (Figura 1). Las propiedades estructurales se analizaron mediante difractor de rayos X, XRD (Smart Lab Rigaku) utilizando la radiación $K\alpha$ de Cu ($1,534\text{ \AA}$) determinó las fases cristalinas de las muestras. Los patrones de difracción de rayos X en polvo se registraron a 35 kV y 25 mA en el intervalo $2\theta = 5^\circ - 80^\circ$. Las propiedades de composición química se registraron con un microscopio electrónico de barrido, SEM (Bruker Zeiss), y se estudiaron con un microscopio electrónico de transmisión de barrido, STEM (JEOL 2100). El tamaño de partícula se determinó directamente a partir de las imágenes utilizando el software del equipo Micógrafo Digital Gatan (TM).

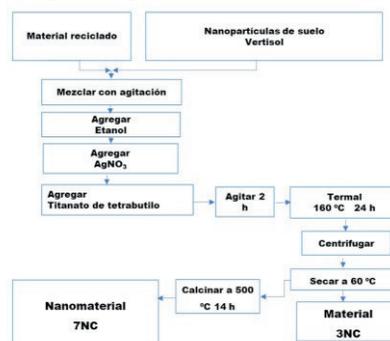


Figura 1. Diagrama del procedimiento experimental del nanomaterial.

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 2 presenta los espectros XRD de las muestras procesadas, es decir, las muestras de nanomaterial asintetizado 3NC y sintetizado-calcinado 7NC. A partir de ahí, se puede confirmar que Ag-NP presente difracción bien indexado a la fase cúbica, el TiO_2 la difracción se indexa a la fase anatasa. Además, el patrón de difracción X (XRD) del suelo Vertisol, las muestras compuestas Ag-NP/ TiO_2 -NP/Vertisol-NP/material reciclado sintetizadas y calcinadas se muestran en la Figura 2. Las señales situadas a $38,1^\circ$, $44,2^\circ$, $64,4^\circ$, y $77,38^\circ$ (2θ) pueden asignarse a las difracciones (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), y (3 1 1) de la fase cúbica de Ag con constante de red (JCPDS file: 65-2871). Y las localizadas a $25,3^\circ$, 36° , 37° , 38° , $48,0^\circ$, $53,9^\circ$, $55,1^\circ$, $62,7^\circ$ (2θ) pueden asignarse a la difracción (1 0 1), resultado de la fase anatasa del TiO_2 (archivo JCPDS: 21-1272). Y las localizadas a 17° , 19° , 26° , 35° , 55° pueden asignarse a las difracciones (0 0 1), (1 0 0), (1 1 1), (2 0 1), y (2 2 1) de la arcilla natural (ver Figura 2(a)). Tras la calcinación a una temperatura de 500°C , las difracciones son claras y pueden atestiguar la presencia del compuesto Ag-NP/ TiO_2 -NP/Vertisol-NP/café molido (7NC) (véase la Figura 2 (a)). La intensidad de la señal de los planos (1 1 1) de Ag y (1 0 1) de TiO_2 aumentan con la temperatura de calcinación (Figura 2).

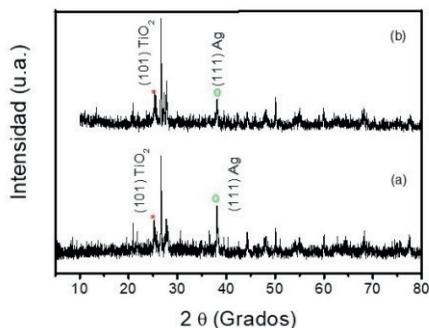


Figura 2. XRD a) Síntesis y calcinación (7NC), y b) Nanomaterial sintetizado con método termal (3NC).

La distribución de los elementos y la medición de la composición de las partículas se midieron mediante EDS-SEM (Figura 3) las señales de los elementos Ag, Ti, O y Si están asociadas a las nanopartículas de Ag-NP, TiO₂-NP y suelo vertisol, respectivamente. Los espectros EDS de Ag-NP/TiO₂-NP/Vertisol-NP/material reciclado, las señales de energía para O, Al, Mg y Si mostrados Figura 4. Las señales adicionales a tres keV, observados en el caso de Ag-NP/TiO₂-NP/Vertisol-NP/material reciclado, indican la presencia de Ag en este nanomaterial y que son estables y se adhieren al suelo natural. Esta posición de la señal corresponde a la de la Ag pura.

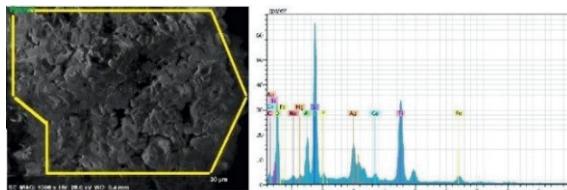


Figura 3. Micrografías de SEM (izquierda) and EDS-SEM (derecha) de los elementos de Ag, Ti, O y Si.

La figura 4 muestra las micrografías STEM del nanomaterial 7NC. Las regiones más oscuras se atribuyen a las nanopartículas de Ag, mientras que el Ti se detecta alrededor de la Ag, mientras que el Si puede detectarse dentro de toda la región observada de las muestras (Figura 5b), las partículas de Ag están dispersas y apoyadas sobre las nanopartículas del suelo natural.

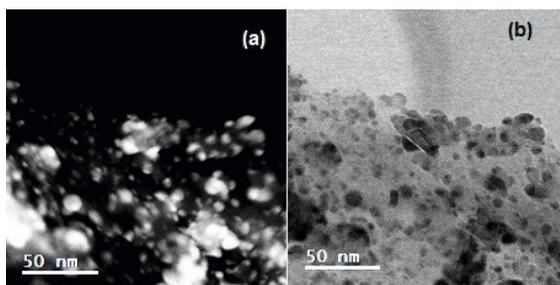


Figura 4. Micrografías de STEM del nanomaterial calcinado 7NC; a) campo oscuro, (b) campo blanco.

Las micrografías TEM (Figura 5) muestran que el diámetro de las nanopartículas de Ag está en el rango de 5-20 nm, el tamaño de las nanopartículas de TiO₂ está entre 15-20 nm (Figura 6c), en buena concordancia con las señales de difracción encontrados de las nanopartículas de TiO₂ en los patrones XRD. Durante el tratamiento térmico cuando la muestra sintetizada se denominó 3NC, el TiO₂ no tiene una forma clara, incluso se confunde con el Si (Figura 5 a), las nanopartículas de TiO₂ cristalizaron en la superficie del suelo-NP alrededor de las nanopartículas de Ag para formar el compuesto Ag-NP/TiO₂-NP/Vertisol-NP/material reciclado y aumentaron cuando la muestra se calcinó (7NC) (Figura 5b), en la Figura 5 c) se muestra las Ag-NP y TiO₂-NP y el tamaño de las mismas 7.5nm y 16.3 nm respectivamente.

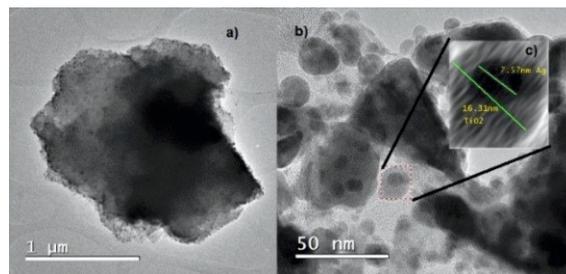


Figura 5. Micrografías TEM. a) Sintetizado solo con el método hidrotermal (3NC) y, b) Nanomaterial sintetizado y calcinado (7NC).

3. CONCLUSIONES

El nanomaterial Ag-NP/TiO₂-NP/Vertisol-NP/material reciclado, que contiene arcilla de suelo natural, semiconductor, nanopartículas metálicas y café reciclado, se ha preparado mediante un método térmico de un solo paso y se ha calcinado.

En el nanomaterial Ag-NP/TiO₂-NP/Vertisol-NP/material reciclado, las nanopartículas de Ag están rodeadas por pequeñas nanopartículas de TiO₂ y soportadas por suelo natural. Este material muestra una excelente estabilidad y reciclabilidad, ya que las nanopartículas están adheridas al suelo natural. El nanomaterial Ag-NP/TiO₂-NP/Vertisol-NP/material reciclado es prometedor para la descontaminación del agua, por el contenido de suelo natural, la plata con su actividad antimicrobiana y el TiO₂.

4. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo recibido de D. Bahena y Jorge Roque del Laboratorio Avanzado de Nanoscopia Electrónica del CINVESTAV (análisis STEM y SEM), Marcela Guerrero de XRD de Física del CINVESTAV. Fuentes (caracterización de rayos X). Esta investigación fue financiada por el proyecto SIP-IPN 20242023.

REFERENCES

- [1] WHO and UNICEF, "Progress on Drinking Water, Sanitation and Hygiene," *World Health Organization*, 2017, doi: 10.1111 / tmi.12329.
- [2] I. Ali and V. K. Gupta, "Advances in water treatment by adsorption technology," *Nature Protocols*, vol. 1, no. 6, pp. 2661–2667, 2007, doi: 10.1038/nprot.2006.370.
- [3] M. Keulemans, S. W. Verbruggen, B. Hauchecorne, J. A. Martens, and S. Lenaerts, "Activity versus selectivity in photocatalysis: Morphological or electronic properties tipping the scale," *Journal of Catalysis*, vol. 344, no. 2016, pp. 221–228, 2016, doi: 10.1016/j.jcat.2016.09.033.
- [4] J. Wehling *et al.*, "Silver nanoparticle-doped zirconia capillaries for enhanced bacterial filtration," *Materials Science and Engineering C*, 2015, doi: 10.1016/j.msec.2014.12.001.
- [5] L. Qi, Z. Liu, N. Wang, and Y. Hu, "Facile and efficient in situ synthesis of silver nanoparticles on diverse filtration membrane surfaces for antimicrobial performance," *Applied Surface Science*, 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.06.066.
- [6] M. Calabi-Floody *et al.*, "Nanoclays from an Andisol: Extraction, properties and carbon stabilization," *Geoderma*, vol. 161, no. 3–4, pp. 159–167, 2011, doi: 10.1016/j.geoderma.2010.12.013.
- [7] S. De Gisi, G. Lofrano, M. Grassi, and M. Notarnicola, "Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review," *Sustainable Materials and Technologies*, vol. 9, pp. 10–40, 2016, doi: 10.1016/j.susmat.2016.06.002.
- [8] D. M. Schwertfeger *et al.*, "Extracting Metallic Nanoparticles from Soils for Quantitative Analysis: Method Development Using Engineered Silver Nanoparticles and SP-ICP-MS," *Analytical Chemistry*, p. acs.analchem.6b04668, 2017, doi: 10.1021/acs.analchem.6b04668.
- [9] D. S. García-Zaleta *et al.*, "Effect of Pd Addition on the Nanostructure and Properties of Pd/TiO₂ Catalysts for the Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol," *Journal of Nano Research*, 2014, doi: 10.4028/www.scientific.net/JNanoR.28.9.
- [10] R. L. González, "Influence of phases content on Pt / TiO₂, Pd / TiO₂ catalysts for degradation of 4-chlorophenol at room temperature .," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2016, 2016.
- [11] S. León-Silva, F. Fernández-Luqueño, and F. López-Valdez, "Silver Nanoparticles (AgNP) in the Environment: a Review of Potential Risks on Human and Environmental Health," *Water, Air, & Soil Pollution*, vol. 227, no. 9, p. 306, 2016, doi: 10.1007/s11270-016-3022-9.
- [12] P. Raveendran, J. Fu, and S. L. Wallen, "A simple and "green" method for the synthesis of Au, Ag, and Au–Ag alloy nanoparticles," 2005, doi: 10.1039/b512540e.
- [13] X. Zhang, H. Sun, S. Tan, J. Gao, Y. Fu, and Z. Liu, "Hydrothermal synthesis of Ag nanoparticles on the nanocellulose and their antibacterial study," *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 100, no. December 2018, pp. 44–50, 2019, doi: 10.1016/j.inoche.2018.12.012.
- [14] C. C. Otto and S. E. Haydel, "Exchangeable Ions Are Responsible for the In Vitro Antibacterial Properties of Natural Clay Mixtures," *PLoS ONE*, vol. 8, no. 5, pp. 1–9, 2013, doi: 10.1371/journal.pone.0064068.
- [15] E. I. Unuabonah, C. G. Ugwuja, M. O. Omorogie, A. Adewuyi, and N. A. Oladoja, "Clays for Efficient Disinfection of Bacteria in Water," *Applied Clay Science*, vol. 151, no. October 2017, pp. 211–223, 2018, doi: 10.1016/j.clay.2017.10.005.