



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO**

**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**

**ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y MATERIALES**

**Síntesis y funcionalización de nanohojas de  
hBN para su aplicación como adsorbente y  
soporte catalítico**

**Tesis**

Que para obtener el título de  
Doctora en Ciencias de los Materiales

Presenta:

**M en C. Nancy Vázquez Canales**

Director de tesis:

**Dr. Jesús García Serrano**

Mineral de la Reforma, Hgo., abril del 2025



Mineral de la Reforma, Hgo., a 9 de abril de 2025

**Número de control:** ICBI-D/590/2025  
**Asunto:** Autorización de impresión.

**MTRA. OJUKY DEL ROCIO ISLAS MALDONADO**  
**DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH**

El Comité Tutorial de la tesis titulada **“Síntesis y funcionalización de nanofojas de hBN para su aplicación como adsorbente y soporte catalítico”**, realizado por la sustentante **Nancy Vázquez Canales** con **número de cuenta 429606** perteneciente al programa de **Doctorado en Ciencias de los Materiales (tradicional)**, una vez que ha revisado, analizado y evaluado el documento recepcional de acuerdo a lo estipulado en el Artículo 110 del Reglamento de Estudios de Posgrado, tiene a bien extender la presente:

**AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN**

Por lo que la sustentante deberá cumplir los requisitos del Reglamento de Estudios de Posgrado y con lo establecido en el proceso de grado vigente.

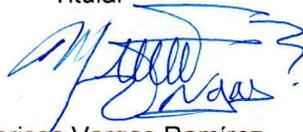
Atentamente  
 “Amor, Orden y Progreso”

El Comité Tutorial

  
 Dr. Jesús García Serrano  
 Director de tesis

  
 Dra. Nayely Trejo Carbajal  
 Titular

  
 Dra. Ana María Herrera González  
 Titular

  
 Dra. Marissa Vargas Ramírez  
 Suplente

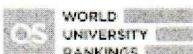
Mtro. Gabriel Vergara Rodríguez  
 Director del ICBI



GVRIBO

Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tlaxianguillo Km. 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. C.P. 42184  
 Teléfono: 771 71 720 00 Ext. 40001  
 direccion\_icbi@uaeh.edu.mx, vergarar@uaeh.edu.mx

“Amor, Orden y Progreso”



2025



uaeh.edu.mx

---

El presente trabajo se llevó a cabo en el **Laboratorio de Nanoestructuras** del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales en el Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, bajo la dirección del **Dr. Jesús García Serrano**.

---

## Dedicatorias

Dedico este presente trabajo con mucho cariño:

A mi madre, **María**

Una mujer grandiosa que me hace llenar de orgullo que, a pesar de las adversidades logró sacarnos adelante con su esfuerzo y su amor. Este logro es tanto mío como suyo, sin su esfuerzo, paciencia y amor, no habría sido posible ¡muchas gracias mamá, la amo!

A mis hermanos, **José Carlos y Ángel de Jesús**

Los dos hombres más importantes de mi vida. Su apoyo, sus palabras de aliento y hasta a veces bromas han ido fundamentales para superar momentos difíciles en este camino. Gracias por estar siempre a mi lado, por creer en mí y por darme fuerzas cuando más lo necesitaba. Esta meta lograda es de ustedes también ¡muchas gracias, los amo!

# Agradecimientos

Agradezco este presente trabajo:

A mi director de tesis, el **Dr. Jesús**

Por su apoyo condicional, por motivarme en momentos difíciles y por compartir su vasto conocimiento conmigo. Gracias por sus enseñanzas, su dedicación y por inspirarme a seguir creciendo académica y profesionalmente.

A mis sinodales de tesis: **Dra. Nayely, Dra. Ana María y Dra. Marissa**

Por el tiempo invertido para la revisión de esta tesis, comentarios, sugerencias y sus preguntas en cada seminario que me llevó a tratar de tener una tesis lo más completa posible.

A mis amigos de posgrado **Betsabe, Flor y Damián**

Te agradezco por su amistad, la confianza, las charlas de diversión para distraerme un poco. Sobre todo, a ti Damián por tus palabras de aliento todo el tiempo, ¡muchas gracias!

A los estudiantes de licenciatura **Juan Carlos, Jaqueline, Diana, Mariana y Daniela**

Les agradezco por compañía, sus risas que se escuchaban en todo el laboratorio 😊. Por su apoyo en el laboratorio el cual me ayudó en terminar mi trabajo, ¡muchas gracias!

A **CONAHCYT**

Por la beca otorgada con el número 806566 la cual me permitió el desarrollo del proyecto de investigación, así como mi formación académica durante agosto 2021 - enero 2025.

# CONTENIDO

Resumen.....	vii
Introducción.....	viii
Objetivo general .....	x
Objetivos específicos .....	x

## Capítulo I. Marco teórico

1.1. Nanomateriales 2D.....	2
1.2. Nitruro de boro.....	4
1.2.1. Propiedades del hBN .....	6
1.2.2. Nanoestructuras de hBN .....	9
1.3. Métodos de síntesis de nanoestructuras 2D.....	10
1.3.1. Método de exfoliación en fase líquida .....	11
1.4. Funcionalización de la superficie de las nanohojas de hBN .....	13
1.5. Aplicaciones de las nanoestructuras de hBN.....	16
1.5.1. Remoción de colorantes.....	17
1.5.1.1. Clasificación de colorantes .....	17
1.5.1.2. Métodos de remoción de colorantes.....	19
1.5.1.3. Adsorción .....	20
1.5.2. Nanomateriales 2D como soporte catalítico .....	21
1.5.2.1. Nitruro de boro hexagonal como soporte catalítico .....	22
1.5.2.2. Catálisis.....	22

## Capítulo II. Obtención y funcionalización de nanoestructuras bidimensionales de hBN

2.1. Introducción.....	25
2.2. Metodología experimental .....	27
2.2.1. Reactivos.....	27
2.2.2. Equipo científico para la caracterización de nanoestructuras .....	27
2.2.3. Obtención de nanoestructuras bidimensionales de hBN.....	30
2.2.4. Funcionalización de la superficie de nanoestructuras de hBN .....	31
2.3. Resultados y discusión.....	32

2.3.1. Caracterización del hBN en bulto.....	32
2.3.1.1. Determinación de propiedades ópticas mediante UV-Vis .....	32
2.3.1.2. Identificación de modos de vibración mediante espectroscopia Raman y espectroscopia FT-IR.....	33
2.3.1.3. Estructura cristalina determinada mediante DRX.....	34
2.3.1.4. Obtención del tamaño de partícula mediante ATP .....	35
2.3.1.5. Identificación de la morfología mediante microscopia electrónica .....	36
2.3.1.6. Identificación elemental de la composición mediante EDS y XPS.....	38
2.3.2. Obtención de nanohojas de hBN .....	40
2.3.3. Caracterización de las hBNNSs .....	43
2.3.3.1. Determinación de propiedades ópticas mediante UV-Vis .....	43
2.3.3.2. Identificación de la estructura cristalina mediante DRX .....	45
2.3.3.3. Modos de vibración mediante FT-IR y Raman .....	48
2.3.3.4. Determinación del tamaño de partícula mediante ATP .....	50
2.3.3.5. Identificación elemental de la composición mediante EDS y XPS.....	51
2.3.3.6. Determinación de estabilidad térmica mediante TGA.....	53
2.3.3.7. Identificación de la morfología mediante TEM.....	54
2.3.4. Modificación superficial de las hBNNSs .....	61
2.3.4.1. Caracterización de las hBNNSs funcionalizadas con grupos NH <sub>2</sub> .....	62
2.3.4.2. Modos vibracionales mediante Raman y FT-IR.....	62
2.3.4.3. Determinación del grado de funcionalización mediante TGA .....	66
2.3.4.4. Identificación de la composición elemental mediante EDS y XPS.....	69
Conclusiones .....	72

### **Capítulo III. Nanoestructuras de hBN como adsorbente de colorantes disueltos en agua**

3.1. Introducción.....	74
3.2. Metodología experimental .....	76
3.2.1 Colorantes.....	76
3.2.2. Adsorción de colorantes disueltos en agua .....	78
3.2.3. Equipo científico para la caracterización del adsorbente.....	78
3.2.4. Isotermas y cinéticas de adsorción .....	79

3.3. Resultados y discusión.....	81
3.3.1. Caracterización de las nanohojas de hBN.....	81
3.3.1.1. Determinación del área superficial.....	81
3.3.1.2. Determinación de la carga superficial mediante Potencial Zeta.....	82
3.3.2. Adsorción de colorantes en soluciones acuosas .....	83
3.3.2.1 Efecto del tipo de colorante sobre la adsorción.....	86
3.3.2.2 Efecto de la concentración sobre la adsorción de los colorantes.....	88
3.3.2.3 Efecto de la cantidad de adsorbente sobre la adsorción de los colorantes .....	90
3.3.2.4. Cinéticas de adsorción de colorantes .....	91
3.3.2.5. Isotermas de adsorción de colorantes .....	93
3.3.2.6. Selectividad de colorantes .....	95
3.3.2.7. Adsorción en agua residual real .....	97
Conclusiones .....	99

## **Capítulo IV. Síntesis de nanopartículas de Au soportadas en nanohojas de nitruro de boro hexagonal y estudio de su actividad catalítica**

4.1. Introducción.....	101
4.2. Metodología experimental .....	104
4.2.1. Reactivos.....	104
4.2.2. Síntesis de nanopartículas de Au soportadas en nanohojas de nitruro de boro hexagonal funcionalizadas con grupos amino.....	105
4.2.3. Hidrogenación de 2-nitrofenol y 4-nitro- <i>o</i> -fenilendiamina catalizada por los nanocompuestos de Au/hBNNSs-NH <sub>2</sub> .....	106
4.3. Resultados y discusión.....	107
4.3.1. Formación de nanopartículas de Au sobre la superficie de hBNNSs-NH <sub>2</sub> .....	107
4.3.1.1. Identificación elemental mediante EDS .....	109
4.3.1.2. Morfología de las AuNPs mediante TEM.....	110
4.3.1.3. Determinación de la estructura cristalina mediante DRX .....	114
4.3.2. Evaluación de la actividad catalítica de los nanocompuestos de Au/hBNNSs-NH <sub>2</sub> .....	115
4.3.2.1 Evaluación de la actividad catalítica para la hidrogenación de 2-nitrofenol.....	116
4.3.2.2 Evaluación de la actividad catalítica para la hidrogenación de 4-nitro- <i>o</i> -fenilendiamina .....	123



Conclusiones .....	128
Anexo A .....	129
Anexo B .....	130
Anexo C.....	132
Anexo D .....	136
Referencias .....	139
Publicaciones .....	151
Congresos.....	154

## Resumen

Se reporta la obtención de nanohojas de nitruro de boro hexagonal (hBNNSs) y hBNNSs funcionalizadas con grupos amino (hBNNSs-NH<sub>2</sub>). Las primeras se evaluaron como adsorbente de colorantes básicos y ácidos disueltos en agua, mientras que las hBNNSs-NH<sub>2</sub> se usaron como soporte de AuNPs utilizadas en la catálisis de la hidrogenación de compuestos nitro-aromáticos. Las hBNNSs se prepararon mediante el método de exfoliación en fase líquida asistida por ondas ultrasónicas empleando hBN, la mezcla de agua desionizada con isopropanol y 4 h de reacción. Las técnicas de TEM y Raman confirmaron la obtención de hBNNSs con diámetro promedio de 170 nm y espesor de algunas capas atómicas, cuyo contenido de B y N fue confirmado por XPS y EDS. Las hBNNSs presentaron un área superficial BET de 41 m<sup>2</sup>/g. Además, también presentan carga superficial negativa. La evaluación de las hBNNSs como adsorbente de colorantes reveló que son más eficientes para la adsorción de colorantes básicos tales como azul de metileno, verde brillante y cristal violeta en comparación a colorantes ácidos como rojo de metilo, amarillo metanil y naranja II. En soluciones de verde brillante con concentración de 5 y 80 mg/L, las hBNNSs removieron los colorantes con una eficiencia del 99 y 59%, respectivamente, obteniéndose una capacidad de adsorción de 72 mg/g. Los datos experimentales de adsorción se ajustaron al modelo cinético de pseudo segundo orden y al modelo de isoterma de Langmuir. Por otro lado, la superficie de las hBNNSs fue modificada mediante la incorporación de -NH<sub>2</sub> en un proceso químico asistido por ultrasonido usando hidracina como agente funcionalizante. Los espectros Raman y FT-IR de las hBNNSs-NH<sub>2</sub> mostraron las bandas características de los grupos amino confirmando la funcionalización de las hBNNSs. El grado de funcionalización calculado con TGA, indicó que el contenido de -NH<sub>2</sub> varía de 0.9 a 5.1% en peso en función de la concentración hidracina. Además, para la síntesis de nanocompuestos de Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub>, las AuNPs fueron crecidas sobre la superficie de las hBNNSs-NH<sub>2</sub>, usando diferente concentración de HAuCl<sub>4</sub> para controlar el contenido de AuNPs. Las imágenes de TEM de los nanocompuestos mostraron la formación de AuNPs con forma esférica y tamaño promedio de 19 a 21 nm distribuidas uniformemente en las hBNNSs-NH<sub>2</sub>. Los espectros UV-Vis exhibieron una banda de absorción en 515 nm debida a la resonancia de plasmón superficial de las AuNPs. Los nanocompuestos de Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub> actúan como catalizadores eficientes de la hidrogenación de 2-nitrofenol y 4-nitro-*o*-fenilendiamina con porcentajes de reducción del 60 al 98% dependiendo de la concentración de catalizador y contenido de AuNPs.

## Introducción

El grafeno es un material que ha llamado mucho la atención desde que se obtuvo por primera vez en el 2004 al extraer solo una capa atómica del grafito [1]. El grafeno es una película de carbono cristalina de un átomo de espesor, el cual presenta diversas propiedades como elevada movilidad de portadores, alto módulo de Young, gran conductividad eléctrica, buena resistencia mecánica y excelente transparencia óptica, lo que le permite tener diversas aplicaciones [2], [3].

El surgimiento del grafeno encaminó el descubrimiento de otros tipos de materiales similares con estructuras de capas como los dicalcogenuros de metales de transición (abreviado como TMD, por sus siglas en inglés *Transition Metal Dichalcogenides*) [4], fósforo negro (BP) [5], siliceno [6], fosforeno [7], hidróxidos dobles laminados (LDH, que por sus siglas en inglés *Layered Double Hydroxide*) [8], carburos, nitruros y carbonitruros de metales de transición (MXenos) [9], germaneno [10], estaneno [11], borofeno [12] y nitruro de boro hexagonal (hBN) [13], entre otros.

El nitruro de boro (BN) es un material que se encuentra en cuatro formas cristalinas: cúbica (cBN), romboédrica (rBN), wurtzita (wBN) y hexagonal (hBN) [14]. Dentro de las diversas nanoestructuras del BN se incluyen 0D (por ejemplo, nanopartículas), 1D (por ejemplo, nanotubos) y 2D (por ejemplo, nanohojas) [15]. En forma de nanomaterial, el hBN tiene valiosas características como gran área superficial, resistencia mecánica, numerosos defectos estructurales, excepcional estabilidad y conductividad térmica, buena resistencia a la corrosión y a la oxidación, baja densidad y una alta energía de la banda prohibida, que lo hacen ideal para diversas aplicaciones como almacenamiento de energía, purificación de gases, suministro de fármacos, tratamiento de aguas, entre otros [16, 17]. Los nanomateriales de hBN se han implementado en tratamientos de agua debido a que puede tratar una amplia gama de contaminantes, tales como tintes, disolventes orgánicos, iones de metales pesados, aceites, entre otros [18]. Recientemente se ha reportado la síntesis y aplicación de nanomateriales de hBN para tratamientos de aguas. Por ejemplo, Li y colaboradores sintetizaron bigotes porosos de hBN, los cuales poseen un buen rendimiento de adsorción para rodamina B y azul de metileno con capacidades de adsorción de 210.1 mg/g y 13973.0 mg/g, respectivamente [19]. Zhang y colaboradores sintetizaron nanohojas de hBN como potencial material para la

adsorción de iones de Cu (II) tanto en solución pura como en presencia de otros metales. La alta capacidad de adsorción (819 mg/g) de las nanohojas hacia los iones de Cu (II) se atribuye a su elevada área superficial (~321 m<sup>2</sup>/g) [20].

Además de estas aplicaciones, las nanoestructuras de hBN se han implementado como soporte de partículas de metales nobles para el desarrollo de nanocatalizadores. Por ejemplo, se ha reportado el uso de nanohojas de hBN (hBNNS) como soporte de nanopartículas metálicas de Fe [21], Pt, Pd [22], Ag [23] y Au [24]. Meyer y colaboradores utilizaron hBNNSs decoradas con nanopartículas de Pd para la hidrogenación catalítica de lactosa y compuestos nitroaromáticos, el catalizador presentó alta actividad catalítica y reciclabilidad [25]. Xu y colaboradores sintetizaron nanopartículas de Ag sobre hBNNSs con una fina capa del complejo ácido tánico-ion férrico, obteniendo una alta actividad catalítica en la reducción de 4-nitrofenol [26].

En el presente trabajo, se reporta la obtención, caracterización y funcionalización superficial de las hBNNSs, así como la aplicación de las hBNNSs para la remoción de colorantes solubles en agua y para el desarrollo de nanocompuestos de Au/hBNNSs. Las hBNNSs se obtuvieron a partir de la exfoliación de polvo de hBN en bulto usando el método de exfoliación química en fase líquida asistida por ultrasonido, estudiando el efecto del disolvente sobre la morfología, tamaño y defectos estructurales de las nanohojas. Las hBNNSs fueron caracterizadas mediante las técnicas de Espectroscopía De Absorción Ultravioleta-Visible (UV-Vis), Espectroscopía De Absorción Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR), Espectroscopía Raman, Microscopía Electrónica De Trasmisión (TEM), Microscopía Electrónica De Barrido (SEM), Difracción De Rayos X (DRX), Análisis Termogravimétrico (TGA), Potencial Zeta. Mientras que, la funcionalización superficial de las hBNNSs se realizó mediante el método de funcionalización química asistida por ultrasonido, incorporando diferente cantidad de grupos amino sobre la superficie de la hBNNSs. Finalmente, las hBNNSs fueron utilizadas para dos aplicaciones, por un lado, se estudió su desempeño como material adsorbente de colorantes orgánicos disueltos en agua y, por otro lado, se usaron como soporte de nanopartículas de Au para la formación de nanocompuestos de Au/hBNNSs.

## Objetivo general

Sintetizar nanoestructuras bidimensionales de nitruro de boro hexagonal mediante exfoliación líquida asistida por ultrasonido para su aplicación como material adsorbente de colorantes solubles en agua y como soporte de nanopartículas metálicas.

## Objetivos específicos

- ♥ Obtener nanohojas de nitruro de boro hexagonal utilizando el método de exfoliación en fase líquida asistida por ultrasonido estudiando el efecto del tiempo de sonicación y el disolvente sobre el rendimiento de exfoliación y características de las nanohojas.
- ♥ Caracterizar las nanoestructuras de nitruro de boro hexagonal mediante las técnicas de espectroscopia UV-Vis, IR, Raman, DRX y microscopía electrónica para determinar las propiedades ópticas, vibracionales, estructura cristalina y características morfológicas.
- ♥ Funcionalizar la superficie de las nanohojas de nitruro de boro hexagonal mediante la incorporación de grupos  $-NH_2$  utilizando el método sonoquímico usando hidrato de hidracina como agente de funcionalización.
- ♥ Evaluar la eficiencia de las nanohojas de nitruro de boro hexagonal en la remoción de diferentes colorantes orgánicos solubles en agua
- ♥ Utilizar las nanohojas de nitruro de boro hexagonal como soporte de nanopartículas de oro para producir nanocompuestos de Au/hBNNSs con diferente contenido de metal y evaluar su actividad catalítica en la reducción de compuestos nitroaromáticos.
- ♥ Caracterizar los nanocompuestos mediante las técnicas de UV-Vis y TEM para determinar sus propiedades ópticas y morfológicas.

# **Capítulo I**

## **Marco teórico**

## 1.1. Nanomateriales 2D

Todos los materiales tienen tres dimensiones, llamadas largo, ancho y alto. Si al menos una de estas tres dimensiones está en el rango nanométrico, el material se denomina material nanoestructurado. De acuerdo con el número de dimensiones fuera del rango nanométrico, los materiales nanoestructurados se clasifican en tres categorías: i) cero dimensionales (0D), por ejemplo, fullerenos, nanopartículas y puntos cuánticos; ii) unidimensionales (1D), como los nanotubos, nanobarras y nanohilos; y iii) bidimensionales (2D) como películas delgadas y nanohojas. A parte de estos tres tipos de materiales nanoestructurados, hay otro tipo de material que debido a sus características está relacionada con lo nanométrico, estos son llamados materiales nanoestructurados tridimensionales (3D), ejemplos de ellos son los materiales mesoporosos y los arreglos tridimensionales de nanotubos o nanoláminas [27] (Figura. 1.1).

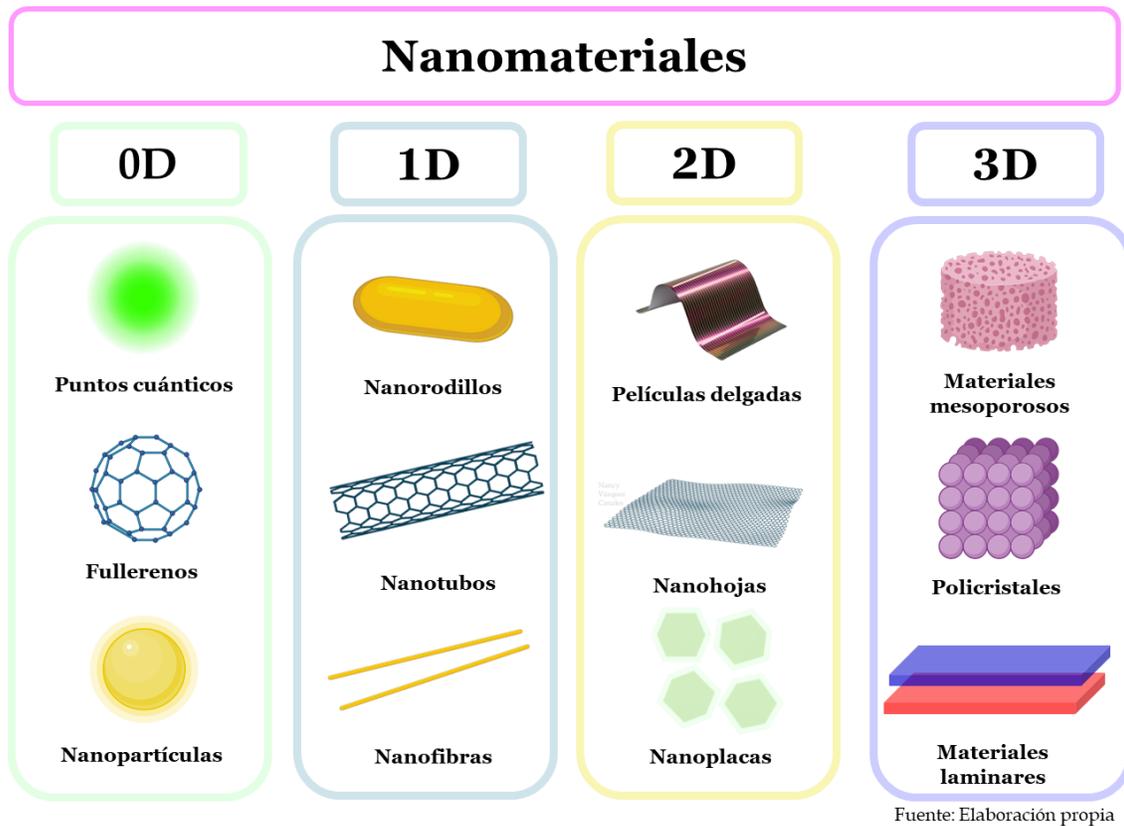


Figura 1.1. Clasificación de los nanomateriales de acuerdo a sus dimensiones.

Las propiedades eléctricas, ópticas, magnéticas y de superficie de los distintos tipos de materiales nanoestructurados son significativamente diferentes, por lo que cada uno tiene sus propias aplicaciones. En ese sentido, los nanomateriales 2D han recibido una gran atención de

la comunidad científica a partir del descubrimiento del grafeno en el 2004 [3]. Estos materiales son comúnmente de una sola capa o algunas capas atómicas y muestran notables propiedades fisicoquímicas, biológicas y eléctricas, las cuales permiten una amplia gama de aplicaciones en diferentes áreas como en la energía, medio ambiente, salud, entre otras [28].

El material más popular de la familia de los nanomateriales 2D es el grafeno, que consiste en una capa de átomos de carbono formando una estructura hexagonal [17]. El grafeno se ha utilizado para diversas aplicaciones como en el almacenamiento de energía, sensores biológicos y dispositivos electrónicos y ópticos de alta velocidad [13]. Después del descubrimiento del grafeno, el mundo científico se involucró en la búsqueda de nuevos nanomateriales 2D, obteniéndose una gran variedad de ellos, desde metales hasta aislantes, semiconductores e inclusive superconductores [7]. Ejemplo de materiales 2Ds son los óxidos de metales de transición (TMOs) [29], dicalcogenuros de metales de transición (TMDs) [4], estructuras metalorgánicas (MOFs) [30], redes orgánicas covalentes (COFs) [31], hidróxidos dobles laminares (LDHs) [8], carburos y carbonitruros de metales de transición (MXenos) [32], fósforo negro [5], nitruro de boro hexagonal (hBN), entre otros (**Figura. 1.2**).

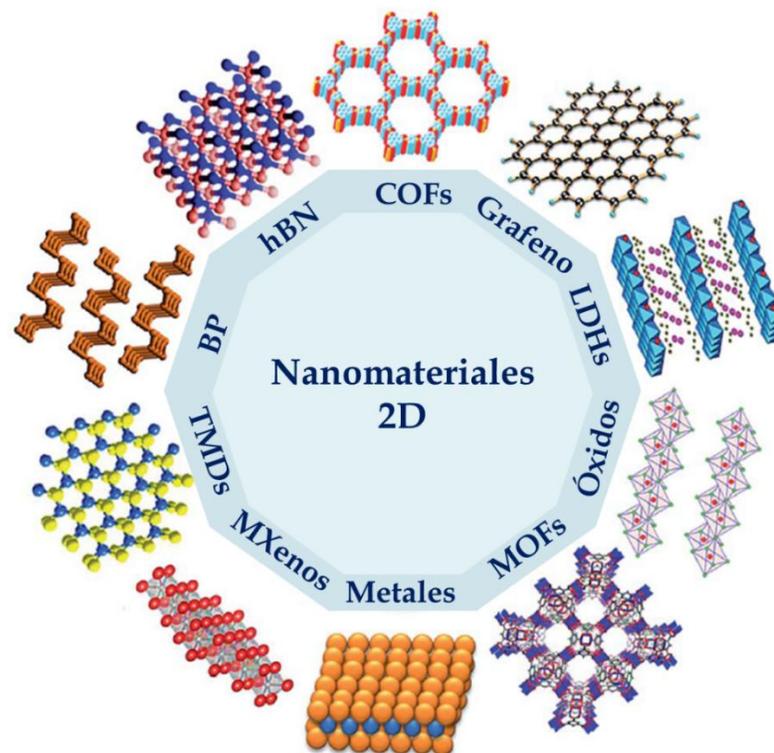


Figura 1.2. Diversos tipos de nanomateriales 2D [33].

## 1.2. Nitruro de boro

El nitruro de boro (BN) es un compuesto de boro y nitrógeno de los grupos III y V de la tabla periódica, en proporciones de ambos elementos 1:1. El nitrógeno es uno de los elementos más abundante en el planeta, ocupa alrededor del 78% de la atmosfera terrestre; mientras que el boro es un elemento poco abundante y se encuentra principalmente como minerales de borato en la naturaleza [34]. El BN fue sintetizado por primera vez en 1842 por Balmain mediante una reacción química de óxido bórico y cianuro de potasio [35]. El nitruro de boro hexagonal (hBN) comparte algunas propiedades similares con el grafeno. Sin embargo, el hBN suele ser blanco o casi transparente y el grafeno es negro, por lo que al hBN suele ser llamado “grafeno blanco” (Figura 1.3).

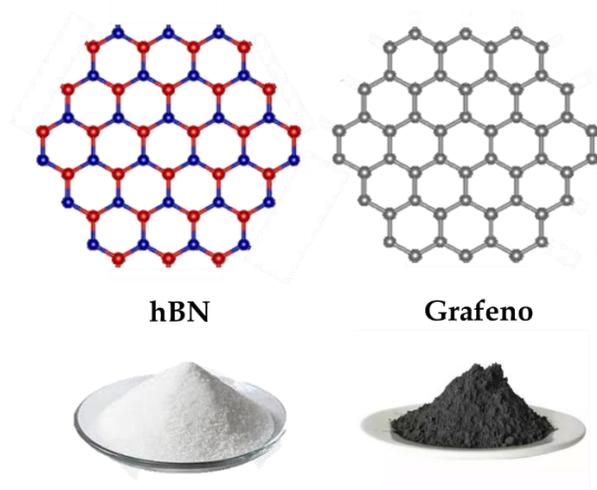


Figura 1.3. Estructura del hBN con su respectivo polvo (izquierda) y estructura del grafeno con su respectivo polvo.

El BN es isoelectrónico e isoestructural con el grafito, es decir, que tienen los mismos electrones de valencia y la misma estructura. El átomo de B aporta tres electrones y el átomo de N aporta 5 electrones de valencia.

Tabla 1.1. Configuración electrónica de B, C y N.

Elemento	Número de electrones	Diagrama de orbital	Configuración electrónica
B	5	1s $\uparrow\downarrow$ 2s $\uparrow\downarrow$ 2p $\uparrow$ $\square$ $\square$	$1s^2 2s^2 2p^1$
C	6	1s $\uparrow\downarrow$ 2s $\uparrow\downarrow$ 2p $\uparrow$ $\uparrow$ $\square$	$1s^2 2s^2 2p^2$
N	7	1s $\uparrow\downarrow$ 2s $\uparrow\downarrow$ 2p $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$	$1s^2 2s^2 2p^3$

El BN existe en cuatro formas cristalinas: wurtzita (wBN) o tipo lonsdaleíta, cúbica (cBN) que es análoga a la estructura diamante del carbono. Ambas estructuras con hibridación  $sp^3$ . Mientras que, la estructura romboédrica (rBN) con un apilamiento de las capas en forma ABC, y hexagonal (hBN) con apilamientos de capas de tipo AA' y AB con hibridaciones  $sp^2$  (Figura 1.4) [36].

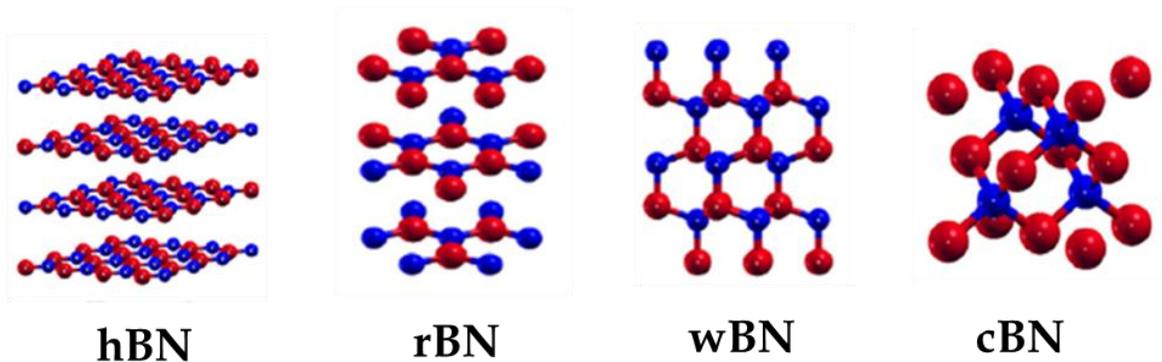


Figura 1.4. Estructuras cristalinas del nitruro de boro

La estructura que más se ha estudiado en la actualidad es el nitruro de boro hexagonal (hBN), siendo un semiconductor de banda ancha ( $\sim 6$  eV), con una conductividad térmica de 2000 W/mK y excelente estabilidad térmica [37]. Está conformado por átomos de nitrógeno y boro, los cuales están enlazados mediante enlaces tipo  $\sigma$  (muy fuertes) y entre las capas el enlace es de tipo van der Waals (muy débiles) [38].

El hBN es un material en el que las capas individuales se mantienen unidas por fuerzas de van der Waals. La configuración de apilamiento del hBN es AA', en la que los átomos B de una capa se encuentran por encima de los átomos N de la segunda capa, y viceversa. En la configuración de apilamiento AB, los átomos de B y N de una capa están desplazados con respecto a la segunda capa en la celda unitaria por una fracción del vector de red en el plano [39].

### 1.2.1. Propiedades del hBN

#### ♥ Estructura cristalina

La estructura más estable del nitruro de boro es la estructura hexagonal. En cada capa, los átomos de B y N están unidos fuertemente por enlaces  $\sigma$  con longitud de enlace de 1.45 Å [40]. El espaciamiento entre las capas está conectado mediante fuerzas de van der Waals [41]. Dependiendo de la orientación, los átomos pueden distribuirse en forma zigzag o sillón. La estructura cristalina del hBN es hexagonal con un grupo puntual  $D_{6h}$  y grupo espacial  $P6_3/mmc$  [42], constantes de red  $a=b=2.5$  Å y  $c=6.6$  Å, ángulos de enlace  $\alpha=\beta=90^\circ$  y  $\gamma=120^\circ$  (Figura 1.5).

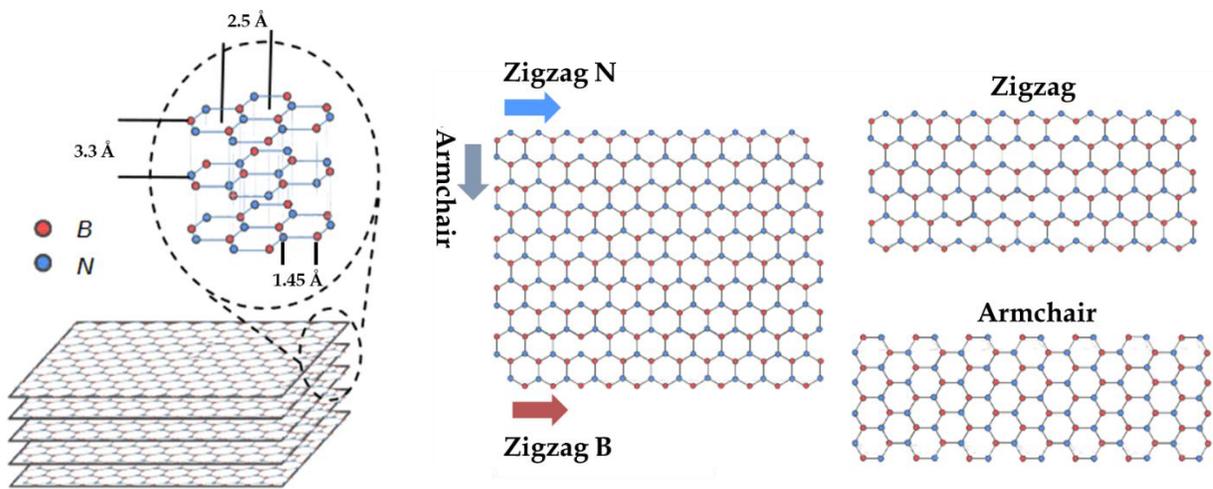


Figura 1.5. Estructura del nitruro de boro hexagonal [43]

El apilamiento de AA' es más favorable energéticamente en el hBN donde el átomo de N que es rico en electrones se encuentra justo por encima del átomo B deficiente de electrones. Esta predisposición al tipo de apilamiento AA', se debe a la estructura parcialmente iónica del enlace B-N en el hBN, dando lugar a una disminución de la conductividad eléctrica [40, 44].

#### ♥ Vibraciones de red

El hBN tiene varios modos de vibración como  $A_{2u}$ ,  $B_{1g}$ ,  $E_{1u}$  y  $E_{2g}$  [45]. Algunos de estos modos son activos en espectroscopia Raman y otros a espectroscopia infrarroja. Cuando la vibración provoca un cambio en la polarizabilidad, es activo en Raman mientras que, se vuelve activo en IR cuando la vibración induce un cambio en el momento dipolar (Figura 1.6).

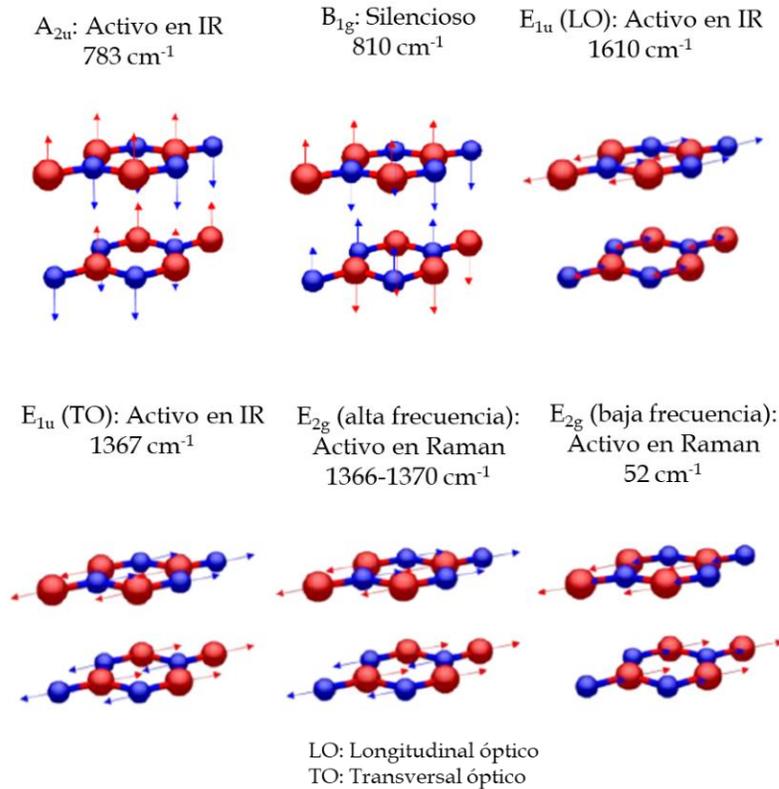


Figura 1.6. Diferentes modos de vibración del hBN [45].

### ♥ Estabilidad química y térmica

El BN es inerte químicamente, es insoluble en agua fría, se disuelve y se descompone ligeramente en agua caliente [46]. Su superficie es hidrofóbica, es difícil que el vapor de agua del aire se deposite en su superficie por lo que es utilizado como revestimiento de las paredes interiores de alto vacío en diversos equipos [47]. Este material apenas reacciona con algunos metales como cobre, hierro, aluminio, etc. Por lo que es utilizado como relleno anticorrosivo de metales [48]. Específicamente el hBN y cBN muestran una alta estabilidad térmica. El hBN es estable sin descomponerse a temperaturas superiores de 1000°C en aire, 1400°C en vacío y hasta 2850°C en atmósfera inerte [49]. Su conductividad térmica se encuentra en el rango de 300-200 W/mK, mientras que la de grafeno se encuentra entre 1500-2500 W/mK. La diferencia en la conductividad puede deberse a los modos fonónicos suaves de las láminas de carbono y a la diferencia de masa entre el B y N [50].

♥ Propiedades mecánicas

La dureza del hBN está en el rango de 1.5-1.3 GPa (Vickers) y el módulo de Young de 36.5 GPa [51]. En combinación con el modelo de fuerza y el comportamiento mecánico equivalente del enlace B-N, la rigidez mecánica a la tracción y al cizallamiento en el plano del BN es de 0.328 y 0.171 TPa/nm, respectivamente [52].

♥ Propiedades eléctricas

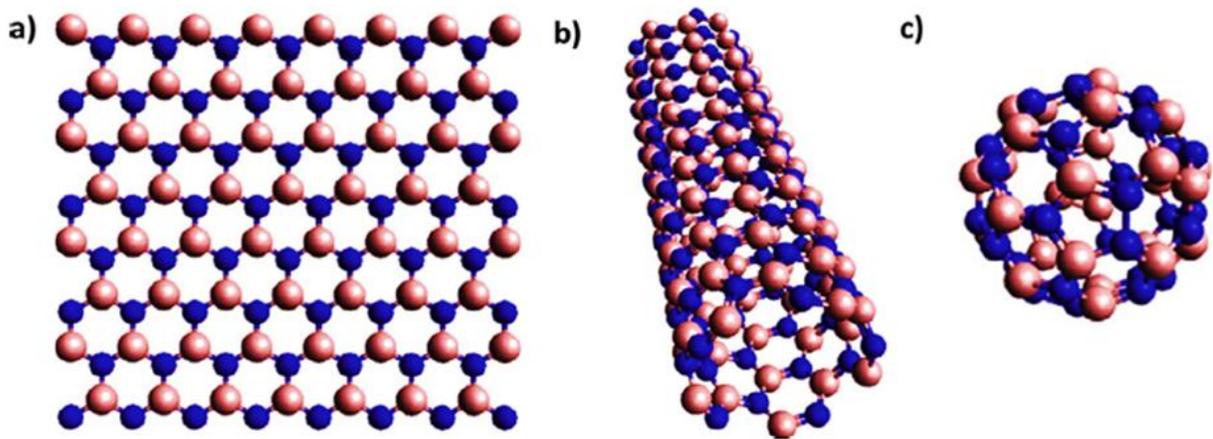
Los materiales que comúnmente son conductores de calor suelen ser buenos conductores de electricidad [53]. En cambio, el BN es un buen conductor de calor, pero un aislante de la electricidad [54]. Esto sucede debido a que el átomo de B se encuentra deficiente de electrones en el BN, lo que hace que los electrones se unan alrededor del átomo de B y que el BN presente el aislamiento [55]. Esto puede mantenerse incluso estando expuesto a temperaturas altas [56]. Tiene una resistividad a temperatura ambiente de  $10^{16}$ - $10^{18}$   $\Omega\text{m}$  [57] y una energía de banda prohibida con un valor de 5.95 eV, siendo un semiconductor indirecto [58]. Estudios recientes indican que la energía de banda prohibida del hBN 2D se encuentra generalmente alrededor de 6 eV y 6.1 eV para monocapas de hBN [59].

♥ Propiedades ópticas

El BN no presente ninguna banda de absorción en la región visible del espectro electromagnético, por lo que presenta es transparente al estar en forma de película y de color blanco en bloque sólido [60]. En la región ultravioleta aparece una banda de absorción aguda entre 190-220 nm aproximadamente, la cual es debido a la transición electrónica de la banda de valencia a la banda de conducción [59]. La suspensión de hBNNSs es transparente a menudo a concentraciones bajas y exhibe el efecto Tyndall (dispersión de la luz dentro de la dispersión). En concentraciones altas, la luz se difracta; y la dispersión se ve lechosa debido a las dimensiones de las nanohojas que son mayores que la longitud de onda de la luz láser [61].

### 1.2.2. Nanoestructuras de hBN

Los materiales nanoestructurados hacen referencia a materiales con un tamaño en el rango de 1-100 nm en una, dos o tres de sus dimensiones. En años recientes, estos materiales han llamado el interés de los científicos por sus notables propiedades fisicoquímicas, biológicas y eléctricas, las cuales permiten una amplia gama de aplicaciones en diferentes áreas como en la energía, medio ambiente, salud, entre otras [28]. Entre estos materiales nanoestructurados los basados en nitruro de boro son potencialmente importantes debido a su alta estabilidad química, resistencia mecánica, resistencia a la oxidación y aislamiento eléctrico [62].



*Figura 1.7. Nanoestructuras de hBN: a) nanohoja de una sola capa, b) nanotubo de pared simple y c) fullereno de una sola capa [62].*

Las nanopartículas de BN tienen una alta conductividad térmica que es aprovechada en nanofluidos, los cuales pueden utilizarse en intercambiadores de calor para aplicaciones de refrigeración o calentamiento rápido [63]. Los nanotubos de hBN aumentan la conductividad térmica y mejoran las propiedades mecánicas de cerámicos y metales. Estos nanotubos se han implementado para la absorción de hidrógeno, en el recubrimiento de materiales aislantes, para producir emisión de campo y luminiscencia ultravioleta [38]. Las nanoestructuras 2D de hBN se han estudiado ampliamente para su aplicación en transistores de efecto de campo, dispositivos de tunelamiento, emisores y detectores de UV profundo, dispositivos fotoeléctricos, entre otros [52]. Por otro lado, las nanoestructuras 3D pueden ser adaptadas a estructuras porosas, las cuales son utilizadas para el almacenamiento de  $H_2$ , tratamiento de contaminantes, soporte de catalizadores, suministro de fármacos, entre otros [64] (Figura. 1.7).

### 1.3. Métodos de síntesis de nanoestructuras 2D

Los métodos de síntesis para la obtención nanoestructuras de hBN se pueden clasificar en dos categorías: de arriba hacia abajo (*top-down*, en inglés) y de abajo hacia arriba (*bottom-up*, en inglés), (Figura 1.8). El primero consiste en la división de sólidos en bulto a porciones cada vez más pequeñas hasta lograr un tamaño nanométrico. Mientras que, el segundo mantiene la esencia de la nanociencia, en que los materiales se construyen a partir de átomos y moléculas [65].

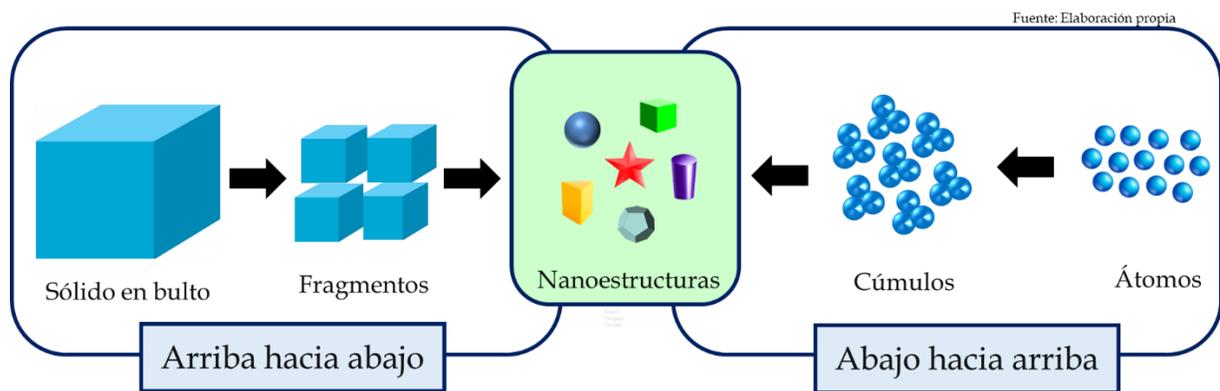


Figura 1.8. Métodos de síntesis de nanoestructuras

Diversas rutas de síntesis han sido desarrolladas para obtener nanoestructuras 2D de hBN. La aplicabilidad de estas rutas depende de la pureza, defectos, costos, rendimiento y tiempo de producción.

#### 1. Métodos de abajo hacia arriba (*bottom-up*):

##### ♥ Deposición química de vapor (CVD)

La deposición química de vapor es un método eficiente para sintetizar nanoestructuras 2D de alta calidad. Con este método, los materiales 2D crecen generalmente sobre un sustrato como soporte lo cual determina las propiedades intrínsecas de los materiales crecidos en función de esta interacción. Normalmente, el hBN se obtiene a partir de precursores como borano de amoníaco ( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ ), borazina ( $\text{B}_3\text{H}_6\text{N}_3$ ), tricloruro de boro ( $\text{BCl}_3$ ), compuestos con grupo amino ( $\text{NH}_2$ ) y  $\text{N}_2$ , sobre superficies de metales de transición como Cu, Ni, Ag, Au, Ru e Ir [66].

##### ♥ Deposición física de vapor (PVD)

La deposición física de vapor es un método simple para depositar películas delgadas (generalmente de unos pocos nm a unos pocos  $\mu\text{m}$ ), sobre un sustrato deseado. El método

consta de los siguientes pasos: a) vaporización de materiales de origen sólido o líquido, b) transporte de gases vaporizados hacia el sustrato objetivo, c) adsorción y difusión de moléculas sobre el sustrato, d) nucleación mediante átomos y moléculas difundidas y e) formación de la película sobre el sustrato [67]. Recientemente, se obtuvo un gran tamaño de grano con orientación controlada mediante el método de pulverización catódica [68]. La epitaxia de haz molecular también ha sido ampliamente utilizada para el crecimiento de películas de hBN [69].

## 2. Métodos de arriba hacia abajo (*top-down*):

### ♥ Exfoliación mecánica

Es el método más sencillo, fácil y común para sintetizar nanoestructuras de tipo 2D a partir de materiales en bulto. Dando lugar a materiales de alta calidad con costos relativamente bajos [70]. El primer estudio experimental de nanoláminas delgadas de hBN sobre SiO<sub>2</sub> fue desarrollado mediante la técnica de exfoliación mecánica, logrando una cristalinidad y continuidad de las láminas con una estructura hexagonal ordenada con un espesor en el rango de 3.5 a 80 nm [71]. Este método consiste en pegar una cinta adhesiva sobre el material y después despegar la cinta bruscamente, con lo cual se va desprendiendo parte del material y así se obtienen capas de nitruro de boro.

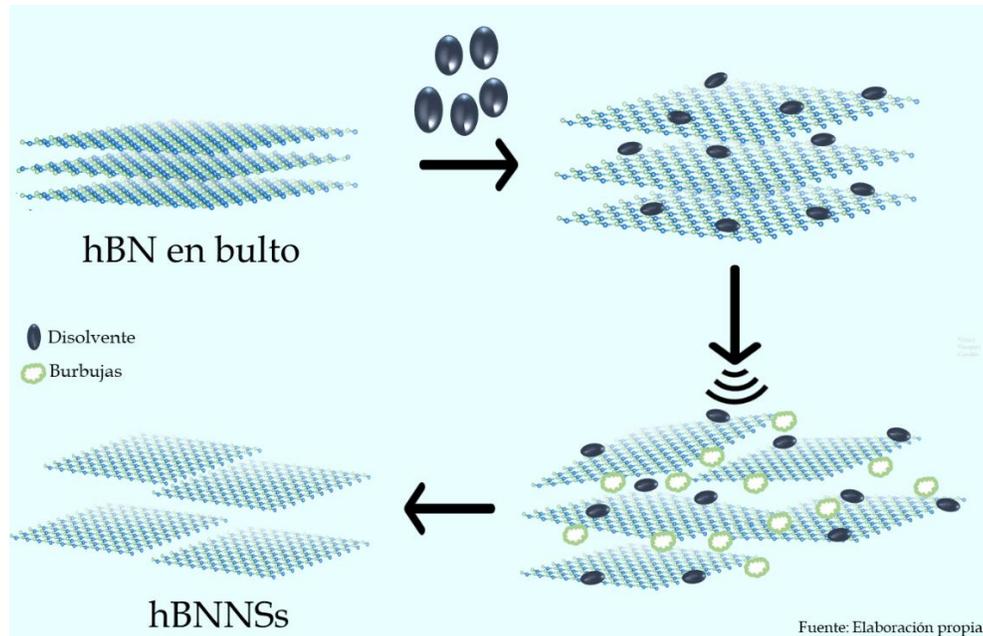
### ♥ Molienda con bolas

La molienda con bolas es uno de los métodos de separación mecánica más comunes con el que, se ha logrado un refinamiento de tamaño en tiempos alrededor de 3 h de molienda con una disminución de tamaño lateral de partícula de 394-607 nm a 90-214 nm [72]. La utilidad de este método que genera alta energía puede conducir a la activación química del hBN, que es químicamente inerte [73].

### 1.3.1. Método de exfoliación en fase líquida

El uso del método de exfoliación en fase líquida para la síntesis de nanoestructuras 2D de hBN fue reportado por primera vez en 2008, donde se utilizaron cristales de hBN y se sonicaron en una solución de 1,2-dicloroetano con un polímero [74]. Este tipo de exfoliación química involucra disolventes y sonicación, el cual también se denomina exfoliación en fase líquida, ya que es realizada en un medio líquido [75]. Debido a la fuerza entre capas del hBN los disolventes comúnmente utilizados para la exfoliación son disolventes como dimetilformamida (DMF), bases de Lewis como polietilenglicol (PEG), entre otros [60]. En este

método, las ondas ultrasónicas ayudan a dispersar el hBN en bulto en la fase líquida y actúa sobre el hBN causando que las capas de hBN se desprendan del material debido a la energía generada durante la ultrasonificación (**Figura 1.9**).



*Figura 1.9. Proceso de exfoliación en fase líquida asistida con ondas ultrasónicas*

La energía que se genera es debido al fenómeno de cavitación, el cual consiste en la formación de microburbujas dentro de la solución debido a la propagación de las ondas ultrasónicas en el líquido, las burbujas forman cavidades dentro de las capas de hBN, después las burbujas crecen a dimensiones críticas y finalmente colapsan produciendo la energía para separar las capas del material en bulto (burbujas color verde dentro de la **Figura 1.9**) [76]. La cavitación acústica aplica estrés a las nanohojas de hBN causando el rompimiento de las fuerzas de van der Waals entre las capas adyacentes [77]. El método es fácil y rápido, insensible a condiciones ambientales permitiendo así obtener mayores rendimientos [78].

Los disolventes utilizados en el método de exfoliación en fase líquida son variados, como disolventes orgánicos, agua y algunas soluciones en ácido. Zhi y colaboradores sintetizaron nanohojas de hBN (hBNNSs) mediante sonicación de polvo de hBN y como disolvente DMF [79]. Ellos atribuyen la exfoliación a interacciones fuertes entre la superficie del hBN y el disolvente. En 2014, Cao y colaboradores sintetizaron hBNNSs utilizando una mezcla de disolventes (solución acuosa de amoníaco/alcohol isopropílico) [80]. Por otro lado, Wang y colaboradores usaron ácido metanosulfónico (MSA) para exfoliar hBN mediante sonicación.

Los autores mencionan que el MSA protona los bordes y superficie del hBN durante el proceso, lo que da como resultado fuerzas de repulsión entre las capas adyacentes que conduce la exfoliación.

A pesar de que el disolvente juega un papel muy importante en la exfoliación del hBN, algunos estudios indican que tanto el rendimiento de la exfoliación como las características físicas y químicas de las hBNNSs dependen de una combinación de diferentes factores, como los parámetros ultrasónicos (frecuencia, potencia, tiempo y número de ciclos), la composición del medio líquido, y las características del hBN en bulto (tamaño, forma y concentración). Nie y colaboradores [81] publicaron la obtención de hBNNSs con la mezcla de agua desionizada y 1-propanol o 2-propanol utilizando el método de exfoliación en fase líquida en un baño ultrasónico a 40 kHz durante 3 h. Mientras que, Gonzalez Ortiz y colaboradores [27] reportaron la obtención de hBNNSs mediante el proceso de intercalación iónica, en este caso, la exfoliación fue asistida utilizando un dispositivo de ultrasonificación a 20 kHz con una micropunta de 3 mm de diámetro durante 3 h. Por otro lado, Jiang y colaboradores [82] desarrollaron un método que implica la intercalación de iones  $\text{Ni}^{2+}$  en capas intermedias de cristales de hBN dispersos ultrasónicamente en una solución de isopropanol/agua (relación de volumen de 1/2.5). Este paso fue seguido por la reducción de  $\text{Ni}^{2+}$  y el crecimiento in situ de nanopartículas de Ni (NiNPs) bajo irradiación de rayos gamma promoviendo la separación de hBNNSs decoradas con NiNPs.

#### **1.4. Funcionalización de la superficie de las nanohojas de hBN**

La mayoría de las modificaciones superficiales de los nanomateriales se realizan en fase líquida mediante calentamiento, sonicación, agitación mecánica y/o interacciones nanomaterial - disolvente. Un gran número de parámetros proporcionan una buena oportunidad para optimizar las modificaciones de la superficie y satisfacer diversas aplicaciones [83].

##### **1. Funcionalización no covalente**

Los métodos de funcionalización no covalente usualmente no alteran las propiedades de la estructura de los nanomateriales y conservan las propiedades intrínsecas durante la funcionalización [84]. Sin embargo, la unión entre las modificaciones no covalentes y las estructuras de hBN no suelen ser tan fuertes y estables como lo son las modificaciones covalentes.

Diversos compuestos orgánicos, materiales poliméricos [85], octadecilamina (ODA) [86], ácidos orgánicos, entre otros, han sido reportados para modificar la superficie de las nanoestructuras formando una capa fina sobre ellas. Se ha encontrado que diversos polímeros exfolian y funcionalizan de manera no covalente a nanoestructuras como los nanotubos de carbono [87], grafeno [88] y nanotubos de hBN [89].

## 2. Interacciones ácido-base de Lewis

Los enlaces de B-N polarizados localmente permiten la selección de átomos de B y N para interacciones de ácido-base de Lewis. Específicamente, estas interacciones son no covalentes, pero con fuertes características iónicas debido a las fuerzas electrostáticas entre los átomos [43]. El ataque electrofílico a los átomos de N debería ser posible, sin embargo, no hay reportes experimentales. En cambio, si se encuentran reportes que indican la unión de grupos funcionales con átomos de B que poseen deficiencia de electrones (ácido de Lewis) y susceptibles al ataque de compuestos de base de Lewis para formar complejos ácido-base estables [86].

## 3. Funcionalización covalente

Los enlaces BN en la estructura del hBN tienen una ionicidad parcial, los átomos B y N están parcialmente cargados de forma positiva (centros deficientes de electrones) y negativa (centros ricos en electrones), respectivamente. Esta característica hace que los sitios B sean propensos al ataque de grupos nucleofílicos, mientras los sitios N son reactivos con grupos electrofílicos [64]. Existen en la actualidad diferentes grupos funcionales que han sido introducidos en BN mediante funcionalización química covalente, por ejemplo:

### ♥ Grupo hidroxilo (-OH)

Un grupo hidroxilo puede unirse covalentemente a los sitios B de una nanoestructura de BN, siendo el grupo funcional más importante para modificaciones químicas de BN. Recientemente, se han desarrollado métodos para unir grupos -OH en las superficies de nanomateriales. Por ejemplo, Zhi y colaboradores reportaron la hidroxilación de nanotubos de BN (BNNTs) mediante reacciones químicas entre BNNTs y  $H_2O_2$  en una autoclave, donde el  $H_2O_2$  se disocia para generar radicales  $HO\bullet$  y reaccionar con los BNNTs [90]. Mediante otro método, Lin y colaboradores prepararon BNNSs hidroxilados utilizando un método de sonicación, el cual indujo a la exfoliación, corte e hidroxilación de las capas de BN [60].

### ♥ Grupos amino (-NH<sub>2</sub>)

Los centros B electrofílicos de las superficies de BN también pueden ser modificados por grupos -NHR y -NH<sub>2</sub>. Por primera vez en 2007, fue reportado que los grupos -NH<sub>2</sub> podían unirse a las superficies de los BNNTs de manera covalente. Ikuno y colaboradores introdujeron grupos funcionales amino en la superficie de BNNTs mediante irradiación de un plasma de amoníaco en un generador de plasma de microondas [91]. La carga positiva de los átomos B permite interactuar con bases de Lewis. Por ejemplo, Xie y colaboradores trataron BNNTs con cadenas de PEG terminadas con -NH<sub>2</sub> y se observó que los BNNTs funcionalizados se podían estabilizar en soluciones acuosas [92].

### ♥ Grupos alquilo (-R) y alcoxilo (-OR)

Estudios teóricos señalaron que la reactividad química observada del sistema BN hacia especies radicales se ve considerablemente mejorada por las características de localización de electrones  $\pi$  del BN. El dibromocarbano (DBC) se ha utilizado como fuente de radicales para la alquilación de BNNS, mediante una reacción basada en una metodología de transferencia de fase modificada en un disolvente bifásico, cuya interfaz con radicales DBC convierte a los BNNS en una estructura BCN de anillo [93]. Otra estrategia viable para la funcionalización covalente con grupos alquilo implica un enfoque de reducción química utilizando 1-bromo hexano, el cual muestra una reactividad mejorada hacia los radicales que sus contrapartes neutras [94]. Los electrones desapareados de los radicales contribuyen a los orbitales vacantes de los átomos de boro, lo que favorece la formación de enlaces covalentes. Recientemente se reportó un método de alcoholisis asistida por sonicación en alcoholes primarios para injertar grupos alcoxi en la superficie de BN [95].

### ♥ Grupos halogenuros (-X)

La fluoración es un método que consiste en la utilización de flúor altamente electronegativo que tiene más electrones de valencia que el boro o el nitrógeno, y puede proporcionar más electrones para la conducción y, por lo tanto, puede conferir semiconductividad, cambiando las propiedades del material [96]. Xue y colaboradores identificaron la característica semiconductora de las hBNNS fluoradas preparadas mediante la técnica de funcionalización química en solución utilizando ácido fluorobórico posterior a la exfoliación de h-BN a granel en isopropanol [97].

## 1.5. Aplicaciones de las nanoestructuras de hBN

### ♥ Microelectrónica

Se han estudiado dos aplicaciones principales para materiales de BN en el campo de la microelectrónica. El primero, utilizando la propiedad de aislamiento electrónico, los nanotubos de hBN (hBNNTs) pueden ser utilizadas como separadores y barreras en componentes altamente conductores, como barreras utilizadas en los transistores de efecto túnel de campo y aislantes atómicamente finos para la separación de canales metálicos. El segundo, empleando la suavidad de la superficie, los materiales de BN pueden aplicarse como sustratos para dispositivos de alto rendimiento [64].

### ♥ Nanofotónica

La nanofotónica hace referencia a los estudios de luces confinadas en tamaños nanométricos y las interacciones que estos conlleven con el material. La mezcla de materiales dieléctricos polares a escala atómica, como lo son las estructuras de BN pueden generar nuevos dispositivos resultantes del comportamiento ópticos híbrido de los componentes, lo que permite un control directo sobre la función dieléctrica. En años recientes, el conocimiento de las propiedades físicas y químicas de hBN y sus heteroestructuras han impulsado el desarrollo de dispositivos fotónicos basados en BN [98].

### ♥ Almacenamiento de hidrógeno

El hidrógeno es considerado uno de los mejores combustibles. Aunque, la escasez de materiales seguros, eficaces y económicos para su almacenamiento ha truncado demasiado su aplicación. En 2012, se sintetizaron esferas huecas de BN con cáscaras ultrafinas, las cuales presentaron un excelente rendimiento de almacenamiento de hidrógeno, además de la adsorción de contaminantes orgánicos [99].

### ♥ Captura de CO<sub>2</sub>

Una de las aplicaciones potenciales de los materiales de BN es en la captura de CO<sub>2</sub>. En 2013, se demostró por primera vez que, modificando la carga de los nanomateriales de BN, se puede controlar e invertir la adsorción/desorción de CO<sub>2</sub> en las hBNNSs y hBNNTs. La captura/liberación de CO<sub>2</sub> se produce de manera espontánea y sin barreras una vez que la carga se inyecta en las nanoestructuras de BN o se desprenden de ellas [100].

♥ LEDs ultravioleta

Dado que el hBN tiene una banda prohibida de alrededor de 6 eV, puede emitir luz en la región ultravioleta y, por lo tanto, se utiliza para la fabricación de diodos emisores de luz ultravioleta de alto rendimiento con buena estabilidad. Los LEDs (diodo emisor de luz) ultravioleta de alto rendimiento fabricados con hBN se pueden utilizar específicamente para fines como diagnóstico médico, esterilización y purificación de agua [101].

### 1.5.1. Remoción de colorantes

Las aguas residuales industriales contienen diferentes tipos de contaminantes orgánicos e inorgánicos, entre ellos los colorantes. El consumo total de colorantes en la industria textil en todo el mundo es de más de 10,000 toneladas al año y aproximadamente 100 toneladas de colorante se vierten en corrientes de agua [102]. El vertido de efluentes de diversas industrias como resultado de la creciente industrialización ha provocado graves problemas de salud y ambientales. La cual estará en peligro en un futuro cercano debido a la presencia de estos colorantes en cuerpos de agua [103]. Por ejemplo, un colorante puede tener un impacto tanto en los organismos acuáticos como en los seres humanos porque los colorantes pueden reducir el paso de la luz solar y normalmente contiene metales pesados y sistemas aromáticos [104]. Las moléculas de colorantes en aguas residuales provocan mutagenicidad, carcinogenicidad, disfunción de los riñones, hígado, cerebro, sistema reproductivo central, entre otros [105].

#### 1.5.1.1. Clasificación de colorantes

Un colorante se describe generalmente como una sustancia capaz de impartir color a través de la unión física/química con el sustrato al que se aplica. La presencia de cromóforos en el colorante explica el desarrollo del color, al que se unen los auxocromos [106]. Los colorantes exhiben estructuras moleculares aromáticas que se originan a partir de hidrocarburos, como benceno, tolueno, naftaleno, antraceno y xileno [107]. La clasificación de colorantes puede ser de acuerdo a su estructura molecular como: antraquinona, triarilmetano, xanteno, nitro, azo, trifenilmetano, nitroso, ftaleína, diarilmetano, entre otros [108]. Sin embargo, debido a las complejidades de la nomenclatura a partir del sistema de estructura química, la clasificación basada en la aplicación suele ser la más favorable. En la **Tabla 1.2.** se muestran la clasificación de acuerdo a la aplicación.

Tabla 1.2 Clasificación de colorantes de acuerdo a su aplicación

Clasificación	Substrato	Método de aplicación
Ácidos	Lana, nylon, seda, cuero, piel	Generalmente baño neutro a ácido
Básicos	Papel, poliacrilonitrilo, poliéster	Se aplica a partir de baños ácidos
Directos	Nylon, papel, cuero y algodón	Se aplica desde un baño neutro o ligeramente alcalino que contiene un electrolito adicional
Dispersos	Poliamida, poliéster, acrílico, acetato y plásticos.	Dispersiones acuosas finas a menudo se aplican mediante métodos de transporte a alta temperatura/presión o temperatura más baja
Reactivos	Lana, algodón, seda y nylon.	El sitio reactivo del colorante reacciona con el grupo funcional de la fibra para unir el colorante de forma covalente bajo influencia de calor y pH.
Sulfurosos	Rayón y algodón	Sustrato aromático enriquecido con sulfuro de sodio y reoxidado a productos insolubles que contienen azufre sobre fibra.
Vat	Lana y algodón	Los colorantes sinsolubles en agua se solubilizan al sumergirlos en bisulfito de sodio y después se agotan al reoxidarse y formar fibras.

Los colorantes también pueden clasificarse en función de su carga de partículas al disolverse en un medio acuoso, como los colorantes catiónicos (todos los colorantes básicos). Estos colorantes catiónicos son solubles en agua y se aplican en papel, entre otros [109]. Por otra parte, los colorantes aniónicos (colorantes directos, ácidos y reactivos) tienen una carga negativa cuando se disocia en solución acuosa. Las formas disponibles comercialmente son generalmente en sal de sodio por lo que presentan una buena solubilidad en agua [110] y los no iónicos (colorantes dispersos).

Sin embargo, las aplicaciones multifacéticas de los colorantes en la vida diaria implican su liberación junto con otros productos químicos orgánicos/inorgánicos tóxicos en los efluentes industriales, lo que resulta en efectos perjudiciales para el medio ambiente [103]. Por lo tanto, es necesario proteger el medio ambiente de estos efluentes tóxicos liberados en el agua sometiéndolos a varios tratamientos físicos, químicos, biológicos o sus combinaciones.

### 1.5.1.2. Métodos de remoción de colorantes

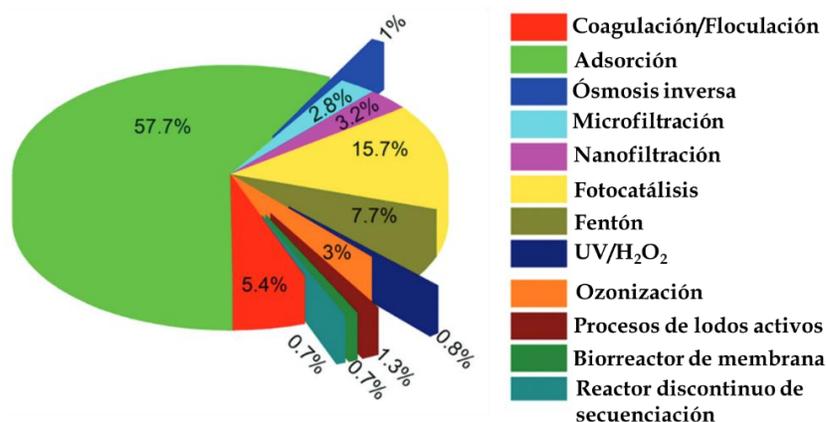
Actualmente, se dispone de varias tecnologías de remediación ambiental para la eliminación de contaminantes como metales pesados, colorantes, pesticidas, fertilizantes, ácidos orgánicos y compuestos halogenados, compuestos fenólicos, entre otros. Técnicas como la precipitación, la incineración, la floculación, la coagulación, el intercambio iónico, ósmosis inversa, filtración por membrana, electroquímica, fotoelectroquímica, procesos de oxidación avanzada, los métodos biológicos y la adsorción han demostrado diferentes grados de eficiencia de remediación [92]. En la **Tabla 1.3.** se muestra algunas de las técnicas empleadas con sus principales ventajas y desventajas.

*Tabla 1.3. Ventajas y desventajas de diferentes técnicas de remoción de colorantes [111].*

Técnica	Ventajas	Desventajas
Separación de membrana	Alta eficiencia, sales reutilizadas	Vida útil corta y económicamente inviable.
Intercambio iónico	Sin pérdida de adsorbentes	Inefectivo para ciertos colorantes.
Coagulación/Floculación	Simple y económicamente atractivo	Alta producción de lodos y problemas de eliminación.
Procesos de oxidación avanzada (POA)	Rápido y de alta eficiencia	Alto consumo de reactivos químicos y electricidad, económicamente inviable.
Procesos electroquímicos	Rápido y de alta eficiencia	Alto consumo de electricidad y económicamente inviable.
Procesos fotoquímicos	Rápido y sin producción de lodos	Formación de subproductos y consumo de energía.
Biodegradación	Simple y económicamente atractivo	Requiere de condiciones ambientales externas estrictas, proceso lento.
Adsorción	Alta eficiencia, operación simple, bajo costo y no forma sustancias peligrosas	Ineficaz para ciertos colorantes.

En las técnicas de filtración, la separación de partículas disueltas y suspendidas se lleva a cabo mediante mecanismos de tamizado y captura de partículas [112]. El proceso de coagulación implica la desestabilización de impurezas suspendidas cargadas [113]. El método de intercambio iónico implica la remoción de colorantes a través de las fuertes interacciones entre los grupos funcionales en resinas de intercambio iónico y moléculas de colorantes cargadas. La formación de fuertes enlaces da como resultado la separación de colorantes de las aguas residuales [114]. El uso de POA como la luz ultravioleta/peróxido de hidrógeno (UV-

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), ozonización y procesos fotocatalíticos se han empleado para tratar aguas residuales de colorantes. Estos implican la formación de radicales activos que degradan los contaminantes [115]. En la **Figura 1.10** se muestra una gráfica con porcentajes de publicaciones de las distintas técnicas de tratamiento físico-químico y biológicos existentes para el tratamiento de aguas residuales.



*Figura 1.10. Porcentaje de literatura disponible para la remoción de colorantes empleando diferentes técnicas [112].*

De acuerdo a lo anterior, se considera que la técnica de adsorción es uno de los procesos de descontaminación más importantes y útiles ya que es un proceso sencillo, rápido, de bajo costo, con alta eficiencia y facilidades de reciclado.

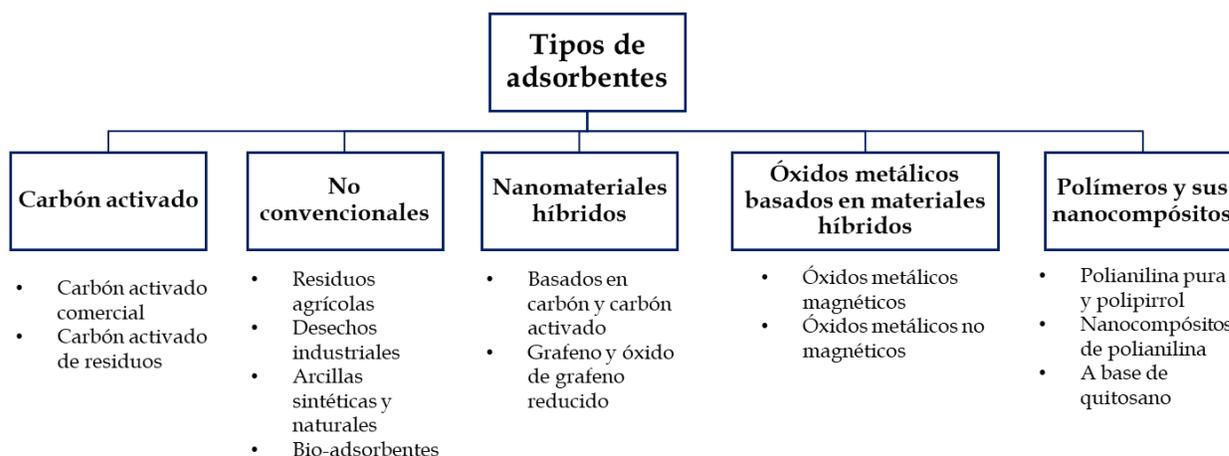
### 1.5.1.3. Adsorción

Es un proceso eficaz, económico y durante los últimos años, se han llevado a cabo muchas investigaciones sobre el uso de varios adsorbentes para la depuración de aguas residuales [93], incluidos metales pesados y colorantes [112]. El término de adsorción se refiere a un fenómeno superficial que se define como el aumento de concentración de un componente en particular en la superficie o interfase entre dos fases (interfase líquido-sólido o interfase gas-sólido). La sustancia que se acumula en la interfase se conoce como adsorbato y el sólido en el que se produce la adsorción se denomina adsorbente [116].

La adsorción puede clasificarse en dos tipos: adsorción física y química. La adsorción física o fisisorción se caracteriza por interacciones de van der Waals entre el adsorbente y el adsorbato por lo que en la mayoría de casos es reversible. La adsorción química o quimisorción consiste en la formación de fuertes asociaciones químicas entre moléculas o iones del adsorbato a la superficie del adsorbente y por lo tanto es irreversible [117]. Por otro lado, los factores que

influyen en la eficiencia de adsorción incluyen la interacción de adsorbato-adsorbente, área superficial del adsorbente, la relación adsorbente-adsorbato, tamaño de partícula del adsorbente, temperatura, pH y el tiempo de contacto [118].

Actualmente, se utilizan diferentes adsorbentes para tratar aguas residuales que contienen colorantes por ejemplo los adsorbentes a base de polímeros, nanoadsorbentes a base de carbono, óxidos a base de metales de transición, entre otros. En la **Figura 1.11** se encuentra resumido los diferentes tipos de adsorbentes.



*Figura 1.11.- Diferentes tipos de adsorbentes empleados para remover colorantes de aguas residuales*

### 1.5.2. Nanomateriales 2D como soporte catalítico

A partir del descubrimiento del grafeno, los materiales bidimensionales (2D) han adquirido gran interés debido a sus propiedades químicas, estructuras únicas y sus excelentes aplicaciones. Materiales 2D como el grafeno, han sido investigados como soporte de nanopartículas (NP) metálicas que muestran una excelente actividad catalítica. Algunos 2D empleados como soportes son el nitruro de carbono grafítico ( $g-C_3N_4$ ) [119], los dicalcogenuros de metales de transición (TMDs) [120], sulfuro de molibdeno ( $MoS_2$ ) [121] y el nitruro de boro hexagonal (hBN) [122].

La estructura cristalina del  $g-C_3N_4$  se considera similar a la del grafito N sustituido. La estructura única y excelentes propiedades como la semiconductividad y riqueza de nitrógeno del  $g-C_3N_4$  demuestra ser un excelente material para la catálisis. El exceso de contenido de nitrógeno ofrece amplios sitios de anclaje para las NP lo que lo hace bueno como soporte de catalizadores [119]. Los TMDs son materiales laminares que consisten en capas de átomos de

metales de transición (M=Mo, W, Nb, Re, Ni o V) que se encuentran intercalados entre dos capas de átomos de calcógeno (X=S, Se o Te) con estequiometría  $MX_2$ . Estos materiales han sido estabilizados mediante fuerzas de van der Waals entre dos láminas adyacentes e interacciones covalentes dentro de las láminas [120]. Otros materiales que se han estudiado como soporte de catalizadores son los marcos metalorgánicos (MOF) y los marcos orgánicos covalentes (COF) ya que debido a su estructura puede inmovilizar NP metálicas [123]. Por ello, estos materiales han atraído gran interés como soporte de diversas nanopartículas metálicas y desempeñan un papel importante en la catálisis.

### 1.5.2.1. Nitruro de boro hexagonal como soporte catalítico

El uso de hBN como soporte catalítico ha sido desarrollado con diversos tipos de nanopartículas metálicas las cuales han sido empleadas como catalizadores para diversas reacciones químicas. Por ejemplo, Sun y colaboradores obtuvieron nanohojas de hBN mediante exfoliación del hBN utilizando cloruro de tionilo ( $SOCl_2$ ) en el que inmovilizaron nanopartículas de Pd sobre la superficie mediante el método de deposición-precipitación. El catalizador Pd/hBNNSs exhibió una alta actividad catalítica en la hidrogenación de compuestos aromáticos [124]. Yu y colaboradores sintetizaron nitruro de boro poroso rico en oxígeno que fue utilizado como soporte de nanopartículas de Au y utilizado como catalizadores para la hidrogenación de 4-nitrofenol a 4-aminofenol [125]. En otro estudio, nanopartículas de Ag soportadas en BNNSs sin ningún agente reductor adicional mostró una excelente actividad catalítica para la reducción de 4-nitrofenol [126]. Fu y colaboradores sintetizaron un compuesto BNNSs-AuNPs a partir de hidrox-BNNs sin agregar ningún reductor el cual exhibió una excelente actividad catalítica en la degradación de rodamina B y electrooxidación de hidracina [127].

### 1.5.2.2. Catálisis

En principio, los catalizadores son sustancias que alteran la velocidad de una reacción, a menudo acelerando o aumentando la velocidad o rompiendo o reconstruyendo enlaces químicos entre los átomos [128]. Por lo que, la catálisis se define generalmente como el aumento de la velocidad de reacción química mediante una sustancia no consumida en la reacción, la cual se llama catalizador [129]. La catálisis puede clasificarse en dos tipos: homogénea y heterogénea. La catálisis homogénea es un tipo de catálisis en la que el catalizador y los reactivos se encuentran en una misma fase, generalmente en fase líquida. Mientras que en la

catálisis heterogénea, los reactivos y el catalizador se encuentran en diferente fase [130]. La aplicación de una u otra depende de diferentes factores como eficiencia, velocidad, recuperación del catalizador, entre otros.

Durante décadas, los catalizadores relacionados con oro han sido aplicados en diversas reacciones catalíticas como en la hidrogenación de aldehídos, oxidación de alcoholes, reducción de compuesto nitro aromáticos debido a sus propiedades químicas estables, baja toxicidad y rendimiento catalítico eficaz [131]. Comúnmente la alta actividad catalítica del catalizador se atribuye a su alta relación superficie-volumen, al efecto geométrico de la superficie, propiedades electrónicas y efecto de tamaño cuántico que es dado por el tamaño de estas partículas.

# **Capítulo II**

## **Obtención y funcionalización de nanoestructuras bidimensionales de hBN**

## **2.1. Introducción**

El nitruro de boro hexagonal es un material de estructura en capas que se presenta en forma de polvo blanco, que es llamado “grafeno blanco” [132]. Cuando se separan las capas del hBN se forman nanoestructuras bidimensionales llamadas nanohojas de nitruro de boro hexagonal (hBNNSs). Las hBNNSs presentan excelentes propiedades, entre ellas, buena estabilidad térmica y resistencia a la oxidación [133], alta conductividad térmica [134] y resistencia mecánica [135]. Debido a estas propiedades, las hBNNSs han sido empleadas para recubrimientos [136], catálisis [70], nanocompuestos [137] y tratamiento de aguas [138]. Debido a las múltiples aplicaciones de este material, se han desarrollado diversas técnicas para obtener hBNNSs, tales como: exfoliación mecánica [1], molienda de bolas [139], hidrotermal/solvotermal [140, 141], exfoliación electroquímica [142] y exfoliación en fase líquida [75]. A pesar de la diversidad de métodos para obtener estos materiales, algunos de ellos tienen desventajas como baja eficiencia, largos periodos de producción, daño y/o imperfecciones en las hojas, entre otras. De acuerdo a esto, el método de exfoliación en fase líquida se considera un método económico, fácil y escalable para la obtención de hBNNSs [143]. El uso del método de exfoliación en fase líquida para obtener hBNNSs fue reportado por primera vez en 2008 [74]. Este método consiste en la obtención de nanohojas a partir de hBN en bulto empleando ondas ultrasónicas y disolventes orgánicos [144], mezcla de disolventes [80], líquidos iónicos [145], etc.

Como se mencionó anteriormente, las hBNNSs poseen excelentes propiedades que las hacen útiles para diversos tipos de aplicaciones. Sin embargo, estos nanomateriales presentan hidrofobicidad, así como una pobre dispersabilidad en agua y líquidos orgánicos. Para resolver este problema, se ha realizado el proceso de funcionalización, el cual consiste en la modificación química de las hBNNSs empleando grupos funcionales como hidroxilo (-OH), amino (-NH<sub>2</sub>), alcoxilo (-OR) y halogenuro (-X) [146]. De estos grupos, el amino es altamente reactivo y puede unirse con otros átomos o moléculas alterando las propiedades superficiales de las hBNNSs. En la funcionalización de las hBNNSs, los grupos -NH<sub>2</sub> se unen covalentemente a los átomos de B, confiriendo una carga superficial y generando sitios activos en la superficie de las hBNNSs. Con esto, se logra disminuir la hidrofobicidad de las hBNNSs y aumentar su dispersabilidad en agua formando soluciones coloidales estables. Lei y colaboradores [147] reportaron la funcionalización de hBNNSs incorporando grupos amino mediante un proceso

mecanoquímico de un solo paso, utilizando urea como agente de funcionalización. Como resultado de la funcionalización, la dispersabilidad de las hBNNSs en agua aumentó formando soluciones coloidales con concentraciones de hasta 30 mg/mL. En otro estudio, Song y colaboradores [148] realizaron una bifuncionalización de las hBNNSs introduciendo grupos hidroxilo y amino a través del método de molienda de bolas asistido con ácido cítrico. Ellos, reportaron una mejora en la dispersabilidad de las hBNNSs en una variedad de solventes orgánicos alcanzando concentraciones de 39.8 mg/mL.

En este capítulo, se describe la obtención de hBNNSs mediante el método de exfoliación en fase líquida asistido por ondas ultrasónicas utilizando agua desionizada, isopropanol utilizando diferentes relaciones (v/v). También se describe la modificación superficial de las hBNNSs con grupos amino realizada con el método de funcionalización química asistida por ultrasonido empleando hidracina como agente funcionalizante. Además, se presentan los resultados de la caracterización de las hBNNSs y las hBNNSs-NH<sub>2</sub> por las técnicas, TEM, SEM, Raman, DRX, FT-IR, ATP, XPS y UV-Vis.

## 2.2. Metodología experimental

En esta sección se explica detalladamente la obtención de las hBNNSs mediante el método de exfoliación en fase líquida empleando agua desionizada e isopropanol y la modificación superficial de las hBNNSs con grupos -NH<sub>2</sub> empleando hidracina como agente funcionalizante.

### 2.2.1. Reactivos

Las características de los reactivos que fueron utilizados para la obtención y funcionalización de las hBNNSs se muestran en la siguiente tabla:

*Tabla 2.1. Lista de reactivos que fueron empleados para la obtención y funcionalización de las hBNNSs.*

Reactivos	Características
Nitruro de boro hexagonal (hBN)	Sigma Aldrich, pureza: 98%, peso molecular: 24.82 g/mol, tamaño de partícula ~1 μm, polvo fino color blanco.
Isopropanol ((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH)	Sigma Aldrich, pureza: 99.7%, peso molecular: 60.10 g/mol, líquido incoloro.
Hidracina (H <sub>2</sub> N-NH <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O)	Sigma Aldrich, pureza: 50-60% en H <sub>2</sub> O, peso molecular: 50.06 g/mol, líquido incoloro.
Agua desionizada	18 MΩ con un pH aproximado de 6.5 Equipo desionizador: RiOs-DI3 MILLIPORE.

### 2.2.2. Equipo científico para la caracterización de nanoestructuras

El hBN, las hBNNSs y las hBNNSs-NH<sub>2</sub> fueron analizadas por diferentes técnicas de caracterización, las cuales se muestran a continuación:

#### ♥ Espectroscopía de Absorción Ultravioleta-Visible

Los estudios de absorción de radiación ultravioleta-visible del hBN en bulto y de las hBNNSs se realizaron en un espectrofotómetro UV-Vis-NIR marca PERKIN ELMER modelo Lambda 2S con rango de medición de 190 a 1100 nm. Las muestras fueron analizadas en solución usando celdas de cuarzo de 1 x 1 x 4.5 cm. En el caso del hBN en bulto, las soluciones fueron preparados dispersando 1 mg de polvo del material en 5 mL de agua desionizada con ayuda de una parrilla de agitación. Para el caso de las hBNNSs, la solución se preparó utilizando una gota de la solución del proceso de exfoliación en 5 mL de agua, posteriormente se agitó manualmente.

### ♥ Difracción de Rayos X

La estructura cristalina del hBN en bulto y de las hBNNSs fue determinada en un difractor de Rayos X marca INEL, modelo EQUINOX 2000 utilizando una radiación monocromática de un ánodo de Co  $K\alpha_1$  con longitud de onda  $\lambda = 1.789$  nm. Las mediciones se realizaron en el rango de  $2\theta$  de  $3^\circ$  a  $110^\circ$  con un tiempo de adquisición de 15 min. El análisis de difracción se llevó a cabo mediante el siguiente procedimiento: La muestra se pulverizó en un mortero de ágata, se colocó en un portamuestras metálico y se compactó mecánicamente asegurando que la superficie quedará totalmente plana, posteriormente fue colocada en el difractor.

### ♥ Espectroscopía de Absorción Infrarroja

Los modos de vibración del hBN en bulto, de las hBNNSs y hBNNSs-NH<sub>2</sub> fueron determinados mediante espectroscopía IR utilizando un Espectrofotómetro de Absorción Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR), marca PERKIN-ELMER, modelo FRONTIER con una resolución espectral de  $4\text{ cm}^{-1}$  y un rango de medición de  $4000$  a  $600\text{ cm}^{-1}$ . El análisis para el hBN en bulto y las hBNNSs se llevó a cabo colocando un 1 mg de la muestra directamente sobre la celda de diamante, posteriormente se colocó una presión sobre ella. En cambio, para el análisis de las hBNNSs funcionalizadas, 2 mL de la solución antes y después del tratamiento ultrasónico fueron adicionadas a 100 mg de KBr. A continuación, se evaporó el disolvente y se obtuvieron los espectros IR de las muestras sólidas usando el método de reflectancia totalmente atenuada (ATR).

### ♥ Espectroscopía Raman

Los modos de vibración del hBN y de las hBNNSs fueron determinados mediante un espectrofotómetro MicroRaman, marca HORIBA, modelo Xplora Plus con un láser de 532 nm, una resolución estándar, operación automática y un tiempo de adquisición de 15 s. La medición se realizó colocando un 1 mg sobre la celda, posteriormente se buscó una zona de interés y se realizó el análisis de la muestra.

### ♥ Análisis de Tamaño de Partícula

La determinación de tamaño de partícula del hBN en bulto y de las hBNNSs se realizó mediante el analizador de tamaño de partícula por difracción láser de longitud de onda múltiple (ATP), marca BECKAM & COULTER, modelo LS13 320. Las mediciones se realizaron en un rango de  $0.004$ - $2000\text{ }\mu\text{m}$ . El análisis se llevó a cabo utilizando unos microgramos de polvo

en un vaso de precipitados con agua desionizada y dispersados con ayuda de un baño ultrasónico durante 5 minutos. Posteriormente la solución fue analizada en el equipo.

♥ **Análisis termogravimétrico**

La estabilidad térmica del hBN y las hBNNSs, así como el grado de funcionalización de las hBNNSs-NH<sub>2</sub> se determinaron con un analizador termogravimétrico de la marca METTLER TOLEDO modelo 851. Las mediciones se realizaron en un rango de temperatura de 20 °C a 800 °C con un programa de calentamiento de 10°C/min bajo atmósfera de nitrógeno usando crisoles de alúmina. Para llevar a cabo el análisis se pesó 5 mg del polvo seco en un crisol de alúmina y después fue colocado en el equipo.

♥ **Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X**

La determinación de energía de enlace del hBN, hBNNSs y hBNNSs-NH<sub>2</sub> fue determinada mediante un espectrofotómetro fotoelectrónico de rayos X de la marca THERMO FISHER SCIENTIFIC modelo K-Alpha con un monocromador de rayos X de Al-K<sub>α</sub>. La muestra fue pulverizada y se tomó algunos mg los cuales fueron depositados en la cámara del XPS.

♥ **Microscopia Electrónica de Barrido**

La morfología del hBN en bulto y el mapeo elemental de hBN, hBNNSs y hBNNSs funcionalizadas fueron analizadas en un microscopio electrónico de barrido (marca JEOL, modelo JSM 6010LA) equipado con un detector de rayos X, una platina automatizada en XY y un voltaje de aceleración de 20 kV. Se utilizó la señal de electrones secundarios para la generación de las imágenes y la señal de rayos X característicos para el mapeo elemental. La preparación de la muestra consistió en depositar un poco de polvo sobre el portamuestras metálico tipo tambor utilizando una cinta adhesiva de grafito de doble cara.

♥ **Microscopía Electrónica de Transmisión**

El tamaño y la forma de las hBNNSs fueron determinadas en un microscopio electrónico de transmisión de la marca JEOL, modelo JEM2100, operado con un voltaje de aceleración de 200 kV. La preparación de las muestras fue de la siguiente manera: una gota de la solución de las hBNNSs se depositó en 3 mL de agua desionizada y se dispersó de manera manual. A continuación, se tomó una gota de esta última solución y se depositó sobre una rejilla de cobre recubierta con grafito. La rejilla fue colocada en un desecador con vacío para eliminar la totalidad del disolvente para posteriormente realizar el análisis.

### 2.2.3. Obtención de nanoestructuras bidimensionales de hBN

Las nanoestructuras 2D de hBN se prepararon mediante el método de exfoliación en fase líquida asistida por ultrasonido, empleando el procedimiento **Figura 2.1** y que consiste en dos etapas: Primero, en un vaso de precipitados de 50 mL se colocaron 50 mL de isopropanol, posteriormente se adicionó 125 mg de polvo de hBN y la mezcla se puso en agitación hasta que el hBN se dispersó completamente. La solución se mantuvo en ultrasonificación a una frecuencia de 20 kHz durante 4 horas en un homogeneizador ultrasónico de la marca YUCHENGTECH equipado con una sonda de titanio con diámetro de 3 mm.

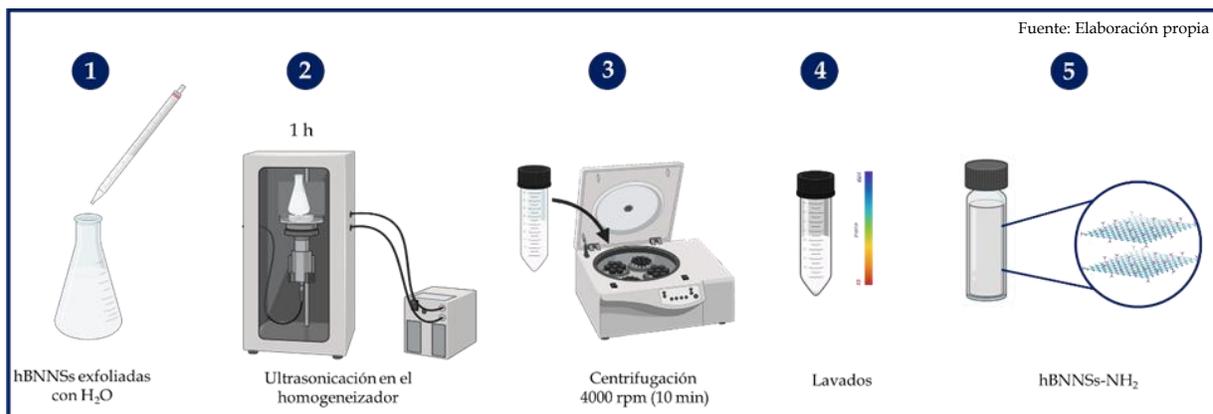


*Figura 2.1. Representación esquemática de la exfoliación de hBN mediante el método de exfoliación en fase líquida para obtener hBNNSs.*

En la segunda etapa, la solución resultante se colocó en tubos de centrifuga de 15 mL y se centrifugó durante 10 min a 3500 rpm. Al término de la centrifugación se recolectó 2/3 partes de la solución con la ayuda de una pipeta y se colocó en otros tubos donde se centrifugó a 12000 rpm durante 10 minutos. Posteriormente, se volvió a separar 2/3 partes de la solución donde se concentró la mayor cantidad de hBNNSs. El producto final se depositó en un vial y posteriormente fue etiquetado. Finalmente, las hBNNSs fueron secadas a 80°C durante toda la noche. El parámetro que se varió en la exfoliación de hBN fue el disolvente, por lo que el procedimiento se repitió sustituyendo el isopropanol (IPA) por agua desionizada (DI), también se realizaron exfoliaciones de hBN usando la mezcla de DI/IPA con relaciones en volumen de 75:25, 50:50 y 25:75.

### 2.2.4. Funcionalización de la superficie de nanoestructuras de hBN

La funcionalización de las hBNNSs se realizó mediante la modificación química de la superficie utilizando hidracina como agente de funcionalización y ondas ultrasónicas con una frecuencia de 20 KHz. El procedimiento de funcionalización, esquematizado en la **Figura 2.2**, consistió en los siguientes pasos: En un matraz Erlenmeyer de 125 mL se colocaron 20 mL de la solución de hBNNSs de la exfoliación con la mezcla (DI/IPA, 75:25) con una concentración de 0.25 mg/mL. Después, se adicionó 100 mL de agua desionizada y 1 mL de hidrato de hidracina. La mezcla resultante fue colocada en un homogeneizador ultrasónico durante 1 hora. Posteriormente, la solución fue centrifugada a 4000 rpm durante dos ciclos de 10 minutos, después se retiró la mayor cantidad de líquido de los tubos. El producto sólido aislado de los tubos fue lavado con agua varias veces hasta que el pH se mantuvo constante. El polvo blanco correspondiente a las hBNNSs funcionalizadas con los grupos  $-NH_2$  fue secado a 60 °C. Este procedimiento de funcionalización fue realizado variando la relación en peso de hidracina con respecto a las hBNNSs, usando relaciones de 1:1, 2:1, 4:1, 6:1 y 8:1.



*Figura 2.2. Representación esquemática de la funcionalización de las nanohojas de hBN*

Las hBNNSs funcionalizadas con grupos  $-NH_2$  fueron etiquetadas con la siguiente clave:  $NH_2$ -hBNNS-1,  $NH_2$ -hBNNS-2,  $NH_2$ -hBNNS-4,  $NH_2$ -hBNNS-6 y  $NH_2$ -hBNNS-8, en donde el último carácter de la clave se refiere a la relación en peso entre la hidracina y las hBNNSs, por ejemplo, el número 1 indica que se utilizó 1 mg de hidracina por cada mg de hBNNSs, el número 2 indica que 2 mg de hidracina se usaron por 1 mg de hBNNSs y así sucesivamente. Finalmente, para evaluar el efecto del tiempo de ultrasonificación sobre el grado de funcionalización de las hBNNSs, se repitió el procedimiento usando la relación en peso de 2:1 y un tiempo de ultrasonificación de 8 horas.

## 2.3. Resultados y discusión

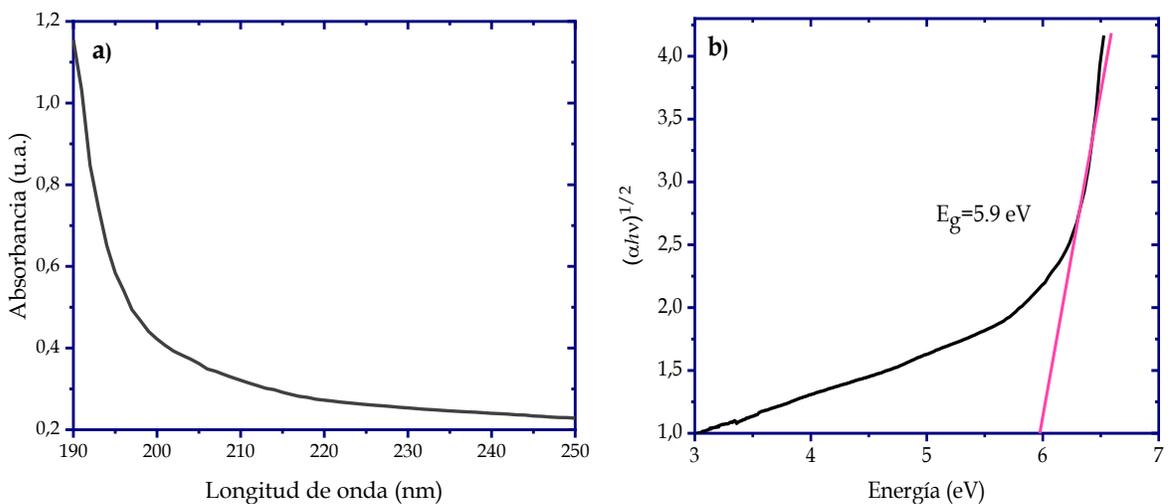
A continuación, se presentan y discuten los resultados de la caracterización del hBN en bulto, es decir, del hBN previo a la exfoliación. Después se presentan los resultados del proceso de exfoliación de hBN y la caracterización de las hBNNSs. Finalmente, se discute la modificación química de las hBNNSs y la caracterización de las hBNNSs modificadas con grupos  $-NH_2$ .

### 2.3.1. Caracterización del hBN en bulto

Como se mencionó en el desarrollo experimental, las hBNNSs se obtuvieron a partir de la exfoliación del polvo de hBN en bulto, por lo que, es importante conocer las características estructurales, morfológicas y vibracionales del hBN, ya que estas determinan en gran medida las características de las hBNNSs.

#### 2.3.1.1. Determinación de propiedades ópticas mediante UV-Vis

Esta técnica de caracterización es útil para determinar las propiedades ópticas de los materiales. El hBN es un material que presenta una banda de absorción aguda en la región ultravioleta entre 190-210 nm, aproximadamente [59]. El espectro de absorción de UV-Vis del hBN en bulto utilizado en este trabajo se presenta en la **Figura 2.3a**.



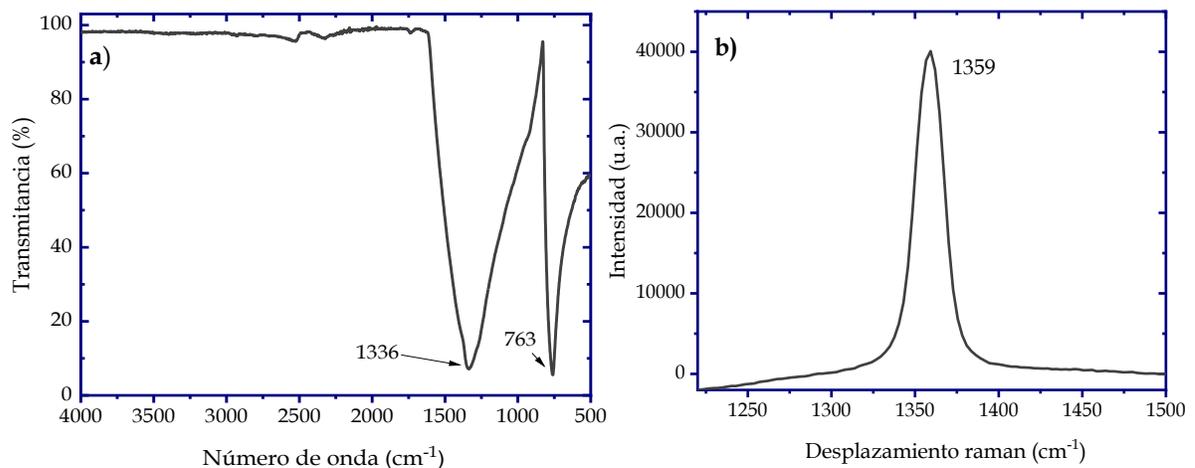
**Figura 2.3.** a) Espectro de absorción UV-Vis del hBN en bulto y b) Gráfico de Tauc del hBN en bulto.

En el espectro se observa que la absorbancia máxima se alcanza a la longitud de onda de 190 nm y aunque la banda de absorción no se aprecia completamente, se puede considerar que la banda se encuentra en el rango de longitud de onda típico del hBN. Esta banda de adsorción es asociada a la transición electrónica fundamental banda-banda ya que, el BN es considerado

un semiconductor. Por lo cual, a partir del espectro de absorción UV-Vis, se determinó la energía de la banda prohibida del material, para lo cual se utilizó el método del gráfico de Tauc. En el gráfico de Tauc, la energía del fotón ( $h\nu$ ) se representa en el eje de la abscisa, la cantidad de  $(ah\nu)^{1/2}$  en el eje de la ordenada y la curva del gráfico comúnmente presenta una línea recta en una determinada región. La extrapolación de esta línea recta hasta interceptar el eje de la abscisa proporciona una estimación de la energía de la banda prohibida del semiconductor. En la **Figura 2.3b** se presenta el gráfico de Tauc del hBN en bulto, en donde al realizar la extrapolación se obtiene un valor de 5.9 eV, lo cual coincide con el valor reportado previamente para el hBN en bulto [58,149].

### 2.3.1.2. Identificación de modos de vibración mediante espectroscopia Raman y espectroscopia IR

La identificación de los modos vibracionales del hBN se realizó mediante las técnicas FT-IR y Raman. El espectro IR de la **Figura 2.4a** muestra la presencia de dos bandas de absorción angostas. La primera se localiza en  $1336\text{ cm}^{-1}$  y corresponden al modo de vibración de elongación del enlace B-N [77]. Mientras que, la segunda banda localizada en  $763\text{ cm}^{-1}$  es asignada al modo de vibración de deformación B-N-B fuera del plano [150].



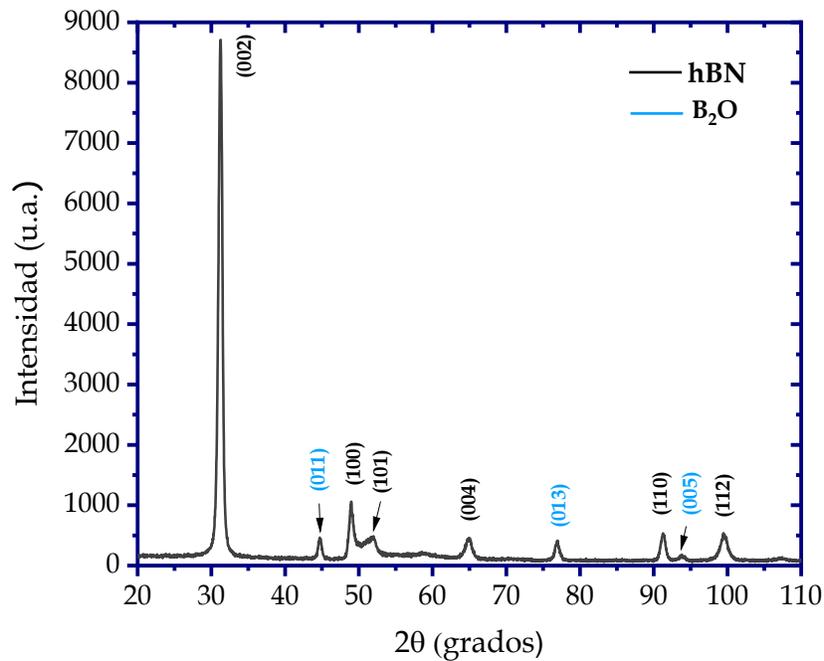
**Figura 2.4** a) Espectro IR y b) Espectro Raman del hBN

Por otro lado, el polvo de hBN en bulto fue analizado mediante espectroscopia Raman en un rango de  $1000$  a  $2000\text{ cm}^{-1}$  utilizando un láser con una longitud de onda de  $532\text{ nm}$ . El espectro Raman que se presenta en la **Figura 2.4b** muestra una banda de gran intensidad que

se encuentra en la posición en  $1359\text{ cm}^{-1}$  y que corresponde al modo  $E_{2g}$  del enlace B-N, este modo de vibración es el único que es activo en espectroscopia Raman [151].

### 2.3.1.3. Estructura cristalina determinada mediante DRX

El estudio de la estructura cristalina del hBN fue realizado mediante la técnica de difracción de rayos X de polvos con radiación de  $\text{CoK}\alpha_1$  en el rango de  $2\theta$  de  $20^\circ$  a  $110^\circ$  y con un tiempo de adquisición de 15 minutos. El patrón de difracción obtenido se presenta en la **Figura 2.5**.

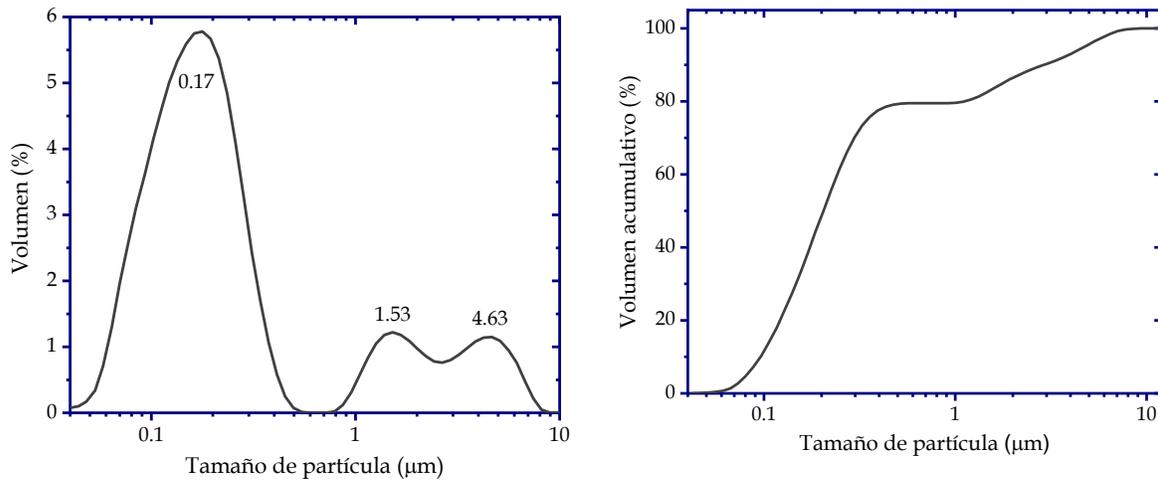


**Figura 2.5.** Patrón de difracción de Rayos X del hBN en bulto con 15 minutos de adquisición.

El patrón de difracción muestra la presencia de líneas de difracción de dos fases. Las líneas en las posiciones  $31.17^\circ$ ,  $49.01^\circ$ ,  $52.14^\circ$ ,  $64.95^\circ$ ,  $91.34^\circ$  y  $99.89^\circ$  correspondientes a los planos con índices de Miller (002), (100), (101), (004), (110) y (112), respectivamente, son características de la estructura hexagonal del BN, las cuales fueron asignadas por comparación con la ficha PDF [96-202-6171] *hexagonal boron nitride*. Mientras que, las líneas en las posiciones  $44.94^\circ$ ,  $76.98^\circ$  y  $93.89^\circ$  correspondientes a los planos con índices de Miller (011), (013) y (005), respectivamente, son asignadas al compuesto  $\text{B}_2\text{O}_3$ , que también tiene una estructura cristalina hexagonal. Estas líneas fueron asignadas usando la ficha PDF [96-151-0795]  $\text{B}_2\text{O}_3$ . El porcentaje de las fases del hBN y  $\text{B}_2\text{O}_3$  corresponde a 93.7% y 6.3%, respectivamente.

### 2.3.1.4. Obtención del tamaño de partícula mediante ATP

De acuerdo con el proveedor del hBN en bulto utilizado para la exfoliación, el tamaño de partícula promedio es de 1  $\mu\text{m}$ . Para verificar el tamaño de partícula y la distribución del tamaño de partícula del hBN en bulto, se utilizó la técnica de Análisis de Tamaño de Partícula por Difracción Láser (ATP) en un rango de medición de 0.040  $\mu\text{m}$  a 2000  $\mu\text{m}$ . La **Figura 2.6** muestra la curva de proporción porcentual de volumen de tamaño de partícula y la curva de porcentaje acumulativo en volumen.



**Figura 2.6.** a) Curva de proporción porcentual de volumen de tamaño de partícula y b) curva de porcentaje acumulativo en volumen del hBN en bulto.

En la curva a) se muestra la distribución de tamaños en el rango de 0.04  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$ . Se observa que la mayoría de las partículas tienen un tamaño entre 0.048  $\mu\text{m}$  y 0.49  $\mu\text{m}$ , con un tamaño promedio de 0.17  $\mu\text{m}$ . Mientras que, en la región de 0.86  $\mu\text{m}$  a 8.14  $\mu\text{m}$  se aprecia un comportamiento bimodal obteniéndose dos tamaños promedios de 1.53  $\mu\text{m}$  y 4.63  $\mu\text{m}$ . La curva b) nos muestra el porcentaje acumulativo, es decir, el porcentaje aproximado en la que se encuentran estos tamaños reportados en la curva a). De acuerdo con la curva b) la población de tamaños de partícula que se encuentran debajo de 0.49  $\mu\text{m}$  es 77.5% mientras que, la población que se encuentra entre 0.86  $\mu\text{m}$  y 8.14  $\mu\text{m}$  es del 22.2%. Por lo que, en conclusión, se tiene que la mayoría de los tamaños de las escamas del hBN en bulto es de 0.17  $\mu\text{m}$ , es decir, 170 nm.

### 2.3.1.5. Identificación de la morfología mediante microscopía electrónica

El tamaño y forma de las partículas de hBN en bulto fue determinado mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés *Scanning Electronic Microscopy*) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM, por sus siglas en inglés *Transmission Electronic Microscopy*). En la **Figura 2.7** se muestra una imagen de SEM obtenida a una amplificación de 170,000 aumentos y un voltaje de aceleración de 20 KV.

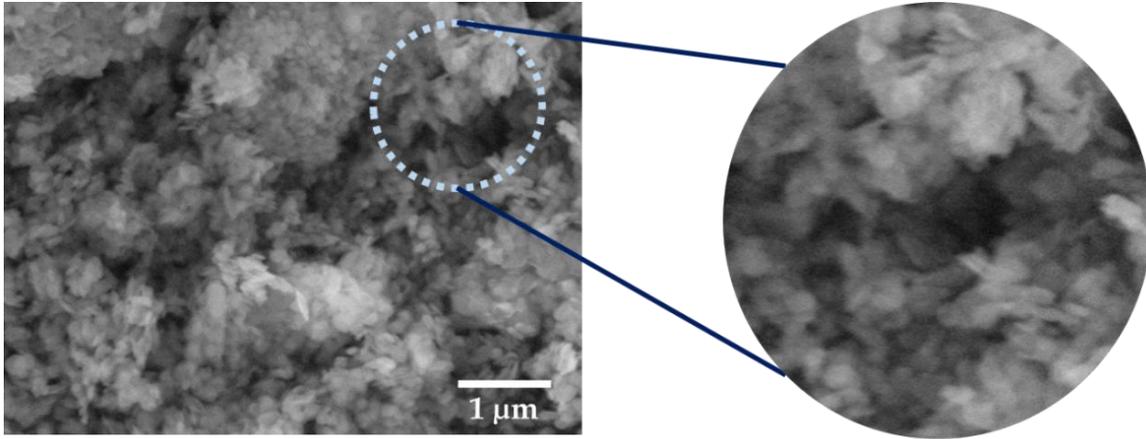


Figura 2.7. Imágenes de SEM del hBN en bulto

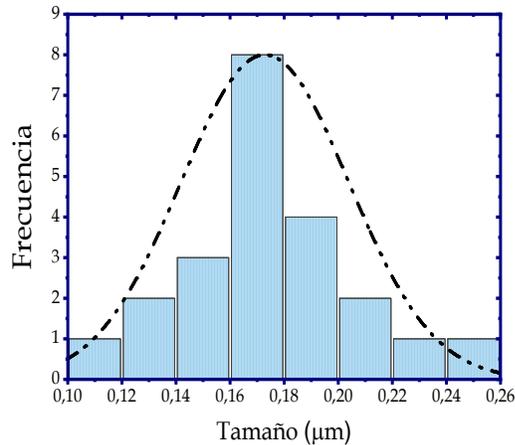
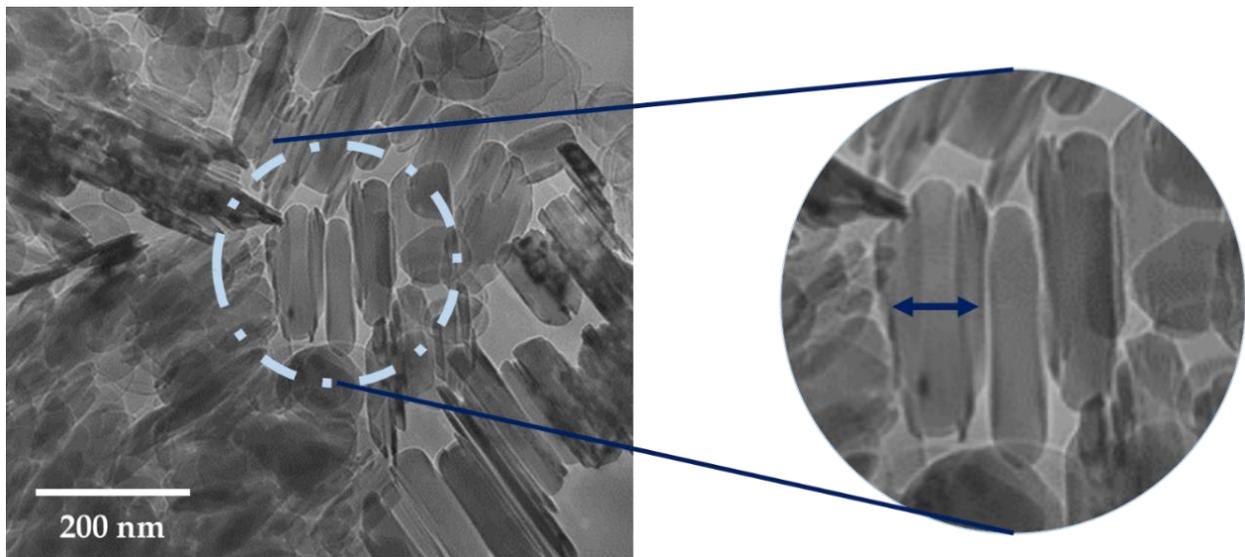


Figura 2.8. Histograma de distribución de las hojuelas de hBN

Se puede observar que el hBN en bulto se encuentra en forma de pequeñas hojuelas, estructura característica del material. Estas escamas presentan diferentes diámetros en el rango de 0.10-0.26  $\mu\text{m}$ . En la **Figura 2.8** se muestra el histograma de distribución de tamaño de partícula obtenido mediante la medición de las partículas que se aprecian claramente de la imagen de SEM. De acuerdo con el histograma, el diámetro promedio de las escamas es de 0.17  $\mu\text{m}$ , lo cual concuerda perfectamente con el resultado de la técnica de ATP.

Es importante mencionar que, el histograma de distribución de tamaño de partícula corresponde a la imagen de SEM donde solamente hay escamas pequeñas. Sin embargo, de acuerdo con el resultado de ATP, la muestra de hBN también consta de escamas más grandes, las cuales no aparecen en la imagen de SEM. Por otro lado, en la **Figura 2.9** se muestra una imagen de TEM de campo claro del polvo de hBN, la imagen fue tomada a 40,000 aumentos y 200 kV. En la imagen se puede observar que, además de la morfología de hojuelas del hBN, también se distingue el espesor de las escamas.



*Figura 2.9. Imagen de TEM de campo claro del hBN en bulto.*

Recordemos que con SEM se determinó el diámetro de las hojuelas, mientras que, mediante imágenes de TEM como la mostrada en la **Figura 2.9** se puede conocer el espesor de las hojuelas. Las mediciones del espesor de las escamas arrojaron un espesor promedio de 40.5 nm. Por lo que, tomando en cuenta que la distancia interplanar de los planos con índices de Miller (002) en el hBN es de  $3.33 \text{ \AA}$ , es decir 0.333 nm, se puede encontrar una relación entre el espesor y el número de monocapas que contienen las hojuelas de hBN. Dando como resultados que aproximadamente el número de monocapas por escama es de 121.

### 2.3.1.6. Identificación elemental de la composición mediante EDS y XPS

El análisis y mapeo elemental del hBN en bulto fue llevada a cabo mediante espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS, por siglas en inglés *Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*) acoplado a un microscopio electrónico de barrido. En la **Figura 2.10** se muestra el mapeo elemental y el espectro EDS del hBN previo a la exfoliación.

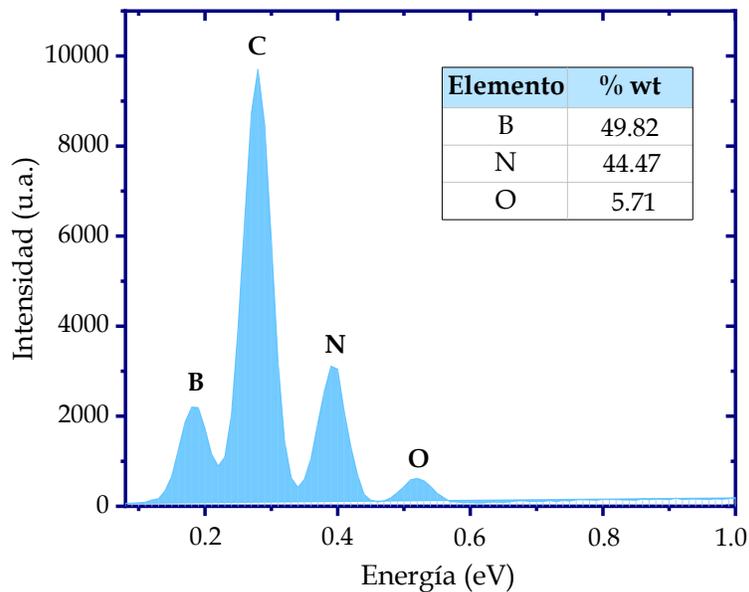
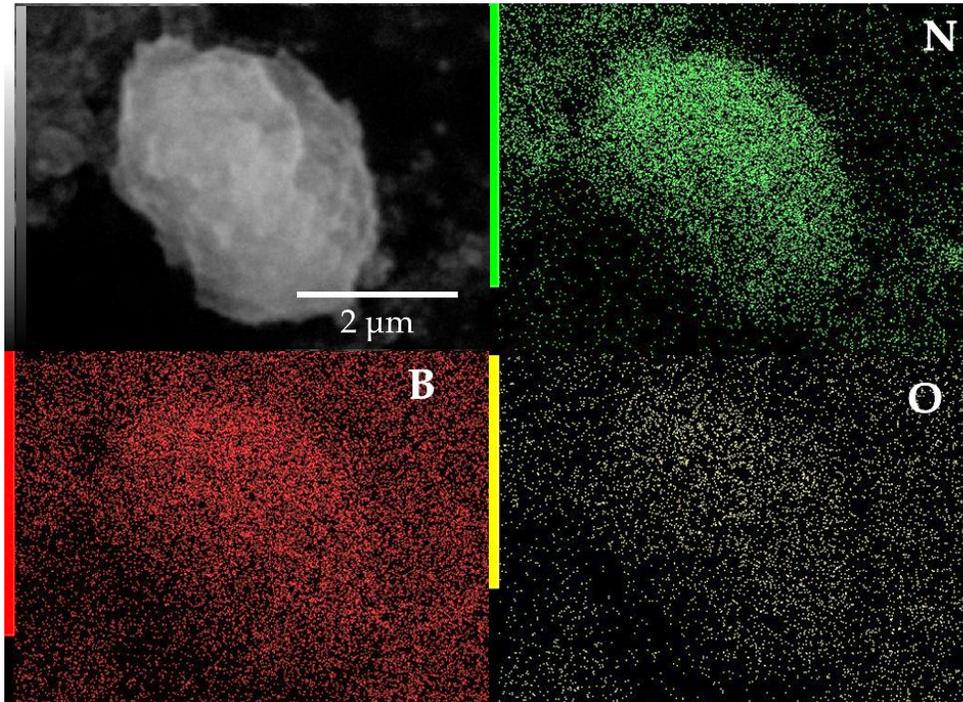


Figura 2.10. Mapeo elemental y espectro EDS del hBN en bulto

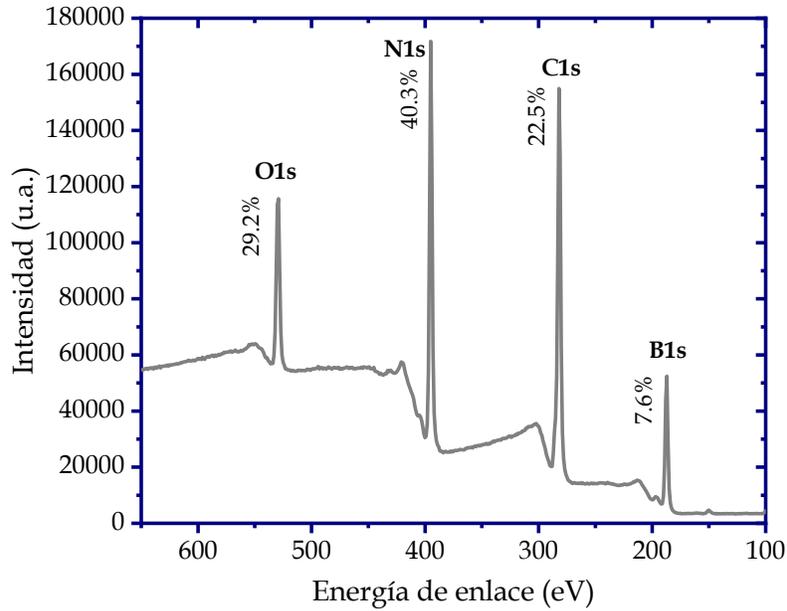


Figura 2.11. Espectro XPS del hBN en bulto previo a la exfoliación.

En el mapeo elemental observamos la presencia de B y N que son los elementos que conforman al BN. Estos elementos se encuentran de manera uniforme sobre toda la muestra, además también se aprecia el oxígeno que se encuentra en menor cantidad. Por otro lado, en el espectro EDS se muestran las señales de estos mismos elementos, B, N, O con porcentajes en peso de 49.82%, 44.47% y 5.71%, respectivamente. La presencia del C es debido a que se usa como referencia para calibrar el equipo. Por otro lado, en la **Figura 2.11**, se muestra el espectro XPS (por siglas en inglés, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) del hBN donde se observa de igual manera la presencia de C, B, N y O con porcentajes 40.3%, 29.2%, 22.5% y 7.6%, respectivamente. Aquí, la presencia de C1s es usado como referencia para la calibración del equipo. Sin embargo, la presencia de O en ambos espectros y prácticamente con el mismo porcentaje es debido a la impureza de  $B_2O_3$ , que se encuentra en el hBN en bulto. Lo cual, también concuerda los resultados de DRX previo a utilizarse en el proceso de exfoliación.

### 2.3.2. Obtención de nanohojas de hBN

El proceso de obtención de hBNNSs a partir de la exfoliación de hBN en bulto se realizó con el método de exfoliación en fase líquida asistida con ondas ultrasónicas. Las ondas ultrasónicas desempeñan principalmente dos funciones, por un lado, ayudan a dispersar las partículas de hBN en la fase líquida y, por otro lado, también provocan que las capas tiendan a exfoliarse debido a la energía generada durante la sonicación. La energía que se genera durante la ultrasonicación es debida al fenómeno de cavitación acústica, tal fenómeno consiste en la formación de burbujas dentro de la fase líquida, las cuales penetran las cavidades entre las capas del hBN, después estas burbujas crecen y posteriormente colapsan provocando la suficiente energía para separar las capas del material en bulto [76]. La cavitación acústica aplica estrés a las capas de hBN causando debilitamiento de las fuerzas de van der Waals entre capas adyacentes [77].

En la estructura del hBN existe diferencia de electronegatividad entre los átomos de B y N, donde el átomo de B tiene deficiencia de electrones, lo que le da un carácter como en los ácidos de Lewis. Esta propiedad hace que los sitios de B en la estructura de hBN puedan interactuar con moléculas de disolventes como H<sub>2</sub>O e isopropanol, las cuales actúan como bases de Lewis. Por lo que, estos disolventes interactúan con el hBN y pueden introducirse entre las capas promoviendo la exfoliación y facilitando la dispersión de las hBNNSs en la solución. A pesar de que es conocido que el disolvente juega un papel importante en la exfoliación del hBN en bulto, estudios recientes indican que tanto el rendimiento de la exfoliación como las características físicas y químicas de las hBNNSs obtenidas por LPE dependen de una combinación de factores, tales como: los parámetros de ultrasonicación (frecuencia, potencia, tiempo, ciclos), la composición del medio líquido y las características del hBN en bulto (tamaño, forma, concentración). Por lo que, en esta investigación se realizaron exfoliaciones del hBN en bulto variando la composición de la mezcla de agua desionizada (DI) e isopropanol (IPA) y el tiempo de ultrasonicación para obtener condiciones óptimas del proceso de exfoliación del hBN manteniendo una frecuencia de 20 kHz y una potencia de 150 W.

La **Figura 2.12a** muestra el rendimiento de la exfoliación de hBN contra la relación v/v DI/IPA a un tiempo de 1 hora de sonicación. La determinación del rendimiento de hBNNSs se determinó con la siguiente ecuación 2.1 [27]:

$$\text{Rendimiento (\%)} = \frac{\text{Peso (hBNNSs)}}{\text{Peso (hBN)}} \times 100 \quad 2.1$$

Dónde, el peso de las hBNNSs es el polvo seco obtenido después de la exfoliación y posterior centrifugación y secado, mientras que el peso del hBN corresponde a la cantidad del polvo de hBN en bulto usado en el proceso de exfoliación. La gráfica muestra que al utilizar 100% de DI y 100% de IPA, los rendimientos de exfoliación fueron del 20 y 25%, respectivamente. Mientras que, el rendimiento alcanzó un porcentaje máximo del 59% empleando la relación 75:25, DI/IPA. El aumento de rendimiento puede ser atribuido a dos razones. Por un lado, en la mezcla DI/IPA, las moléculas se pueden conectar a través de estructuras supramoleculares formadas a través de enlaces por puentes de hidrógeno, llamadas redes con puente de hidrógeno [152]. Como la molécula de isopropanol contiene el grupo -OH, puede establecer tres enlaces por puente de hidrógeno, dos como aceptores de H a través de los electrones libres del átomo de O, y uno como donador por átomo de H, lo que significa que cada molécula de isopropanol puede conectarse a tres moléculas de agua.

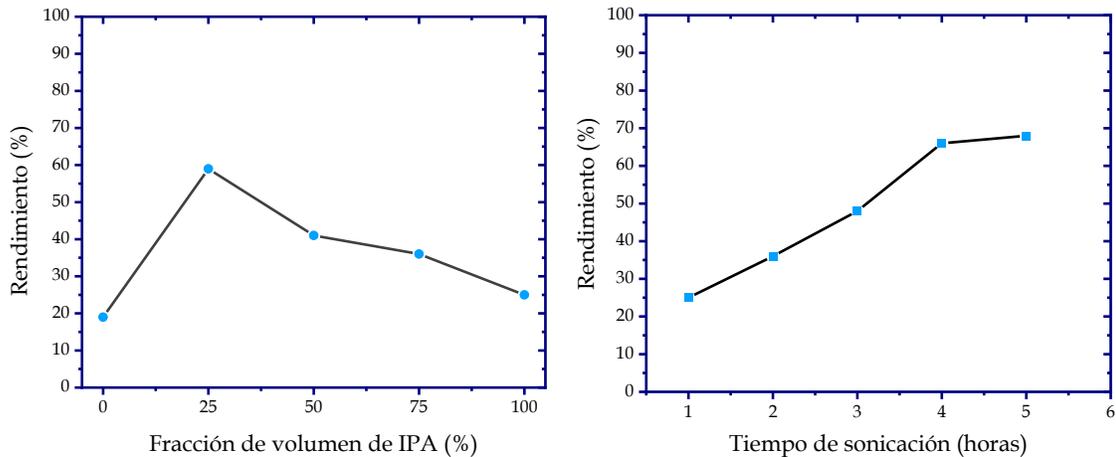
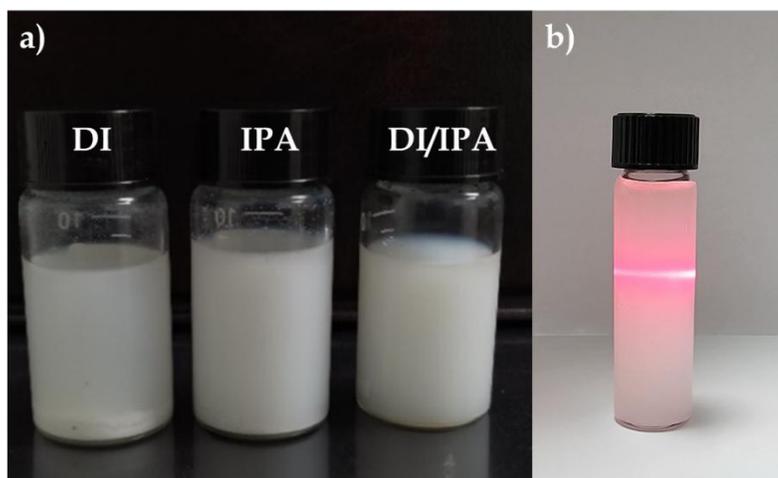


Figura 2.12. a) Rendimiento de exfoliación con diferente composición de la mezcla DI/IPA y b) Rendimiento de exfoliación de las hBNNSs con respecto al tiempo de sonicación.

Por lo tanto, la mezcla 75:25 de DI/IPA es la más adecuada para la formación de estructuras supramoleculares. Además, la diferente polaridad de los átomos de boro y nitrógeno de hBN hace que sea posible la interacción con las moléculas polares de la mezcla de DI/IPA, lo que permite que estas redes unidas por puentes de hidrogeno se formen entre la estructura laminar del hBN. Por otro lado, el fenómeno de cavitación acústica generada durante la ultrasonicación, proporciona la energía necesaria para romper las interacciones de van der Waals que mantienen unidas a las capas de hBN, lo que hace que se separen en capas cada vez más delgadas.

La determinación del tiempo óptimo de ultrasonificación con respecto al rendimiento de exfoliación de las hBNNSs se realizó empleando la mezcla de DI/IPA 75:25 y tiempos de sonicación desde 1 hasta 5 horas, los resultados se muestran en el gráfico de la **Figura 2.12b**. El rendimiento de las hBNNSs aumenta linealmente con el aumento en el tiempo de sonicación de 1 a 4 horas, alcanzando un valor del 66%. Sin embargo, cuando el tiempo de ultrasonificación fue de 5 h, el rendimiento solo aumentó un 2% más en comparación con el obtenido a las 4 h, lo que indica que la ultrasonificación de 4 h es suficiente para obtener un buen rendimiento de exfoliación, evitando así un mayor consumo de energía. La **Figura 2.13a** muestra las soluciones de hBNNSs en DI, IPA y DI/IPA 75:25. En el caso de las hBNNSs obtenidas con DI, la solución muestra un precipitado al transcurrir los días, después de la exfoliación, indicando que las hBNNSs no logran dispersarse bien en el DI.



*Figura 2.13. Fotografías de las soluciones de hBNNSs obtenidas con DI, IPA y la mezcla DI/IPA 75:25.*

Por otro lado, la solución obtenida con IPA, permaneció estable por más tiempo, observándose una ligera precipitación después de tres semanas. Por último, en la solución con la mezcla de DI/IPA, las hBNNSs se dispersaron bien a concentraciones de 1.5 mg/mL, sin presentar la precipitación durante seis meses. En la **Fig. 2.13b** se muestra la solución de las hBNNSs con la mezcla DI/IPA 75:25 se observó el efecto Tyndall.

Por otro lado, el producto residual de hBN en bulto obtenido del proceso de exfoliación fue re-exfoliado en un segundo ciclo de sonicación utilizando las condiciones óptimas de exfoliación, es decir, la mezcla de DI/IPA con el 25% de IPA y 4 h de tiempo de sonicación, lo que permitió obtener un rendimiento total del 71%. Esto indica que el rendimiento del 66% obtenido para el primer ciclo de exfoliación aumenta al realizar un segundo ciclo exfoliación e

incluso podría lograrse un rendimiento aún mayor al 71%, después de tres o más ciclos de exfoliación.

### 2.3.3. Caracterización de las hBNNSs

A continuación, se presenta la caracterización de las hBNNSs por el método de exfoliación en fase líquida asistido con ondas ultrasónicas utilizando disolventes como IPA, DI y mezcla de DI/IPA.

#### 2.3.3.1. Determinación de propiedades ópticas mediante UV-Vis

Las propiedades ópticas como la absorción y la transmisión juegan un papel muy importante en las aplicaciones del hBN, como en la fotónica, optoelectrónica, entre otros campos. La absorción óptica en el hBN ocurre a partir de la excitación de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción cuando los fotones interactúan con ellos. El espectro de absorción del material está determinado por la energía requerida para la excitación de electrones desde los niveles de baja energía a niveles de mayor energía, que corresponden a una longitud de onda particular de la luz [153]. A continuación, se presentan los espectros de absorción UV-Vis de las hBNNSs obtenidas en IPA al 100%, DI al 100% y la mezcla de DI/IPA 75:25%.

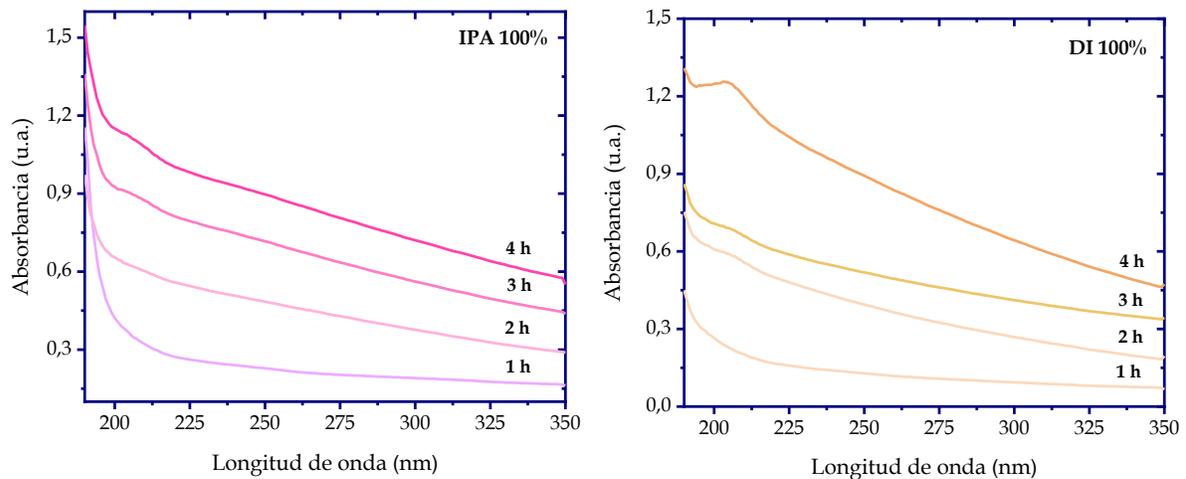
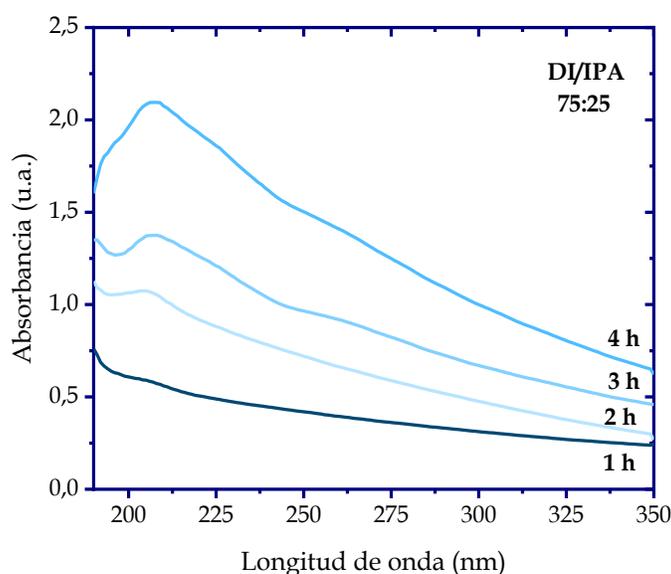


Figura 2.14. a) Espectros de absorción UV-Vis de las hBNNSs obtenidas con IPA 100% durante 1,2,3 y 4 horas y b) hBNNSs obtenidas con DI 100% durante 1, 2, 3 y 4 horas.

En la **Figura 2.14a** se muestra el espectro de absorción UV-Vis de las soluciones de hBNNSs en IPA 100% para 1, 2, 3 y 4 horas de exfoliación. En el espectro de la solución a la primera hora de sonicación, la absorción máxima se localizó a 190 nm, esta banda es debida a

la transición electrónica fundamental del semiconductor hBN. Después, en el espectro de la solución con 2 horas de exfoliación, además de la banda de absorción principal, también se aprecia una pequeña banda de absorción a una longitud de onda de aproximadamente 205 nm.

Mientras que, a 3 y 4 horas de sonicación, esta pequeña banda se define de manera más clara, debido al aumento de su intensidad, alcanzando un valor de 207 nm. El aumento de la absorbancia puede estar relacionado con el incremento del número de hBNNSs, es decir, conforme avanza el tiempo de sonicación, se obtienen más nanohojas. Mientras que, los espectros de las hBNNSs obtenidas con DI 100% durante 1, 2, 3 y 4 horas, mostrados en la **Figura 2.14b**, tienen un comportamiento similar. El espectro de la solución de hBNNSs a 1 hora de sonicación la banda de la transición electrónica fundamental es de baja intensidad y el hombro asociado a la formación de hBNNSs no se aprecia. En cambio, para la solución con 2 horas de exfoliación, el espectro empieza a mostrar un hombro en 204 nm. Después, para la tercera hora de exfoliación continua presente un hombro de la banda en la posición de 205 nm y finalmente a la cuarta hora la banda se define mucho mejor a una longitud de onda de 207 nm.



*Figura 2.15. Espectros de absorción UV-Vis de las hBNNSs obtenidas con la mezcla DI/IPA 75:25 durante 1,2,3 y 4 horas.*

Por último, en la **Fig. 2.15** se muestra el espectro de absorción de UV-Vis de las soluciones de hBNNSs obtenidas empleando DI/IPA 75:25 y 1, 2 3 y 4 horas de sonicación. En el espectro de la solución con 1 hora se observa la presencia de un pequeño hombro situado en 205 nm. A la segunda y tercera hora se define mejor la banda en 206 y 207 nm, respectivamente.

Finalmente, a las 4 horas, la banda es claramente definida, mostrando su intensidad máxima a la longitud de onda de 207 nm. Este valor fue obtenido para las soluciones de hBNNSs dispersas en IPA, DI y DI/IPA por lo que, se considera que está asociada a la presencia de las hBNNSs. Esto debido a un cambio estructural de material, es decir, se parte de hBN en bulto hasta obtener hojas cada vez más delgadas de hBN, lo que conlleva a un cambio en la energía de la banda prohibida, esa es la causa del desplazamiento de la banda de absorción, desde aproximadamente 190 nm para hBN en bulto a 207 nm para hBNNSs. Mientras que, el aumento de la intensidad de la banda es el reflejo del incremento de la cantidad de hBNNSs en la solución de exfoliación, obteniéndose una mayor intensidad cuando el disolvente usado en la exfoliación fue la mezcla DI/IPA, siendo esta mezcla de disolventes la que dio el mayor rendimiento de exfoliación.

### **2.3.3.2. Identificación de la estructura cristalina mediante DRX**

El estudio de la estructura cristalina de las hBNNSs fue realizado mediante la técnica de difracción de rayos X de polvos con radiación de  $\text{CoK}_{\alpha 1}$  en el rango de  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $110^\circ$  y con un tiempo de adquisición de 15 minutos. Los patrones de difracción se representan en la **Figura 2.16**. El patrón de difracción de las hBNNSs exfoliadas con IPA muestra seis líneas en las posiciones  $31.62^\circ$ ,  $49.71^\circ$ ,  $52.49^\circ$ ,  $65.17^\circ$ ,  $91.71^\circ$  y  $99.81^\circ$ , las cuales corresponden a la difracción provocada por los planos con índices de Miller (002), (100), (101), (004), (110) y (112), respectivamente, de la estructura hexagonal del BN. Los patrones de las hBNNSs exfoliadas con DI y la mezcla de DI/IPA muestran las mismas líneas en las mismas posiciones de las exfoliadas con IPA. Tales líneas coinciden con las reportada en la ficha PDF [96-202-6171] *hexagonal boron nitride*.

Comparando estos patrones con el de hBN en bulto, se observa que, posterior a la exfoliación, los picos de  $\text{B}_2\text{O}$  ya no están presentes en el patrón de difracción. Una posible explicación es que las partículas del compuesto de  $\text{B}_2\text{O}$ , a pesar de tener una estructura hexagonal y laminar como el hBN, no se exfolia bajo las mismas condiciones de exfoliación del hBN, es posible que el  $\text{B}_2\text{O}$  requiera condiciones experimentales diferentes. De manera que, durante el proceso de recuperación y purificación de las hBNNSs, las partículas de hBN en bulto y las de  $\text{B}_2\text{O}$  son separadas de las hBNNSs. Además, de acuerdo al cálculo del porcentaje de las fases de hBN bulto y  $\text{B}_2\text{O}$  mencionado en la sección **2.3.1.3.**, la concentración de  $\text{B}_2\text{O}$  es muy baja (6.3%).

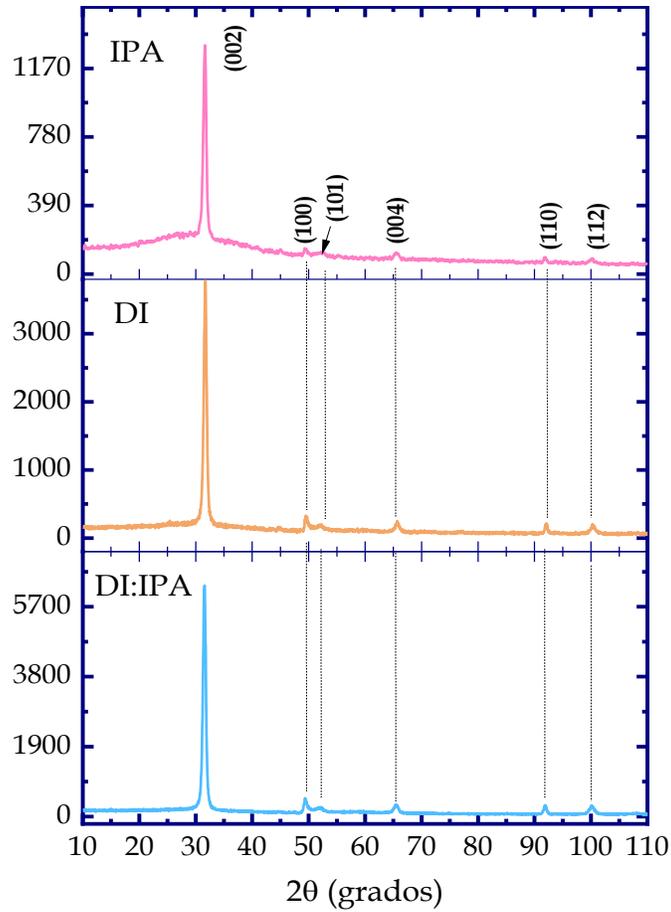


Figura 2.16. Patrones de difracción de las hBNNSs exfoliadas con IPA, DI y la mezcla DI/IPA 75:25.

Por otro lado, en la **Figura 2.17** se encuentran los patrones de difracción de rayos X, de las hBNNSs obtenidas en IPA, DI y DI/IPA, graficados desde 30 a 33.5°, que es la región donde se presenta la línea de difracción predominante asignada a los planos con índices de Miller (002), se puede notar una clara diferencia entre los tres patrones. Como se comentó anteriormente, el pico predominante en hBN en bulto se encuentra a  $2\theta = 31.17^\circ$ , mientras que, en DI/IPA, IPA y DI se encuentran a  $31.56^\circ$ ,  $31.63^\circ$  y  $31.72^\circ$ , respectivamente. Estos desplazamientos a la derecha se asocian espesor de las hojuelas, el cual disminuye por la exfoliación. Asociado a las moléculas de los disolventes y las burbujas generadas por la ultrasonificación entran en la estructura laminar y separan las hojas, aumentando la distancia de separación entre los planos (002) [77].

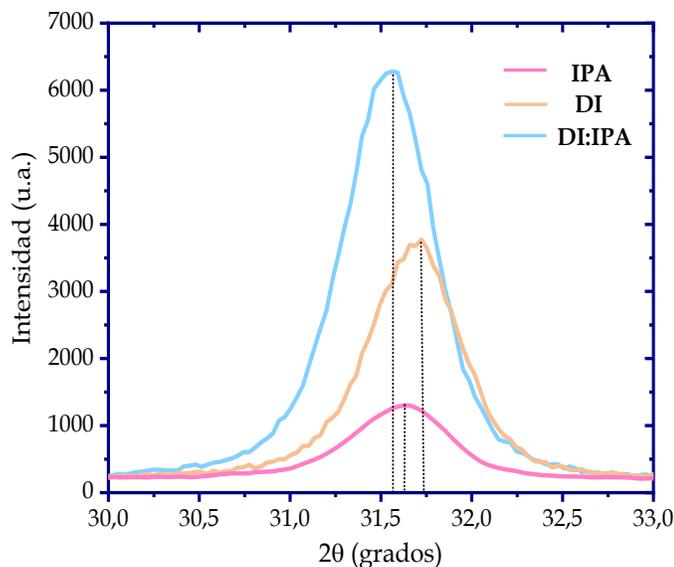


Figura 2.17. Intensidad de la línea de difracción (002) de las hBNNSs obtenidas de la exfoliación con IPA, DI y DI/IPA.

Además del corrimiento del ángulo de difracción, también se puede observar un cambio en la intensidad. En el hBN en bulto se tiene una intensidad de 8696.61 u.a. mientras que en las hBNNSs obtenidas por la exfoliación en DI/IPA, DI e IPA se tienen intensidades de 6275.04, 3777.30 y 1279.56 respectivamente. Como se puede observar la intensidad del hBN en bulto es mayor en comparación con las hBNNSs con los diferentes disolventes. Esto puede ser asociada a que las hojas cada vez fueron más delgadas, es decir, que las nanohojas están compuestas de pocas capas atómicas evidenciando la eficacia de la exfoliación con estos disolventes [154]. Cabe resaltar que, a pesar de que la intensidad disminuyó evidenciando la exfoliación del hBN esta disminución también puede ser asociado la cantidad de muestra que fue utilizado para el análisis. Para la obtención del patrón de difracción del hBN en bulto se utilizó polvo, el cual fue depositado en el porta muestras. En cambio, para el análisis de las hBNNSs se hizo uso de sustratos de vidrio donde se depositaron diferentes cantidades de gotas de las soluciones para formar una película y posteriormente realizar el análisis. Por lo que, la disminución de la intensidad también puede ser asociada a la cantidad de gotas utilizadas para formar las películas.

### 2.3.3.3. Modos de vibración mediante FT-IR y Raman

Las hBNNSs exfoliadas con DI, IPA y la mezcla de DI/IPA 75:25 fueron analizadas mediante espectroscopía FT-IR (Figura 2.18). Los espectros de las hBNNSs revelan bandas características del hBN, una banda ancha y asimétrica que se localiza entre 1330-1350  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente al modo de vibración de elongación B-N ( $\nu_{\text{B-N}}$ ) en el plano basal de la estructura de hBN y una segunda banda aguda ubicada entre 760-770  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al modo de vibración de deformación B-N-B ( $\delta_{\text{B-N-B}}$ ) fuera del plano [155, 156]. Estas bandas son presentadas en el hBN en bulto, por lo cual, el resultado demuestra que los disolventes IPA, DI y DI/IPA utilizados permitieron la exfoliación de hBN sin modificar la estructura del material.

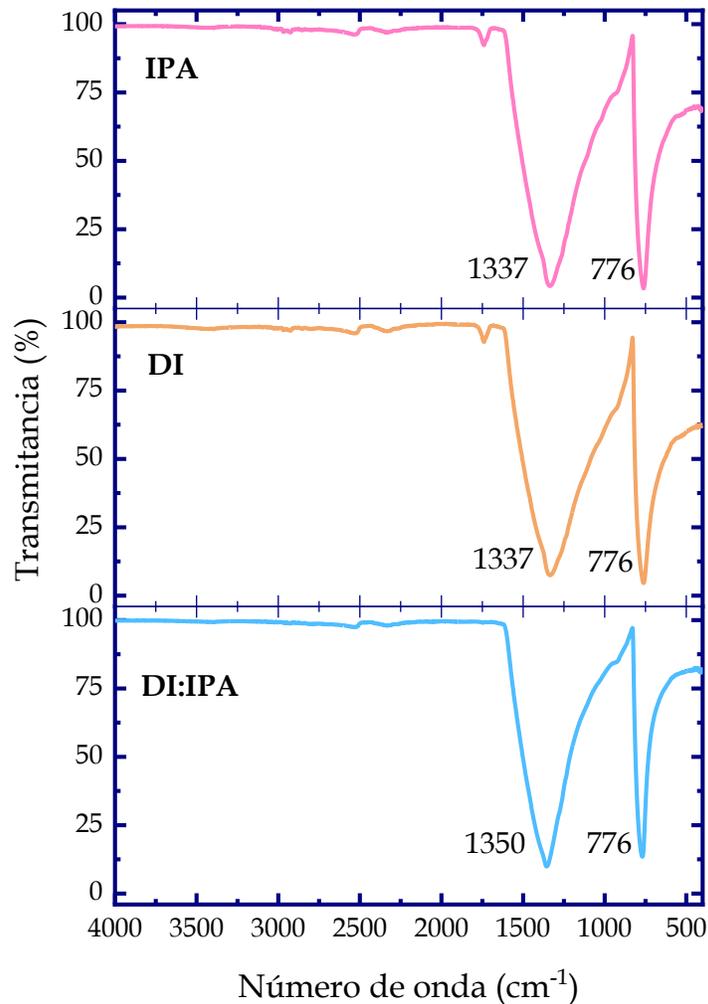
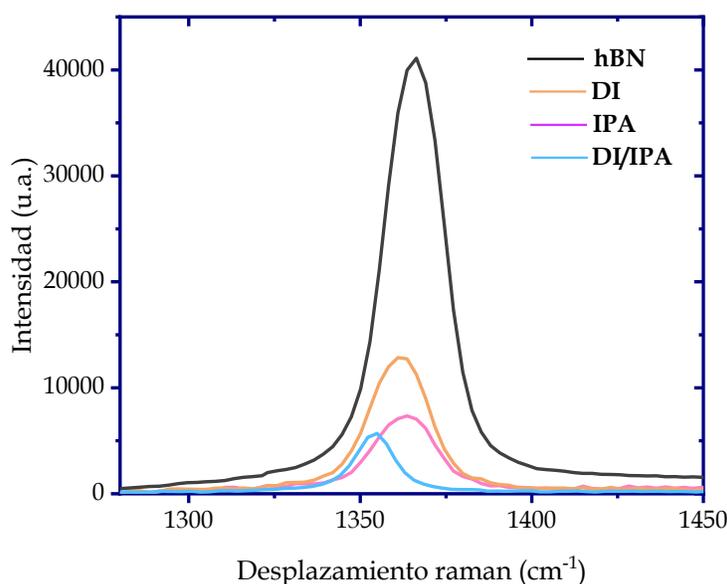


Figura 2.18. Espectros IR de las hBNNSs exfoliadas con DI, IPA y DI/IPA.

Sin embargo, para obtener más información estructural de las hBNNSs, se analizaron mediante Espectroscopía Raman. La espectroscopía Raman es una de las técnicas esenciales para la caracterización de nanomateriales 2D [157]. Las hBNNSs fueron analizadas mediante un espectrofotómetro microRaman utilizando un láser de 532 nm en un rango de 1000 a 2000  $\text{cm}^{-1}$ . En la **Figura 2.19** se muestran el espectro Raman de hBN y de las hBNNSs obtenidas con DI, IPA y DI/IPA a 4 horas de ultrasonicación.

El espectro Raman del hBN en bulto muestra una banda fuerte alrededor de 1361  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde al modo  $E_{2g}$  del enlace B-N mientras que, en las hBNNSs exfoliadas con los disolventes se puede observar que existe un ligero desplazamiento a mayor número de onda, ubicándose en 1337, 1337 y 1350  $\text{cm}^{-1}$  para las hBNNSs en DI, IPA y DI/IPA, respectivamente. A su vez, también se puede notar una disminución de la intensidad de la banda, indicando que el número de capas va decreciendo [154]. El hBN en bulto tiene una intensidad de 50446.51 mientras que, las hBNNSs obtenidas mediante la exfoliación en DI muestra una intensidad de 12813.80 indicando un menor número de capas de las hojas. Así mismo, la hBNNSs obtenidas mediante la exfoliación con IPA se tiene una intensidad de 7285, valor que es inferior al obtenido con DI.



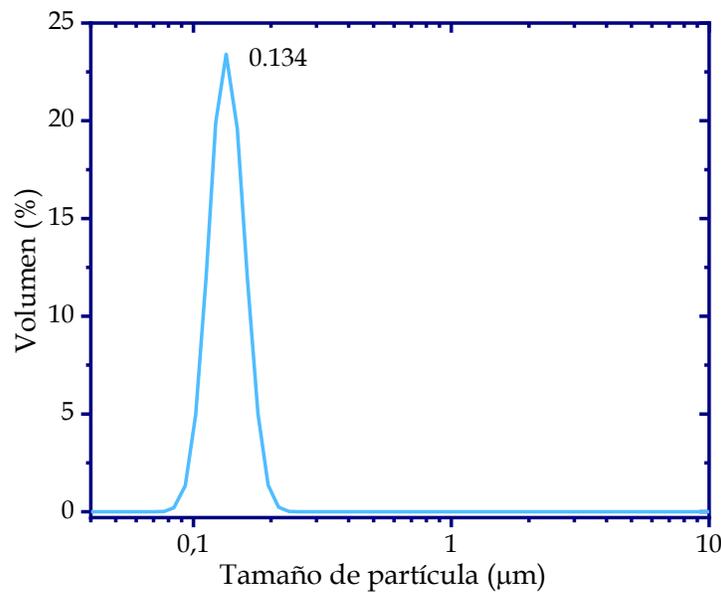
*Figura 2.19. Espectros Raman de las hBNNSs exfoliadas con IPA, DI y DI/IPA.*

Sin embargo, en las hBNNSs obtenidas con la mezcla de DI/IPA 75:25 se puede apreciar una disminución considerable de la intensidad con un valor de 5602 en comparación al hBN

en bulto. Esta disminución drástica de la intensidad evidencia la obtención de nanohojas en bicapas. Ji y colaboradores reportan que la intensidad del pico está relacionada con la cantidad de láminas o capas que tienen estas hojas. Entre mayor sea la intensidad, mayor será la cantidad de capas que forman las hBNNSs, por lo que, al tener menores intensidades de este pico indica que se tienen hBNNSs formadas de tri, bi y monocapas [158].

#### 2.3.3.4. Determinación del tamaño de partícula mediante ATP

El tamaño de partícula y la distribución del tamaño de partícula de las hBNNSs obtenidas con la mezcla DI/IPA 75:25 y 4 horas de exfoliación se determinó mediante la técnica de Análisis de Tamaño de Partícula por Difracción Láser (ATP). En un rango de medición de  $0.040\ \mu\text{m}$  a  $2000\ \mu\text{m}$ . En la **Figura 2.20** se muestra la curva de proporción porcentual de volumen de tamaño de partícula.

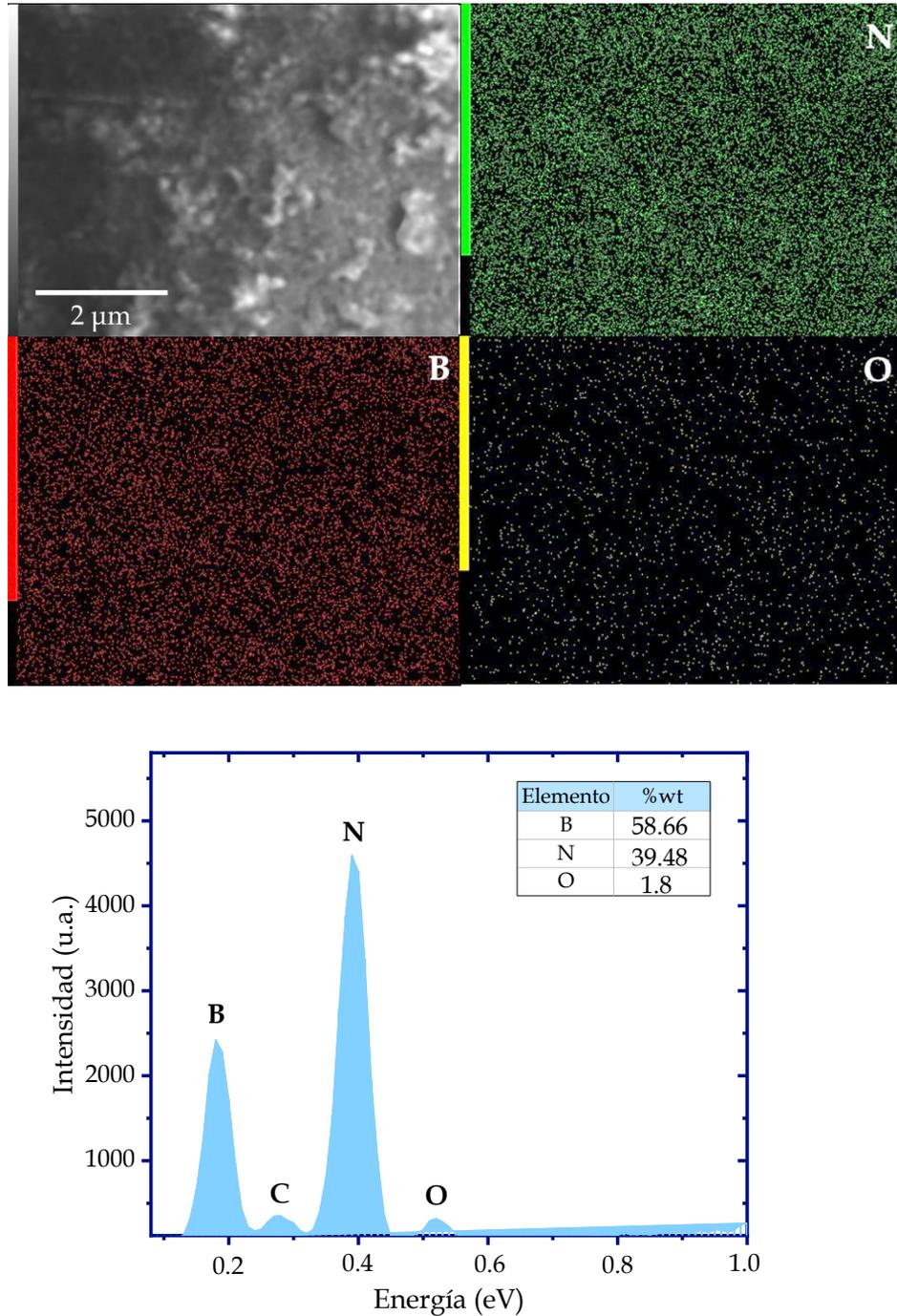


*Figura 2.20* Curva de proporción porcentual de tamaño de partícula de las hBNNSs obtenidas con DI/IPA 75:25.

En la curva se puede observar un comportamiento monomodal con un tamaño promedio de  $0.134\ \mu\text{m}$ , es decir,  $134\ \text{nm}$ . La presencia de un rango estrecho de partículas indica que posterior al procedimiento de centrifugación realizado después de la exfoliación de hBN se eliminó el polvo no exfoliado y las hBNNSs de mayor tamaño, dejando únicamente las hBNNSs más pequeñas y delgadas.

### 2.3.3.5. Identificación elemental de la composición mediante EDS y XPS

La identificación elemental de las nanohojas de hBN fue obtenido mediante EDS acoplado a un SEM. En la **Figura 2.21** se muestra una imagen de SEM, el mapeo elemental y el espectro EDS de las hBNNSs obtenidas de la mezcla DI/IPA 75:25 durante 4 horas de exfoliación.



*Figura 2.21. Mapeo elemental y espectro EDS de las hBNNSs con la mezcla DI/IPA 75:25 durante 4 horas de exfoliación.*

El mapeo muestra la presencia de los elementos B, N y O. Se muestra una distribución homogénea entre el B y N además de la ligera presencia de oxígeno. En el espectro EDS muestra las bandas de B, N y O además de los porcentajes en peso 58.66%, 39.48% y 1.86%, respectivamente.

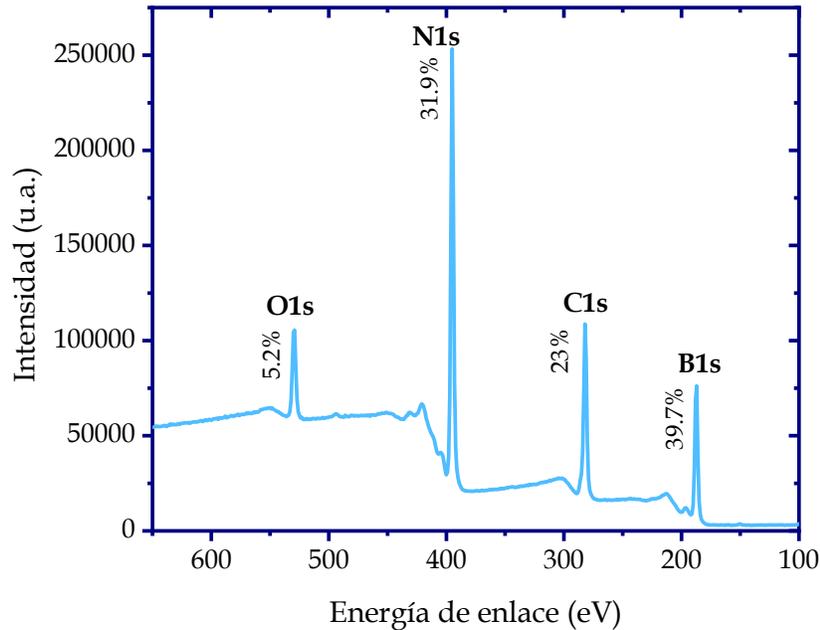
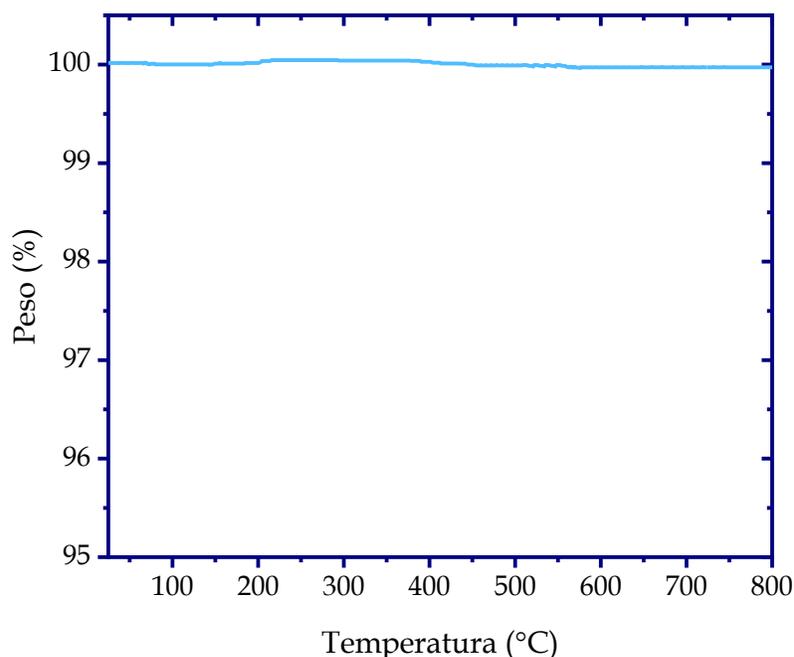


Figura 2.22. Espectro XPS de las hBNNSs obtenidas con la mezcla DI/IPA 75:25 durante 4 horas de ultrasonificación.

Por otro lado, en la **Figura 2.22** se muestra el espectro XPS de la muestra de hBNNSs que presenta los elementos B, N, C, O con porcentajes de 39.7%, 31.9%, 23% y 5.2%, respectivamente. En ambos espectros se puede observar una disminución del porcentaje de O presente en la muestra. En bulto, la presencia de O es debido a la impureza por lo que al obtener las nanohojas a partir de la exfoliación con la mezcla de DI/IPA 75:25 permite la eliminación de esta impureza. Esto previamente observado en los patrones de DRX de las nanohojas.

### 2.3.3.6. Determinación de estabilidad térmica mediante TGA

La determinación de la estabilidad térmica de las hBNNSs se realizó mediante la técnica de Análisis Termogravimétrico. En la **Figura 2.23** se observa el termograma de TGA de las hBNNSs obtenidas mediante el método LPE con la mezcla de disolventes DI/IPA, 75:25.

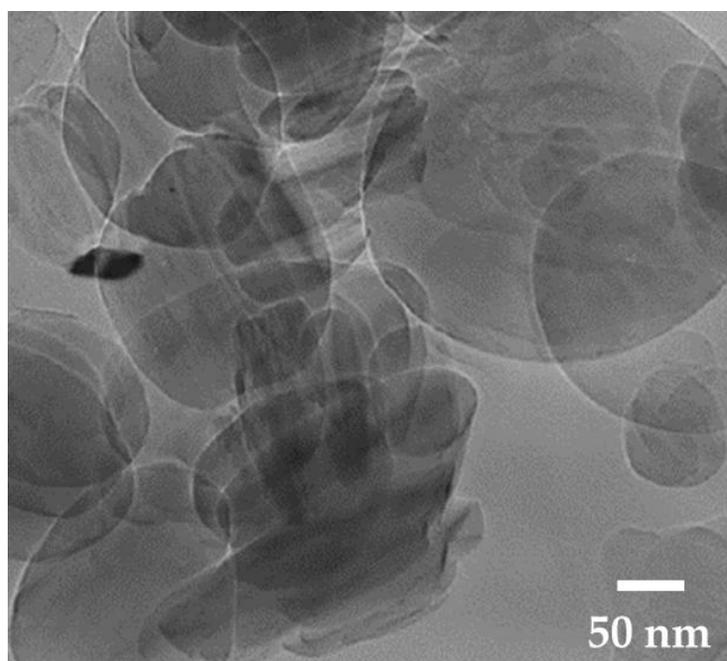


*Figura 2.23. Termograma de TGA de hBNNSs*

En la curva se aprecia que las hBNNSs no sufre ningún evento que indique una pérdida de peso considerable, lo que confirma la buena estabilidad térmica de las hBNNSs a temperaturas de hasta 800°C y en una atmósfera de nitrógeno. De acuerdo a la literatura, el hBN es estable a temperatura superiores a 1000°C en aire, 1400°C en vacío y hasta 2850°C en una atmósfera inerte [49]. Sin embargo, en el termograma es posible apreciar un ligero aumento de peso en el rango de aproximadamente 180 y 450°C que puede relacionarse con un proceso de oxidación-reducción. Adicionalmente, se releva una ligera pérdida del 0.03%, que puede ser asociada a la pérdida de una pequeña cantidad de humedad y/o impurezas de las hBNNSs o también puede deberse al rango de error  $\pm 1-2\%$  del equipo.

### 2.3.3.7. Identificación de la morfología mediante TEM

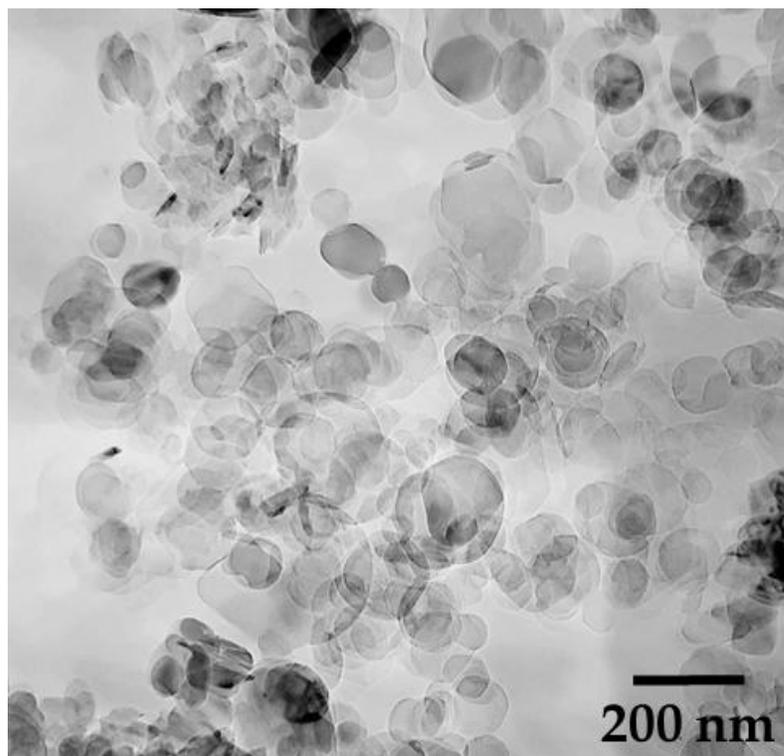
El tamaño, distribución y forma de las hBNNSs exfoliadas con IPA, DI y mezcla de DI/IPA fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de transmisión a un voltaje de aceleración de 200 kV y a diferentes aumentos. Esta técnica de caracterización es una de las principales que demuestran la obtención de estas nanoestructuras. La **Figura 2.24** muestra una imagen de TEM de campo brillante de las hBNNSs exfoliadas con IPA durante cuatro horas. Se puede observar que las hBNNSs son relativamente gruesas ya que en la imagen se notan de color más oscuro, lo que quiere decir que con IPA no se logró separar todas las hojas de las escamas de hBN en bulto.



*Figura 2.24.* Imagen de campo claro de TEM de las hBNNSs exfoliadas con IPA durante cuatro horas.

Esto concuerda con el resultado de espectroscopía Raman, el cual reveló que las hBNNSs obtenidas en IPA son formadas de varias capas atómicas, es por esto que, en la imagen se aprecian zonas oscuras, debido a que el número de electrones que logran atravesar las hojas es menor que en las zonas que muestran un color claro o brillante. Las hBNNSs obtenidas mediante la exfoliación con DI tuvieron un resultado similar en el análisis de TEM. Por otro lado, es importante mencionar que la diversidad de dimensiones de las hBNNSs es debido a la naturaleza del hBN en bulto.

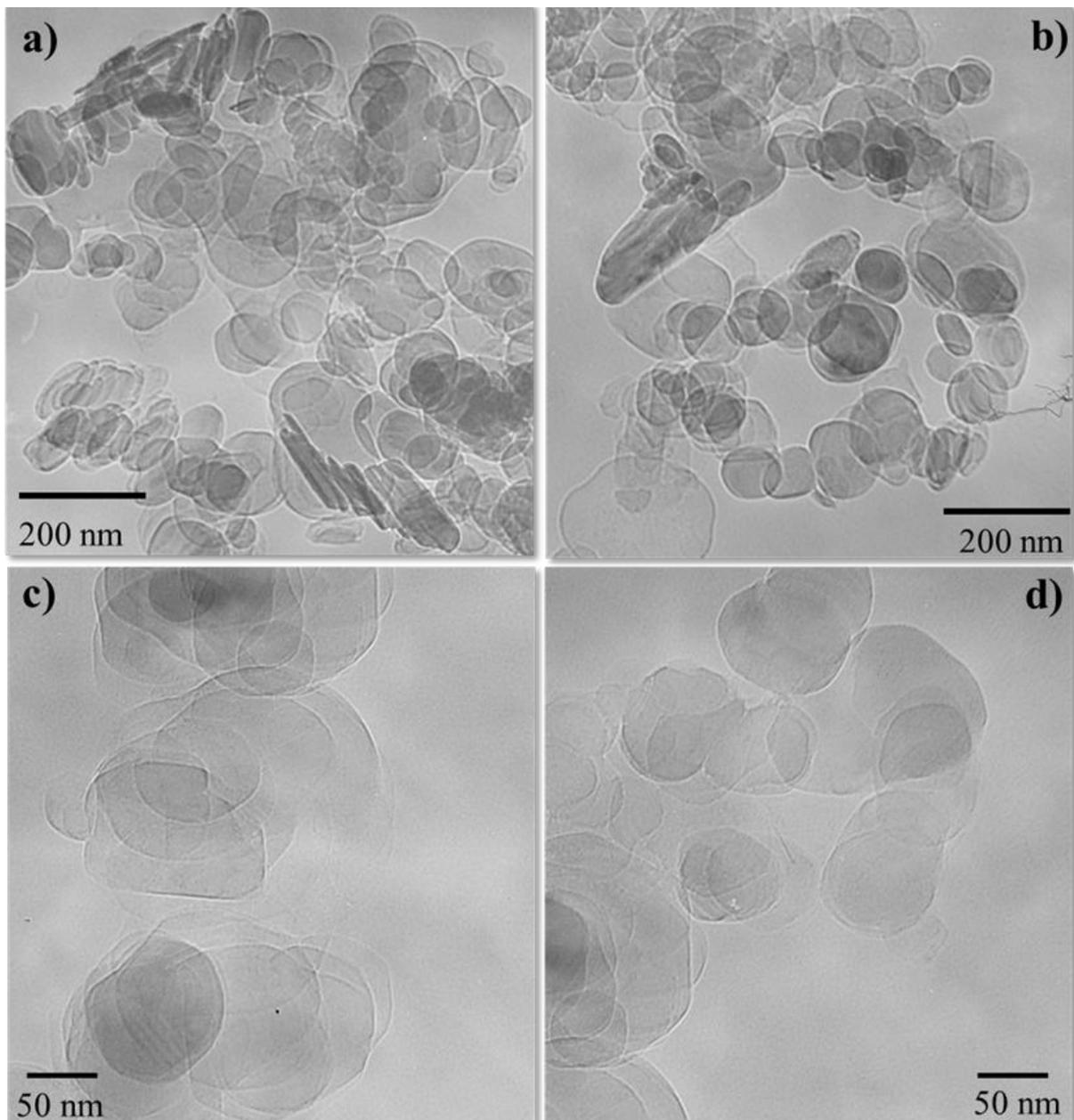
En cambio, las hBNNSs con la mezcla DI/IPA 75:25 presentó una mayor cantidad de nanohojas de acuerdo a la **Figura 2.25**. En esta imagen de campo brillante se observa mayor número de nanohojas después de cuatro horas de ultrasonificación. La mayor cantidad de nanohojas es esperado, debido a que con cuatro horas de exfoliación se obtuvo un 66% de rendimiento.



*Figura 2.25. Imagen de TEM de campo claro de las hBNNSs exfoliadas con la mezcla DI/IPA 75:25 durante cuatro horas.*

Esto coincide con el hecho de que aún sigue habiendo zonas oscuras, reflejando algunas hojas con varias capas de espesor. Para poder observar la evolución de obtención de las nanohojas de hBNNSs conseguidas con la mezcla de disolventes, se tomaron imágenes a los diferentes tiempos de ultrasonificación, es decir, 1, 2, 3 y 4 horas. La imagen **Figura 2.26a** corresponde a una imagen de TEM de campo claro de las hojas después de una hora de exfoliación, en donde se aprecia como las partículas de hBN empiezan a separarse revelando la presencia de nanohojas de hBN. Sin embargo, el tiempo no ha sido suficiente ya que también se aprecia la existencia de partículas más oscuras que corresponden a hBN en bulto. En la **Figura 2.26b** se muestra la imagen de campo claro del resultado de la exfoliación a dos horas de ultrasonificación. En la imagen se puede apreciar una menor presencia de bulto y a su vez la cantidad de hBNNSs aumenta indicando una mayor separación de hojas en comparación con

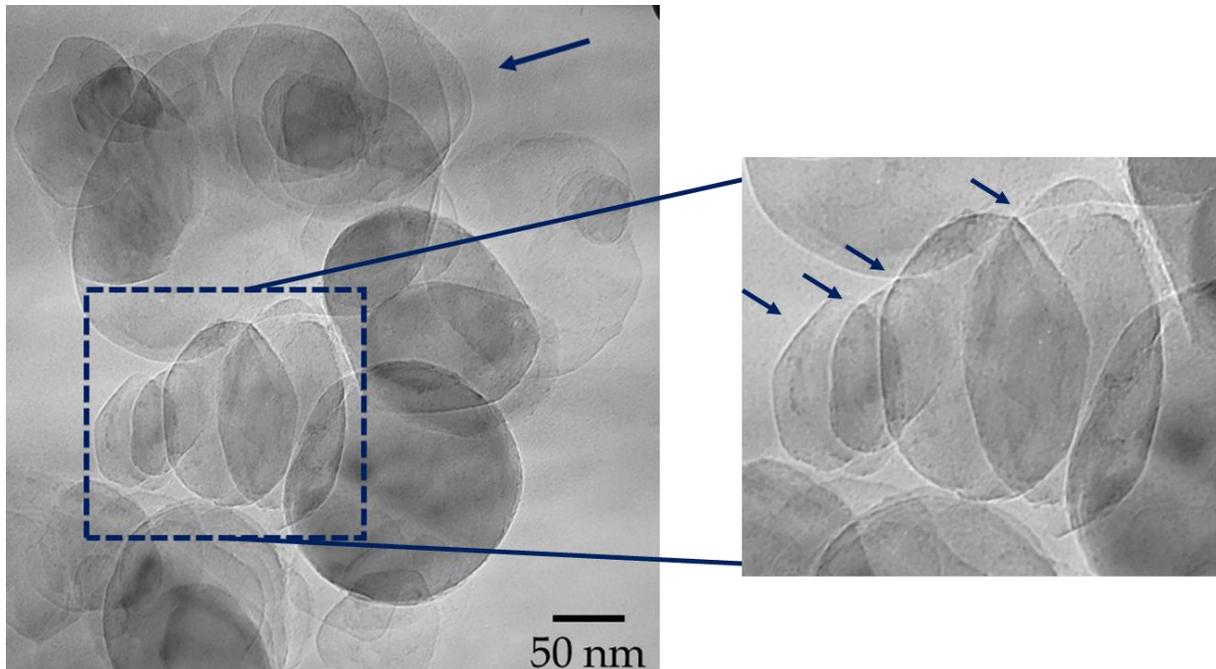
la primera hora de exfoliación. Aunque aún se aprecian hojas con tonalidades oscuras (hBN en bulto) que requiere aún más tiempo de ultrasonificación.



*Figura 2.26. Imágenes de campo claro de TEM de las hBNNSs exfoliadas con la mezcla DI/IPA a diferentes tiempos a) 1 hora, b) 2 horas c) 3 horas y d) 4 horas*

En **Figura 2.26c** se muestran las hBNNSs producidas con la exfoliación posterior a 3 horas de sonicación. En este tiempo de sonicación no se logra apreciar el bulto por lo que a este tiempo se está logrando separar más hojas a comparación a los anteriores tiempos. Es evidente que, conforme avanza el tiempo de ultrasonificación, las hojas se van apreciando cada vez más

tenues, lo que indica que son muy delgadas, esto evidencia que existe una mayor separación de hBNNSs. Finalmente, la imagen de TEM de campo claro de la **Figura 26d** muestra las hBNNSs producidas después de 4 horas de ultrasonificación. En esta imagen, apreciar las hBNNSs es más difícil, ya que como su espesor es tan pequeño, el número de electrones del haz que logran atravesarlas es muy grande, se puede considerar que son transparentes a los electrones de haz, por lo tanto, dan muy poco contraste en la imagen.



*Figura 2.27. a) Imagen de TEM de campo claro del proceso de exfoliación de las hBNNSs*

En la **Figura 2.27** se observa una imagen de TEM de campo claro donde se aprecia con más claridad el proceso de exfoliación usando la mezcla DI/IPA 75:25. En la ampliación realizada a una zona de la imagen se logra notar cómo es que se separan las nanohojas a partir del bulto posterior a las 4 horas de exfoliación obteniendo 4 nanohojas para esa zona. Por otro lado, la determinación de la distancia interplanar dentro de las hBNNSs obtenidas con la mezcla de disolventes fue analizada empleando una imagen de TEM de alta resolución, como la que se muestra en la **Figura 2.28**.

Sin embargo, a pesar de ser una imagen de alta resolución donde ya es visible el arreglo atómico, es complicado realizar la medición con la escala que proporciona la imagen. Por lo cual, se realiza un procedimiento en un procesador de imágenes llamado ImageJ. Aquí, se realiza una ampliación de la zona donde se encuentra visible el arreglo atómico (**Figura 2.29a**),

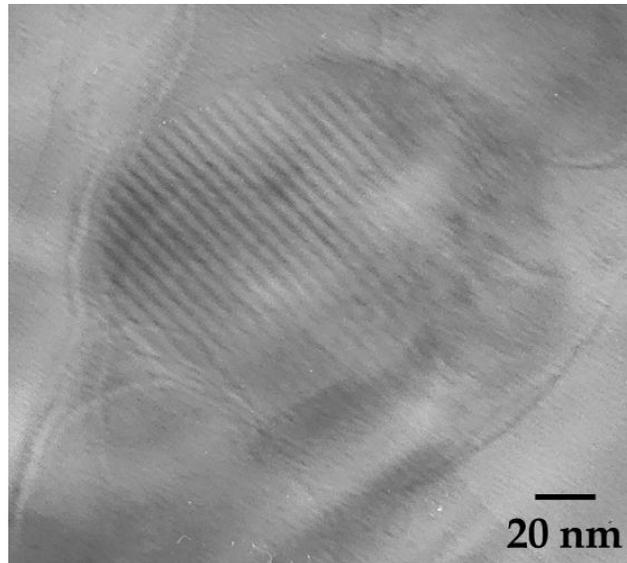


Figura 2.28 Imagen de TEM de alta resolución de hBNNSs obtenidas con la mezcla DI/IPA 75:25

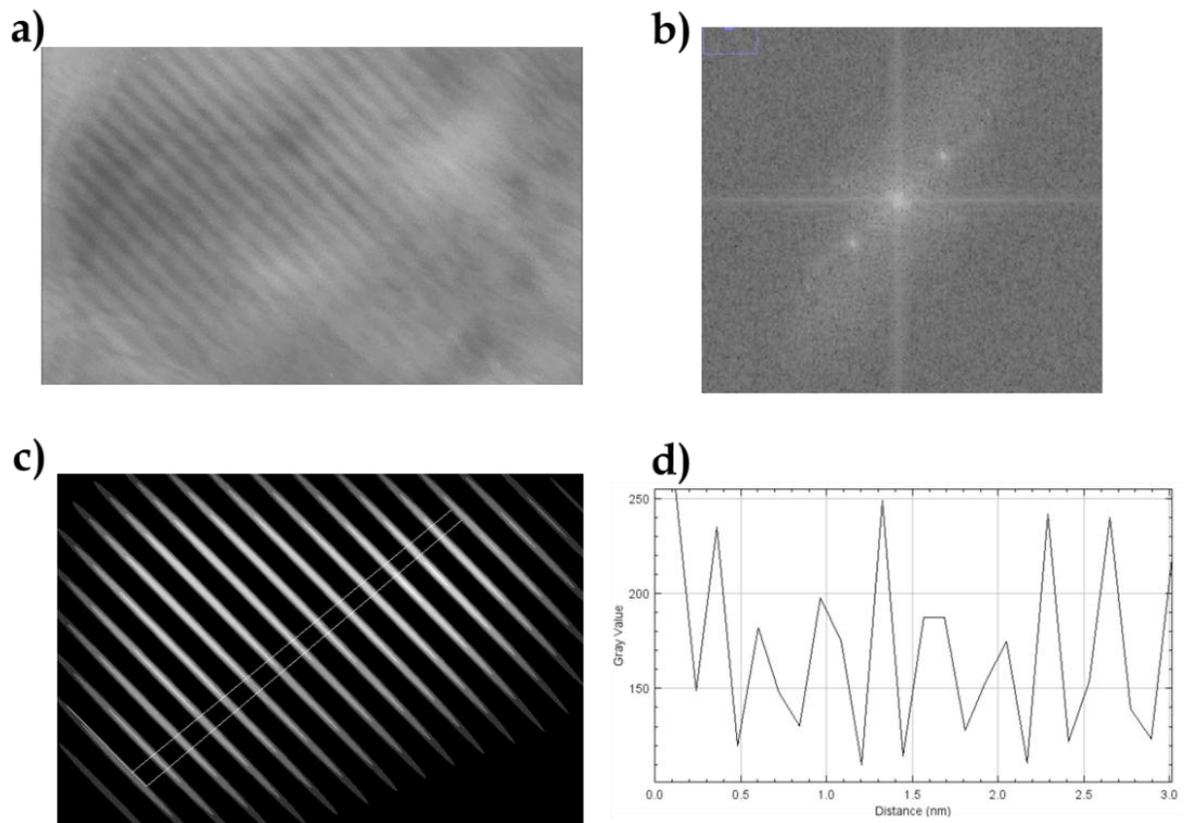
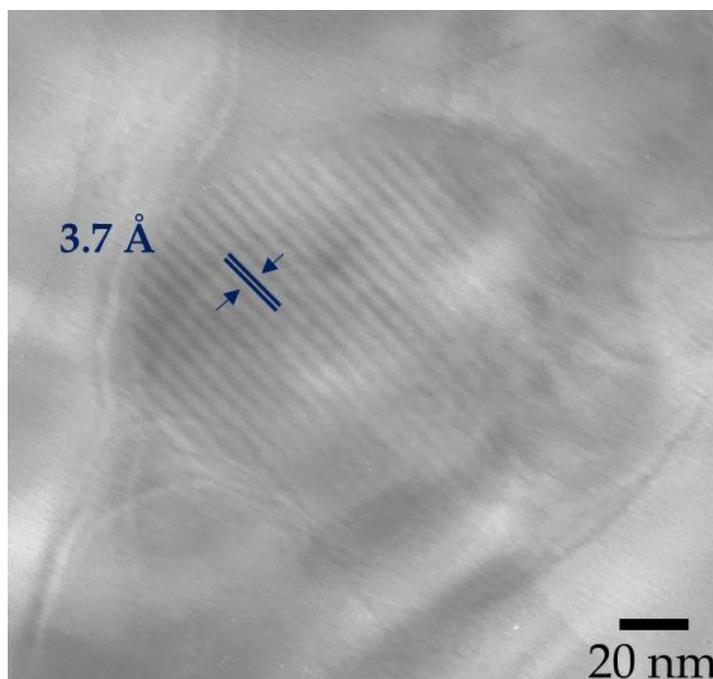


Figura 2.29. Capturas de pantalla del procedimiento realizado para la medición de distancia interplanar empleando una imagen de TEM de alta resolución y el programa ImageJ.

después con ayuda de la Transformada de Fourier Rápida (FFT, por sus siglas en inglés *Fast Fourier Transform*), la cual nos generará un patrón de difracción de electrones simulado (**Figura 2.29b**). Se selecciona un punto brillante y se procede a realizar la FFT inversa para obtener un arreglo atómico simulado y se realizan las mediciones entre las líneas (**Figura 2.29c**). Posteriormente se obtiene una gráfica de perfil, el cual nos proporcionará una medición de distancia entre las líneas medidas (**Figura 2.29d**).



**Figura 2.30.** Imagen de TEM de alta resolución de una hBNNSs con su respectiva distancia interplanar.

Después de este procedimiento, se obtiene un valor de 33.3 Å, el cual se divide entre los picos que se muestran en el gráfico, dando lugar a un valor de 3.7 Å de distancia interplanar, valor cercano reportado para hBN que es de 0.35 nm correspondiente al plano (002). Finalmente, este valor es colocado a la imagen de alta resolución de TEM (**Figura 2.30**). Finalmente, se obtuvo un patrón de difracción de electrones de área selecta (SAED, por sus siglas en inglés *Select Area Diffraction Pattern*) de las hBNNSs obtenidas con la mezcla DI/IPA 75:25 (**Figura 2.31**).

El patrón de difracción muestra la típica simetría séxtuple, característica del hBN, lo cual demuestra que el proceso de exfoliación no alteró la estructura cristalina del material. El patrón fue tomado con un voltaje de 200 kV y una longitud de cámara de 100 cm.

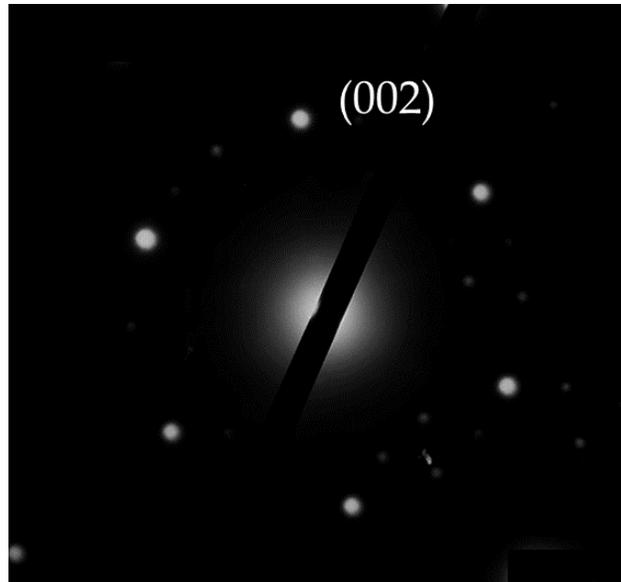
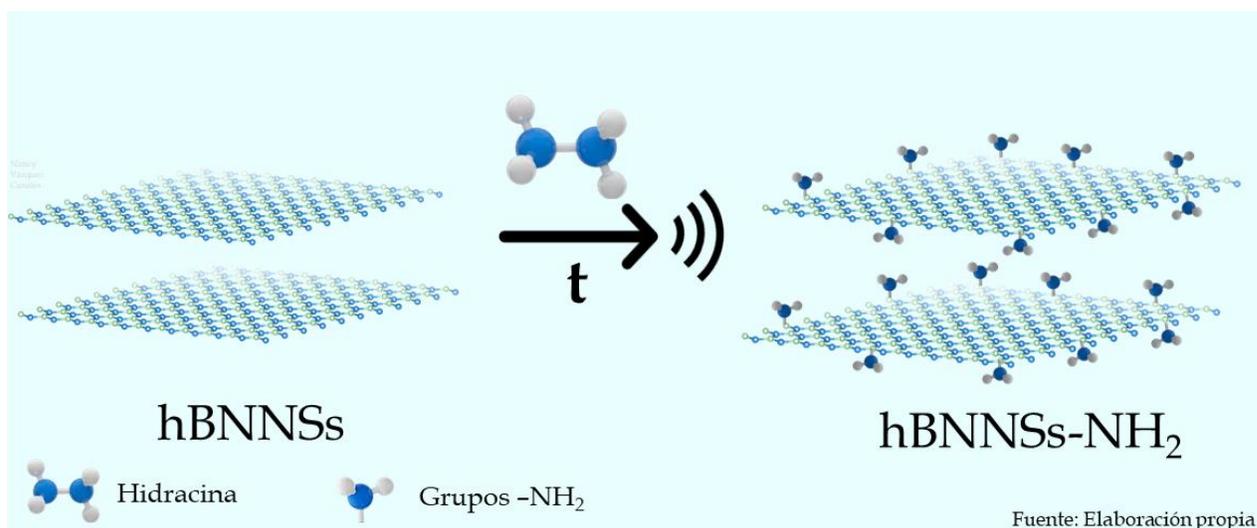


Figura 2.31. Patrón SAED de las hBNNSs

Sin embargo, para indexar estos puntos de difracción de electrones es necesario realizar el siguiente procedimiento: con la ayuda de una regla se midió la distancia del punto central hacia los puntos brillantes, los cuales representan los valores de  $r$  en la siguiente ecuación  $rd=\lambda L$  donde  $d$  es la distancia interplanar,  $\lambda$  es la longitud de onda de los electrones ( $0.0025 \text{ \AA}$ ) y  $L$  es la longitud de cámara. Por lo que los valores de  $r$ , fueron sustituidos en la ecuación para obtener los valores de la distancia interplanar. Finalmente, estos valores fueron comparados con la ficha PDF [96-202-6171] de hBN y se asignaron los índices de Miller. El resultado demuestra que los puntos brillantes del patrón corresponden a la difracción de electrones debida a la familia de planos atómicos con índices de Miller (002) que conforman la fase hexagonal.

### 2.3.4. Modificación superficial de las hBNNSs

La modificación superficial de las hBNNSs se realizó mediante la incorporación de grupos  $-NH_2$ , para lo cual se utilizó el método de funcionalización asistido por ondas ultrasónicas, como se describe en la **Figura 2.32**. Para la funcionalización de la superficie de las hBNNSs se usaron diferentes cantidades de hidracina manteniendo constante la cantidad de hBNNSs. Es bien conocido que la modificación superficial de las hBNNSs mediante la adición de ciertos grupos funcionales mejora la interacción entre la superficie de las hBNNSs y otras especies químicas, debido a que la funcionalización aumenta la reactividad de la superficie de las hBNNSs.



*Figura 2.32. Esquema del proceso de funcionalización de las hBNNSs con grupos  $-NH_2$ .*

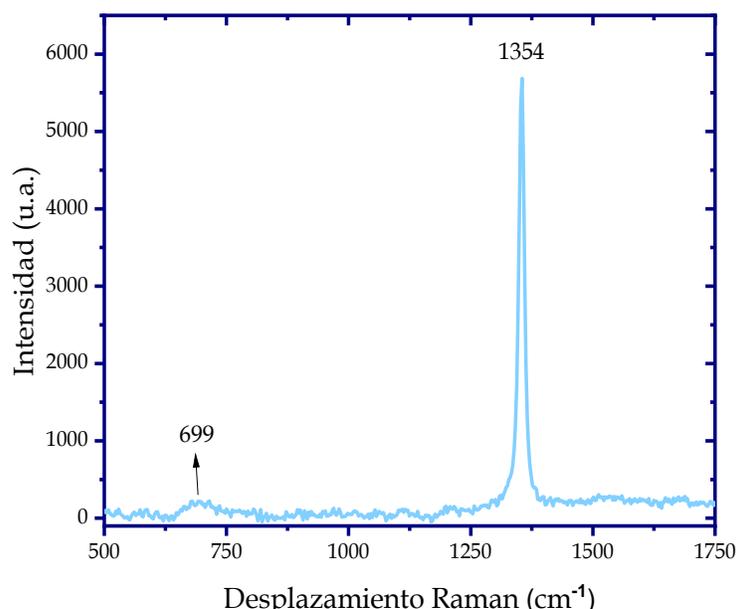
En la funcionalización de las hBNNSs el empleo de ondas ultrasónicas favorece la formación de radicales a través de zonas localizadas de alta presión y puntos calientes de temperatura durante la implosión de burbujas que forman la cavitación [159] lo que puede causar la ruptura de las moléculas de solvente [160]. En general, la interacción más favorable se establece entre el átomo de N del grupo  $-NH_2$  y el átomo de B, principalmente los átomos de B localizados en los bordes de las hBNNSs, lo que proporciona una estructura más estable [147] en comparación con otras interacciones, por ejemplo, con B sobre la superficie de las hojas. Durante esta interacción (B-NH<sub>2</sub>) se forman nuevos enlaces covalentes B-N, de manera que los grupos  $-NH_2$  quedan orientados paralelamente al plano de las nanohojas de hBN.

### 2.3.4.1. Caracterización de las hBNNSs funcionalizadas con grupos NH<sub>2</sub>

La confirmación de la funcionalización de las hBNNSs con los grupos -NH<sub>2</sub> se realizó mediante diferentes técnicas de caracterización por Raman, FT-IR y TGA, los resultados obtenidos con esas técnicas se presentan a continuación.

### 2.3.4.2. Modos vibracionales mediante Raman y FT-IR

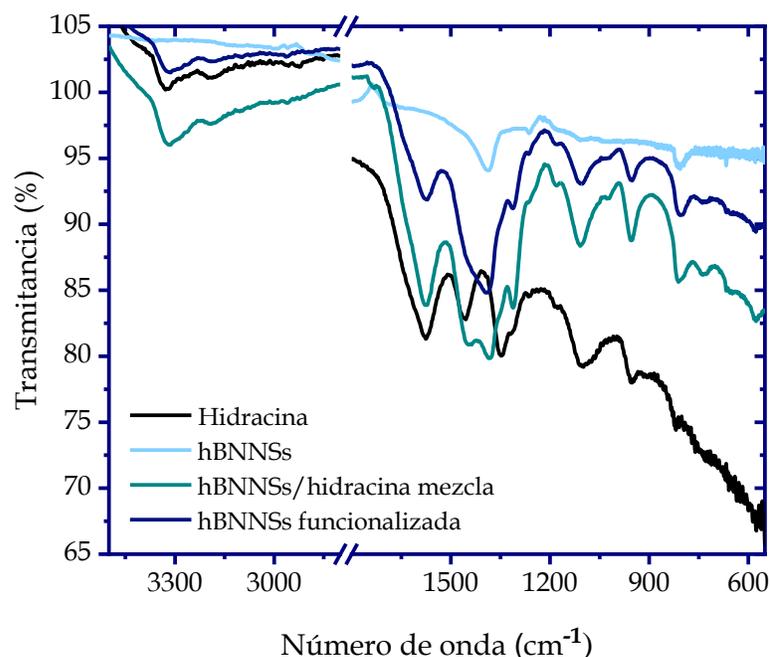
La determinación de los modos de vibración de las hBNNSs funcionalizadas fue realizada por espectroscopía Raman e IR. Estas técnicas fueron usadas para confirmar la modificación superficial de las hBNNSs. En la **Figura 2.33** se muestra el espectro Raman de las hBNNSs-NH<sub>2</sub> obtenidas con la relación en peso 2:1 de hidracina: hBNNSs. En el espectro se observa una banda intensa en la posición de 1354 cm<sup>-1</sup>, correspondiente al modo E<sub>2g</sub> del enlace B-N.



*Figura 2.33. Espectro Raman de las hBNNSs funcionalizadas con grupos amino*

Además de esa banda también se observa una banda situada en 699 cm<sup>-1</sup>, que ha sido asignada al grupo -NH<sub>2</sub> particularmente al modo de vibración de deformación fuera el plano del tipo balanceo [161]. La identificación de los grupos funcionales y confirmación de la funcionalización de las hBNNSs también se realizó mediante espectroscopía de absorción infrarroja. A modo de comparación, los espectros de hidracina, hBNNSs, la mezcla de hBNNSs con hidracina sin tratamiento ultrasónico y después del tratamiento ultrasónico se muestran en la **Figura 2.34** y la asignación de las bandas de absorción se resume en la **Tabla 2.2**.

El espectro de las hBNNSs sin funcionalizar muestra bandas de absorción a 1387 y 813  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes al modo de vibración de estiramiento de anillo B-N en el plano (modo  $E_{1u}$  IR-activo) y al modo de vibración de flexión B-N-B fuera del plano (modo  $A_{2u}$  IR-activo), respectivamente [162]. Es importante mencionar que no se observó ninguna banda de absorción en el rango espectral de 3000 a 3500  $\text{cm}^{-1}$ , lo que indica que los hBNNSs no contienen grupos funcionales (como -OH o -NH<sub>2</sub>) enlazados en su superficie, lo que demuestra la fuerte estabilidad química de los hBNNSs. En cambio, en el espectro de hidracina, la región de número de onda más grande muestra las bandas características de los modos de vibración de estiramiento asimétrico y simétrico de los grupos -NH<sub>2</sub> localizados aproximadamente a 3324 y 3194  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Además, en la región de 1750-800  $\text{cm}^{-1}$ , el espectro IR revela bandas de absorción a 1577, 1455, 1349, 1316 y 954  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponden a diferentes modos de vibración de flexión de los grupos -NH<sub>2</sub> (ver **Tabla 2.2**). Finalmente, el mismo espectro también presenta una banda ubicada a 1100  $\text{cm}^{-1}$  que ha sido asignada al modo de vibración de estiramiento del enlace N-N [163].



*Figura 2.34. Espectros IR de hidracina, hBNNSs, hBNNSs/hidracina sin tratamiento ultrasónico y hBNNSs/hidracina después del tratamiento ultrasónico.*

**Tabla 2.2.** Asignación de las principales bandas de absorción del espectro IR de hBNNSs, hidracina, hBNNSs/hidracina antes y después del tratamiento ultrasónico. Abreviaturas: v: elongación;  $\delta$ : deformación; as: asimétrico; sim: simétrico; ras: oscilación asimétrica; rs: oscilación simétrica; w: balanceo.

Modo de vibración	Posición de la banda de absorción (cm <sup>-1</sup> )			
	hBNNSs	Hidracina	hBNNSs/hidracina sin tratamiento ultrasónico	hBNNSs-NH <sub>2</sub>
E <sub>1u</sub> (B-N)	1387	----	1383	1392
A <sub>2u</sub> (B-N-B)	813	----	813	803
v <sub>as</sub> (N-H)	----	≈ 3324	≈ 3318	≈ 3317
v <sub>sym</sub> (N-H)	----	≈ 3194	≈ 3191	≈ 3188
	----	1577	1577	1577
$\delta_{ras}$ (N-H)	----	1455	1455	1455
$\delta_{rs}$ (N-H)	----	1349	1349	1349
	----	1316	1316	1316
v (N-N)	----	1100	1100	1100
$\delta_w$ (N-H)	----	954	954	954

Por otro lado, el espectro de la mezcla hBNNSs-hidracina contiene las bandas correspondientes a los modos de vibración de estiramiento del anillo B-N y flexión B-N-B del nitruro de boro, así como las bandas debidas a los modos de vibración de la hidracina, la mayoría de las bandas se encontraron prácticamente en las mismas posiciones con respecto a los espectros de hidracina y hBNNSs. Sólo las bandas debidas a los modos de vibración de estiramiento del -NH<sub>2</sub> exhibieron un desplazamiento hacia números de onda más bajos, de 3324 a 3318 cm<sup>-1</sup> para el modo asimétrico y de 3194 a 3191 cm<sup>-1</sup> para el modo simétrico. Este ligero desplazamiento de las bandas de elongación del grupo -NH<sub>2</sub> sugiere una interacción débil entre la hidracina y las hBNNSs.

Comparando el espectro IR de hBNNSs tratadas con ondas ultrasónicas en presencia de hidracina con el espectro de la mezcla hBNNSs-hidracina, se observaron dos comportamientos distintos de las bandas de absorción: (i) la posición de las bandas de nitruro de boro cambia después del proceso de sonicación, como se puede ver en las **Figuras 2.35a** y **2.35b**, la banda del modo de vibración de estiramiento de anillo B-N en el plano ubicada en 1387 cm<sup>-1</sup> en el espectro de la mezcla hBNNSs-hidracina se desplazó a 1392 cm<sup>-1</sup> en el espectro de las hBNNSs funcionalizadas, mientras que la banda del modo de vibración de flexión B-N-B fuera del plano se desplazó de 813 cm<sup>-1</sup> (para la mezcla hBNNSs-hidracina) a 803 cm<sup>-1</sup> para las hBNNSs funcionalizadas, y (ii) se observó una disminución notable en la intensidad de las bandas debido a los modos de vibración de los grupos -NH<sub>2</sub>, especialmente las bandas de los

modos de vibración de flexión localizado en la región de 1700 a 1250  $\text{cm}^{-1}$ , como se puede ver en la Figura 2.35c.

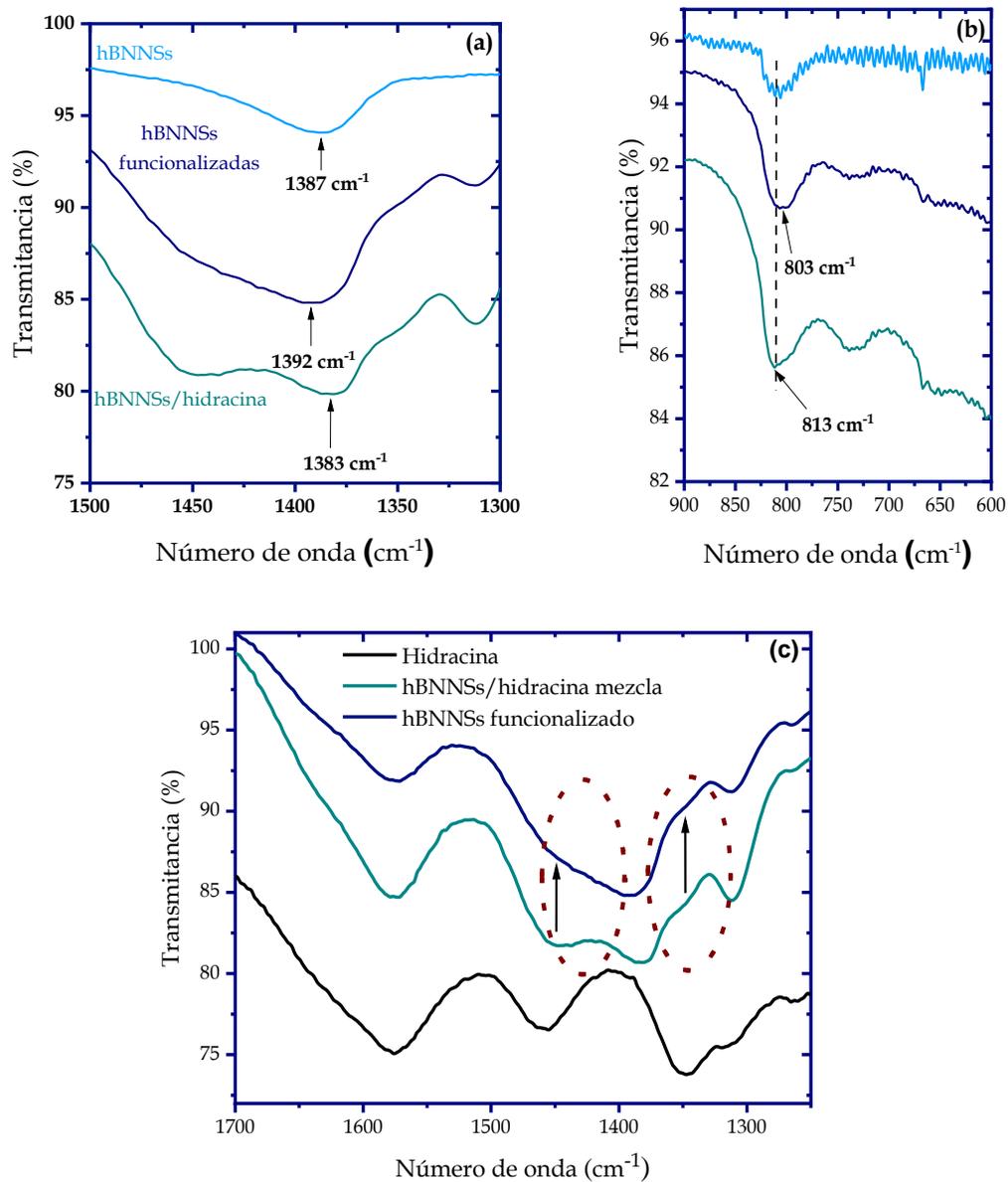


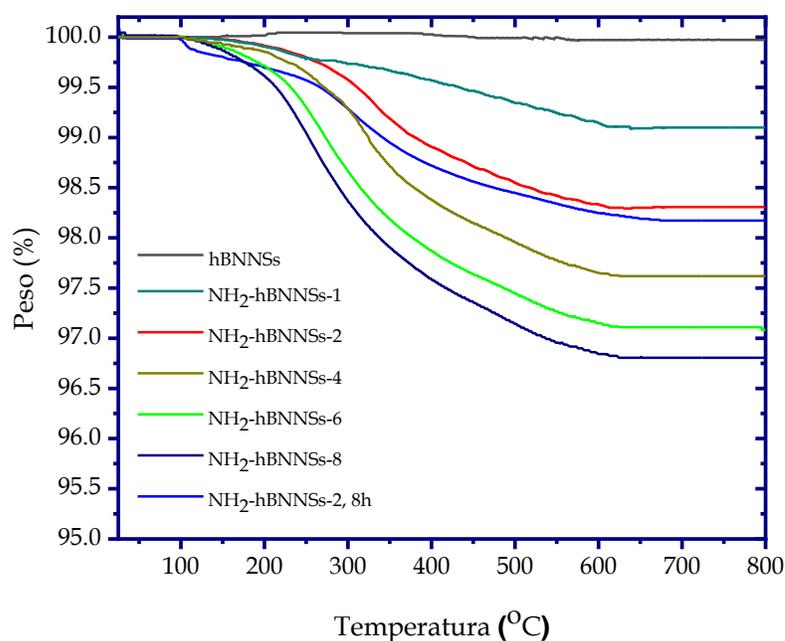
Figura 2.35. Espectros IR de hBNNSs, hidracina, la mezcla de hBNNSs-hidracina sin tratamiento ultrasónico y las hBNNSs funcionalizadas en los rangos especiales característicos de las bandas de absorción de a) modo  $E_{1u}$  de hBN, b) modo  $A_{2u}$  de hBN y c) grupos amino  $\delta$  (-NH).

Como los modos de vibración  $E_{1u}$  y  $A_{2u}$  dependen sensiblemente de diferentes factores, como el tamaño de los dominios cristalinos, la geometría de la muestra y las propiedades dieléctricas del medio circundante, así como el espesor, la cristalinidad, el dopaje y los defectos, la posición de las bandas IR puede variar en un amplio rango de frecuencias. En nuestro caso, puede ser posible que el desplazamiento de las bandas (comportamiento i) esté asociado al

estrés inducido por el posterior enlace B-NH<sub>2</sub> formado por la incorporación de grupos amino en los hBNNSs. Mientras que la reducción en la intensidad de las bandas del grupo -NH<sub>2</sub> (comportamiento ii) puede en principio atribuirse a un bajo contenido de grupos amino, es decir, que el grado de funcionalización de los hBNNSs es bajo.

### 2.3.4.3. Determinación del grado de funcionalización mediante TGA

El grado de funcionalización de las hBNNSs fue determinado empleando la técnica de análisis termogravimétrico. En la **Figura 2.36** se muestran los termogramas de las hBNNSs funcionalizadas con grupos amino preparadas con diferentes cantidades en peso de hidracina y hBNNSs.



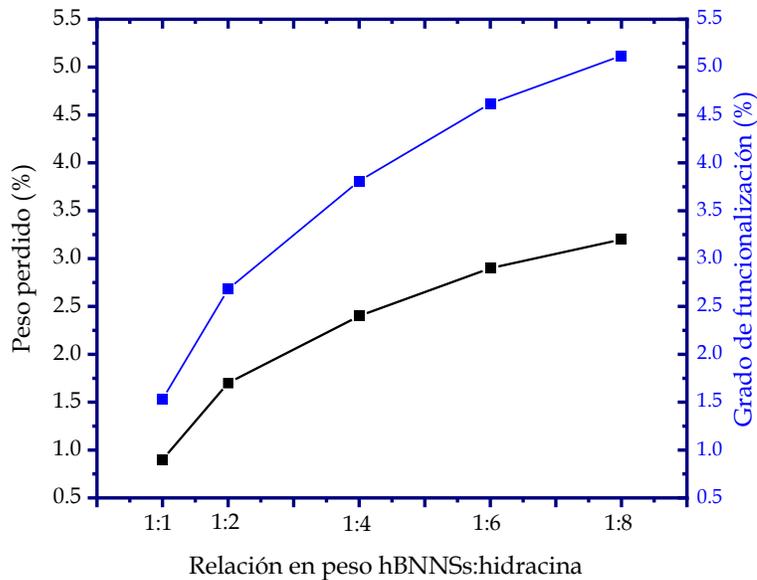
**Figura 2.36.** Termogramas de TGA de las hBNNSs funcionalizadas usando diferente cantidad de hidracina

En primer lugar, como se comentó anteriormente, es importante resaltar la excelente estabilidad térmica que exhiben las hBNNSs sin funcionalizar, mostrado en la **Figura 2.24**. En cambio, en las curvas de TGA de las hBNNSs modificadas con -NH<sub>2</sub> se observa una pérdida gradual de peso en el rango de 100 a 650°C. Esta pérdida es atribuida a la descomposición de los grupos amino que se encuentran unidos a las hBNNSs funcionalizadas. Además de eso, también se observa que la temperatura inicial y final de los eventos varía con respecto a la muestra. En el caso de las NH<sub>2</sub>-hBNNSs-2, el evento térmico comienza en 140°C y termina 160°C mientras que, NH<sub>2</sub>-hBNNSs-8 empieza en 117°C y termina en 625°C. Sin embargo, se observa que los termogramas que presentan mayores pérdidas de peso son las hBNNSs

funcionalizadas con mayor cantidad de hidracina, la pérdida de peso aumenta de 0.9% para NH<sub>2</sub>-hBNNSs-1 a 3.2% para NH<sub>2</sub>-hBNNSs-8, lo que indica que el contenido de grupos amino en las NH<sub>2</sub>-hBNNSs incrementa al aumentar la cantidad de hidracina utilizada para la funcionalización. Por otro lado, los termogramas de la muestra de NH<sub>2</sub>-hBNNSs-2 preparadas a 1 y 8 horas de sonicación, se puede observar que la pérdida de peso aumenta del 1.17% al 1.85%, lo que sugiere que el tiempo de sonicación no influye en gran medida en la funcionalización de las hBNNSs. Considerando que la pérdida en peso mostrada en los termogramas de TGA de las hBNNSs funcionalizadas corresponde únicamente a los grupos -NH<sub>2</sub> que fueron desprendidos de las hBNNSs, el grado de funcionalización puede estimarse de la siguiente manera:

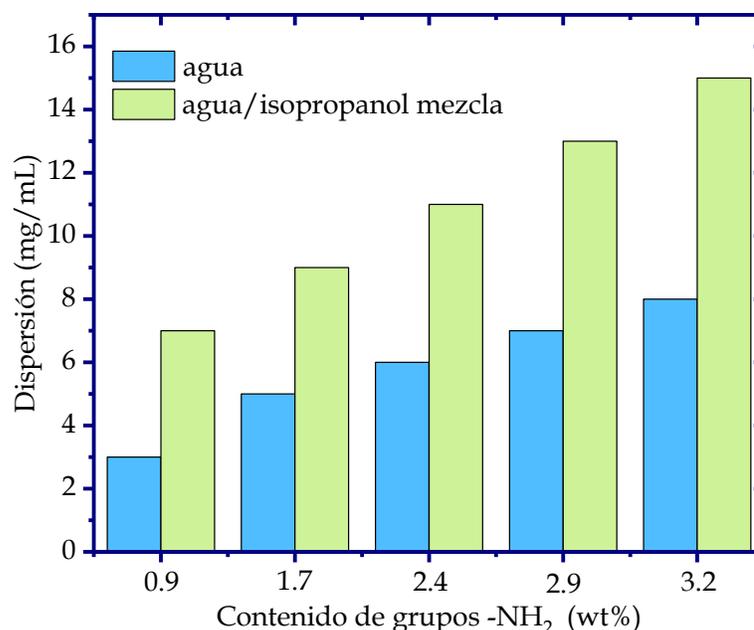
$$\text{Grado de funcionalización (\%)} = \frac{m_p \cdot M(\text{BN})}{m_r \cdot M(\text{NH}_2)} \times 100 \quad 2.2$$

Donde,  $m_p$  es la masa perdida en el evento térmico,  $M(\text{BN})$  es la masa molar de BN,  $m_r$  es la masa remanente y  $M(\text{NH}_2)$  es la masa molar del grupo funcional amino. El grado de funcionalización obtenido para las NH<sub>2</sub>-hBNNSs-1, NH<sub>2</sub>-hBNNSs-2, NH<sub>2</sub>-hBNNSs-4, NH<sub>2</sub>-hBNNSs-6, and NH<sub>2</sub>-hBNNSs-8 fueron de 1.53%, 2.68%, 3.81%, 4.62% and 5.12%, respectivamente. Lo que indica que el grado de funcionalización de los hBNNSs mejora con el aumento de la cantidad de hidracina, mostrando una tendencia hacia un valor de funcionalización limitante, como se puede observar en la **Figura 2.37**.



**Figura 2.37.** Gráfica de pérdida de peso y grado de funcionalización de NH<sub>2</sub>-hBNNS en función de la relación en peso hBNNSs: hidracina

Este comportamiento sugiere que los hBNNSs tienen un número fijo de sitios activos disponibles para la funcionalización, que disminuye rápidamente con el aumento progresivo de la concentración de hidracina. A pesar de los grados relativamente bajos de funcionalización, las hBNNSs funcionalizados con grupos amino muestran buena dispersión en agua y en la mezcla agua/IPA 75:25, los resultados se muestran en la **Figura 2.38**.



*Figura 2.38. Dispersión de NH<sub>2</sub>-hBNNSs con diferentes cantidades de grupos amino, en agua desionizada y la mezcla agua desionizada/isopropanol.*

La muestra de NH<sub>2</sub>-hBNNSs-1, con un contenido de grupos -NH<sub>2</sub> de 0.9% en peso, se dispersó en agua y en la mezcla de agua/IPA a concentraciones de 3 y 7 mg/mL, respectivamente. La concentración de la dispersión NH<sub>2</sub>-BNNSs en ambos disolventes aumentó progresivamente con el aumento del contenido de grupos -NH<sub>2</sub>, lo que se asoció con un aumento de los enlaces de puentes de hidrógeno entre los grupos -NH<sub>2</sub> y el disolvente polar. Las NH<sub>2</sub>-hBNNSs-8, con un porcentaje de grupos -NH<sub>2</sub> de 3.2 % en peso, se dispersaron en la mezcla agua-IPA a una concentración de 15 mg/mL, siendo diez veces mayor en comparación con las hBNNSs no funcionalizadas.

### 2.3.4.4. Identificación de la composición elemental mediante EDS y XPS

Las nanohojas de hBN funcionalizadas con grupos amino ( $\text{NH}_2\text{-hBNNSs-2}$ ) fueron caracterizadas mediante EDS y XPS para obtener información de la composición elemental, los cuales se muestran a continuación.

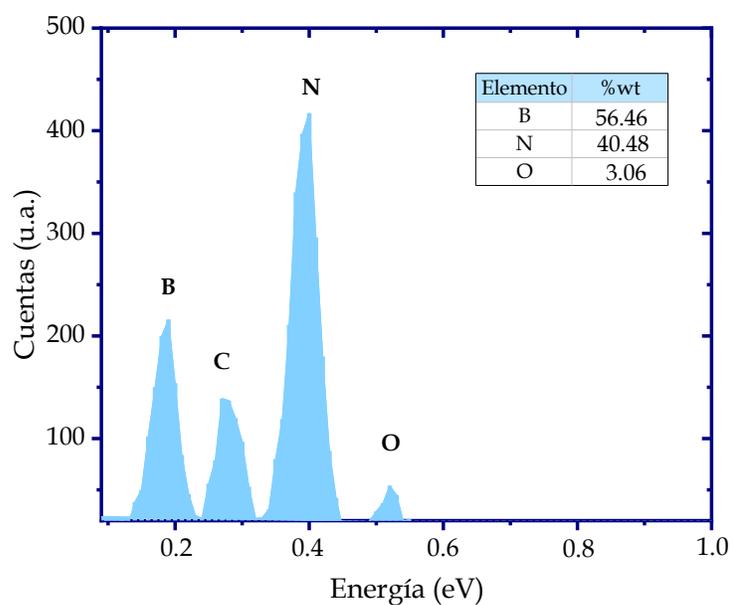
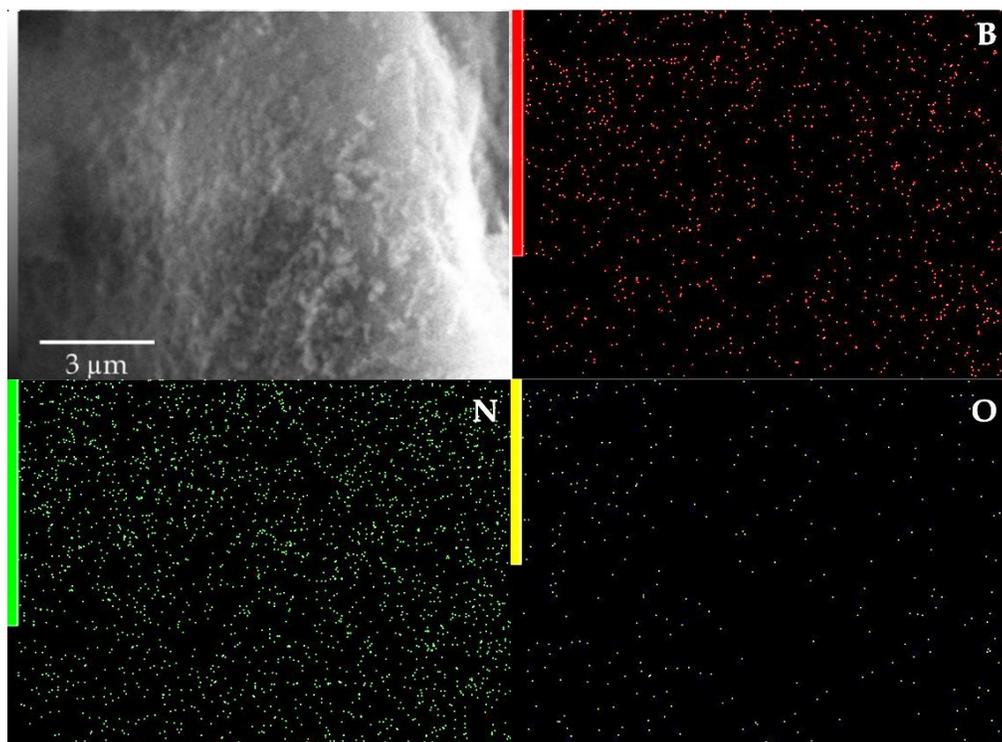
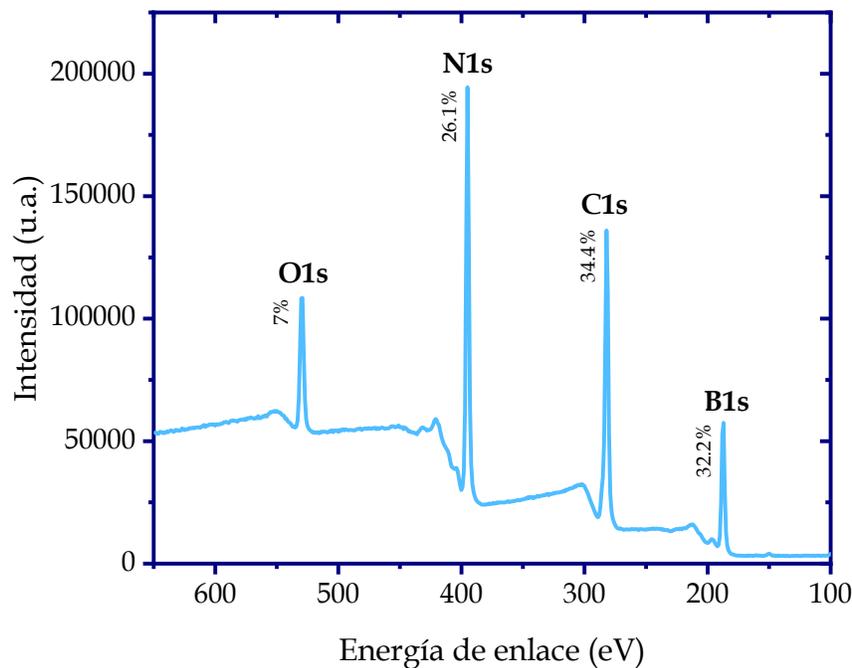


Figura 2.39. Imagen SEM con su respectivo mapeo elemental y espectro EDS de las hBNNSs funcionalizadas ( $\text{NH}_2\text{-hBNNSs-2}$ ).

En la **Figura 2.39** se muestra una imagen de SEM y su correspondiente mapeo elemental de las hBNNSs funcionalizadas, donde se puede observar la distribución uniforme del B y N en la muestra, a su vez también se observa la presencia de oxígeno. En el espectro EDS se muestra estos mismos elementos presentes en la muestra B, N y O con porcentajes de 56.46%, 40.48% y 3.06%. De igual manera se observa la presencia del carbono que no fue contabilizado debido a que se asocia al grafito utilizado para depositar la muestra al momento de realizar el análisis. Mientras que, en la **Figura 2.40** se muestra el espectro XPS de las hBNNSs funcionalizadas donde se obtienen los mismo elementos B, N y O con porcentajes 32.3%, 26.1% y 7%, respectivamente. La presencia de carbono es usada como referencia para calibrar el equipo. Sin embargo, aquí es interesante obtener gráficas por elemento para poder observar la banda N-H en la hBNNSs debido a la incorporación de los grupos amino posterior a la funcionalización. Específicamente se utiliza la muestra NH<sub>2</sub>-hBNNSs-2.



*Figura 2.40. Espectro XPS de hBNNSs funcionalizadas (NH<sub>2</sub>-hBNNSs-2)*

Ahora, en la **Figura 2.41** se presentan los espectros de alta resolución de XPS de los elementos B y N de las hBNNSs funcionalizadas con grupos amino. En el espectro del B1s se muestra la banda del enlace B-N en 190,46 eV. Sin embargo, en el espectro de N1s se muestran dos bandas, N-B y N-H con posiciones 398.06 y 400.51 eV, respectivamente. La presencia del N-H muestra evidencia de la incorporación de grupos amino en las nanohojas de hBN.

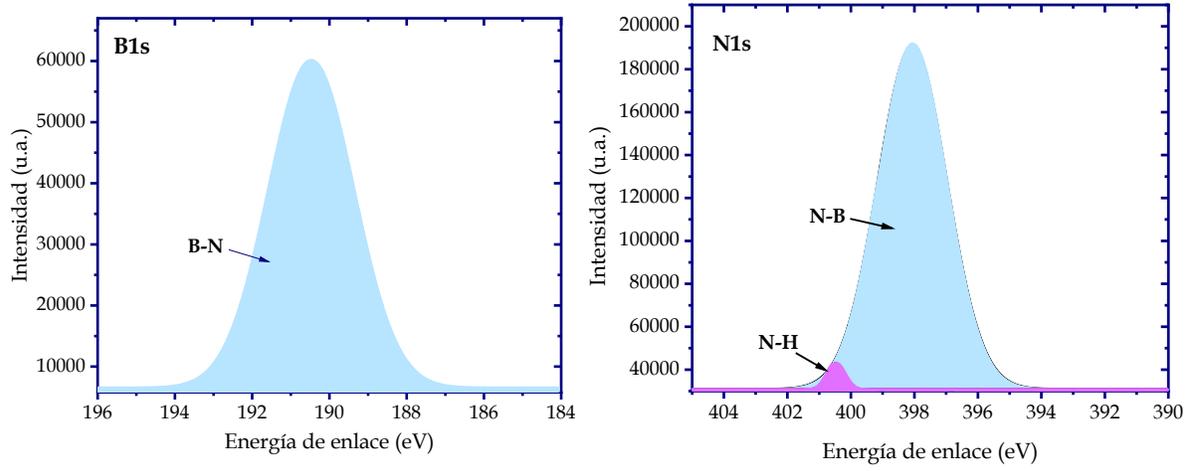


Figura 2.41. Espectros XPS de alta resolución de los elementos B (a) y N (b) de las hBNNSs funcionalizadas con grupos -NH<sub>2</sub>.

## Conclusiones

- ♥ Se obtuvieron hBNNSs de alta calidad mediante la exfoliación de hBN en bulto utilizando el método de exfoliación en fase líquida asistida por ondas ultrasónicas variando el disolvente de la fase líquida y el tiempo de ultrasonificación. Los resultados de SEM, TEM y ATP revelaron que las hBNNSs tienen forma de hojuelas con un diámetro promedio de 134 nm y espesor de algunas capas atómicas. Se encontró que la mezcla de agua desionizada con isopropanol a una relación de 75:25 y 4 horas de ultrasonificación son las condiciones óptimas para la exfoliación, logrando un rendimiento del 66%. Los patrones de difracción de rayos X y difracción de electrones revelaron la excelente calidad cristalina y pureza de la fase hexagonal de hBN.
- ♥ La superficie de las hBNNSs fue modificada con grupos amino mediante un método de funcionalización química en solución activada con ondas ultrasónicas utilizando hidracina como agente funcionalizante. La funcionalización de las hBNNSs fue confirmada por las técnicas de IR, Raman, XPS y TGA. Los espectros IR de las hBNNSs funcionalizadas reveló bandas de absorción debido a los modos de vibración de estiramiento y flexión de los grupos  $-NH_2$  y el espectro de XPS de alta resolución presentó la señal del N-H en la posición 400.46 eV, lo cual confirmó la presencia de los grupos amino. Mientras que, con TGA se determinó un contenido de grupos  $-NH_2$  en las hBNNSs del 0.9 al 3.2% en peso dependiendo de la cantidad de hidracina utilizada en la reacción de funcionalización.

# **Capítulo III**

## **Nanoestructuras de nitruro de boro hexagonal como adsorbente de colorantes disueltos en agua**

### 3.1. Introducción

El agua pura y no contaminada es una necesidad básica para todos los organismos vivos en la tierra. Sin embargo, la contaminación del agua debido a la liberación de aguas residuales provenientes de la industrialización y la urbanización es un problema global. Los colorantes representan una de las principales fuentes de contaminación del agua, se estima que el consumo anual de colorantes y pigmentos es aproximadamente de  $7 \times 10^5$  toneladas en todo el mundo [164], de las cuales aproximadamente 100 toneladas al año se desechan en las aguas residuales [152, 102].

La presencia de colorantes en la hidrósfera provoca serios problemas de contaminación aún a bajas concentraciones, debido a su alta toxicidad y estabilidad [153, 18]. Cuando los efluentes de colorantes concentrados a pH alto son vertidos a los cuerpos de agua, afectan los mecanismos de transferencia de oxígeno y debilitan la auto purificación del entorno acuático [167]. Los colorantes poseen estructuras moleculares recalcitrantes y complejas que los hacen inertes y difíciles de biodegradar. Se ha demostrado que son capaces de reducir la penetración de la luz solar y resistir la fotoquímica, lo que repercute en efectos negativos en la fotosíntesis de las plantas acuáticas [168]. Además, los grupos funcionales presentes en los colorantes y colorantes degradados son generalmente tóxicos, incluso mutagénicos y carcinógenos que provocan serios daños a la salud humana y la vida acuática. Por ejemplo, cuando aguas residuales que contienen colorantes son vertidas en el sistema acuático es muy probable que los contaminantes se acumulen en tejidos de peces y a su vez, entrar en el ser humano a través de la cadena alimenticia trayendo consigo diversos problemas patógenos [169].

Los colorantes son compuestos aromáticos que se utilizan ampliamente en diferentes industrias, como la textil, la papelera, del plástico, la del hormigón y médica, para múltiples propósitos [170]. Las moléculas de los colorantes tienen en grupos cromóforos y auxocromos, que son los componentes clave [105]. Además, estos pueden clasificarse en diferentes categorías de acuerdo a su estructura química, aplicaciones y solubilidad en solución acuosa [171].

Se han desarrollado varias tecnologías de remediación para la eliminación de contaminantes tóxicos como metales pesados, colorantes, pesticidas, fertilizantes, ácidos orgánicos y compuestos halogenados, compuestos fenólicos, entre otros. Técnicas como la

precipitación, la incineración, la floculación, la coagulación, el intercambio iónico, ósmosis inversa, filtración por membrana, electroquímica, fotoelectroquímica, procesos de oxidación avanzada y los métodos biológicos los cuales han demostrado diferentes eficiencia de remediación [172]. El proceso de adsorción es uno de los procesos más efectivos para remover colorantes de aguas residuales y se considera un proceso rápido, barato, sencillo, eficiente y selectivo [112].

Durante los últimos años, se han realizado diversas investigaciones sobre el uso de varios adsorbentes para el tratamiento de aguas residuales [173]. Recientemente, se reportó la síntesis de nanoestructuras de hBN para la remoción de colorantes, así como de iones de metales pesados. Por ejemplo, Liu y colaboradores sintetizaron esferas de nitruro de boro con estructura de nanohojas, el cual consiste en nanoláminas ultradelgadas orientadas radialmente con los bordes de la lámina hacia la superficie. Estas esferas mostraron excelente rendimiento para la adsorción de aceite, colorantes como el verde de malaquita y azul de metileno e iones de metales pesados como  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$  [174]. Sinha y colaboradores, sintetizaron nanohojas de nitruro de boro con gran área superficial para la remoción de los colorantes azul de metileno y rodamina B [175]. De igual manera, Li y colaboradores fabricaron estructuras tipo bigotes porosos de nitruro de boro con excelente capacidad de remoción de rodamina B y azul de metileno [19]. En cambio, Liu y colaboradores sintetizaron nanoestructuras 3D porosas de nitruro de boro hexagonal obteniendo excelentes resultados en la remoción de los colorantes amarillo básico 1 y rojo Congo [176].

En este capítulo se presenta la aplicación de las nanohojas de nitruro de boro hexagonal como material adsorbente de colorantes básicos y ácidos disueltos en soluciones acuosas. En la primera parte del capítulo, se describe la metodología utilizada en los experimentos de adsorción de colorantes. Después se muestra los resultados de la caracterización superficial de las nanohojas de nitruro de boro y finalmente se presentan y discuten los resultados del estudio de adsorción de los colorantes, así como las isothermas y la cinética del proceso.

### 3.2. Metodología experimental

En esta sección se detallan de los experimentos de adsorción de colorantes disueltos en soluciones acuosas empleando las hBNNSs como adsorbente y las técnicas de caracterización empleadas.

#### 3.2.1 Colorantes

Los colorantes utilizados en el estudio de adsorción fueron: azul de metileno, verde brillante, cristal violeta, rodamina B, rojo de metilo, amarillo metanil y naranja II. La estructura molecular de los colorantes se muestra en la **Fig. 3.1** y algunas de sus principales características se presentan en la **Tabla 3.1**.

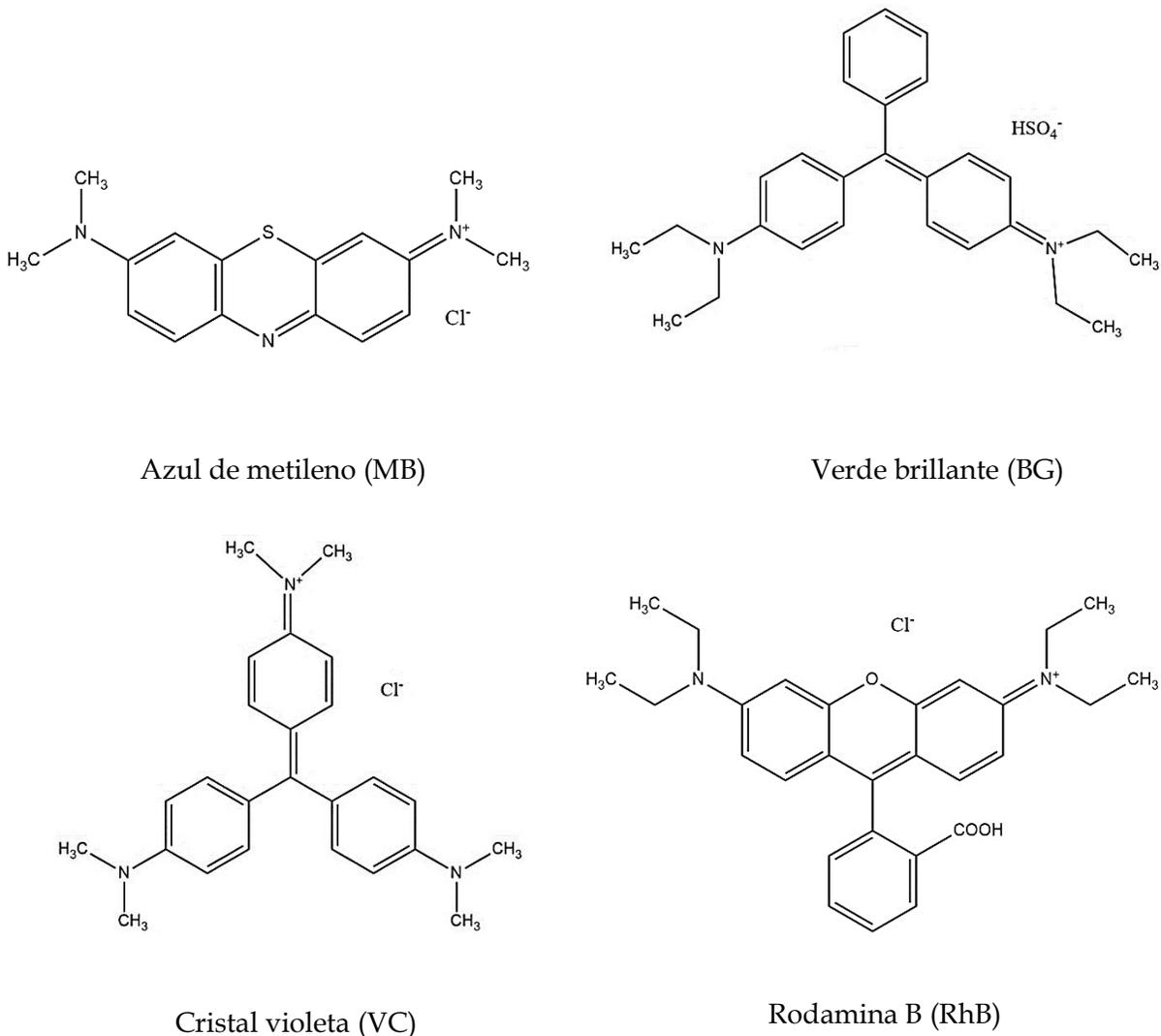


Figura 3.1. Estructuras de los colorantes

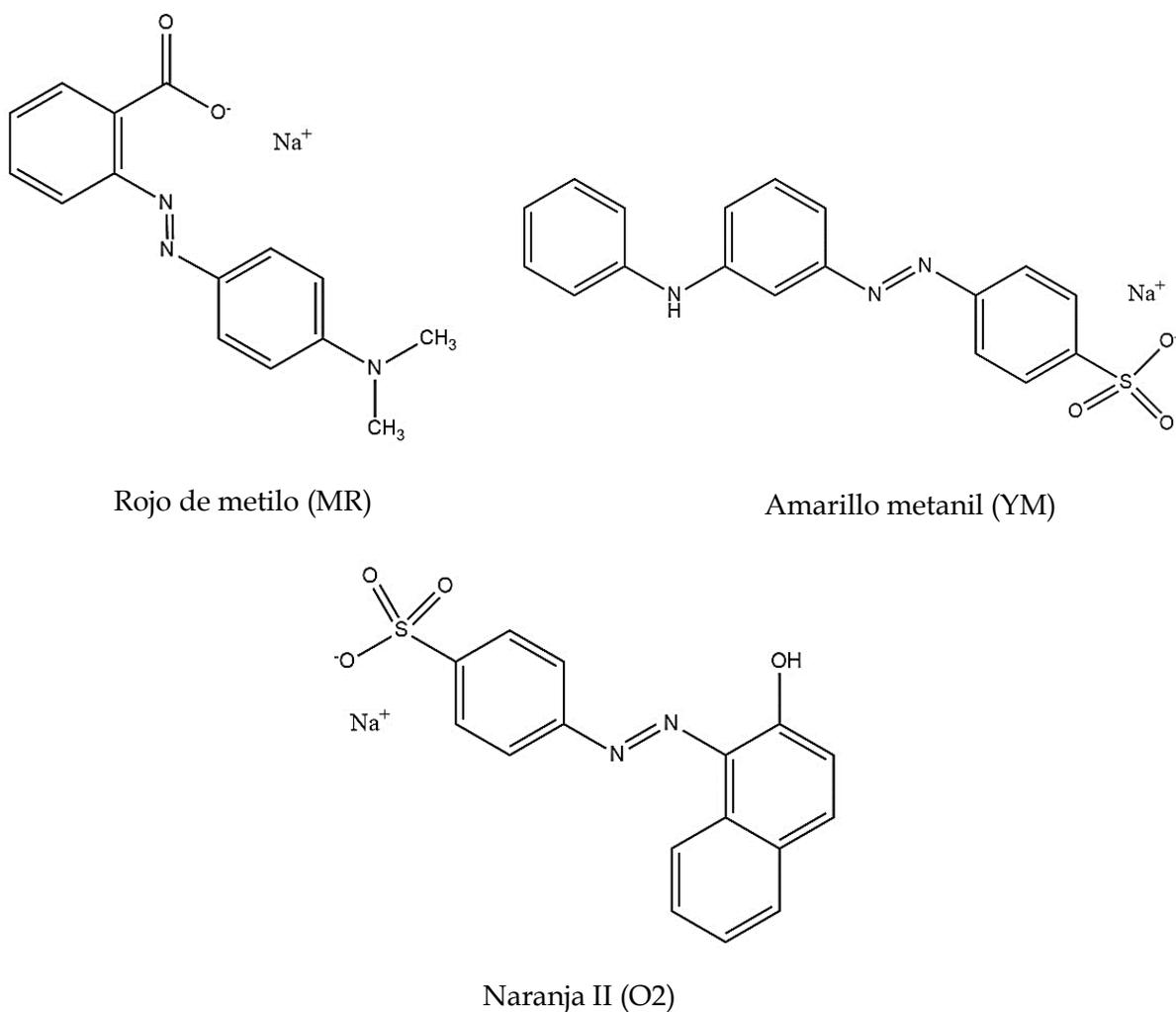


Figura 3.1. Estructuras de los colorantes (continuación).

Tabla 3.1.- Características de los colorantes utilizados en el estudio de adsorción

Colorante	Clave	Fórmula condensada	Peso molecular (g/mol)	Tipo	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Curva de calibración
Azul de metileno	MB	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> S	373.90	catiónico	664	C=Abs/0.1494
Verde brillante	BG	C <sub>27</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	482.65	catiónico	624	C=Abs/0.1101
Cristal violeta	VC	C <sub>25</sub> H <sub>30</sub> ClN <sub>3</sub>	407.99	catiónico	590	C=Abs/0.1675
Rodamina B	RhB	C <sub>28</sub> H <sub>31</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	479.01	catiónico	554	C=Abs/0.1751
Rojo de metilo	MR	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> NaO <sub>2</sub>	291.28	aniónico	430	C=Abs/0.0649
Amarillo metanil	MY	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> NaO <sub>3</sub> S	350.32	aniónico	435	C=Abs/0.0619
Naranja II	O2	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> NaO <sub>4</sub> S	375.38	aniónico	483	C=Abs/0.0591

### 3.2.2. Adsorción de colorantes disueltos en agua

Los experimentos de adsorción se realizaron con el siguiente procedimiento: en un vaso de precipitados de 10 mL se coloraron 2 mL de solución de colorante con concentración de 5, 10, 20, 40 y 60 mg/L y se agregaron 2 mg de las hBNNSs bajo una agitación constante. La mezcla se dejó en agitación a 800 rpm durante diferentes tiempos. Al término de los experimentos de adsorción, se tomó 2/3 partes de la solución para centrifugarla a 5000 rpm durante 5 min para separar el sólido de la solución (Fig. 3.2). Finalmente, las soluciones fueron analizadas por espectroscopía de absorción ultravioleta visible para determinar la cantidad de colorante residual y conocer la evolución de remoción del colorante. Las pruebas de adsorción fueran realizadas variando el peso de adsorbente y el volumen del colorante.

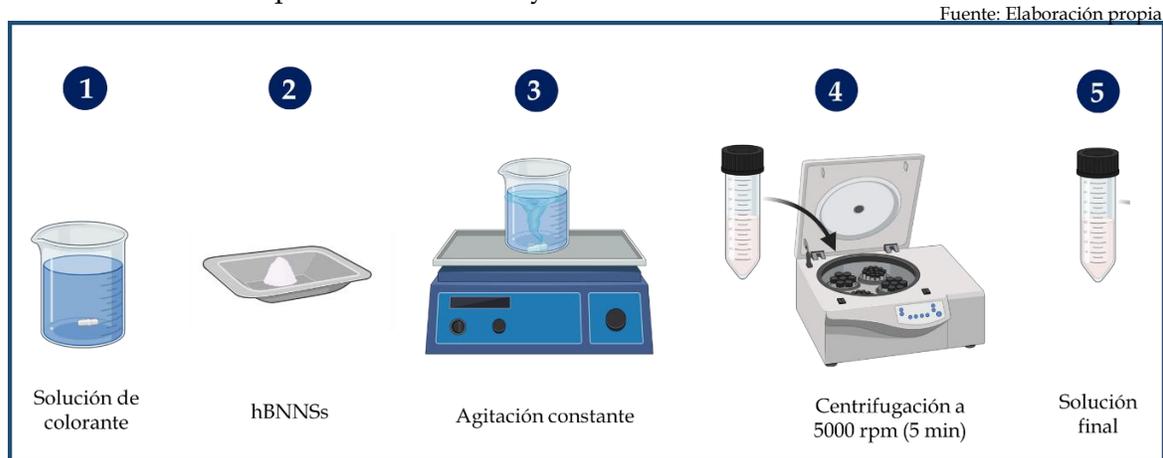


Figura 3.2. Representación esquemática de las pruebas de remoción de colorantes usando las hBNNSs.

### 3.2.3. Equipo científico para la caracterización del adsorbente

#### ♥ Área superficial

La determinación del área superficial de las hBNNSs fue realizada con la técnica de análisis de área superficial BET (Brunauer-Emmett-Teller) utilizando el equipo MICROMERITICS-ASAP modelo 2010. El análisis se lleva a cabo a una temperatura de 77°K y en atmósfera de nitrógeno. El área superficial se calculó a partir de los datos de adsorción de nitrógeno en el rango de presión relativa de 0.05 a 0.97. Para realizar el análisis, la muestra en polvo se desgasificó a una temperatura de 90°C y posteriormente se colocó en el equipo.

#### ♥ Carga superficial

La determinación de la carga superficial de las hBNNSs se realizó en el equipo MALVERN INSTRUMENTS Nanoserie modelo ZEN2600. Las mediciones se realizaron en un rango de pH

de 2-14 usando soluciones de HCl y NaOH con concentraciones 0.1 M para obtener pH ácidos y básicos, respectivamente. La preparación de las soluciones se llevó a cabo utilizando 1 gr de hBNNs dispersado en 1 L de agua desionizada, después se ajustó el pH y posteriormente se realizaron las mediciones en el equipo.

♥ **Curvas de calibración**

Las curvas de calibración se construyeron con soluciones con un rango de concentraciones de 5 a 60 mg/L. La eficiencia de remoción de los colorantes se determinó con la siguiente ecuación:

$$\text{Eficiencia de remoción (\%)} = \frac{C_o - C_t}{C_o} \times 100 \quad 3.1$$

Mientras que la capacidad de adsorción fue calculada mediante la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{(C_o - C_t)V}{m} \quad 3.2$$

donde,  $q_e$  (mg/g) es la capacidad de adsorción en el equilibrio,  $C_o$  y  $C_t$  (mg/L) son la concentración inicial y final de la solución de colorante, respectivamente,  $V$  (L) es el volumen de la solución del colorante y  $m$  (g) es la masa de las hBNNs utilizadas como adsorbente. Las curvas de calibración se muestran en el **Anexo A**.

### **3.2.4. Isotermas y cinéticas de adsorción**

Para un mejor entendimiento del proceso de adsorción de los colorantes empleando las hBNNs como adsorbentes, los datos de adsorción en equilibrio se ajustaron a modelos de isotermas. Este isoterma de adsorción brinda detalles de la relación entre la concentración de adsorbato en la fase líquida y la cantidad absorbida por la fase sólida (adsorbente) en el estado de equilibrio [177]. La relación entre la concentración del colorante en solución y el estado de equilibrio fue descrita mediante isotermas de Langmuir.

La isoterma de adsorción de Langmuir describe la formación de la monocapa en una superficie homogénea. Esta se utiliza para cuantificar la capacidad de adsorción de varios adsorbentes y supone que la superficie tiene un número finito de sitios energéticamente iguales localizados definidos que son idénticos y equivalentes [178,179]. La isoterma de adsorción de Langmuir en forma no-lineal se puede expresar con la siguiente ecuación:

$$q_e = q_m \cdot \frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad 3.3$$

donde,  $q_e$  es la capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g),  $C_e$  es la concentración del colorante en el equilibrio (mg/L),  $q_M$  es la capacidad máxima de adsorción (mg/L) y  $K_L$  es la constante de adsorción de Langmuir.

La isoterma de adsorción de Freundlich describe el proceso que ocurre en superficies heterogéneas. Este isoterma proporciona una expresión que define la heterogeneidad superficial y distribución exponencial del componente activos. La ecuación de Freundlich se expresa como:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad 3.4$$

Donde,  $K_F$  es la constante de adsorción de Freundlich y  $1/n$  es la intensidad de adsorción, que indica tanto la distribución relativa de energía como la heterogeneidad de los sitios adsorbentes.

De igual manera, los datos de adsorción fueron interpretados mediante cinéticas de los modelos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden, la cinética de pseudo primer orden se expresa con la siguiente ecuación:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad 3.5$$

Donde  $q_e$  y  $q_t$  son las cantidades adsorbidas del colorante en el equilibrio y al tiempo  $t$ , respectivamente.  $t$  es el tiempo de contacto del adsorbente con el colorante,  $K_1$  es la constante de velocidad de pseudo primer orden. Mientras la ecuación de pseudo segundo orden es expresada de la siguiente manera:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad 3.6$$

Donde  $q_e$  y  $q_t$  es la cantidad absorbida del colorante en el equilibrio y en el tiempo,  $t$  es el tiempo de contacto y  $K_2$  es la constante de velocidad de pseudo segundo orden.

### 3.3. Resultados y discusión

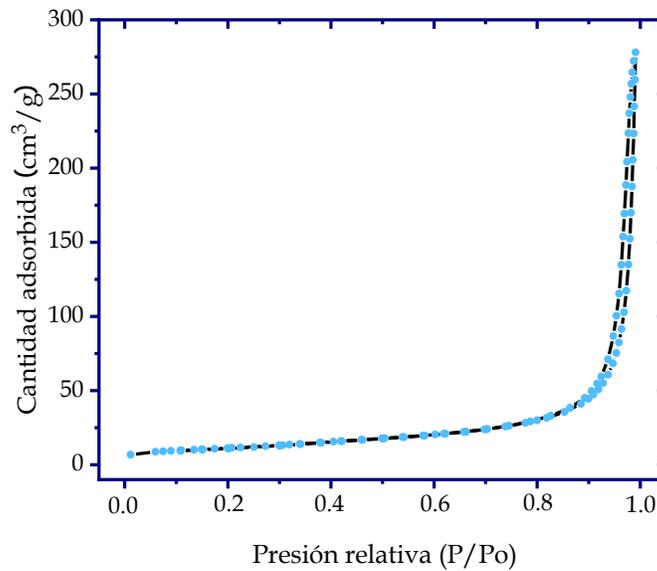
En esta sección se presentan y discuten los resultados de la caracterización de las hBNNSs y del estudio de adsorción de colorantes disueltos en agua utilizando las hBNNSs, incluyendo las isothermas de adsorción y la cinética del proceso de adsorción.

#### 3.3.1. Caracterización de las nanohojas de hBN

La caracterización superficial de las hBNNSs usadas como adsorbente es importante para conocer su comportamiento en la remoción de colorantes tanto ácidos como básicos.

##### 3.3.1.1. Determinación del área superficial

La determinación del área superficial de las nanohojas de hBN se realizó mediante el análisis Brunauer-Emmett-Teller (BET). En la **Figura 3.3.** se muestra la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno.



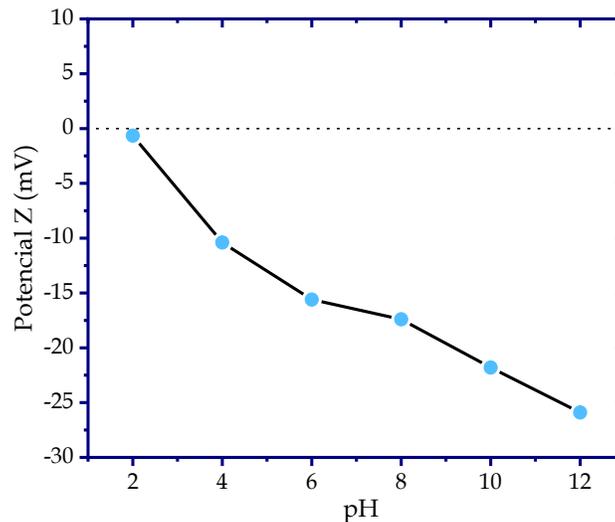
*Figura 3.3. Isotherma adsorción-desorción de las hBNNSs*

En la literatura se ha reportado que el hBN en bulto tiene un área superficial BET de 10 m<sup>2</sup>/g. Sin embargo, el área superficial específica BET de las hBNNSs fue de 41 m<sup>2</sup>/g, la cual es mayor que el hBN en bulto. Esta diferencia se atribuye al aumento de la relación superficie-volumen como resultado de las numerosas láminas separadas de las partículas de hBN en bulto. Mientras que, el volumen total de poros se calculó como 0.056 cm<sup>3</sup>/g y el tamaño de poro de 39.3 nm. Típicamente, las hBNNSs exhiben porosidad debido a su estructura en capas y la presencia de huecos entre las nanoláminas [180], los cuales se forman durante el proceso

de re-apilamiento de las nanoláminas de hBN que ocurre después de la ultrasonificación. Además, tomando en consideración la forma de la isoterma y la forma de la curva de histéresis y de acuerdo con la clasificación de las isotermas de adsorción física propuesta por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) la isoterma de las hBNNSs es de tipo IV, el cual se atribuye a la adsorción monocapa-multicapa y que es característico de materiales adsorbentes que contienen mesoporos y la condensación capilar adsorbida en los mesoporos se satura dentro de un cierto rango de presión relativa [181].

### 3.3.1.2. Determinación de la carga superficial mediante Potencial Zeta

La determinación de la carga superficial de las hBNNSs fue realizando mediante la curva de Potencial Zeta, que se muestra en la **Figura 3.4**.



*Figura 3.4.* Gráfico de carga superficial de las hBNNSs en función del pH

El gráfico fue determinado en un rango de pH de 2-12 con valores de potencial Z de -1 a -25 mV. La curva de potencial Z muestra que a medida que aumenta el pH, la superficie de las hBNNSs tiende a valores de potencial más negativos. Este aumento de la carga superficial negativo es atribuido a la polaridad intrínseca de las hBNNSs [182], dado que la diferencia de electronegatividad de los átomos de boro y nitrógeno conduce a una polaridad en el enlace B-N. Además, los valores de potencial negativos en todo el rango de pH sugieren que las hBNNSs poseen la capacidad de adsorber iones hidroxilo en la fase acuosa [183]. Por lo que, este resultado sugiere que las hBNNSs pueden adsorber selectivamente colorantes catiónicos, es decir, colorantes básicos.

### 3.3.2. Adsorción de colorantes en soluciones acuosas

Los experimentos de adsorción de colorantes disueltos en agua empleando las hBNNSs como adsorbente fueron monitoreados mediante espectroscopia UV-Vis. Los primeros experimentos de adsorción se realizaron empleando 2 mg de adsorbente y 2 mL de solución del colorante. A continuación, se presentan los espectros UV-Vis de las soluciones de los colorantes azul de metileno (MB), verde brillante (BG), cristal violeta (VC) y rodamina B (RhB) a una concentración de 10 mg/L y diferentes tiempos de contacto entre el adsorbente y el colorante.

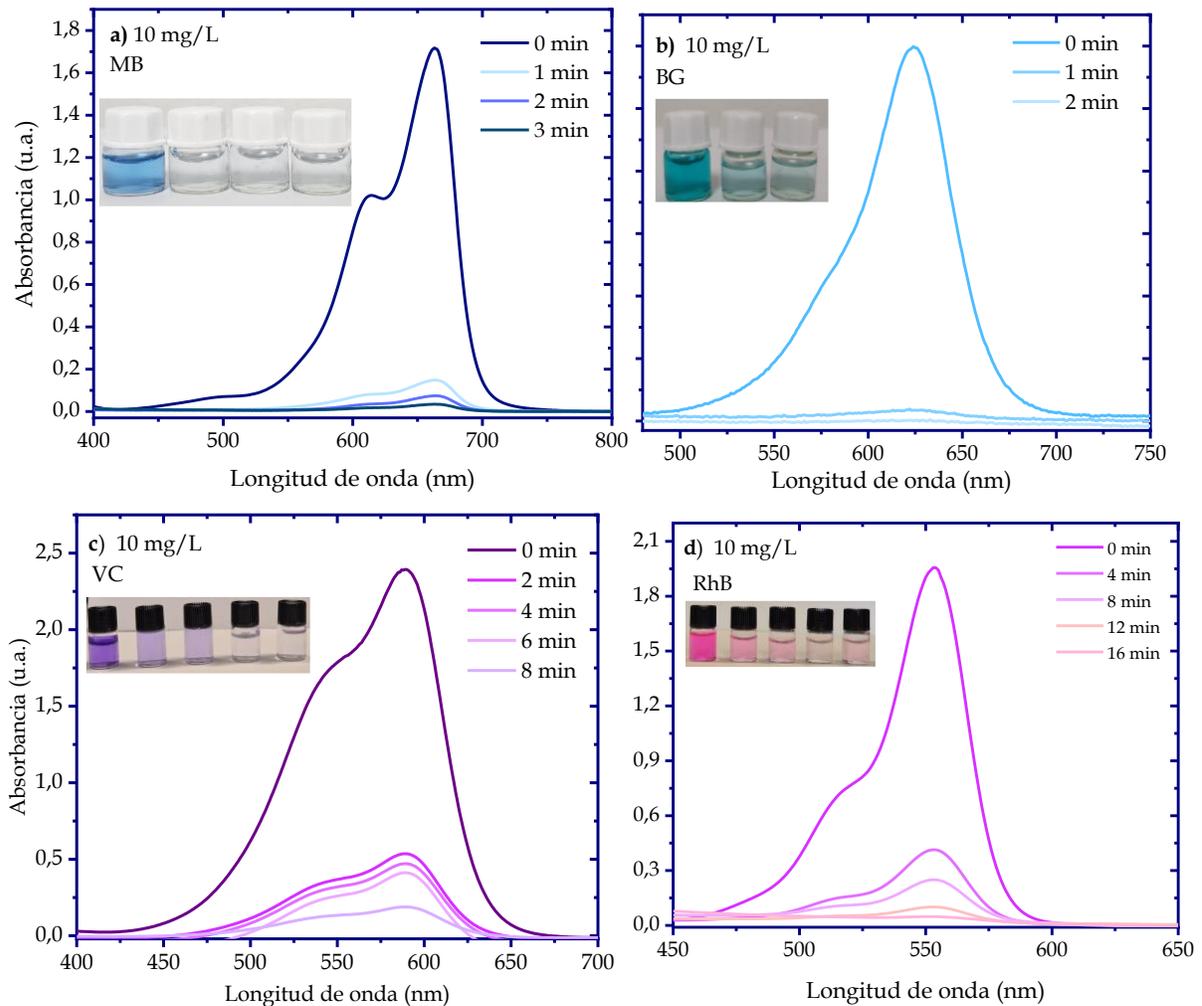


Figura 3.5. Espectros de absorción UV-Vis de las soluciones de los colorantes catiónicos con hBNNSs a diferentes tiempos de contacto y fotografías de las soluciones antes y después de la adsorción.

La Fig. 3.5a muestra los espectros de absorción UV-Vis de la solución de MB a diferentes tiempos de contacto entre las hBNNSs y el MB. El espectro de la solución inicial, es decir, antes de iniciar la adsorción, tiene una banda con una longitud máxima de absorción en 664 nm. Mientras que, el espectro adquirido a 1 minuto de tiempo de contacto muestra una disminución

significativa en la intensidad de la banda de absorción de MB. Después, al incrementar el tiempo de contacto a los 2 minutos, la intensidad de la banda ubicada en 664 nm continuó disminuyendo. Para un tiempo de contacto de 3 minutos, la banda de absorción presentó la intensidad más baja y después de ese tiempo la intensidad prácticamente no cambió. La disminución en la intensidad de la banda se debe a la adsorción progresiva de las moléculas de MB en la superficie de las hBNNSs, lo cual ocurre muy rápido dentro del primer minuto y luego en el segundo y tercer minuto la adsorción es más lenta. Esto sugiere una saturación de la superficie de las hBNNSs. La fotografía incluida en la **Fig. 3.5a** corresponden a la solución de MB y hBNNS antes y después del proceso de adsorción. Como se observa en las fotografías, el color inicial de la solución de MB es azul cielo y es transparente después de la adsorción.

Mientras que, el color del polvo del adsorbente hBNNSs que inicialmente es blanco cambia a color azul. Usando los valores de la absorbancia inicial y la absorbancia a los diferentes tiempos de contacto, se estimó la concentración de MB en la solución y se determinó el porcentaje de remoción de MB usando la ecuación **3.1**. Durante el primer minuto de tiempo de contacto el porcentaje de remoción fue del 84%, después de dos minutos la remoción fue de 89% y finalmente al tercer minuto se alcanzó un 96% de remoción. Lo anterior indica que las hBNNS exhiben la eliminación máxima de MB después de un tiempo de contacto de 3 minutos con una eficiencia de adsorción del 96%. La buena capacidad de las hBNNSs para adsorber a las moléculas de MB se ve favorecida por dos características estructurales que muestran las hBNNSs, una es su carga superficial negativa y la otra, su estructura de anillos hexagonales B-N, ya que por un lado, la carga negativa en la superficie ejerce una atracción electrostática sobre las moléculas catiónicas de MB y por otro lado, los planos basales de las hBNNSs establecen una interacción tipo  $\pi$ - $\pi$  con los anillos aromáticos de las moléculas del colorante (**Figura 3.6**).

Por otro lado, la **Fig. 3.5b** muestra los espectros UV-Vis correspondientes al experimento de adsorción del colorante BG. El espectro de la solución de BG con concentración de 10 mg/L muestra una banda de absorción con  $\lambda_{\text{máx}}$  en 624 nm y el color de la solución es azul turquesa. Sin embargo, después de un minuto de contacto con las hBNNSs la banda de absorción mostró una disminución drástica de su intensidad, lo cual fue acompañado de una pérdida de la intensidad de color de la solución. El porcentaje de remoción de BG por parte de las hBNNSs durante el primer minuto fue del 97% y para un tiempo de contacto de dos minutos el porcentaje fue de 98%, indicando que las hBNNSs tienen una mayor velocidad de adsorción para el BG que para MB, ya que remueven un porcentaje ligeramente mayor de BG en un

tiempo más corto en comparación con MB. Por otro lado, la menor rigidez de la molécula del colorante BG sugiere una mayor disponibilidad de los grupos básicos del colorante favoreciendo una mayor interacción con las hBNNSs.

En la **Fig. 3.5c** se muestran los espectros UV-Vis de las soluciones del colorante VC antes y después de la adsorción a diferentes tiempos de contacto. El espectro de absorción del colorante VC tiene una banda con  $\lambda_{\text{máx}}$  en 590 nm, cuya absorbancia disminuyó rápidamente en 2 minutos de contacto con las hBNNSs, lo que corresponde con 62% de remoción de VC en la solución. Después de 4 minutos la remoción de colorante por parte de las hBNNSs alcanzó un porcentaje del 80%, al minuto 6 fue del 82% y finalmente en el minuto 8 se logró una remoción del 96%. Al igual que ocurrió con los colorantes MB y BG, la solución de VC fue disminuyendo el color a medida que el tiempo de contacto fue aumentando, la solución que inicialmente presento un color violeta termino casi incolora después de 8 minutos de tiempo de contacto, debido a la adsorción del colorante. De acuerdo con los espectros UV-Vis, las hBNNSs muestran una menor velocidad de adsorción del colorante VC en comparación con MB y BG, lo que sugiere que debido a la presencia de tres grupos amino el adsorbato se repele entre sí y por lo tanto se requiere de un tiempo más largos de adsorción.

Por último, en la **Fig. 3.5d** se muestran los espectros UV-Vis del colorante RhB antes y después del proceso de adsorción. El espectro de la solución de RhB muestra una banda de absorción a una longitud de onda de 554 nm. Dicha banda presentó una disminución de la intensidad para los tiempos de contacto de 4, 8, 12 y 16 minutos, lo cual indica que el colorante es adsorbido por las hBNNSs y removido de la solución. Los porcentajes de remoción fueron desde el 78% en los primeros 4 minutos hasta el 97% para un tiempo de contacto de 16 minutos. Además, dentro de la figura 3.5d se observa la fotografía de la solución inicial del colorante y las soluciones posteriores a los diferentes tiempos de contacto con las hBNNSs. Es evidente que el color rosa de la solución inicial disminuye con el aumento en el tiempo de contacto, quedando transparente a los 16 minutos. El tiempo que se requirió para que las hBNNSs adsorbieran a las moléculas de RhB en un porcentaje del 97% fue el doble del requerido para eliminar el 86% de VC, además fue cinco y ocho veces mayor que el tiempo que se necesitó para remover el 96 y 98% de MB y BG, respectivamente. Una posible explicación es que, el estudio de adsorción se realizó sin modificar el pH y, por lo tanto, la RhB se encontraban en su forma zwitteriónica. La presencia de carga negativa en las moléculas de RhB interacciona de manera repulsiva con la superficie de las hBNNSs dificultando su adsorción, sin embargo, la

remoción del colorante fue posible debido a que también se presentan las interacciones electrostáticas atractivas entre la carga positiva de las moléculas de RhB y la superficie cargada negativamente de las hBNNSs, así como las interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre los planos basales de las hBNNSs y los anillos aromáticos de la RhB.

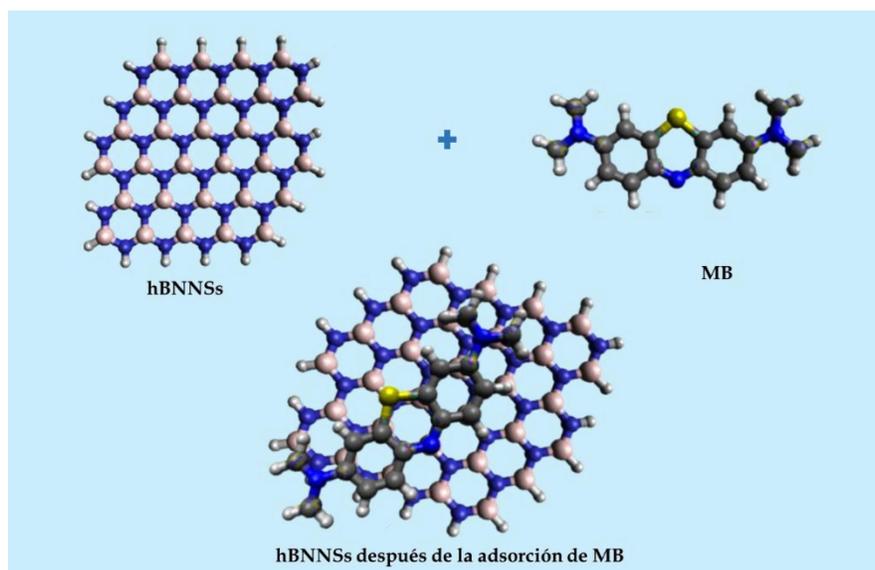


Figura 3.6. Esquema del mecanismo de adsorción del colorante MB sobre las hBNNSs

### 3.3.2.1 Efecto del tipo de colorante sobre la adsorción

Por otro lado, se realizó el estudio de adsorción empleando algunos colorantes aniónicos como el rojo de metilo (MR), el naranja II (O2) y el amarillo metanil (YM). En la Fig. 3.7a se observan los espectros UV-Vis de las pruebas de adsorción del colorante MR, el cual presenta una banda con  $\lambda_{\text{máx}}$  en 430 nm. La adsorción del colorante en los primeros 2 min de tiempo de contacto alcanzó un porcentaje de remoción del 35%, después de 4 minutos el porcentaje fue del 38%, para 6 minutos fue de 45% y finalmente a 8 minutos de tiempo de contacto se obtuvo un porcentaje de adsorción del 54%.

En la Fig. 3.7b se muestran los espectros UV-Vis del estudio de adsorción del colorante O2. La solución inicial presenta una banda con  $\lambda_{\text{máx}}$  en 483 nm cuya absorbancia disminuyó notablemente para un tiempo de contacto de 2 minutos, lo cual representa un porcentaje de remoción del 55%. Después de 4 minutos de tiempo de contacto el porcentaje de remoción aumentó ligeramente a 57% y para 6 minutos de contacto el porcentaje de adsorción fue del 64%. Finalmente, en la Fig. 3.7c se muestran los espectros de la solución del colorante YM, la

cual presenta una banda de absorción en 435 nm. En este caso, al minuto 2 el porcentaje de remoción fue del 46%, mientras que en 4 minutos fue de 54% y finalmente se obtuvo una eficiencia de remoción del 57% en un tiempo de contacto de 6 minutos. Es evidente que las hBNNSs son mucho menos eficientes para remover los colorantes MR, O2 y YM de las soluciones acuosas, lo cual por un lado es normal debido a que estos son colorantes aniónicos, es decir, portan cargas negativas lo cual provoca una interacción electrostática repulsiva con las hBNNSs que tienen cargas negativas en la superficie. Sin embargo, los porcentajes de remoción fueron bastante considerables debido a que la estructura molecular del MR contiene 2 anillos aromáticos y las moléculas de O2 y YM contienen 3 anillos, lo que permite las interacciones  $\pi$ - $\pi$  con los anillos B-N de las hBNNSs. Es decir, se puede considerar que la adsorción de los colorantes aniónicos se debe únicamente a las interacciones  $\pi$ - $\pi$  y a la gran área superficial de las hBNNSs.

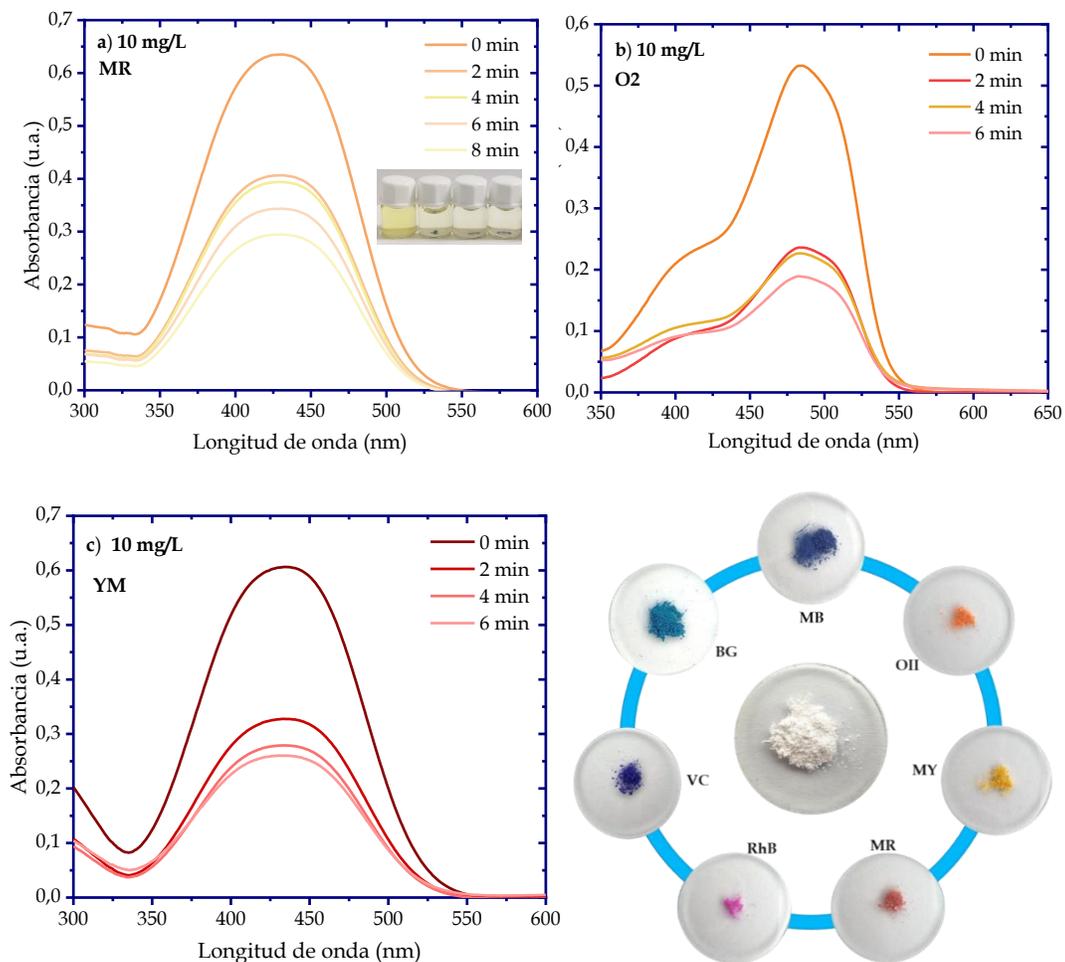


Figura 3.7. Espectros de absorción UV-Vis de la remoción de colorantes aniónicos usando las hBNNSs como adsorbente y fotografías de los polvos de hBNNSs posterior a las pruebas de adsorción de los colorantes.

En la **Figura 3.7** (parte inferior derecha) se muestra el polvo de color blanco de las hBNNSs antes de las pruebas de adsorción. Alrededor de este se encuentran los polvos de hBNNS posteriores a las pruebas de adsorción de los colorantes empleados. Como se puede apreciar el polvo de hBNNSs adquirió el color del colorante debido a la adsorción, permitiendo así removerlos de las soluciones, dejando a estas prácticamente incoloras.

### **3.3.2.2 Efecto de la concentración sobre la adsorción de los colorantes**

La remoción de colorantes desde soluciones acuosas se realizó variando la concentración del colorante desde 5 hasta 30 mg/L y los porcentajes de remoción fueron determinados a partir de espectroscopia UV-Vis (**Anexo B**). Los resultados obtenidos se presentan en forma de gráficos de barras, en la **Fig. 3.8** se muestra el gráfico del porcentaje de remoción de los colorantes catiónicos MB y BG con concentraciones de 20 y 30 mg/L, RhB y VC con concentraciones de 12.5 y 15 mg/L y los colorantes aniónicos MR, O2 y YM con concentraciones de 20 y 30 mg/L.

En la **Fig. 3.8a**, se observa que la remoción máxima de MB disminuye drásticamente con el aumento de la concentración, pasando del 96% (en 10 mg/L) al 65% para 20 mg/L, en cambio en la remoción de BG la disminución es gradual y cambia de manera menos drástica con el aumento de la concentración del colorante, cambiando del 98% de remoción en la solución a 10 mg/L al 96% para 20 mg/L y al 89% cuando la concentración es de 30 mg/L. Por otro lado, el gráfico de la **Fig. 3.8b**, muestra que la remoción de los colorantes VC y RhB fue eficiente aún a concentraciones de 12.5 y 15 mg/L, observándose del que el porcentaje de remoción disminuye lentamente con el aumento de la concentración de los colorantes. Finalmente, en el caso de los colorantes aniónicos, el gráfico de la **Fig. 3.8c** muestra que el porcentaje de remoción disminuye con el aumento de la concentración, siendo el colorante MR el que presenta el cambio más grande y el YM el que presenta la menor disminución de remoción. Lo anterior, demuestra que al aumentar la concentración de colorante la superficie de las hBNNSs se va saturando y por lo tanto el porcentaje de remoción disminuye gradualmente. Además, de acuerdo a los porcentajes de remoción obtenidos se puede notar claramente que los sitios activos de las hBNNSs tienen una mayor afinidad por las moléculas de los colorantes catiónicos que por los aniónicos, sin embargo, entre los colorantes catiónicos la adsorción de MB disminuye muy rápido en comparación con BG, VC y RhB, lo cual indica que las moléculas de MB saturan más rápido la superficie de las hBNNSs.

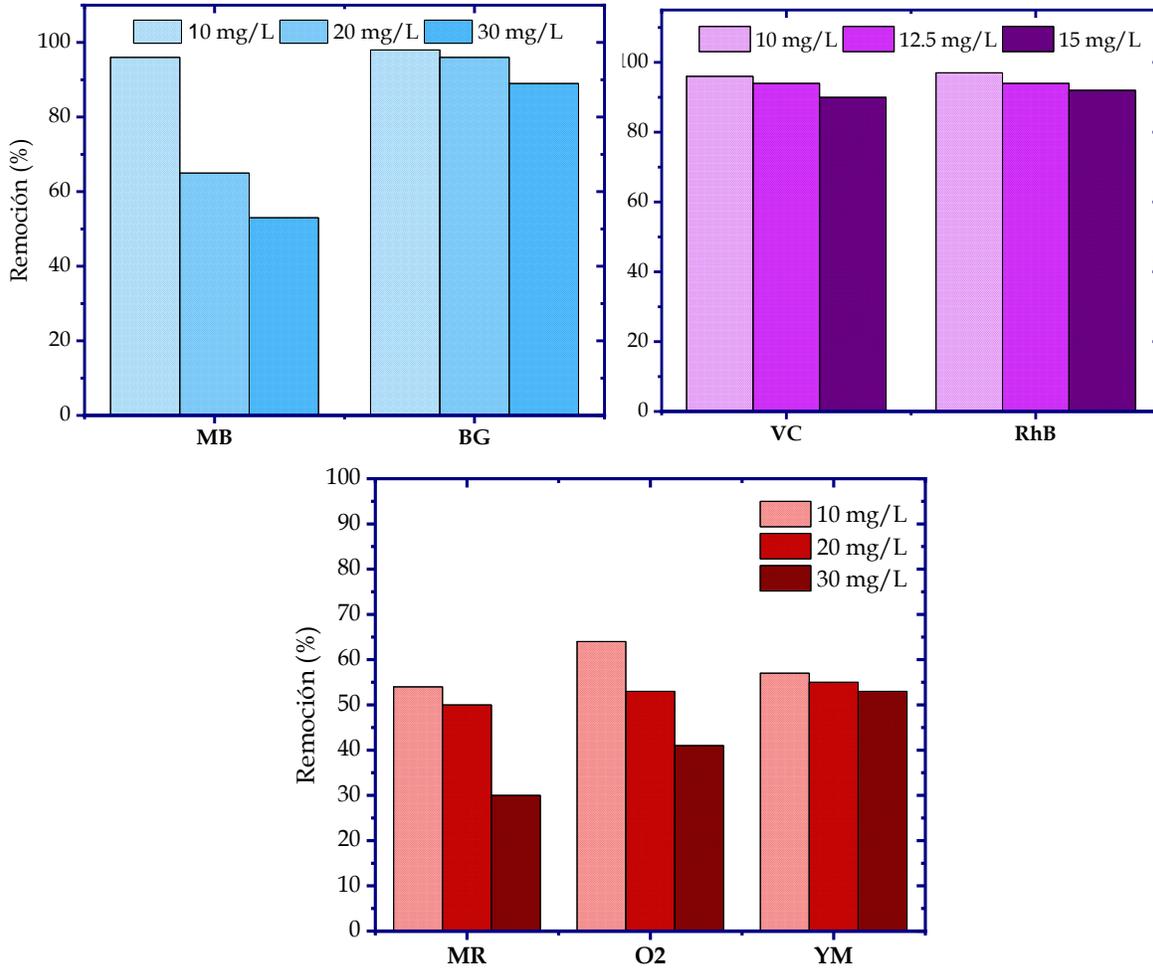
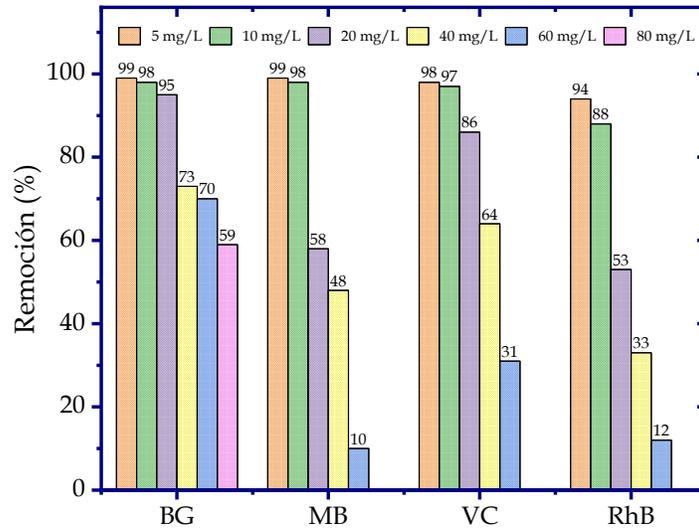


Figura 3.8. Porcentajes de adsorción de colorantes catiónicos y aniónicos empleando 2 mg como hBNNSs y 2 mL de solución de colorante con diferentes concentraciones.

A partir de los resultados obtenidos, se observa una clara selectividad de adsorción de las hBNNSs por los colorantes catiónicos (básicos). Esto es posible debido a estas posibles causas: una de ellas, la superficie de las hBNNSs se encuentra cargada negativamente de acuerdo al gráfico de potencial Z donde a todos los valores de pH la carga superficial es negativa; por otro lado, la similitud entre el anillo de benceno y la estructura en el plano (002) de las hBNNSs [184] y la estructura rígida de las moléculas del colorante.

### 3.3.2.3 Efecto de la cantidad de adsorbente sobre la adsorción de los colorantes

La adsorción de colorantes fue optimizada aumentando la cantidad de adsorbente (hBNNSs) a 3 mg y el volumen de solución de colorante a 5 mL, usando concentraciones desde 5 hasta 60 mg/L. En la **Fig. 3.9** se observa la gráfica de barras de los porcentajes de adsorción de colorantes básicos con las nuevas condiciones experimentales. Los espectros UV-vis se encuentran en el **Anexo C**.



*Figura 3.9. Porcentajes de adsorción de colorantes básicos (5-60 mg/L) usando hBNNSs como adsorbente.*

Los resultados indican que, bajo las nuevas condiciones experimentales la adsorción de los colorantes sigue siendo favorable. Sin embargo, en la mayoría de los casos la adsorción a concentraciones grandes disminuye notablemente. Por ejemplo, con MB, VC y RhB a partir de 40 mg/L el porcentaje de adsorción disminuye a 48, 64 y 33% respectivamente. Mientras que, en la adsorción empleando 60 mg/L se obtuvieron porcentajes de 10, 31 y 12%, respectivamente. Mientras que la adsorción del colorante verde brillante presentó los mejores porcentajes de adsorción incluso a altas concentraciones, en comparación con el resto de colorantes básicos. Los porcentajes obtenidos fueron de 73 y 70% para las concentraciones 40 y 60 mg/L. Debido a estos porcentajes, se realizó la adsorción de este colorante empleando 80 mg/L y se obtuvo un porcentaje de adsorción de 59%. Siendo el colorante que mejores porcentajes de adsorción presentó en comparación al resto de colorantes básicos.

La adsorción de los colorantes ácidos MR, O2 y YM también fue realizada empleando las nuevas condiciones experimentales y los gráficos que muestran los porcentajes de adsorción obtenidos se muestran en la **Fig. 3.10**. En general, los porcentajes de adsorción de estos

colorantes fueron bajos, muy similares a los obtenidos con las condiciones experimentales anteriores (2 mg de adsorbente y 2 mL de solución). Los porcentajes de adsorción para los colorantes MR, O2 y YM fueron del 40, 40 y 26% para la concentración de 40 mg/L, Mientras que los porcentajes disminuyeron a 33, 34 y 26% para la concentración de 60 mg/L y finalmente del 31, 32 y 13% para la concentración de 80 mg/L.

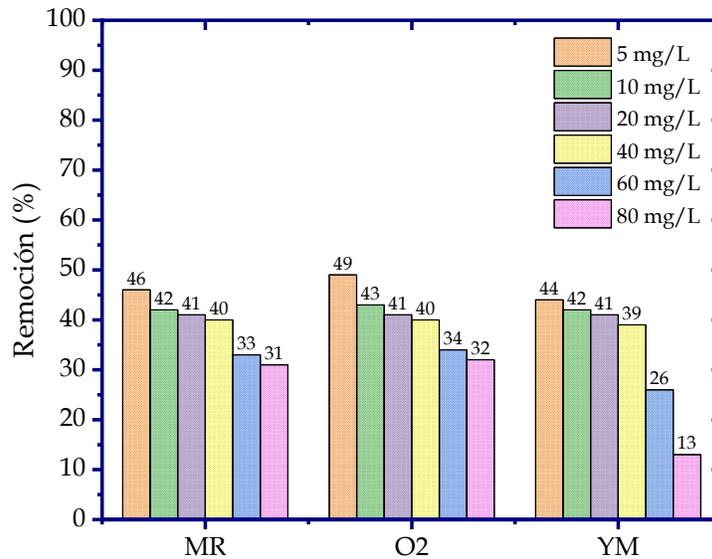


Figura 3.10. Porcentajes de adsorción de colorantes ácidos (5-80 mg/L) usando hBNNSs como adsorbente.

### 3.3.2.4. Cinéticas de adsorción de colorantes

La determinación de la velocidad en la que se lleva a cabo la adsorción de los colorantes empleando las hBNNSs como adsorbentes fueron determinados mediante un estudio cinético para los colorantes básicos MB, BG, VC y RhB; y colorantes ácidos MR, O2 y YM. Los resultados obtenidos fueron ajustados para el modelo de pseudo segundo orden (Figura 3.11).

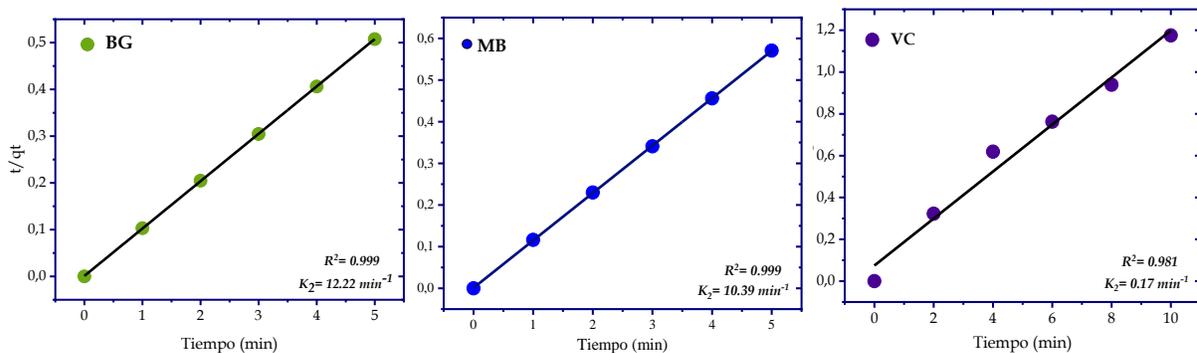


Figura 3.11. Gráficos de cinética de pseudo segundo orden de los colorantes.

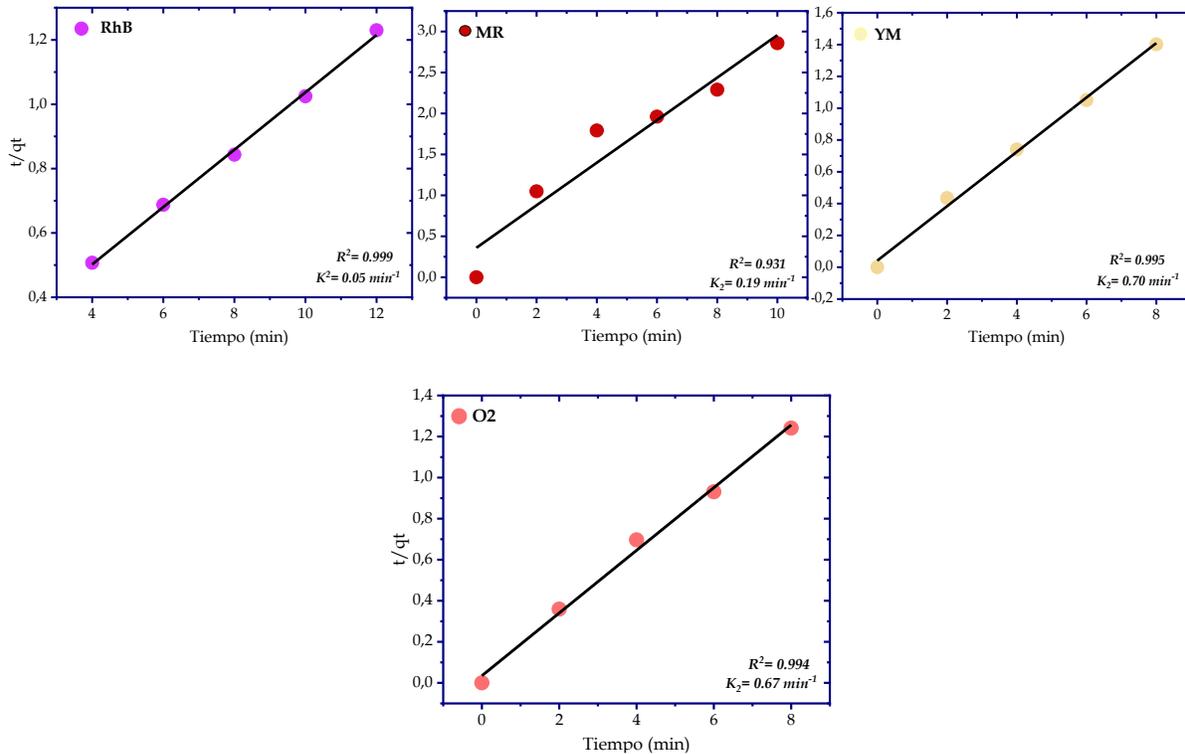


Figura 3.11. Gráficos de cinética de pseudo segundo orden de los colorantes (continuación).

Tabla 3.2. Parámetros cinéticos de pseudo segundo orden para la adsorción de los colorantes mediante hBNNSs.

Colorante	Pseudo segundo orden		
	$Q_e$ (mg/g)	$K_2$ (g/mg min)	$R^2$
MB	8.78	12,22	0.999
BG	9.86	10.39	0.999
VC	8.89	0.17	0.981
RhB	11.21	0.05	0.999
MR	3.85	0.19	0.9316
YM	5.84	0.70	0.995
O2	6.54	0.67	0.994

Los datos tratados con el modelo cinético de pseudo primer orden no fueron favorables, sin embargo, si mostraron un buen ajuste para el modelo cinético de pseudo segundo orden. En la **Tabla 3.2** se muestran los parámetros cinéticos para los colorantes básicos BG, MB, VC, RhB y colorantes ácidos MR, O2 y YM. De acuerdo a las gráficas, los coeficientes de correlación de  $R^2$  tiene un valor cercano a 1, lo que indica que el modelo de pseudo segundo orden es el adecuado para describir el proceso de adsorción. El modelo de pseudo segundo orden está liderado principalmente por la quimisorción, siendo el paso limitante de la velocidad que controla la adsorción [185].

### 3.3.2.5. Isotermas de adsorción de colorantes

El estudio del efecto de la variación de concentración de los colorantes antes mencionados y sus capacidades de adsorción fue llevado a cabo mediante isotermas de adsorción. Las concentraciones utilizadas para realizar los isotermas de adsorción fueron los siguientes: para los colorantes MB y RhB, VC, se utilizaron concentraciones de 5 a 60 mg/L, mientras que para el colorante BG se utilizó concentraciones de 5-80 mg/L. Los datos de isoterma se analizaron mediante modelos de isoterma de Langmuir y Freundlich. Los gráficos no lineales de los modelos se muestran en la **Figura 3.12** y en la **Tabla 3.3**. se muestran los parámetros de los isotermas. Las gráficas linealizadas de ambos modelos junto con sus parámetros se encuentran en el **Anexo D**.

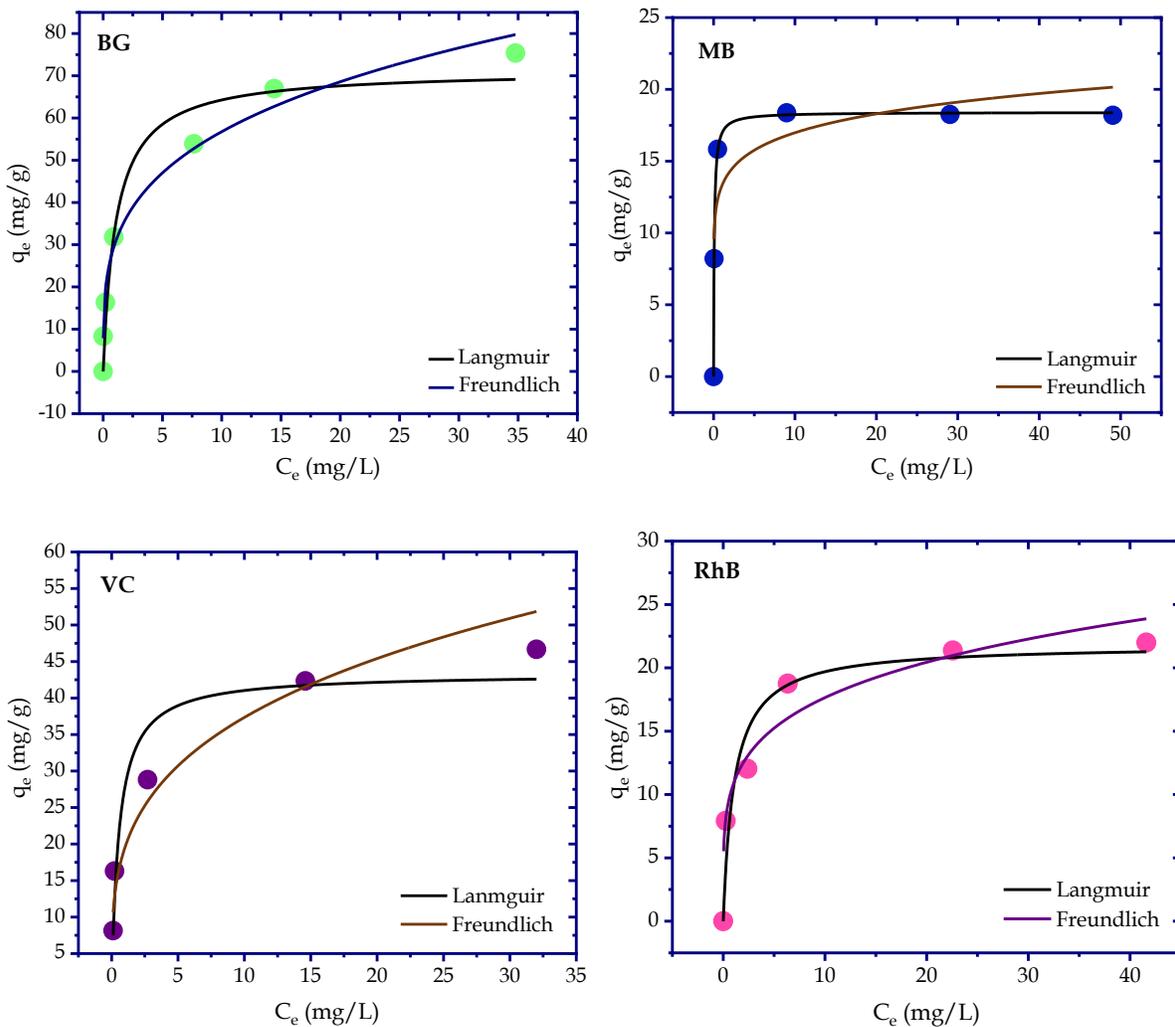


Figura 3.12. Isotermas de Langmuir de las hBNNSs con os diferentes colorantes.

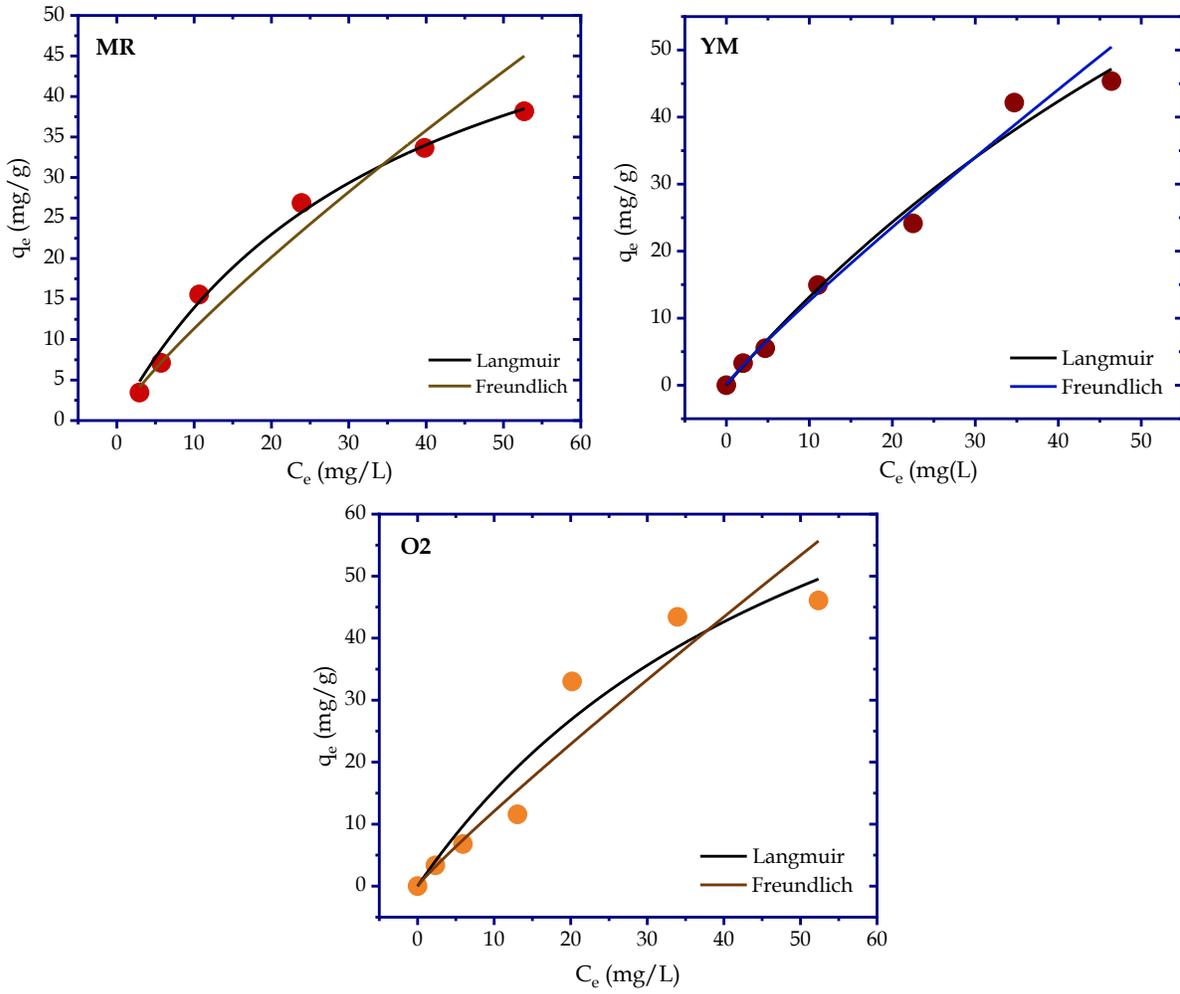


Figura 3.12. Isotermas de Langmuir de las hBNNSs con os diferentes colorantes (continuación).

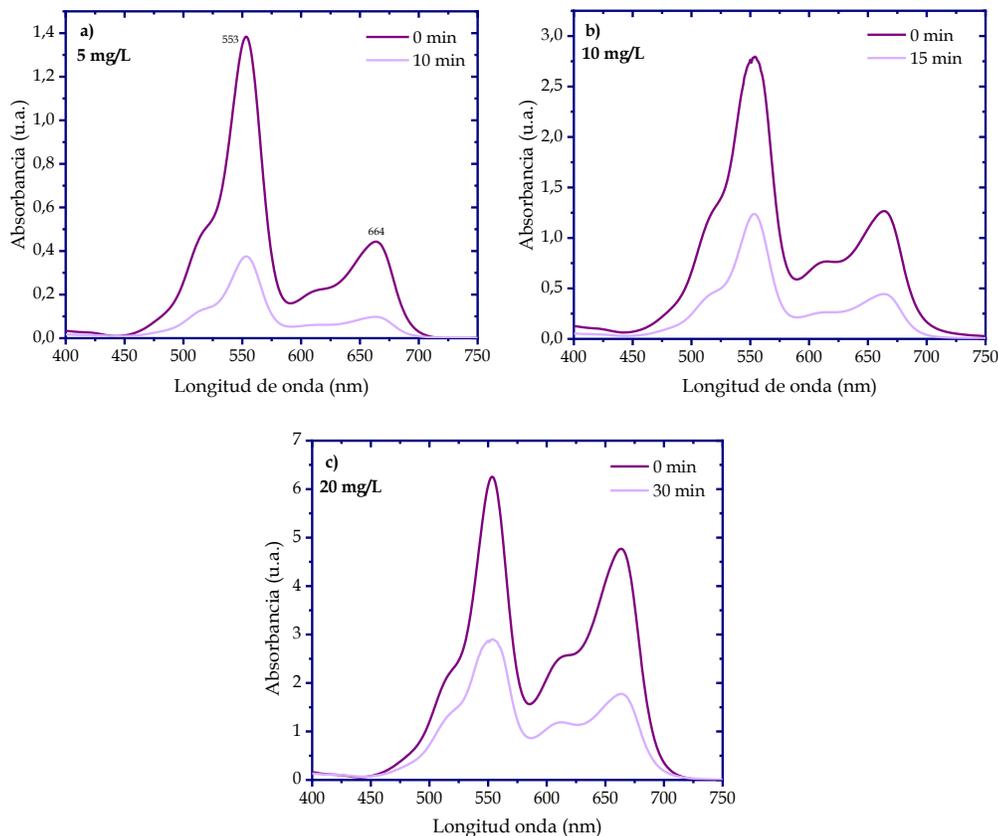
Tabla 3.3. Parámetros de Langmuir para las hBNNSs con los colorantes.

Colorantes	Modelos de isotermas							
	Langmuir					Freundlich		
	$Q_{m\acute{a}x, exp}$ (mg/g)	$Q_{m\acute{a}x, cal}$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R_L$	$R^2$	$K_F$ (mg/g)	$1/n$	$R^2$
BG	75.27	71.30	0.913	0.051	0.960	30.298	0.272	0.986
MB	18.20	18.40	11.213	0.004	0.999	13.253	0.107	0.701
VC	54.08	43.33	1.779	0.027	0.922	19.501	0.282	0.948
RhB	23.33	21.815	0.927	0.0511	0.934	10.829	0.212	0.920
MR	42.16	65.520	0.027	0.6493	0.993	1.683	0.828	0.925
YM	55.96	162.910	0.0087	0.851	0.985	1.568	0.9046	0.992
O2	46.06	104.02	0.0173	0.742	0.939	1.443	0.922	0.866

En la **Tabla 3.3**, se puede observar que el modelo de Langmuir es predominante para los colorantes MB y MR con valores de correlación ( $R^2$ ) de 0.99 y 0.985, respectivamente. Siendo valores más altos que los reportados para los isothermas de Freundlich. Los colorantes RhB y O2 tienen muestra un acercamiento al ajuste de Langmuir. Las capacidades de adsorción máximas empleando el modelo de Langmuir para los colorantes básicos MB y RhB, colorantes ácidos MR y O2 son de 18.40, 21.815, 65.520 y 104.02 mg/g. Para los colorantes básicos, los valores de  $q_{máx}$  calculados coinciden con los valores de  $q_{máx}$  experimentales. Para el caso de los colorantes BG, VC y YM muestran un acercamiento al ajuste de Freundlich, con valores de correlación ( $R^2$ ) de 0.986, 0.948 y 0.992. Los valores de  $K_F$  son de 30.29, 19.50 y 1.568 mg/g respectivamente.

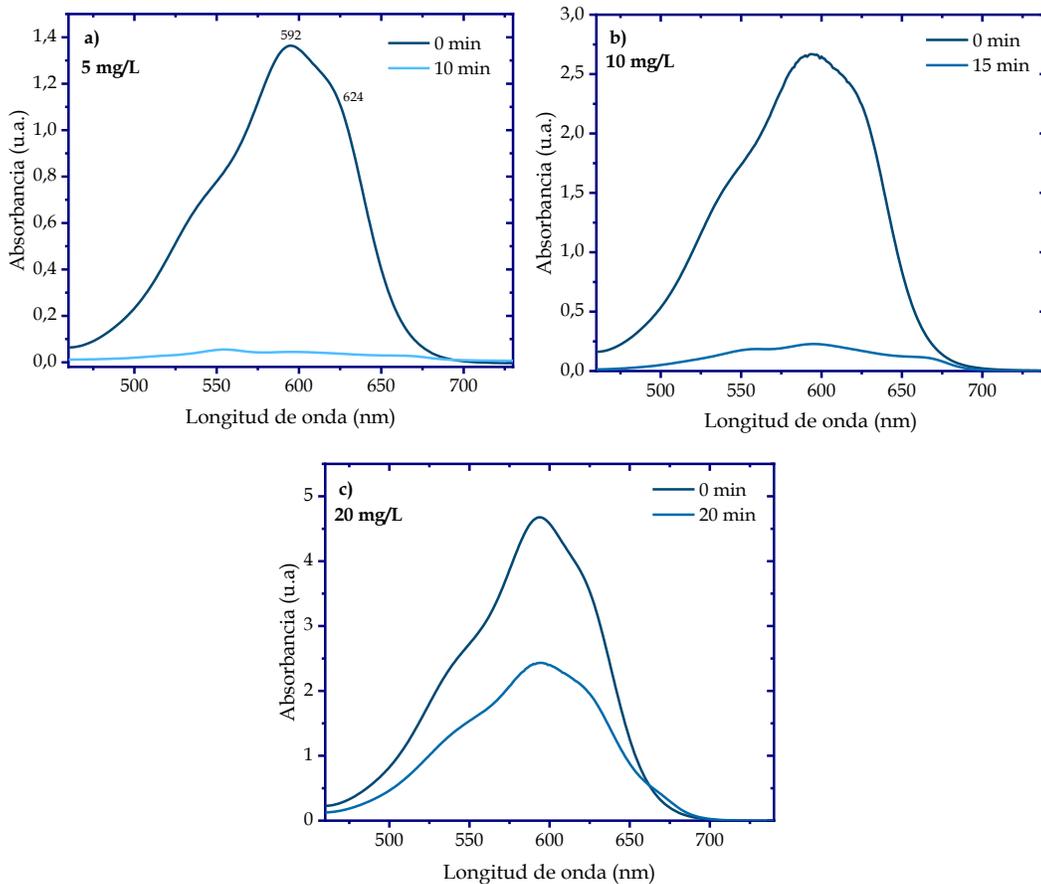
### 3.3.2.6. Selectividad de colorantes

La mezcla de colorantes en solución para observar la selectividad de adsorción de hBNNSs fue analizado. Se realizaron las mezclas de MB con RhB y VC con BG. La mezcla de MB y RhB se llevó a cabo a una concentración de 5, 10 y 20 mg/L y los espectros UV-Vis se muestran en la **Figura 3.13**.



**Figura 3.13.** Espectros UV-Vis de la remoción de la mezcla de colorantes MB y RhB a diferentes concentraciones.

En la **Figura 3.13a** se muestran los espectros de la solución de 5 mg/L, en donde se aprecian dos bandas situadas en 553 y 664 nm que corresponden a RhB y MB, respectivamente. Posterior a los 10 minutos de adsorción, ambas bandas disminuyen. Sin embargo, la banda del MB disminuye más que la de RhB. Este mismo caso ocurre para las concentraciones de 10 y 20 mg/L (ver los espectros de las **Figuras 3.13b y c**) donde ambas bandas disminuyen, pero la banda del MB es la que disminuye más en todos los casos. Esto pueden deberse a las cargas en las que se encuentra las moléculas. Recordemos que el MB es un colorante de carácter catiónico por lo que ocurre más afinidad de interaccionar con las hBNNSs debido a su superficie negativa. Sin embargo, en el caso de RhB tiene carga positiva y negativa por lo que ocurre poca interacción con las hBNNSs impidiendo tener mayor adsorción del colorante.



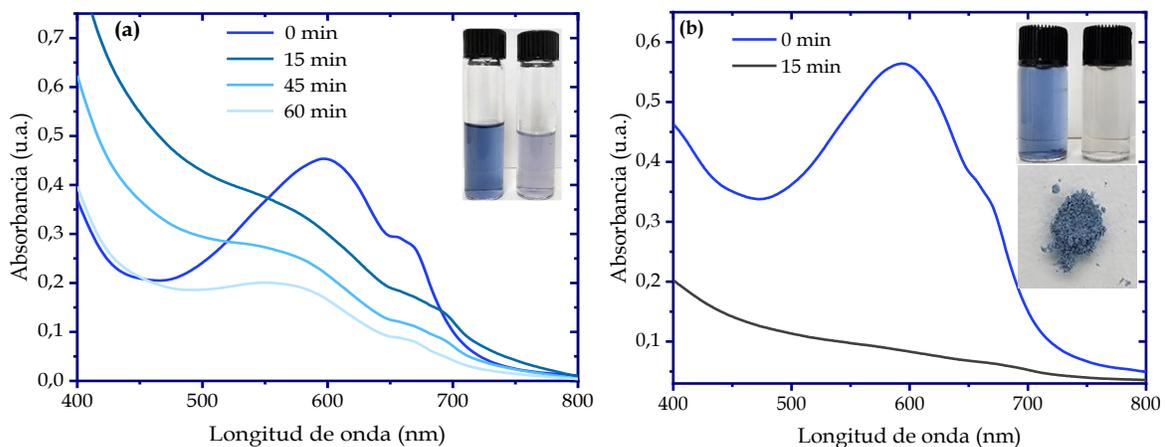
*Figura 3.14. Espectros de absorción de la mezcla de colorantes VC y BG empleando concentraciones de 5, 10 y 20 mg/L.*

Por otro lado, se realizó la mezcla de los colorantes VC y BG empleando las mismas condiciones anteriores, los espectros se muestran en la **Figura 3.14**. En los espectros de la **Figura 3.14a** se muestran los espectros de la solución de 5 mg/L, en donde se aprecian dos bandas.

Una de esas bandas está situada en 553 nm que corresponde al colorante VC y un pequeño hombro a su derecha en la posición 664 nm corresponde al colorante BG. Posterior a los 10 minutos de adsorción, ambos colorantes disminuyen de absorción. Sin embargo, se puede observar que el hombro de BG disminuye un poco más que la banda de VC. Al observar los espectros de las concentraciones 10 y 20 mg/L ocurre de manera similar. Donde el colorante BG es que de disminuye en más cantidad. Por lo que en la mezcla de colorantes VC y BG, BG es el colorante que presenta mejor remoción.

### 3.3.2.7. Adsorción en agua residual real

Finalmente, se llevó a cabo la aplicación de las hBNNSs como adsorbente en una muestra real de agua residual. El agua residual fue obtenida del primer lavado de una prenda de mezclilla nueva. El agua residual presentó un color azul intenso debido a la presencia del colorante liberado de las fibras de la prenda. De acuerdo al espectro UV-Vis, el agua residual muestra una banda de absorción en 594 nm. Este valor de longitud de onda es muy cercano al valor de 591 nm reportado para el colorante azul índigo [186]. De acuerdo con la literatura, el colorante azul índigo se utiliza casi exclusivamente para teñir prendas de mezclilla [187]. Por lo que, la remoción del colorante azul índigo presente en aguas residuales utilizando las hBNNSs como adsorbente fue monitoreado mediante UV-Vis a través de la banda de absorción situada en 594 nm.



**Figura 3.15.** Espectros UV-Vis de las muestras de aguas residuales con azul índigo a) utilizando 8 mg de hBNNSs y b) empleando 20 mg de hBNNSs.

En la **Figura 3.15a** se muestra el espectro utilizando 8 mg de hBNNSs y 5 mL. La banda de absorción intensa en 594 nm disminuye progresivamente con el aumento de tiempo de contacto, alcanzando un porcentaje de remoción del 57% posterior a 60 minutos de contacto

con las hBNNSs. Las fotografías insertadas en la **Figura 3.15a**, muestra la solución del agua residual antes y después de la adsorción con hBNNSs. Se puede apreciar que el color de la solución después de la adsorción presenta aún coloración. Mientras que, en la **Figura 3.15b**, se muestran los espectros UV-Vis de la solución del agua residual utilizando 20 mg de las hBNNSs. Como se observa en el espectro tomado después de un tiempo de contacto de 15 minutos, la remoción del colorante fue prácticamente del 100%. El cambio de color del agua residual de azul oscuro a incoloro muestra una completa remoción del colorante azul índigo.

## Conclusiones

- ♥ Las hBNNSs fueron empleadas como adsorbentes para la remoción de colorantes disueltos en agua. La isoterma de adsorción de nitrógeno reveló que las hBNNSs tienen un área superficial BET de  $41 \text{ m}^2/\text{g}$ , un volumen de poro de  $0.056 \text{ cm}^3/\text{g}$  y un tamaño de poro de  $39.3 \text{ nm}$ . Por otro lado, la carga superficial de las hBNNSs determinada con potencial Z reveló valores negativos en todo el rango de pH. La superficie negativa de las hBNNSs favorece la adsorción de colorantes catiónicos.
- ♥ Se determinó la adsorción de colorantes de carácter básico y ácido disueltos en agua empleando las hBNNSs como adsorbentes. Los colorantes básicos resultaron obtener mejores porcentajes de adsorción en comparación de los colorantes aniónicos. Las isothermas se ajustaron al modelo de Langmuir y Freundlich con valores de correlación de 0.99. Los datos experimentales fueron ajustados al modelo de cinética de pseudo segundo orden. Los mayores porcentajes de remoción fueron para el colorante BG, obteniéndose una capacidad de adsorción máxima de  $30.29 \text{ mg/g}$ .

# **Capítulo IV**

**Síntesis de nanopartículas de Au  
soportadas en nanohojas de nitruro  
de boro hexagonal y estudio de su  
actividad catalítica**

## 4.1. Introducción

Las nanopartículas de Au (AuNPs) presentan actividad catalítica sobresaliente para una amplia variedad de reacciones, tales como: oxidación de CO, oxidación de alcoholes y dioles, reducción de nitrofenoles y acoplamiento carbono-carbono [188,189]. Las propiedades catalíticas de las AuNPs están directamente relacionadas con el tamaño de partícula, se ha reportado que la actividad catalítica de las AuNPs disminuye con el aumento del tamaño, siendo las partículas más pequeñas más activas que las partículas grandes, ya que exhiben una mayor área superficial [190]. Sin embargo, debido a la gran área superficial y alta energía superficial, durante la reacción catalítica, las partículas de tamaño pequeño son propensas a la agregación, formando partículas más grandes, lo que ocasiona la desactivación o pérdida de la actividad catalítica [191].

Por este motivo, uno de los aspectos clave en el desarrollo de catalizadores de AuNPs es el control del tamaño de las partículas combinado con su estabilización en el medio de reacción. Una estrategia para conseguir tal propósito, consiste en inmovilizar a las AuNPs sobre la superficie de un material soporte, formando un sistema conocido como AuNPs soportadas. En estos sistemas catalíticos, se generan enlaces químicos y/o interacciones entre el soporte y las AuNPs, lo que previene la aglomeración y/o el crecimiento de las partículas, favoreciendo la estabilización [192,193]. Aunque las AuNPs soportadas son catalizadores más robustos y estables, que pueden recuperarse después de la reacción, sus propiedades dependen fuertemente del material soporte, ya que la interacción AuNPs-soporte puede cambiar las propiedades químicas de las AuNPs y, por lo tanto, afectar las reacciones químicas [194,195]. Además, las características del soporte, principalmente el área superficial, la presencia de grupos funcionales en la superficie, la densidad de defectos y la estructura cristalina influyen en la distribución y estabilidad de las nanopartículas, lo que puede afectar el comportamiento catalítico de las AuNPs [196].

Diversos materiales se han utilizado como soporte de AuNPs, por ejemplo: zeolitas, óxidos metálicos, carbón activado, nanotubos de carbono, polímeros y diferentes nanomateriales bidimensionales (2D) tales como: estructuras metal-orgánicas (MOF), grafeno, óxido de grafeno, sulfuro de Molibdeno, nitruro de carbono grafitico y nitruro de boro hexagonal [197]. Entre los nanomateriales 2D disponibles, las nanohojas de nitruro de boro hexagonal (hBNNSs) son un candidato prometedor como soporte de AuNPs debido a su

estructura laminar de espesor atómico, estabilidad mecánica, térmica y química, resistencia a la oxidación, alta conductividad térmica, etc.

En los últimos años, se han reportado algunos estudios sobre el uso hBNNSs como soporte de AuNPs que exhiben una excelente actividad catalítica para diferentes reacciones químicas y electroquímicas. Por ejemplo, Huang y colaboradores reportaron que las hBNNSs coloidales son buenos soportes para dispersar nanopartículas de Ag, Au y Pt con tamaño promedio de 3-5 nm, las cuales mostraron ser catalizadores muy eficientes para la reducción de 4-nitrofenol (4-NP). De acuerdo con los autores, la estructura en capas rígidas característica de las hBNNSs permite la unión con una alta densidad de nanopartículas con superficies “descubiertas”, lo que genera una alta actividad catalítica [198]. Yang y colaboradores prepararon nanocompuestos de Au/hBNNSs mediante un método sonoquímico y encontraron que los compósitos formados de AuNPs con un tamaño promedio de 20 nm distribuidas uniformemente sobre la superficie de las hBNNSs exhiben buena actividad catalítica para la reducción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [122].

En otro estudio, Fu y colaboradores sintetizaron un nanocompuesto Au/hBNNSs mediante el crecimiento *in-situ* de AuNPs sobre la superficie de hBNNSs funcionalizadas con grupos hidroxilo. En este caso, el nanocompuesto exhibió actividad catalítica para la degradación química de rodamina B y la oxidación electrocatalítica de hidracina, lo cual fue atribuido a la estabilidad de las AuNPs en el soporte [127]. Mientras que, Yu y colaboradores reportaron la preparación de AuNPs soportadas sobre nitruro de boro hexagonal rico en oxígeno (Au/BNO) y la evaluación del compósito como catalizador de la reacción de hidrogenación de 4-NF. Los autores reportaron que las moléculas de 4-NF son rápidamente reducidas a 4-aminofenol sobre el catalizador con una constante de velocidad de 2.25 min<sup>-1</sup>, atribuyendo la alta actividad del catalizador a la fuerte atracción π-π entre BNO y 4-NP, la cual facilita la rápida difusión de las moléculas de 4-NP a la superficie de Au/BNO [125]. Liu y colaboradores sintetizaron nano-cúmulos de Au (AuNC) y los distribuyeron homogéneamente sobre la superficie de hBNNSs formando un material híbrido de AuNC@BNNSs que presentó mejor actividad catalítica para la reducción del compuesto 4-NF en comparación con los AuNCs. Los autores sugirieron que la actividad catalítica del AuNC@BNNSs está asociada a la transferencia de electrones entre el 4-NP y hBNNSs asistida por los cúmulos de oro unidos a la superficie de las hBNNSs [26]. Elumalai y colegas

sintetizaron nanopartículas de Au y AuM (M=Ni, Cu y Co), después las incorporaron a la superficie de hBNNSs y evaluaron la actividad catalítica para la reacción de evolución de hidrógeno. Los resultados de catálisis revelaron que la velocidad de la reacción mejora significativamente cuando se usan electrodos modificados con las hBNNSs decoradas con las nanopartículas de Au y AuM [199]. Finalmente, Deshmukh y colaboradores utilizaron hBNNSs como soporte y mediante el crecimiento *in situ* de AuNPs sobre la superficie de hBNNSs prepararon un material híbrido Au/hBNNSs que fue evaluado como catalizador de la reacción de reducción de 4-NF. El catalizador de Au/hBNNS exhibió una mayor actividad catalítica que las AuNPs solas [200], lo que demuestra que las hBNNS desempeñan un rol importante en la actividad catalítica de las AuNPs. Lo anterior demuestra que se han logrado avances importantes en el estudio de las hBNNSs como soporte de AuNPs para la fabricación de catalizadores heterogéneos, sin embargo, aún es necesario profundizar en los efectos que tienen las hBNNSs sobre el rendimiento catalítico de los catalizadores de Au/hBNNS.

En este capítulo, se presenta la preparación, caracterización y aplicación de nanocompuestos de Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub>. Primero, se describe la metodología utilizada para el crecimiento de AuNPs sobre la superficie de hBNNSs funcionalizadas con grupos amino y el procedimiento para la evaluación catalítica de los nanocompuestos. Después, se presentan e interpretan los resultados de la caracterización óptica, morfológica y estructural de los nanocompuestos de Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub>. Posteriormente, se explican y discuten los resultados de la evaluación de los nanocompuestos de Au/hBNNSs como catalizadores de la reacción de reducción del 2-nitrofenol y 4-nitro-*o*-fenilendiamina. Finalmente, se presentan las conclusiones del capítulo.

## 4.2. Metodología experimental

En esta sección se describe el método de preparación de los nanocompuestos de Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub>, las técnicas de caracterización empleadas para determinar las características y propiedades de los nanocompuestos, así como el procedimiento usado para evaluar su eficiencia como catalizador de la reacción de hidrogenación de los compuestos 2-nitrofenol y 4-nitro-*o*-fenilendiamina.

### 4.2.1. Reactivos

Las características de los reactivos utilizados en la preparación de los nanocompósitos y en la evaluación de la actividad catalítica de los nanocompósitos de AuNPs/hBNNSs se muestran en la siguiente tabla:

*Tabla 4.1. Lista de reactivos y sus principales características*

Reactivo	Características
Ácido tetracloroaurico trihidratado (HAuCl <sub>4</sub> · 3H <sub>2</sub> O)	Sigma Aldrich, pureza: 99.9%, peso molecular: 393.83 g/mol, polvo fino de color amarillo.
Ácido ascórbico (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> )	Sigma Aldrich, pureza: 99%, peso molecular: 176.12 g/mol, sólido cristalino de color blanco.
Borohidruro de sodio (NaBH <sub>4</sub> )	Sigma Aldrich, pureza: 96%, peso molecular: 37.83 g/mol, polvo de color blanco.
2-nitrofenol (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub> )	Sigma Aldrich, pureza: 98%, peso molecular: 139.11 g/mol, polvo fino de color amarillo claro.
4-nitro- <i>o</i> -fenilendiamina (C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> )	Sigma Aldrich, pureza: 98%, peso molecular: 153.14 g/mol, polvo fino color rojo-naranja.
Agua desionizada	18 MΩ con un pH aproximado de 6.5 obtenida de un desionizador RiOs-DI3 MILLIPORE.

Los reactivos que se utilizaron no recibieron ningún tipo de purificación, el material de vidrio y otros materiales se lavaron perfectamente y se enjuagaron con agua destilada.

Los nanocompuestos de Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub> fueron caracterizados mediante DRX para determinar la estructura cristalina del compuesto, SEM para obtener un mapeo elemental del material así con un espectro EDS y morfología de las nanopartículas mediante TEM. Los detalles de la preparación de muestra para analizar mediante estas técnicas fueron descritos en la **sección 4.2.2**.

#### 4.2.2. Síntesis de nanopartículas de Au soportadas en nanofojas de nitruro de boro hexagonal funcionalizadas con grupos amino

En un vaso de precipitado de 10 mL se colocó 1.5 mL de la solución de hBNNSs-NH<sub>2</sub> con concentración de 0.250 mg/mL, 4.5 mL de H<sub>2</sub>O desionizada y 0.5 mL de solución de ácido ascórbico con concentración de 10×10<sup>-3</sup> M, la mezcla obtenida fue puesta en agitación a 380 rpm. A continuación, 0.8 mL de solución de HAuCl<sub>4</sub> con concentración 1×10<sup>-3</sup> M fue adicionado rápidamente, en ese momento la solución adquirió un color gris-azul. La solución fue mantenida en reposo y a las 2 horas la solución presentó un color violeta claro. Posteriormente, la solución fue colocada en tubos y centrifugada a 4000 rpm durante 10 minutos, después se retiró la parte superior de la solución (aproximadamente el 80% del volumen) y el sólido concentrado en el fondo de la solución fue lavado con agua desionizada y centrifugado a 4000 rpm varias veces. Finalmente, el nanocompuesto de Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub> fue secado a 60°C durante 2 horas.

El procedimiento fue repetido usando 0.4 y 0.2 mL de HAuCl<sub>4</sub> para obtener nanocompuestos Au/h-BNNSs-NH<sub>2</sub> con diferente contenido de Au. Los nanocompuestos en forma de sólido presentaron un color entre violeta y morado, de acuerdo al menor o mayor contenido de Au. Esta característica también fue observada en las soluciones acuosas de los nanocompuestos. A partir de ahora, los nanocompósitos Au/h-BNNSs-NH<sub>2</sub> con 0.2 mL, 0.4 mL y 0.8 mL serán nombrados M1, M2 y M3, respectivamente.

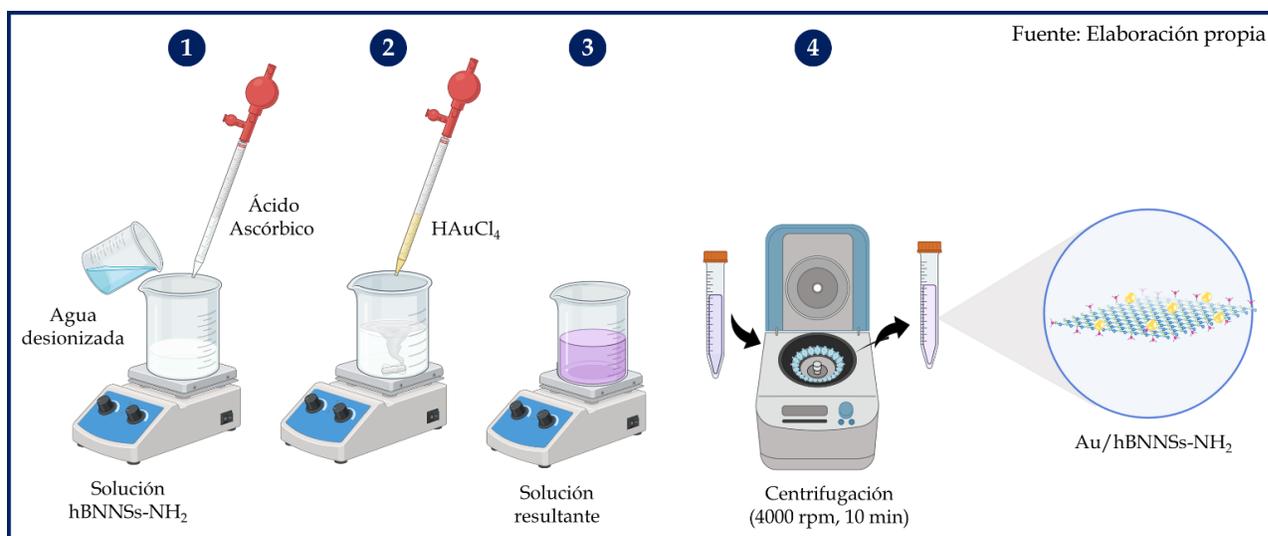


Figura 4.1. Representación esquemática de la preparación del nanocompuesto de Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub>.

### 4.2.3. Hidrogenación de 2-nitrofenol y 4-nitro-*o*-fenilendiamina catalizada por los nanocompuestos de Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub>.

#### ♥ Preparación de la solución del catalizador

8.3 mg del nanocompuesto de Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub> fueron mezclados con 33.2 mL de agua desionizada. Después, la solución se mantuvo en ultrasonificación a una frecuencia de 20 kHz durante 1 hora en un homogeneizador ultrasónico equipado con una sonda de titanio, obteniéndose una solución homogénea de color morado con concentración de 0.250 mg/mL.

#### ♥ Hidrogenación de compuestos nitroaromáticos catalizada con los nanocompuestos de Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub>

En una celda de cuarzo de 4 mL, se mezclaron 1.4 mL de agua desionizada y 0.3 mL de solución de 2-nitrofenol con concentración de  $2 \times 10^{-3}$  M, la mezcla adquirió un color amarillo claro. Posteriormente, se añadió 1 mL de solución de NaBH<sub>4</sub> con concentración de  $10 \times 10^{-3}$  M recién preparada y fría, la solución tomo un color amarillo oscuro. A continuación, se añadió 0.5 mL de la solución del nanocompuesto Au/h-BNNSs-NH<sub>2</sub> con concentración de 0.250 mg/mL.

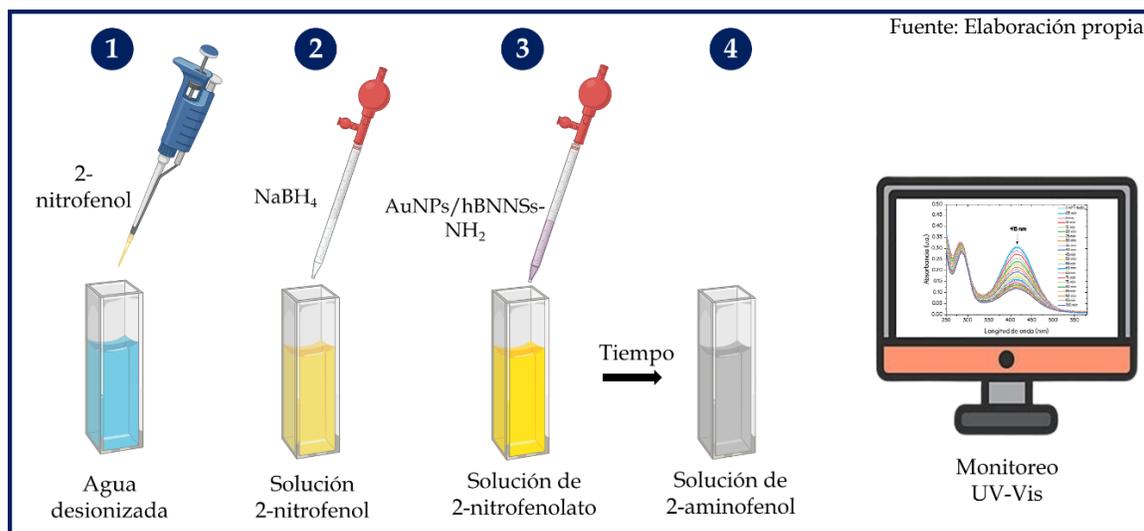


Figura 4.2. Representación esquemática de la evaluación de la actividad catalítica del nanocompuesto de Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub>.

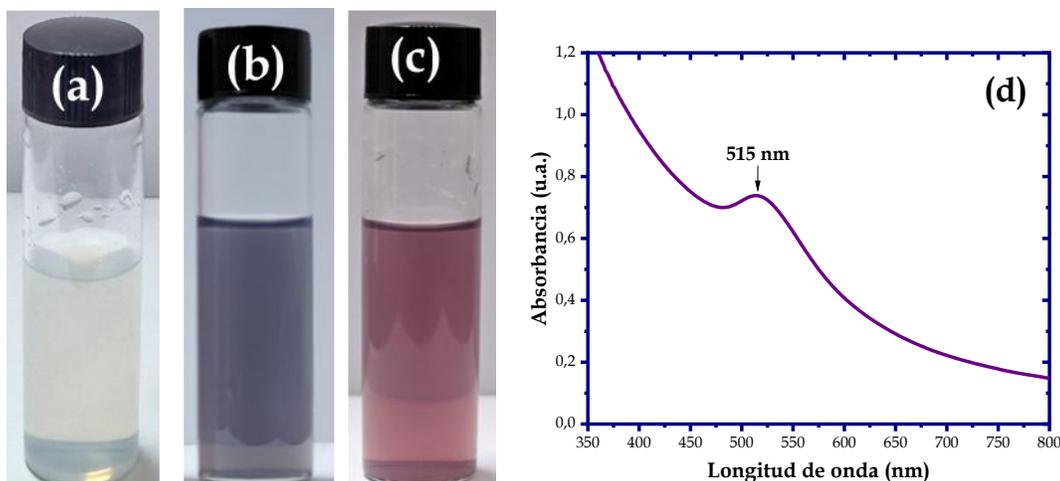
La solución resultante se mantuvo a temperatura ambiente y se monitoreó por espectroscopia UV-Vis en diferentes periodos de tiempo. Cuando la transformación de 2-nitrofenol a 2-aminofenol fue completa, la solución se volvió transparente. La constante de velocidad del proceso fue determinada mediante el cambio en la absorbancia de la banda de absorción del ion 2-nitrofenolato en función del tiempo. El mismo procedimiento fue utilizado para la hidrogenación del 4-nitro-*o*-fenildiamina catalizada por los nanocompuestos de Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub>.

### 4.3. Resultados y discusión

A continuación, se presentan y discuten los resultados de la formación y caracterización de los nanocompuestos de Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub>. Además, se discute la evaluación de los nanocompuestos como catalizador de la reacción de hidrogenación de los nanocompuestos 2-nitrofenol y 4-nitro-*o*-fenilendiamina.

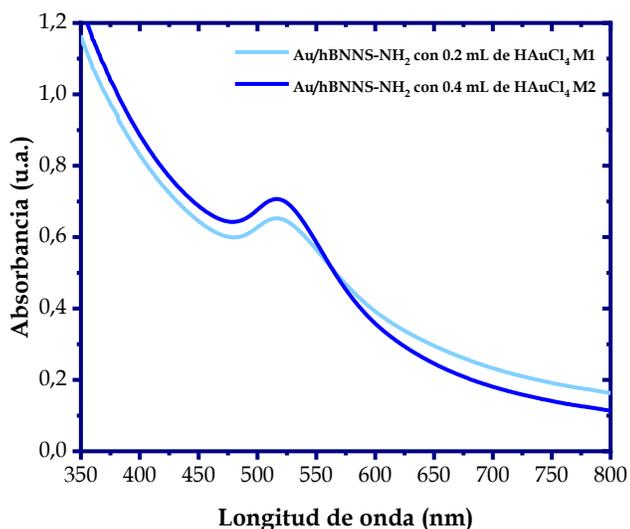
#### 4.3.1. Formación de nanopartículas de Au sobre la superficie de hBNNSs-NH<sub>2</sub>

Las hBNNSs funcionalizadas con grupos -NH<sub>2</sub> fueron utilizadas como soporte de AuNPs para la formación de nanocompuestos de Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub>, para lo cual, se realizó la síntesis de AuNPs mediante el método de reducción química en solución coloidal de hBNNSs-NH<sub>2</sub>, usando ácido ascórbico como agente reductor de los iones de oro. Durante la síntesis se observó que la solución formada por la mezcla de hBNNSs-NH<sub>2</sub> y ácido ascórbico, antes de la adición de HAuCl<sub>4</sub>, fue de color ligeramente blanco semi transparente (ver **Figura 4.3a**) y al momento de agregar la solución de HAuCl<sub>4</sub> adquirió un color gris azulado oscuro, como se aprecia en la **Figura 4.3b**. Con el transcurso del tiempo de reacción el color de la solución fue tornándose de una coloración rojiza, a las 2 horas de reacción el color de la solución fue rojo (ver **Figura 4.3c**) y a partir de ese tiempo el color de la solución no cambió. Los cambios de color de blanco semi transparente a gris azulado y de gris azulado a rojo pueden relacionarse con las etapas de nucleación y crecimiento por las que transcurre la formación de AuNPs [201]. No obstante, la principal evidencia de la formación de AuNPs fue obtenida mediante la técnica de espectroscopia ultravioleta-visible. En la **Figura 4.3d** se muestra el espectro UV-Vis de la solución final del nanocompuesto de Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub> M3. El espectro presenta una banda de absorción con un máximo localizado en 515 nm. El origen de la banda es atribuido al fenómeno de resonancia de plasmón superficial (abreviada como SPR por las siglas en inglés de *Surface Plasmon Resonance*) característico de las partículas de Au con tamaño nanométrico, de manera que, la presencia de dicha banda demuestra que la formación de AuNPs en la solución de hBNNSs-NH<sub>2</sub> fue exitosa. Además, tomando en cuenta longitud de onda a la que se ubica la banda de SPR, se puede considerar que las AuNPs tiene un tamaño relativamente pequeño, entre 5 y 25 nm.



**Figura 4.3.** Fotografía de la solución de hBNNSs-NH<sub>2</sub>-ácido ascórbico antes de la adición de HAuCl<sub>4</sub> (a), al momento de la adición de HAuCl<sub>4</sub> y (b) después de 2 horas de reacción (c) y espectro UV-Vis de la solución del nanocompuesto de Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub> M3 después de 2 horas de reacción (d).

En el caso de los nanocompuestos de Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub> preparados con menor cantidad de sal de oro, las soluciones mostraron un comportamiento similar. En la **Figura 4.4** se presenta el espectro UV-Vis de las soluciones M2 y M1.



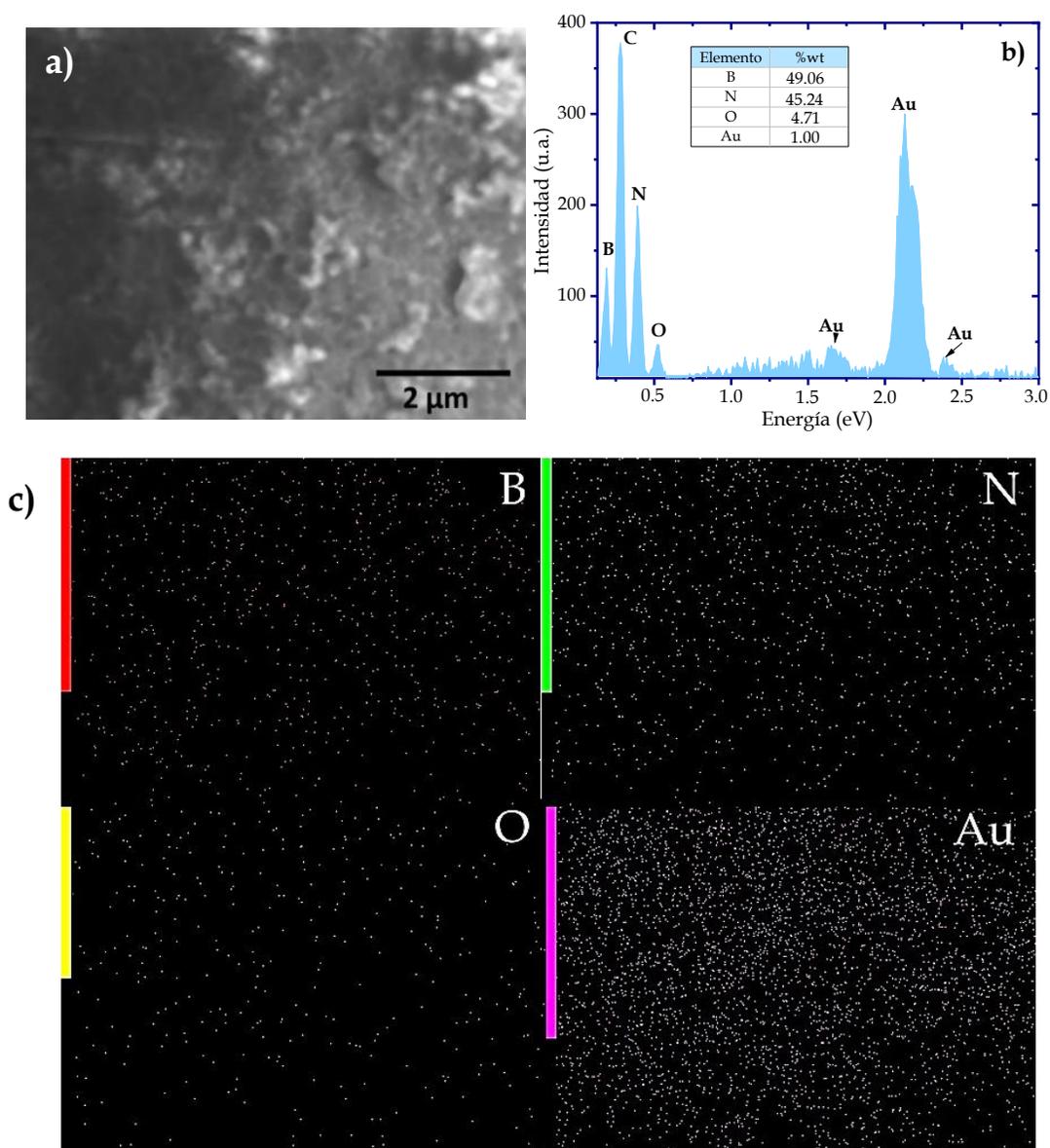
**Figura 4.4.** Espectro UV-Vis de las soluciones de nanocompuestos de Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub> M1 y M2.

En ambos espectros se aprecia la banda de absorción debida a la SPR de AuNPs y al igual que el espectro UV-Vis de la solución del nanocompuesto M3, la longitud de onda del máximo de absorción se localiza en 515 nm, lo cual indica que el tamaño de las partículas de Au es el mismo en las tres soluciones. En cambio, la intensidad de la banda de SPR es mayor en la solución M3 en comparación con la de M2, que a su vez es mayor que la intensidad de la solución M1. Lo anterior, es un comportamiento normal, ya que de acuerdo con la ley de Beer,

la absorbancia de la solución es directamente proporcional a la concentración de la especie absorbente, en este caso las AuNPs.

#### 4.3.1.1. Identificación elemental mediante EDS

Para obtener información sobre la distribución de Au en los nanocompuestos de Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub>, el nanocompuesto M1 fue caracterizado con SEM y EDS. En la **Figura 4.5** se muestra una imagen de SEM, el espectro de EDS y los mapeos elementales de EDS correspondientes a los elementos B, N, O y Au del nanocompuesto de Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub>.

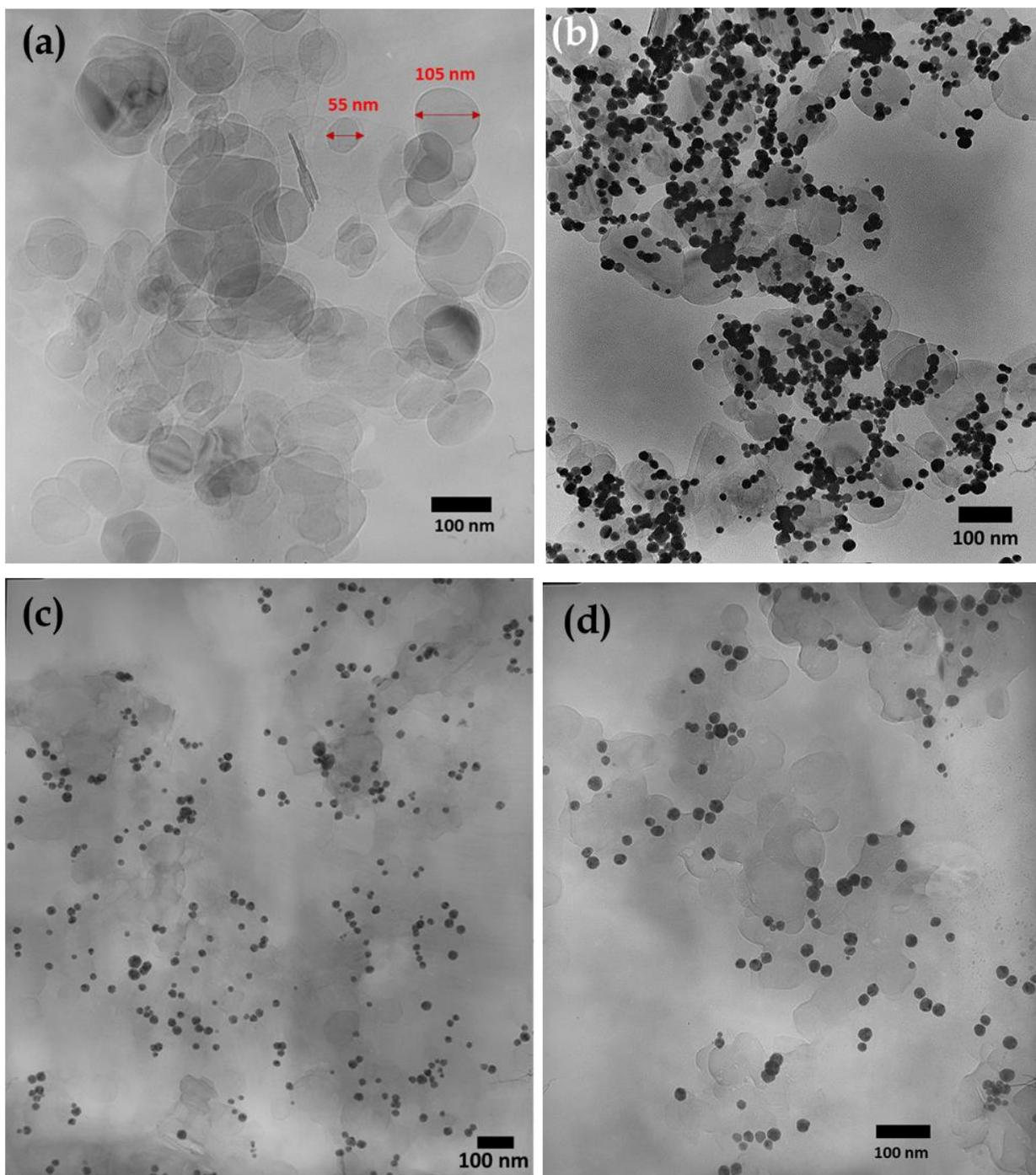


**Figura 4.5.** Imagen de SEM (a) y espectro de EDS (b) del nanocompuesto de Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub> M1, mapeo de composición elemental por EDS (c) para la distribución de B, N, O y Au.

Debido a la limitada resolución de la imagen de SEM, no es posible observar detalles sobre la morfología y distribución de las hBNNSs-NH<sub>2</sub> y las AuNPs. Sin embargo, la imagen se presenta para señalar el área, de aproximadamente 8 μm x 6 μm, en donde se realizó el análisis de composición elemental por EDS. Por otro lado, el espectro EDS exhibe señales intensas correspondientes a los elementos B, C, N y Au, así como una señal débil para el elemento O. Lo cual indica que el nanocompuesto de Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub> contiene una pequeña cantidad de oxígeno, probablemente debido a la existencia de óxido de boro y/o grupos hidroxilo. Además, el elemento C puede provenir de la cinta de grafito usada para fijar el polvo en el porta-muestras. Mientras que las imágenes de los mapeos elementales revelan que los elementos B, N y Au se distribuyen de manera uniforme en la muestra, lo que sugiere que las AuNPs están dispersas uniformemente en la superficie de las hBNNSs-NH<sub>2</sub>.

#### **4.3.1.2. Morfología de las AuNPs mediante TEM**

Para verificar la distribución de las nanopartículas de Au sobre la superficie de las nano hojas de nitruro de boro funcionalizadas con grupos -NH<sub>2</sub>, los nanocompuestos de Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub> fueron analizados con TEM. En la **Figura 4.6** se presentan las imágenes de TEM de las hBNNSs-NH<sub>2</sub> y de los nanocompuestos de Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub> preparados con diferente cantidad de HAuCl<sub>4</sub>. La imagen **a)** muestra que las nano hojas de hBN funcionalizadas con -NH<sub>2</sub> son delgadas, con forma circular y diámetro entre los 50 y 100 nm. Mientras que, las imágenes de los nanocompuestos exhiben claramente la presencia de AuNPs con morfología esférica, las cuales, en su mayoría se localizan en los bordes de las hojas y únicamente un pequeño porcentaje de AuNPs se ubican sobre la superficie de las hBNNSs-NH<sub>2</sub>. Lo anterior indica que los grupos -NH<sub>2</sub> y los defectos estructurales, los cuales se encuentran en los bordes del plano basal de las hojas, son los sitios que actúan como centros activos para la formación de núcleos, los cuales crecen formando AuNPs que mantienen su posición en las hBNNS-NH<sub>2</sub>. Al comparando las imágenes de TEM de los tres nanocompuestos, se aprecia claramente que el nanocompósito M3 **b)** contiene la mayor densidad de AuNPs, en los otros dos nanocompuestos el número de AuNPs es menor, dejando una gran superficie de las hBNNSs-NH<sub>2</sub> libre. Es importante destacar que en todos los nanocompuestos la morfología de la AuNPs fue esférica y el tamaño de partícula fue relativamente monodisperso.



*Figura 4.6.* Imágenes de TEM de: (a) hBNNS-NH<sub>2</sub> y nanocompuesto de Au/hBNNS-NH<sub>2</sub> M3 (b), M2 (c) y M1 (d).

Para determinar la distribución de tamaño y el tamaño promedio de las AuNPs en cada uno de los nanocompuestos se realizó la medición de las partículas de las imágenes de SEM usando el programa ImageJ. Los histogramas de tamaño de partícula de los nanocompuestos de Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub> con diferente contenido de Au se muestran en la [Figura 4.7](#).

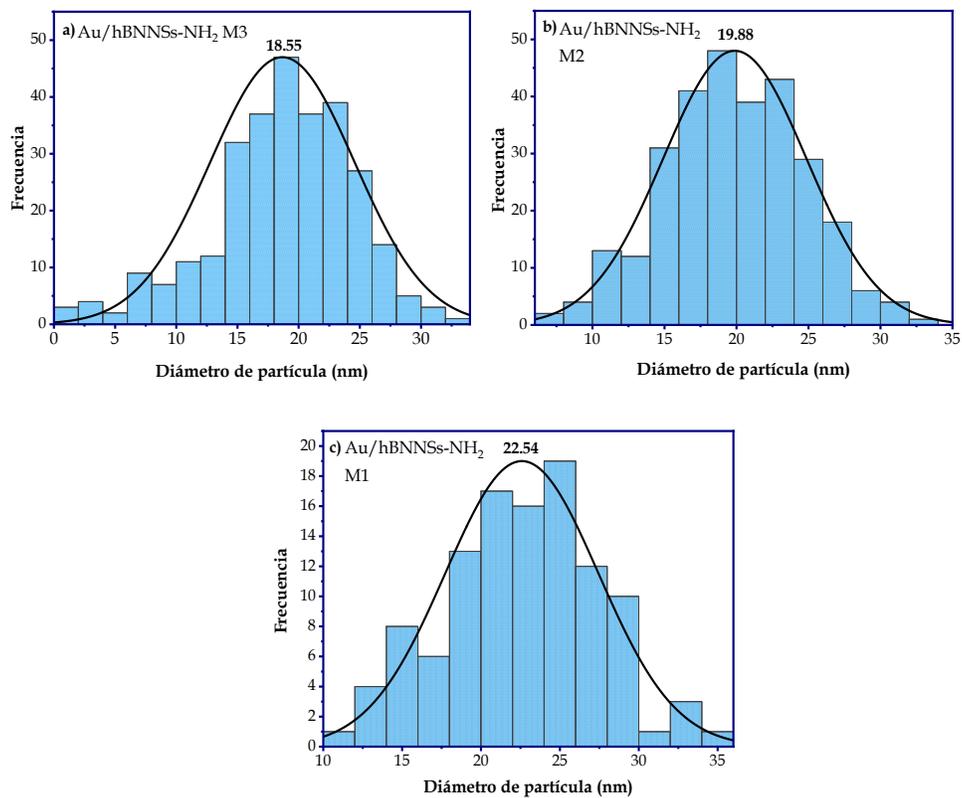


Figura 4.7. Histogramas de tamaño partícula de los nanocompuestos de Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub> M3 (a), M2 (b) y M1 (c).

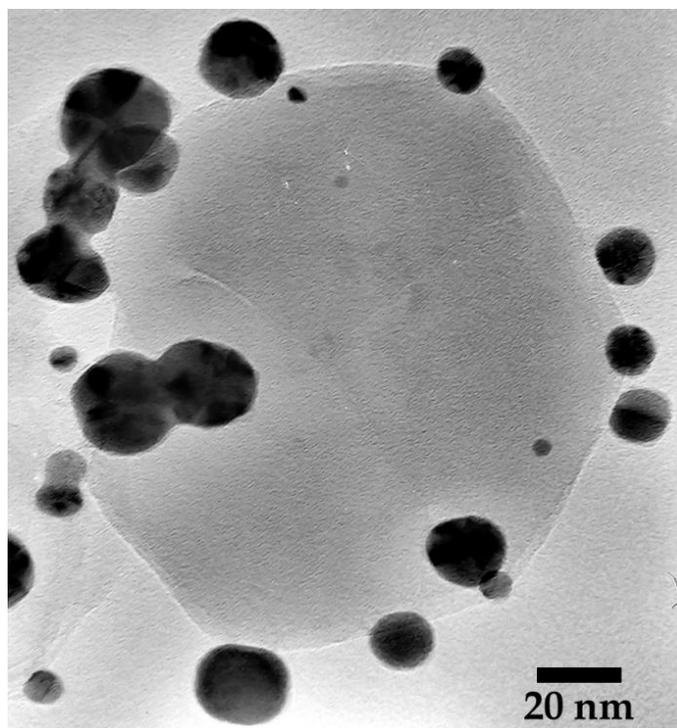
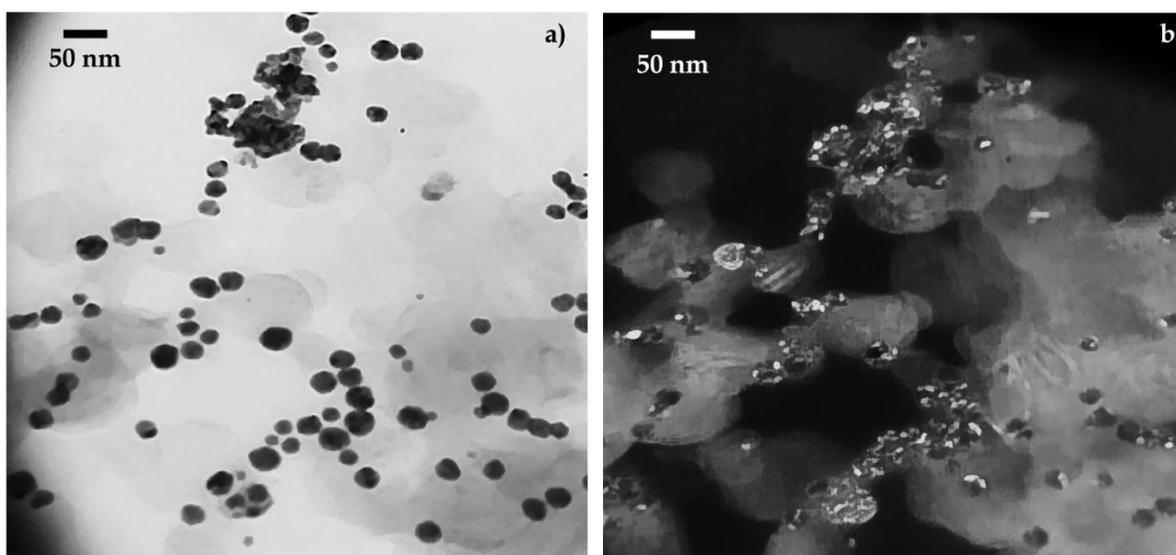


Figura 4.8. Imagen de TEM de alta resolución de una hBNNSs-NH<sub>2</sub> decorada con nanopartícula de Au.

Para el nanocompuesto con mayor contenido de Au, se obtuvo un diámetro promedio de 18 nm. Mientras que, para los nanocompuestos de Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub> M2 y M1 se obtuvo un diámetro promedio de 20 y 21 nm, respectivamente. En la **Figura 4.8** se muestra una imagen de TEM de alta resolución de una hBNNSs-NH<sub>2</sub> decorada con AuNPs. El análisis de la imagen confirma que la forma de las AuNPs es esférica y se encuentran enlazadas a los bordes de las nanohojas. Por otro lado, en la **Figura 4.9** se observan imágenes de TEM de campo claro **a)** y campo oscuro **b)** del nanocompósito Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub>.

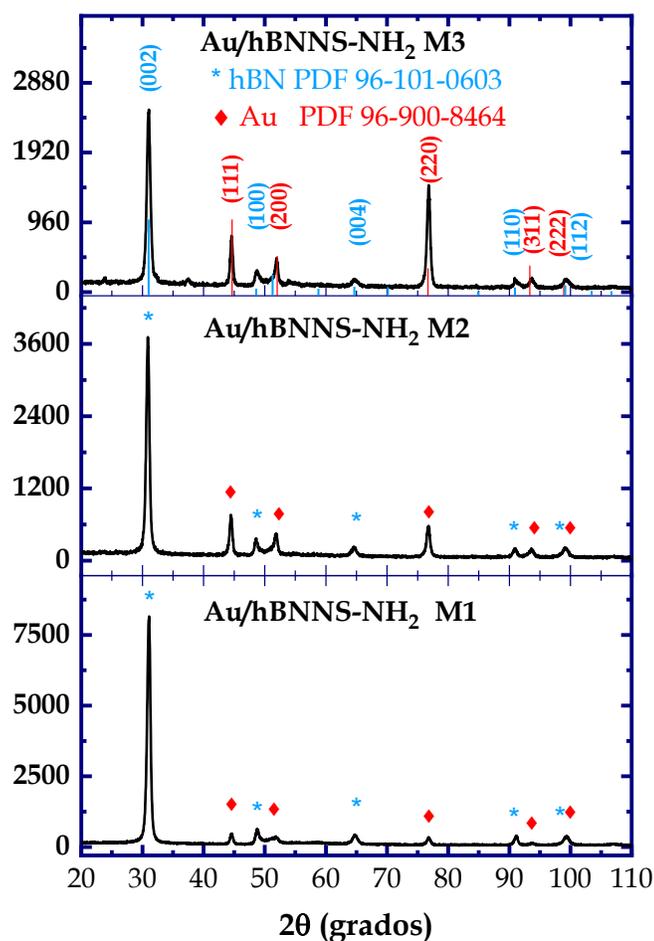


*Figura 4.9. Imágenes de TEM de campo claro a) y campo oscuro b) del nanocompósito Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub>.*

En la imagen de campo claro se observa las nanopartículas con una tonalidad muy oscura en comparación a la nanohojas las cuales tienen un ligero contraste. Esto ocurre debido a que las nanopartículas tienen un número atómico de 79, por lo que los electrones provenientes del haz logran atravesar es mucho menor en comparación a las nanohojas de hBN. Este fenómeno es reflejado en las imágenes con alta diferencia en contraste. Sin embargo, en la imagen de campo oscuro ocurre totalmente lo contrario. Las nanohojas son las que se observan con mayor intensidad, inclusive se observa mayor cantidad de hojas que en la imagen de campo claro. En el caso de las nanopartículas, éstas se observan de manera tenue. A pesar de eso se observa ligeras zonas más brillantes dentro de las nanopartículas. Esto puede asociarse a las caras de las nanopartículas, un detalle estructural que no hubiera sido posible observar en la imagen de campo.

### 4.3.1.3. Determinación de la estructura cristalina mediante DRX

La estructura cristalina de los nanocompuestos fue estudiada mediante DRX. La **Figura 4.10** muestra los patrones de DRX de los nanocompuestos de Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub> con diferente contenido de Au. Todos los patrones presentan las líneas de difracción características de la fase hexagonal de BN, localizadas en las posiciones angulares de 31.01°, 49.32°, 64.63°, 90.91° y 99.15°, las cuales corresponden a la difracción provocada por los planos con índices de Miller (002), (100), (004), (110) y (112), tales líneas concuerdan con las reportadas en la ficha JCPDS número 96-101-0603.



*Figura 4.10.* Patrones de DRX de nanocompuestos de Au/hBNNS-NH<sub>2</sub> con diferente contenido de Au.

Mientras que las líneas de difracción localizadas en 44.46°, 51.41°, 76.91°, 93.91° y 99.15° son debidas a los planos cristalográficos (111), (200), (220), (311) y (222) de la fase cúbica centrada en las caras (FCC) de Au (JCPDS 96-900-8464), lo que confirma la presencia de Au metálico en los nanocompuestos. Además, los patrones revelan que en el caso del

nanocompuesto de Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub> M1 las líneas de difracción de la fase FCC de Au tiene una intensidad baja debido al menor contenido de AuNPs, la intensidad de dichas líneas aumenta considerablemente en el patrón del nanocompuesto M3 demostrando el alto contenido de AuNPs, lo cual coincide con los resultados de TEM.

Tomando en cuenta los resultados de UV-Vis, EDS, TEM y DRX, es posible explicar y proponer el mecanismo de formación de AuNPs sobre las hBNNSs-NH<sub>2</sub>. En primer lugar, las hBNNSs utilizadas como soporte, contienen grupos amino enlazados covalentemente a los átomos de boro, principalmente en los bordes de las hojas, lo cual se debe a que los átomos ubicados en los bordes de nanomateriales 2D tienen una menor energía de enlace en comparación con los átomos del interior [147]. Por lo tanto, la funcionalización de las hBNNSs juega un papel importante en la formación y distribución de las AuNPs, ya que cuando el ácido ascórbico reduce a los iones desde Au<sup>3+</sup> a Au<sup>0</sup>, los grupos amino actúan como sitios activos para la interacción con los átomos de Au, de manera que ahí se forman los núcleos, que posteriormente crecen por la adición de más átomos de Au, estas etapas de nucleación y crecimiento están asociadas con los cambios de color (de blanco a gris azulado y de gris azulado a rojo) de las soluciones y con la presencia de la banda de SPR en los espectros UV-Vis. Cuando la etapa de crecimiento termina las AuNPs esféricas y con tamaños entre 18 y 20 nm mantienen una distribución homogéneamente en los bordes de las hBNNSs-NH<sub>2</sub>, como lo demuestran las imágenes de TEM.

#### **4.3.2. Evaluación de la actividad catalítica de los nanocompuestos de Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub>**

Para evaluar la actividad catalítica de los nanocompuestos de Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub> se seleccionó la reacción de hidrogenación de los compuestos 2-nitrofenol (2-NF) y 4-nitro-*o*-fenilendiamina (4-N-*o*-FDA) en presencia de NaBH<sub>4</sub> a temperatura ambiente. La preparación de los catalizadores consistió en dispersar 8.5 mg de los nanocompuestos de Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub> en 35 mL de agua desionizada, formando suspensiones con concentración de 0.250 mg/mL. Las soluciones obtenidas presentaron un color morado con diferente intensidad, como se observa en la fotografía de la **Figura 4.11**, dependiendo del contenido de AuNPs en los nanocompuestos.



*Figura 4.11.* Fotografía de las soluciones de los nanocompuestos de Au/hBNNS-NH<sub>2</sub> M3 (izquierda), M2 (centro) y M1 (derecha).

El proceso de hidrogenación catalítica de los compuestos nitro-aromáticos 2-NF y 4-N-o-FDA fue monitoreada por espectroscopia UV-Vis. En la evaluación de la actividad catalítica de los nanocompuestos para la hidrogenación del 2-NF, se inició con el nanocompuesto con menor contenido de Au, usando 100  $\mu$ L de la solución del nanocompuesto.

#### **4.3.2.1 Evaluación de la actividad catalítica para la hidrogenación de 2-nitrofenol**

La **Figura 4.12a** muestra los espectros UV-Vis de las soluciones de 2-NF, 2-NF con NaBH<sub>4</sub> antes de la adición del catalizador y 2-NF con NaBH<sub>4</sub> después de agregar 100  $\mu$ L de la suspensión de nanocompuesto Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub> M1. En primer lugar, es importante señalar que la solución de 2-NF exhibió un color amarillo y su espectro UV-Vis presentó una banda de absorción en 352 nm. Después de adicionar la solución de NaBH<sub>4</sub>, la mezcla adquirió un color naranja claro y su espectro reveló una banda en 415 nm, la cual ha sido atribuida a la formación del ion 2-nitrofenolato [202].

Es importante mencionar que, antes de adicionar el catalizador nanocompuesto, la solución fue monitoreada durante 2 horas, encontrando que tanto el color de la solución como la intensidad de la banda en 415 nm permanecieron sin cambio apreciable, indicando que la reacción de hidrogenación del 2-NF no ocurre sin la adición del catalizador. En cambio, después de la adición de 100  $\mu$ L del catalizador Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub> M1, el color de la solución cambió gradualmente de amarillo a incolora y la intensidad de la banda en 415 nm disminuyó progresivamente con el transcurso del tiempo.

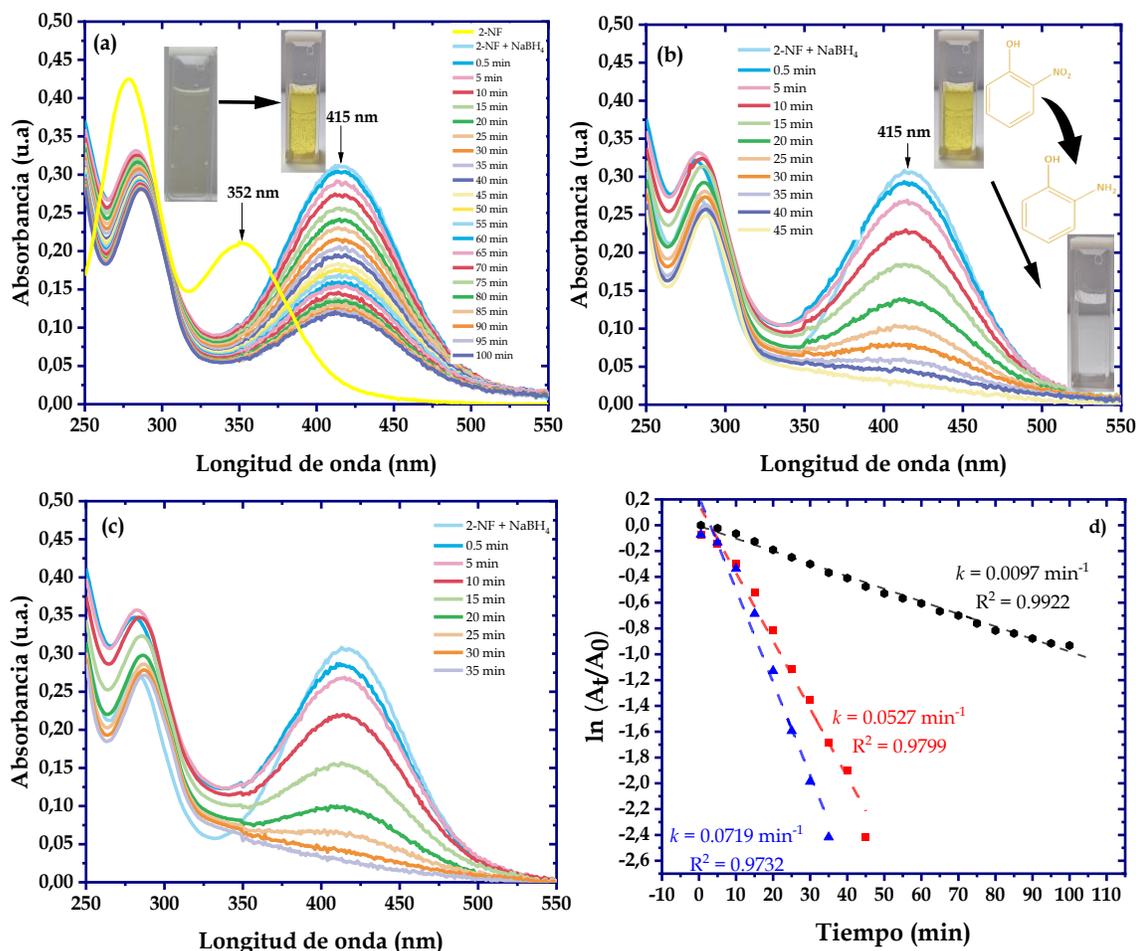


Figura 4.12. Espectros UV-Vis de las soluciones de 2-NF- $\text{NaBH}_4$  antes y después de la adición de (a) 100  $\mu\text{L}$ , (b) 300  $\mu\text{L}$  y (c) 500  $\mu\text{L}$  de Au/hBNSSs- $\text{NH}_2$  M1 y las correspondientes gráficas de  $\ln(A_t/A_0)$  vs tiempo para la reacción de hidrogenación catalítica del 2-NF.

El progreso de la reacción de hidrogenación fue monitoreado mediante la disminución de la intensidad de la banda en 415 nm y con la presencia de una nueva banda de absorción en la región de 280-295 nm, la cual está asociada a la formación del compuesto 2-aminofenol (2-AF). Como se observa en los espectros, a partir de los 30 segundos se presenta una disminución de la intensidad de la banda en 415 nm, que continúa disminuyendo constantemente en el intervalo de 5 a 100 minutos, lo cual demuestra que la reacción de hidrogenación del 2-NF para formar 2-AF ocurre a mayor velocidad por la presencia del catalizador. Además, de acuerdo con la absorbancia de la banda, a los 100 min se ha alcanzado una conversión de aproximadamente 62.89 % de la concentración inicial de 2-NF. Para mejorar el porcentaje de conversión del 2-NF a 2-AF, se aumentó la dosis de la solución del nanocompuesto a 300  $\mu\text{L}$  (Figura 4.12b) y se encontró que la intensidad de la banda de los iones 2-nitrofenolato

disminuyó más rápido, alcanzando una conversión del 81.66% en 45 minutos de reacción. Y cuando se empleó una dosis de 500  $\mu\text{L}$  del catalizador (**Figura 4.12c**), la conversión fue del 91.18% para un tiempo de 35 minutos. Los resultados indican que el nanocompuesto de Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub> M1 cataliza la reacción de hidrogenación del 2-NF, alcanzando diferentes porcentajes de conversión dependiendo de la dosis de la solución del nanocompuesto.

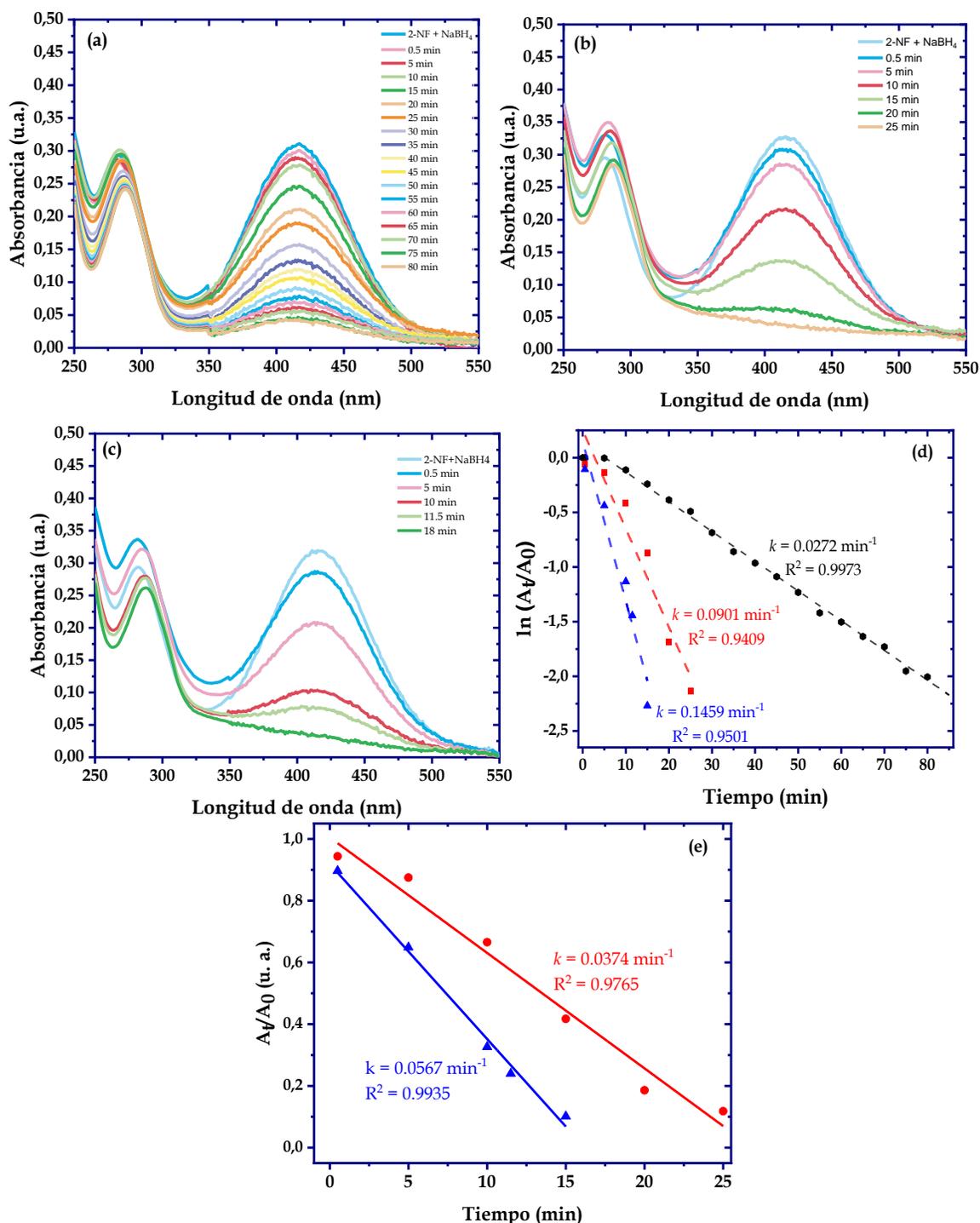
Por otro lado, debido a que en la reacción de hidrogenación se utilizó un exceso de NaBH<sub>4</sub> (concentración cinco veces mayor que el 2-NF), se puede asumir que la velocidad de la reacción de hidrogenación es independiente de la concentración de NaBH<sub>4</sub>. El proceso de hidrogenación catalítica sigue una cinética de pseudo primer orden con respecto a la concentración de 2-NF (**Figura 4.12d**). Además, de acuerdo con la ley de Beer-Lambert, la absorbancia es directamente proporcional a la concentración, por lo tanto, la cinética del proceso es descrita por la **ecuación 4.1**, donde  $C_t$  y  $C_0$  son la concentración del 2-nitrofenolato a un tiempo de reacción y al tiempo inicial, respectivamente. Mientras que  $A_t$  y  $A_0$  son la absorbancia de la banda en 415 nm al tiempo  $t$  y al tiempo inicial, mientras que  $k$  es la constante de velocidad y  $t$  el tiempo de reacción:

$$-\ln \frac{C_t}{C_0} = -\ln \frac{A_t}{A_0} = kt \quad 4.1$$

A partir de la pendiente de la región lineal de la gráfica de  $\ln(A_t/A_0)$  vs tiempo se determinó el valor de la constante de velocidad de la reacción de hidrogenación del 2-NF. La constante de velocidad para 100, 300 y 500  $\mu\text{L}$  fue de 0.0097, 0.0527 y 0.0719  $\text{min}^{-1}$ , respectivamente.

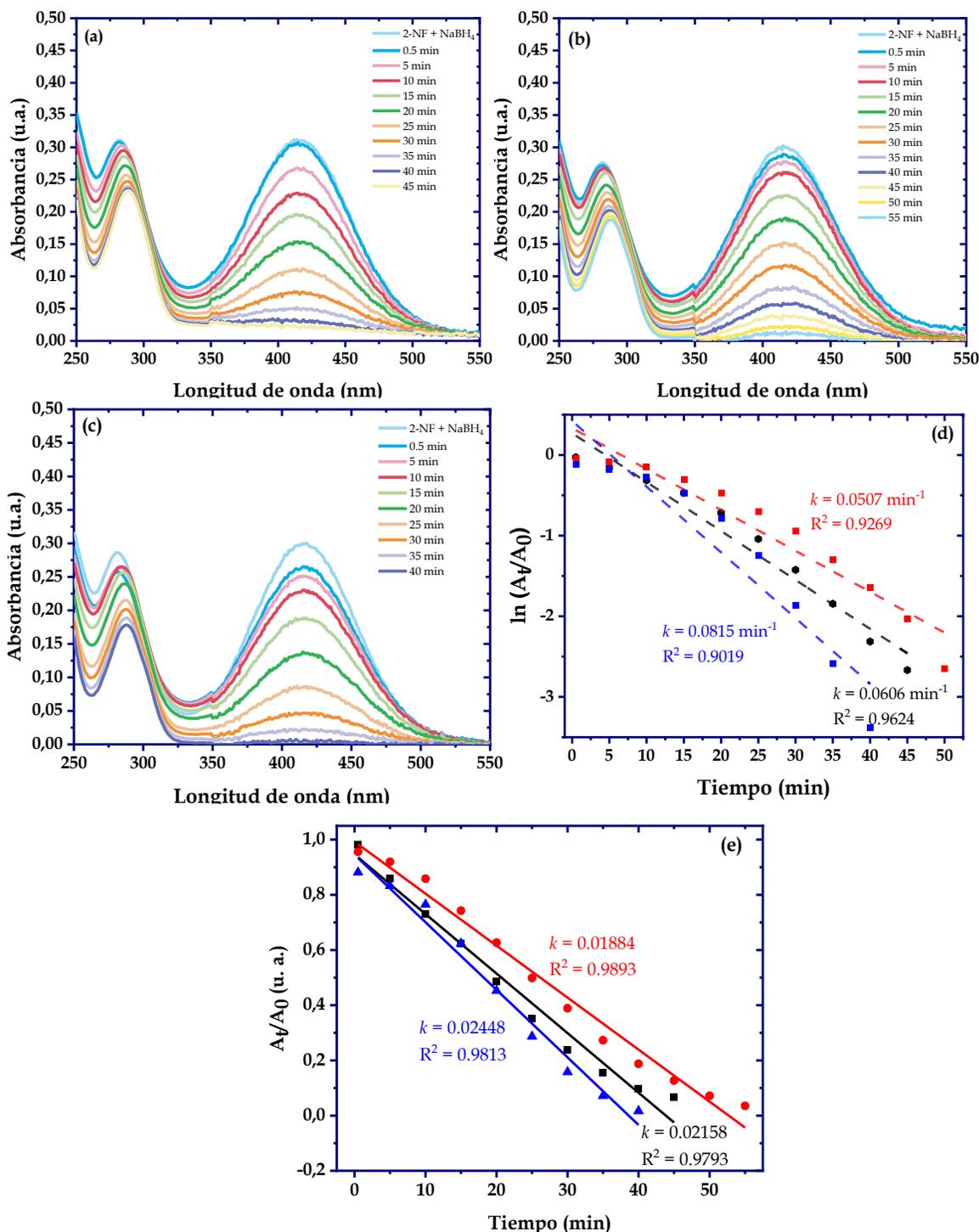
Por otro lado, cuando se utilizó el catalizador Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub> M2, la intensidad de la banda en 415 nm disminuyó más rápido, indicando que la velocidad de la reacción de hidrogenación del 2-NF fue mayor en comparación con el nanocompuesto anterior. A partir de los espectros UV-Vis de la **Figura 4.13a**, se determinó que, para una dosis de 100  $\mu\text{L}$  del catalizador, la eficiencia de la reacción fue del 86.69 % en un tiempo de 80 minutos. Cuando se utilizó una dosis de 300  $\mu\text{L}$  (**Figura 4.13b**), la conversión a los 25 minutos fue del 88.33 % y para 500  $\mu\text{L}$  (**Figura 4.13c**) la eficiencia fue del 89.76% en 15 minutos. El aumento en la velocidad de la hidrogenación del 2-NF se debe a que el Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub> M2 tiene mayor cantidad de AuNPs. En cuanto a la cinética de la reacción de hidrogenación del 2-NF catalizada por el nanocompuesto de Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub> M2 se encontró que la reacción catalizada con 100  $\mu\text{L}$  de catalizador es de pseudo primer orden (ver **Figura 4.13d**), obteniéndose el valor del coeficiente

de determinación  $R^2$  de 0.9973. Mientras que, el gráfico  $A_t/A_0$  contra el tiempo de reacción de la **Figura 4.13e**, muestra que para las reacciones catalizadas con dosis de 300 y 500  $\mu\text{L}$  los datos experimentales se ajustan mejor a una cinética de orden cero.



**Figura 4.13.** Espectros UV-Vis de las soluciones de 2-NF-NaBH<sub>4</sub> antes y después de la adición de (a) 100  $\mu\text{L}$ , (b) 300  $\mu\text{L}$  y (c) 500  $\mu\text{L}$  de Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub> M<sub>2</sub> y las correspondientes gráficas de  $\ln(A_t/A_0)$  vs tiempo (d) y  $A_t/A_0$  vs tiempo (e) para la reacción de hidrogenación catalítica del 2-NF.

Finalmente, en la **Figura 4.14** se presentan los espectros UV-Vis correspondientes a la evolución del espectro UV-Vis de la mezcla de 2-NF y  $\text{NaBH}_4$ , antes y después de la adición de diferente dosis del nanocompuesto de Au/hBNNSs- $\text{NH}_2$  M3.



**Figura 4.14.** Espectros UV-Vis de las soluciones de 2-NF- $\text{NaBH}_4$  antes y después de la adición de (a) 100  $\mu\text{L}$ , (b) 300  $\mu\text{L}$  y (c) 500  $\mu\text{L}$  de Au/hBNNSs- $\text{NH}_2$  M3 y las correspondientes gráficas de  $\ln(A_t/A_0)$  vs tiempo (d) y  $A_t/A_0$  vs tiempo (e) para la reacción de hidrogenación catalítica del 2-NF.

Con este sistema catalítico se alcanzaron los mayores porcentajes de conversión de 2-NF a 2-AF, ya que, para las dosis de catalizador de 100, 300 y 500  $\mu\text{L}$ , el porcentaje y el tiempo de conversión fueron de 93.32 % y 45 min; 96.62 % y 55 min y 98.36% 40 min, respectivamente. Con respecto a la cinética de las reacciones, en este caso se encontró que independientemente de la dosis de catalizador, los datos experimentales se ajustaron mejor a una cinética de orden cero, como se demuestra con los valores de  $R^2$  obtenidos de los gráficos de las **Figuras 4.14d** y **4.14e**.

En la **Tabla 4.2** se resumen los resultados de la evaluación de los 3 nanocompuestos de Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub> como catalizadores de la reacción de hidrogenación del 2-NF. Se aprecia que, para la dosis de 100  $\mu\text{L}$  de catalizador, el porcentaje de conversión de 2-NF a 2-AF aumenta y el tiempo de reacción disminuye en el siguiente orden, Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub> M1, Au/hBNNS-NH<sub>2</sub> M2 y Au/hBNNS-NH<sub>2</sub> M3, lo anterior se debe a que el nanocompuesto preparado con 0.8 mL de H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> contiene mayor densidad de AuNPs. Sin embargo, cuando se usó 300 y 500  $\mu\text{L}$ , el comportamiento es diferente, ya que inicialmente el tiempo de reacción disminuye del Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub> M1 al Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub> M2, pero con Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub> M3 el tiempo aumenta, a pesar de ser el catalizador con mayor contenido de AuNPs. Una posible explicación es que las AuNPs en este nanocompuesto se encuentran más próximas, como se observó por TEM (ver **Figura 4.6b**) en donde se apreció la aglomeración de AuNPs, reduciendo el área superficial activa para la catálisis. Además, con 300 y 500  $\mu\text{L}$  de nanocompuesto, el medio de reacción es saturado de catalizador, esto disminuye la actividad catalítica y aumenta el tiempo de la reacción.

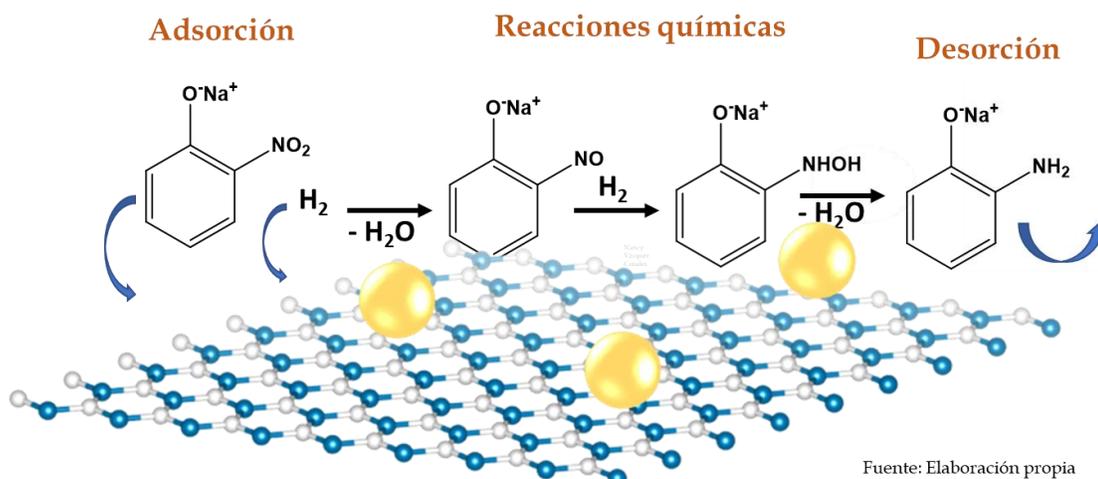
*Tabla 4.2. Resumen de la evaluación catalítica de los nanocompuestos Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub> para la reacción de hidrogenación de 2-NF en presencia de NaBH<sub>4</sub>.*

Catalizador	Dosis ( $\mu\text{L}$ )	Absorbancia inicial (u. a.)	Absorbancia final (u. a.)	Tiempo reacción (min)	Eficiencia conversión (%)	Orden de reacción	Constante velocidad $k$ ( $\text{min}^{-1}$ )
Au/hBNNSs-NH <sub>2</sub> 0.2 mL H <sub>2</sub> AuCl <sub>4</sub> M1	100	0.3115	0.1156	100	62.89	PPO <sup>1</sup>	0.0097
	300	0.3066	0.0277	45	81.66	PPO	0.0527
	500	0.3062	0.0270	35	91.18	PPO	0.0719
Au/hBNNSs-NH <sub>2</sub> 0.4 mL H <sub>2</sub> AuCl <sub>4</sub> M2	100	0.3111	0.0414	80	86.69	PPO	0.0272
	300	0.3258	0.0380	25	88.33	OC <sup>2</sup>	0.0374
	500	0.3192	0.0327	15	89.76	OC	0.0567
Au/hBNNSs-NH <sub>2</sub> 0.8 mL H <sub>2</sub> AuCl <sub>4</sub> M3	100	0.3114	0.0208	45	93.32	OC	0.02158
	300	0.3016	0.0102	55	96.62	OC	0.01884
	500	0.3000	0.0049	40	98.36	OC	0.02448

<sup>1</sup>Pseudo Primer Orden; <sup>2</sup>Orden Cero

### Mecanismo de la reacción de hidrogenación de 2-nitrofenol catalizada por Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub>

La reacción de hidrogenación del 2-NF catalizada por las AuNPs soportadas en las hBNNSs-NH<sub>2</sub> se puede describir por el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, el cual considera que la reacción entre dos moléculas tiene lugar en la superficie del catalizador después de que ambos reactivos han sido adsorbidos sobre los sitios activo de la superficie [203]. Por lo tanto, cuando se mezclan las soluciones acuosas de NaBH<sub>4</sub> y 2-nitrofenol, el NaBH<sub>4</sub> reacciona con el agua produciendo hidrógeno molecular (H<sub>2</sub>) y metaborato de sodio (NaBO<sub>2</sub>), este último reacciona con el 2-nitrofenol formando ácido metabórico (HBO<sub>2</sub>) y 2-nitrofenolato de sodio. De acuerdo con el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood esquematizado en la **Figura 4.15**, en la primera etapa del proceso las moléculas del hidrogeno molecular y el 2-nitrofenolato de sodio difunden de la solución al catalizador, adsorbiéndose en su superficie.



Fuente: Elaboración propia

**Figura 4.15.** Mecanismo propuesto para la hidrogenación de 2-nitrofenol catalizada por el nanocompuesto de Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub> en presencia de NaBH<sub>4</sub>.

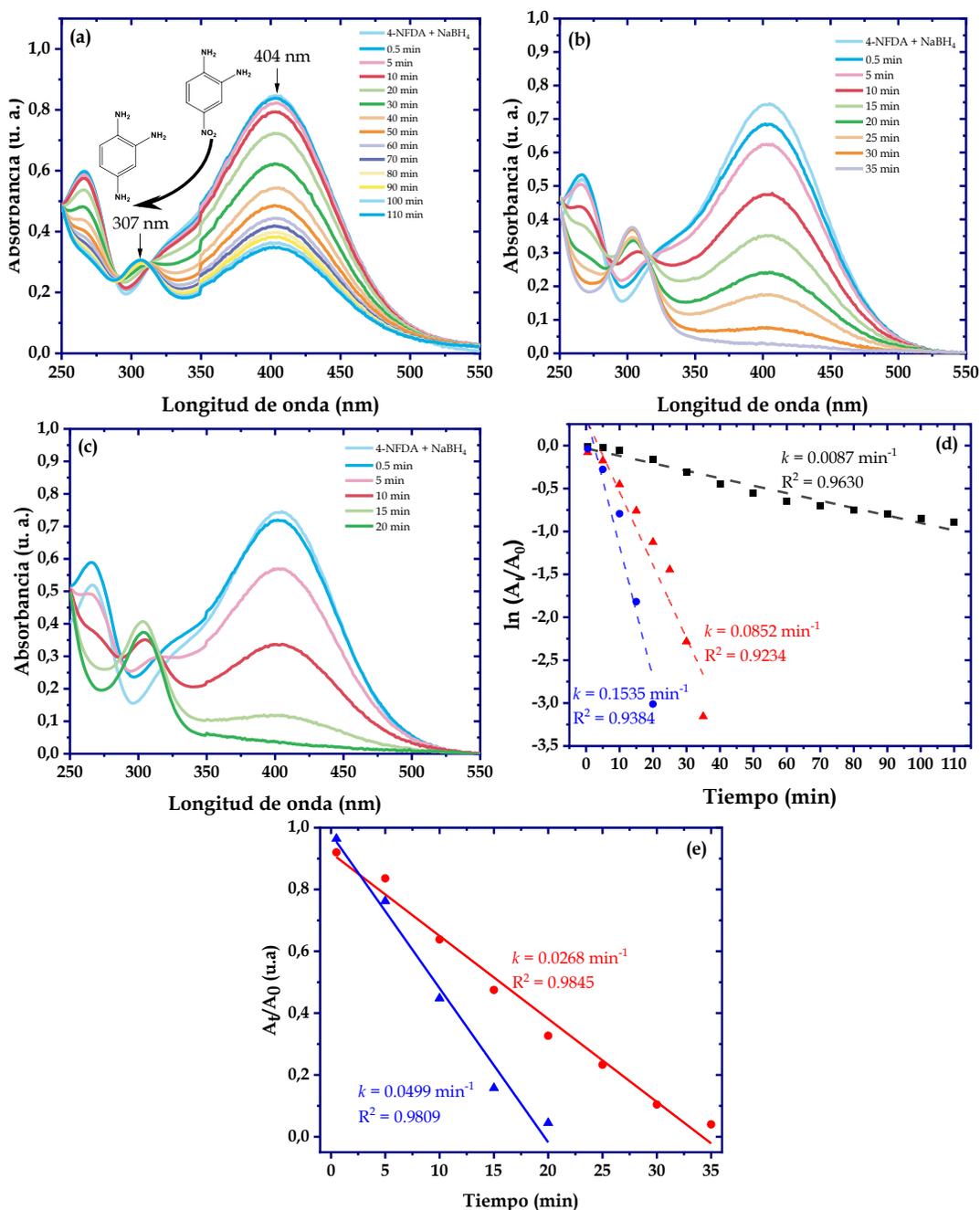
Las nanopartículas de Au del catalizador ocasionan que las moléculas de H<sub>2</sub> adsorbido sufran una ruptura del enlace H-H y cada átomo de hidrógeno se mantiene adherido a la superficie del catalizador. En una segunda etapa, el átomo de hidrógeno reacciona con el átomo de nitrógeno del grupo nitro del 2-nitrofenol y, como resultado, el grupo nitro (-NO<sub>2</sub>) se reduce a grupo nitroso (-NO). Subsecuentemente por la adición de dos átomos de hidrógeno se forma el grupo hidroxilamina (-NH-OH), el cual finalmente se reduce a un grupo amina formándose el 2-aminofenol [204]. En la última etapa del mecanismo, ocurre la desorción de las moléculas de 2-aminofenol, lo cual libera la superficie del catalizador. De esta manera las etapas de adsorción de moléculas de los reactivos, reacción de hidrogenación y desorción del producto se pueden repetir una y otra vez sobre la superficie del catalizador Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub>.

### 4.3.2.2 Evaluación de la actividad catalítica para la hidrogenación de 4-nitro-*o*-fenilendiamina

Los nanocompuestos de Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub> fueron evaluados como catalizador de la reacción de hidrogenación del 4-nitro-*o*-fenilendiamina (4-NFDA) por NaBH<sub>4</sub>. Al igual que la hidrogenación del 2-NF, el curso de la reacción fue monitoreada mediante espectroscopia UV-Vis. Además, como la concentración de NaBH<sub>4</sub> fue significativamente mayor que la concentración del 4-NFDA y se mantuvo constante en los experimentos, la cinética de la reacción se determinó con las ecuaciones de pseudo primer orden ( $\ln(C_t/C_0) = -kt$ ) y orden cero ( $C_t/C_0 = -kt$ ), considerando el valor de  $C_t/C_0$  en términos de la intensidad relativa de la absorbancia UV-vis ( $A_t/A_0$ ) del 4-NFDA.

La **Figura 4.16a** muestra la evolución del espectro UV-Vis de la mezcla del 4-NFDA, NaBH<sub>4</sub> y 100  $\mu$ L del nanocompuesto Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub> M1. La solución de 4-NFDA-NaBH<sub>4</sub> antes de la adición del nanocompuesto presentó un color amarillo oscuro y su espectro UV-Vis reveló una banda en 404 nm. Se observó que, en ausencia del catalizador, tanto el color de la solución como la absorbancia de la banda permanecieron sin cambio durante las 2 horas que fue monitoreada por espectroscopia UV-Vis. En cambio, después de la adición de 100  $\mu$ L de la solución del catalizador, la intensidad de la banda en 404 nm disminuyó paulatinamente, al mismo tiempo que surgió una nueva banda en 307 nm, lo cual se asocia a la reducción de los grupos nitro y la formación de grupos amino, respectivamente. La solución fue monitoreada durante 110 minutos, obteniéndose una disminución considerable de la intensidad de la banda en 404 nm, que corresponde a un porcentaje de conversión de 4-NFDA a 1, 2, 4-triaminobenceno del 60.21%. De acuerdo con la evolución de los espectros UV-Vis de las **Figuras 4.16b** y **4.16c**, cuando se utilizó una dosis del catalizador de 300  $\mu$ L, el porcentaje de conversión fue del 96% en un tiempo de reacción de 35 minutos, mientras que con una dosis de 500  $\mu$ L, el porcentaje de conversión también fue del 96%, pero en un tiempo de 20 minutos, es decir, con el aumento de la dosis del nanocompuesto la reacción de hidrogenación del 4-NFDA es más rápida.

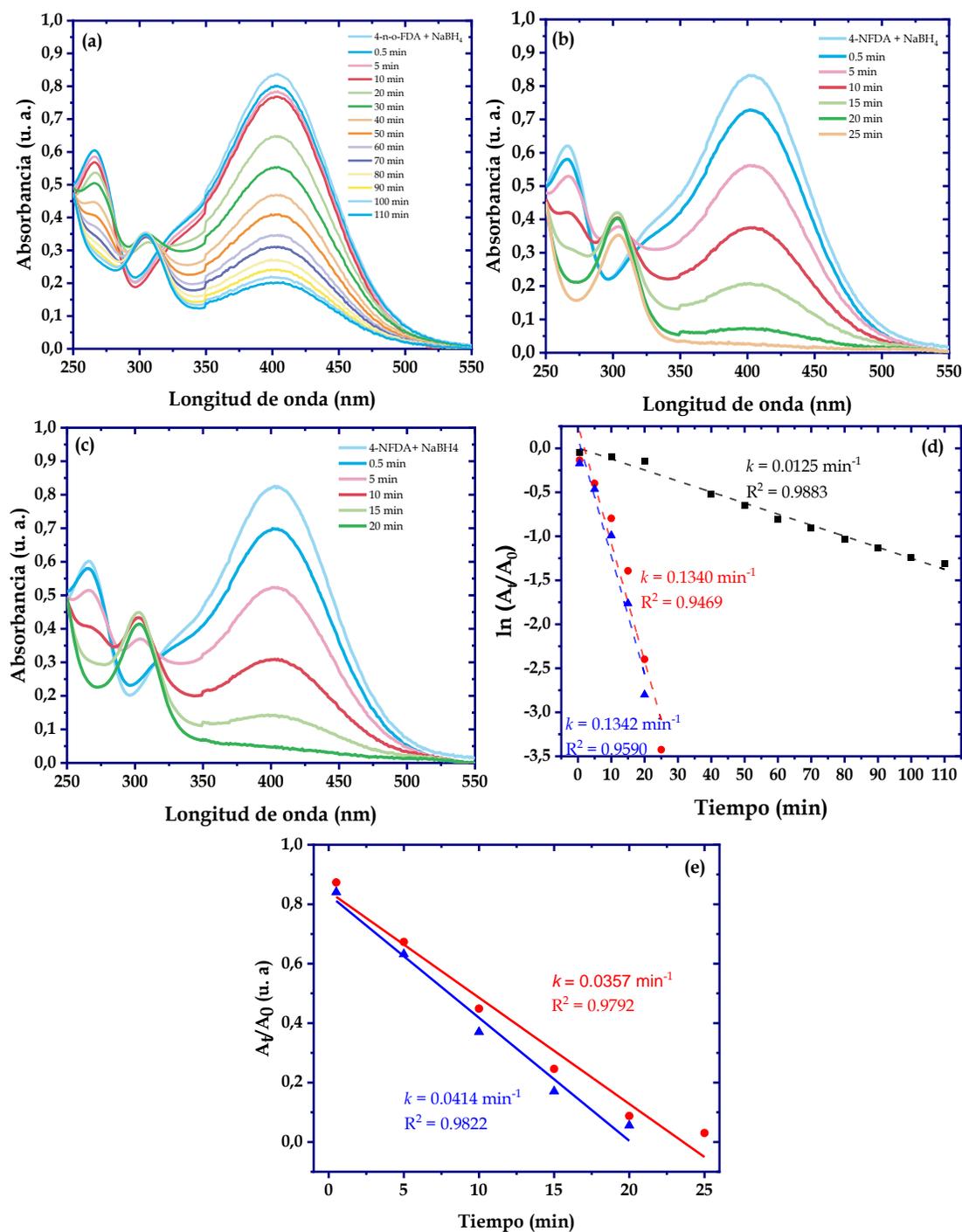
La cinética de la reacción de hidrogenación del 4-NFDA catalizada por el nanocompuesto de Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub> se evaluó con la ecuación de pseudo primero orden y la **Figura 4.16d** presenta los gráficos de  $\ln(A_t/A_0)$  contra el tiempo de reacción y la correspondiente regresión lineal. De acuerdo con el valor del coeficiente de determinación R<sup>2</sup>, para el caso de 100  $\mu$ L de catalizador, la reacción es de pseudo primer orden.



**Figura 4.16.** Espectros UV-Vis de las soluciones de 4-NFDA-NaBH<sub>4</sub> antes y después de la adición de (a) 100 μL, (b) 300 μL y (c) 500 μL de Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub> M1 y las correspondientes gráficas de ln(A<sub>t</sub>/A<sub>0</sub>) vs tiempo (d) y A<sub>t</sub>/A<sub>0</sub> vs tiempo (e) para la reacción de hidrogenación catalítica del 4-NFDA.

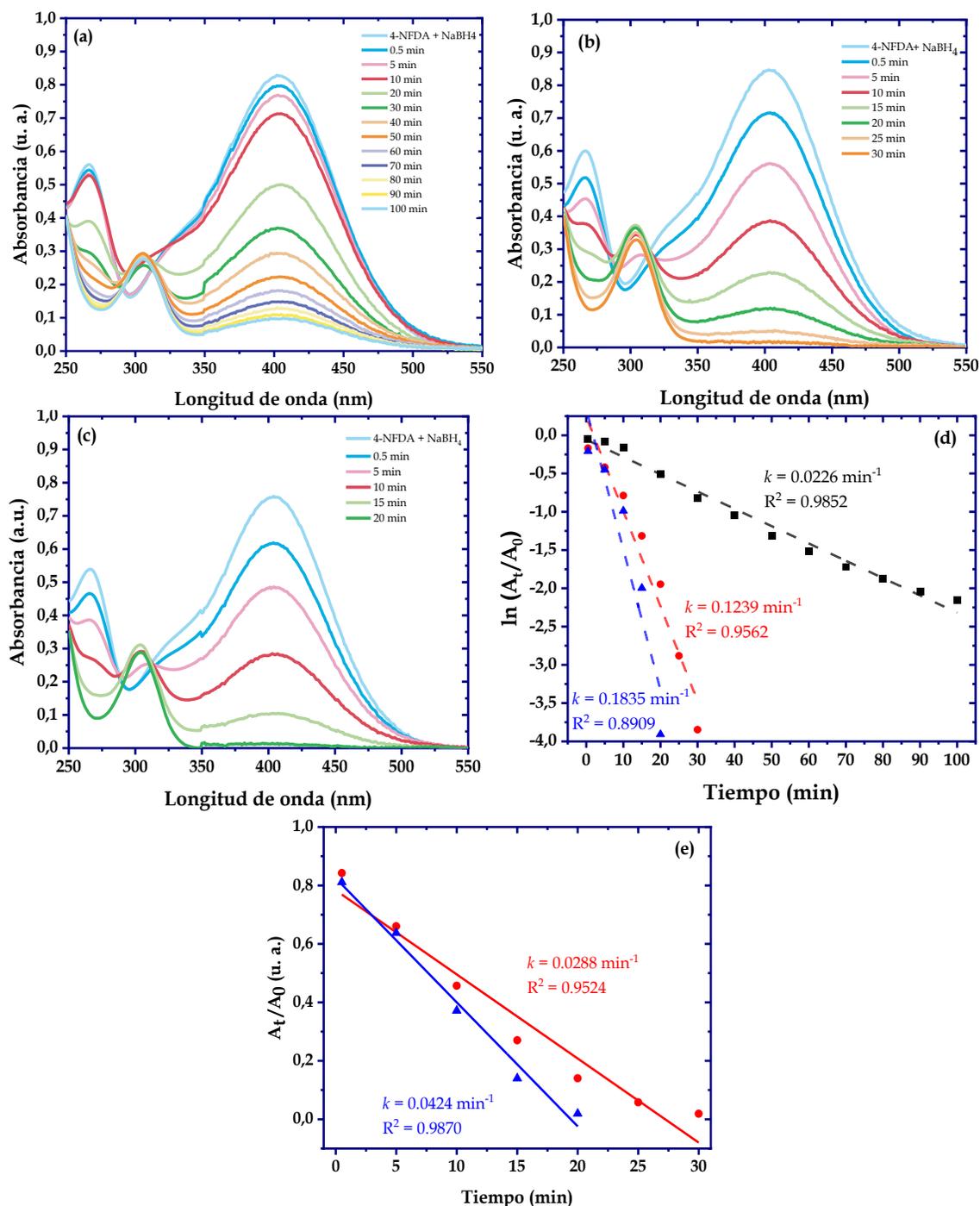
Sin embargo, para las reacciones catalizadas con dosis de 300 y 500 μL los datos experimentales se ajustan mejor a una cinética de orden cero, como se observa en la **Figura 4.16e**. La constante de velocidad aparente (k) obtenida para las reacciones catalizadas con las dosis de 100, 300 y 500 μL fue de 0.0087, 0.0268 y 0.0499 min<sup>-1</sup>, siendo el valor más alto para la reacción catalizada con 500 μL del nanocompuesto de Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub> M1.

Cuando se utilizó el catalizador Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub> M2, los espectros UV-Vis de la **Figura 4.17** revelaron que, a una dosis de 100  $\mu$ L la eficiencia de conversión fue del 76.38% en 110 minutos, con la dosis de 300  $\mu$ L fue del 96.98% en 25 minutos y para 500  $\mu$ L fue 94.48% en 20 min.



**Figura 4.17.** Espectros UV-Vis de las soluciones de 4-NFDA-NaBH<sub>4</sub> antes y después de la adición de (a) 100  $\mu$ L, (b) 300  $\mu$ L y (c) 500  $\mu$ L de Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub> M2 y las correspondientes gráficas de  $\ln(A_t/A_0)$  vs tiempo (d) y  $A_t/A_0$  vs tiempo (e) para la reacción de hidrogenación catalítica del 4-NFDA.

Finalmente, en el caso del catalizador Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub> M3 con mayor cantidad de AuNPs, los espectros UV-Vis (ver **Figura 4.18**) mostraron que la eficiencia de la conversión y el tiempo de reacción prácticamente no mejoraron en comparación con el catalizador Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub> M2.



**Figura 4.18.** Espectros UV-Vis de las soluciones de 4-NFDA- $\text{NaBH}_4$  antes y después de la adición de (a) 100  $\mu\text{L}$ , (b) 300  $\mu\text{L}$  y (c) 500  $\mu\text{L}$  de Au/hBNNSs- $\text{NH}_2$  M3 de  $\text{HAuCl}_4$  y las correspondientes gráficas de  $\ln(A_t/A_0)$  vs tiempo (d) y  $A_t/A_0$  vs tiempo (e) para la reacción de hidrogenación catalítica del 4-NFDA.

Los valores de la eficiencia de conversión, tiempo de reacción, orden de la reacción y constante de velocidad aparente para los diferentes catalizadores y dosis se presentan en la **Tabla 4.3**.

**Tabla 4.3.** Resumen de la evaluación catalítica de los nanocompuestos Au/hBNNSs- $\text{NH}_2$  para la reacción de hidrogenación de 4-NFDA en presencia de  $\text{NaBH}_4$ .

Catalizador	Dosis ( $\mu\text{L}$ )	Absorbancia inicial (u. a.)	Absorbancia final (u. a.)	Tiempo reacción (min)	Eficiencia conversión (%)	Orden de reacción	Constante velocidad $k$ ( $\text{min}^{-1}$ )
Au/hBNNSs- $\text{NH}_2$ 0.2 mL $\text{HAuCl}_4$ M1	100	0.8470	0.3370	110	60.21	PPO <sup>1</sup>	0.0087
	300	0.7439	0.0266	35	96.42	OC <sup>2</sup>	0.0268
	500	0.7480	0.0303	20	96.00	OC	0.0499
Au/hBNNSs- $\text{NH}_2$ 0.4 mL $\text{HAuCl}_4$ M2	100	0.8373	0.1978	110	76.38	PPO	0.0125
	300	0.8356	0.0252	25	96.98	OC	0.0357
	500	0.8295	0.0458	20	94.48	OC	0.0414
Au/hBNNSs- $\text{NH}_2$ 0.8 mL $\text{HAuCl}_4$ M3	100	0.8330	0.0918	100	88.98	PPO	0.0226
	300	0.8486	0.0178	30	97.90	OC	0.0288
	500	0.7620	0.0116	20	98.48	OC	0.0424

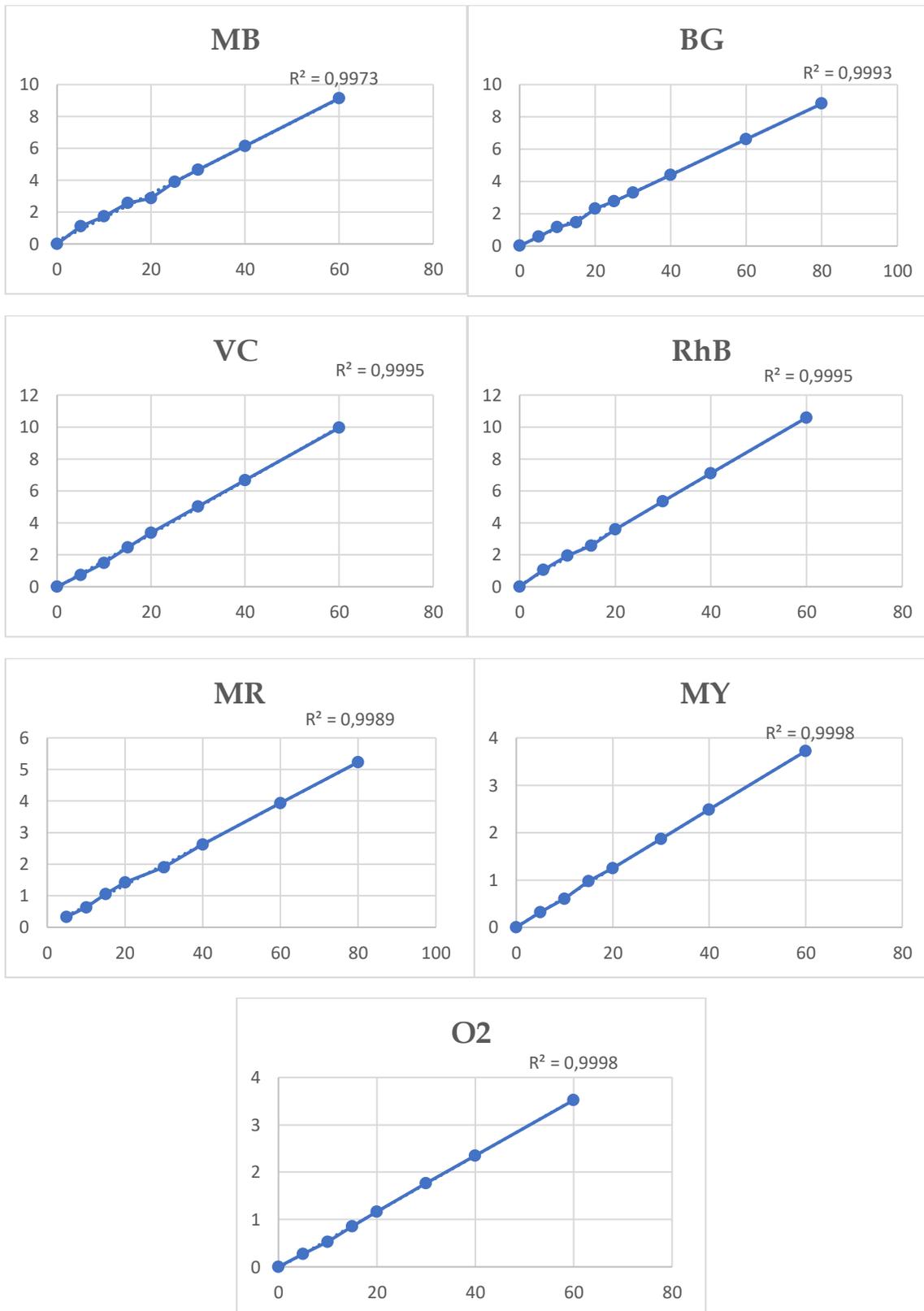
<sup>1</sup>Pseudo Primer Orden; <sup>2</sup>Orden Cero

## **Conclusiones**

- ♥ Nanohojas de nitruro de boro hexagonal funcionalizadas con grupos amino se utilizaron como soporte de nanopartículas de oro para la preparación de nanocompuestos de Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub> con diferente contenido de AuNPs. Las imágenes de TEM revelaron la formación de partículas esféricas con diámetro de 18 a 21 nm distribuidas uniformemente sobre la superficie de las nanohojas y los espectros UV-Vis mostraron la banda de absorción debida a la resonancia de plasmón superficial de las nanopartículas de Au en 515 nm. La composición elemental de las AuNPs soportadas sobre la superficie de las hBNNSs-NH<sub>2</sub> fue determinada mediante mapeos elementales de EDS y las fases cristalinas cúbica centrada en las caras de Au y hexagonal de hBN fueron confirmadas mediante la técnica de DRX.
  
- ♥ Se evaluó la actividad catalítica de los nanocompuestos de Au/hBNNSs-NH<sub>2</sub> para la reacción de hidrogenación de 2-NF y 4-NFDA en presencia de NaBH<sub>4</sub> a temperatura ambiente. Se encontró que los nanocompuestos actúan como catalizadores eficientes de la reacción de hidrogenación, logrando porcentajes de conversión desde 60 % hasta 98% dependiendo de la cantidad de catalizador y del contenido de AuNPs en los nanocompuestos. El catalizador con el menor contenido de AuNPs mostró mayor actividad catalítica para la hidrogenación del 2-NF con una  $k = 0.0719 \text{ min}^{-1}$  en comparación con la del 4-NFDA ( $k = 0.0499 \text{ min}^{-1}$ ) bajo la misma cantidad de catalizador (0.5 mL), lo que fue atribuido a que el nanocompuesto únicamente contiene AuNPs individuales, a diferencia del nanocompuesto con alto contenido de AuNPs donde se presenta un alto nivel de aglomeración de las AuNPs.

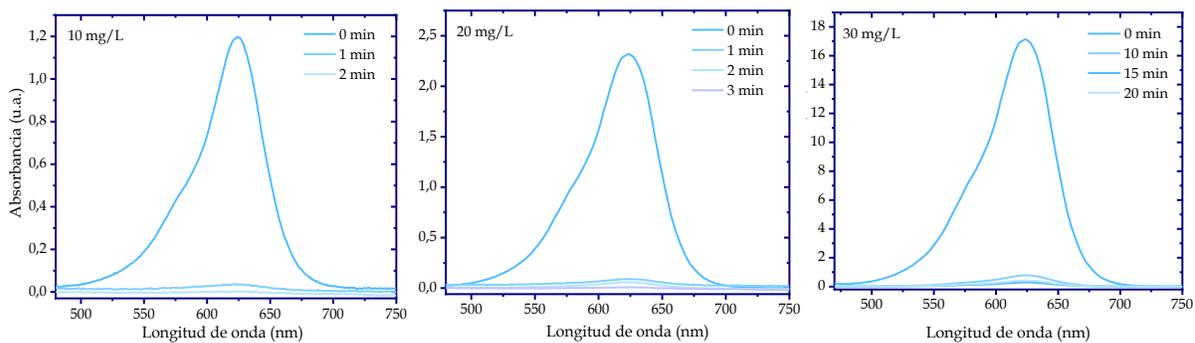
## Anexo A

### Curvas de calibración

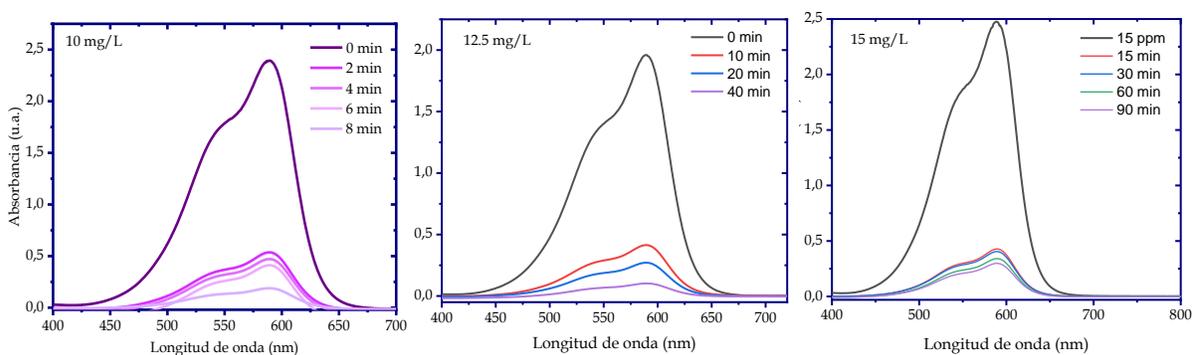


## Anexo B

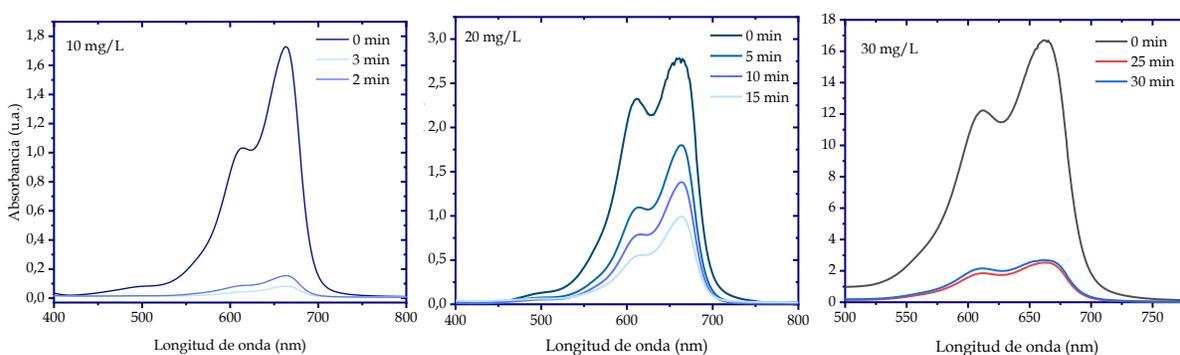
### • BG



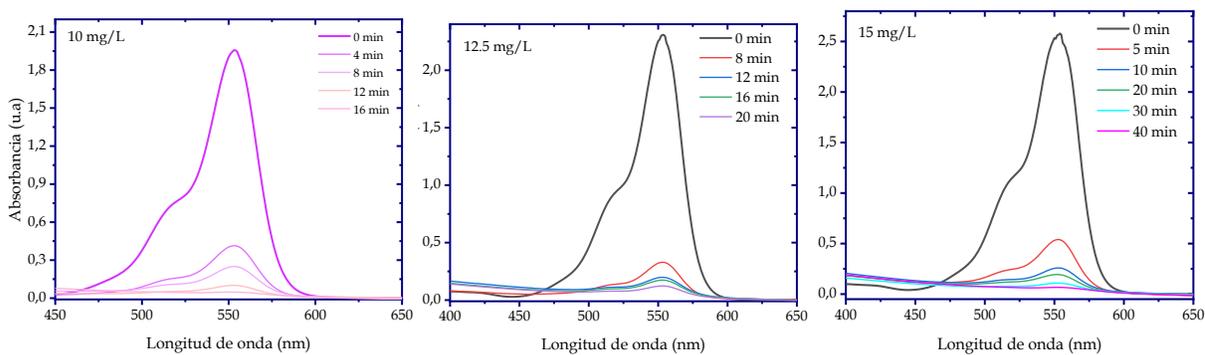
### • VC



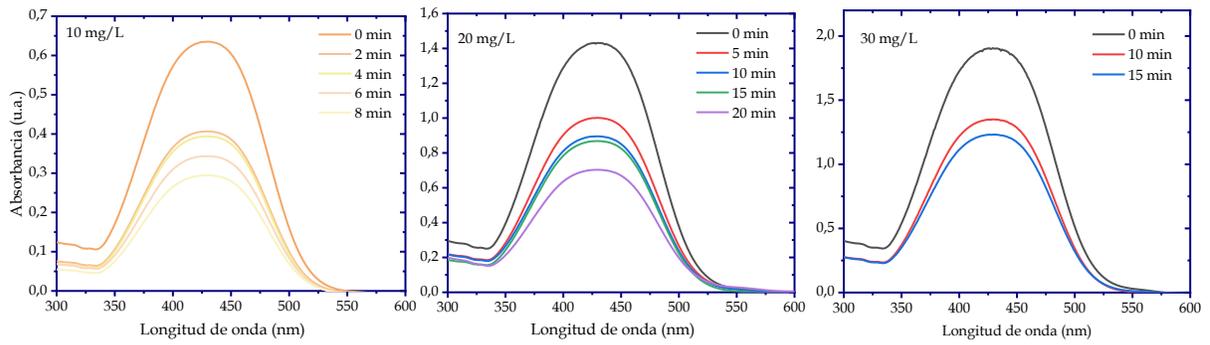
### • MB



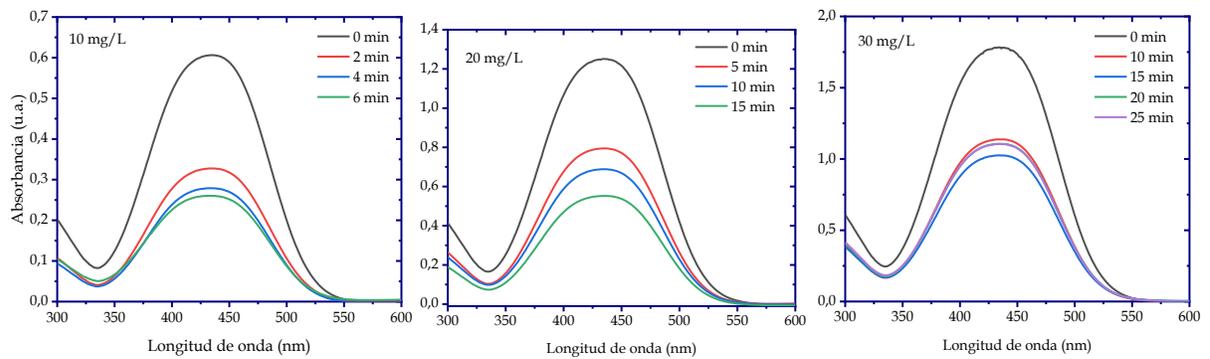
### • RhB



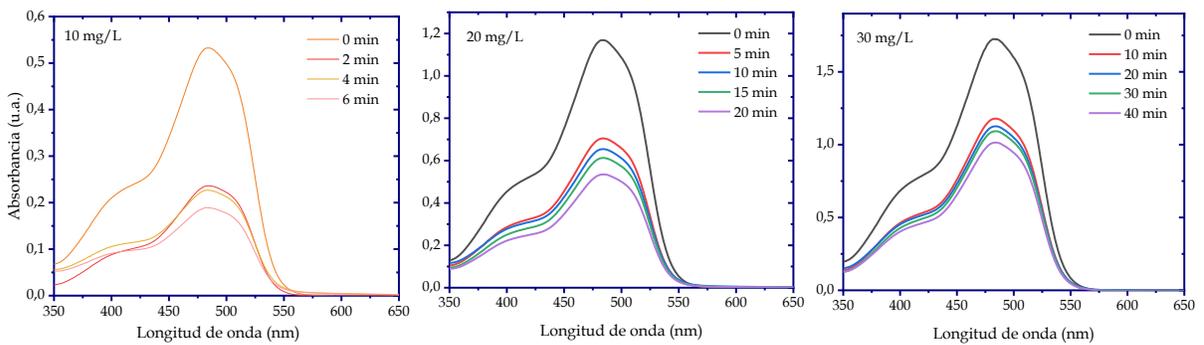
● MR



● YM

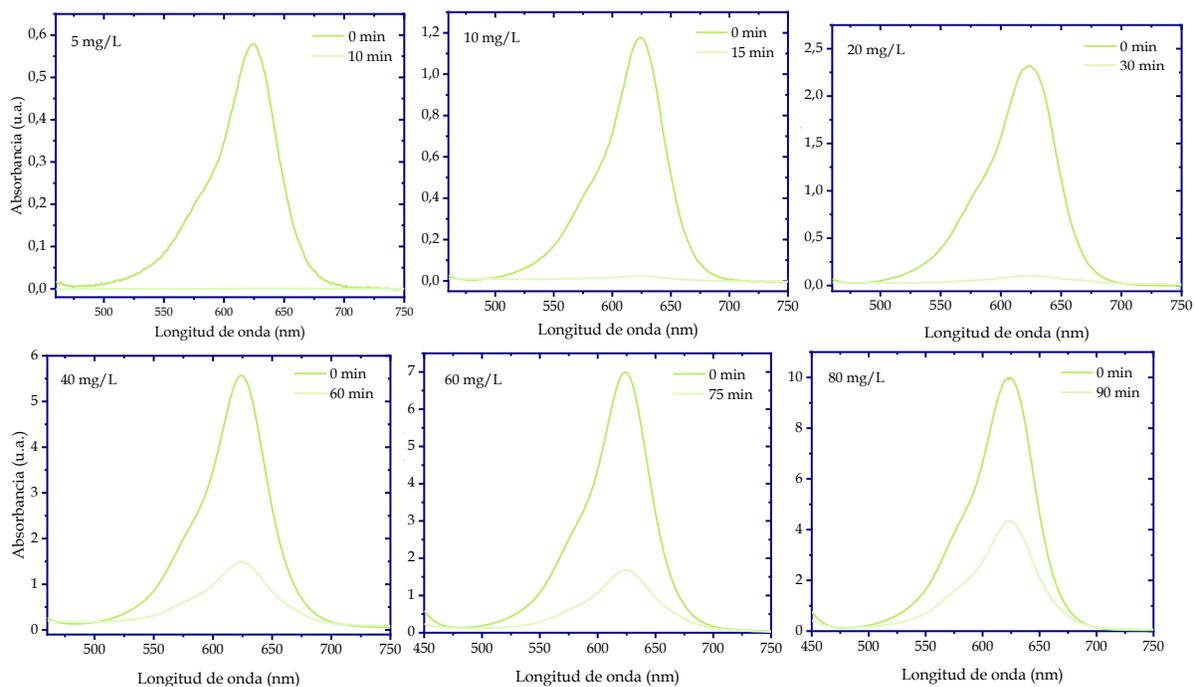


● O2

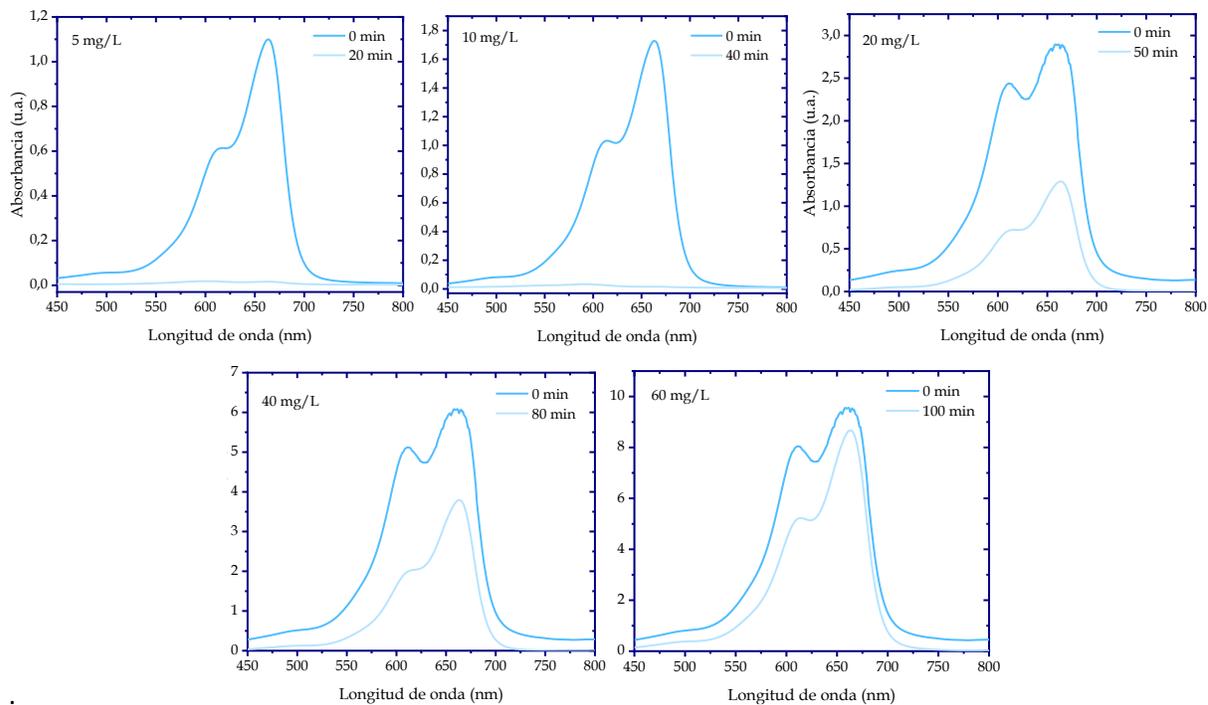


## Anexo C

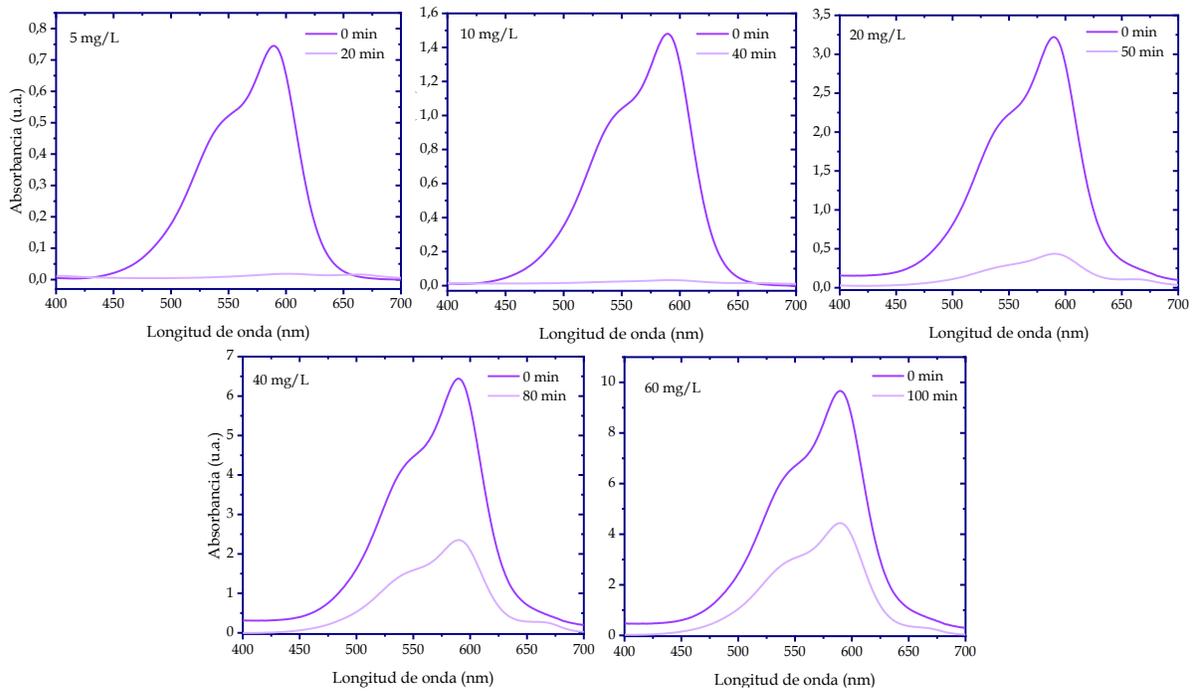
### • BG



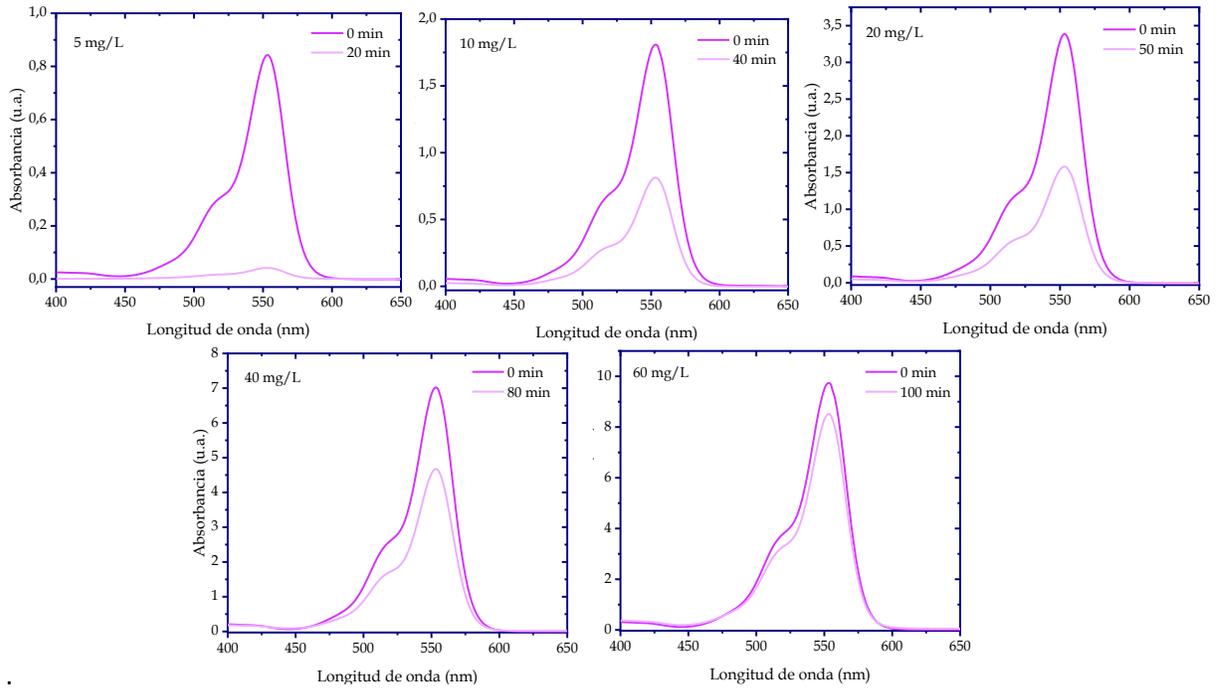
### • MB



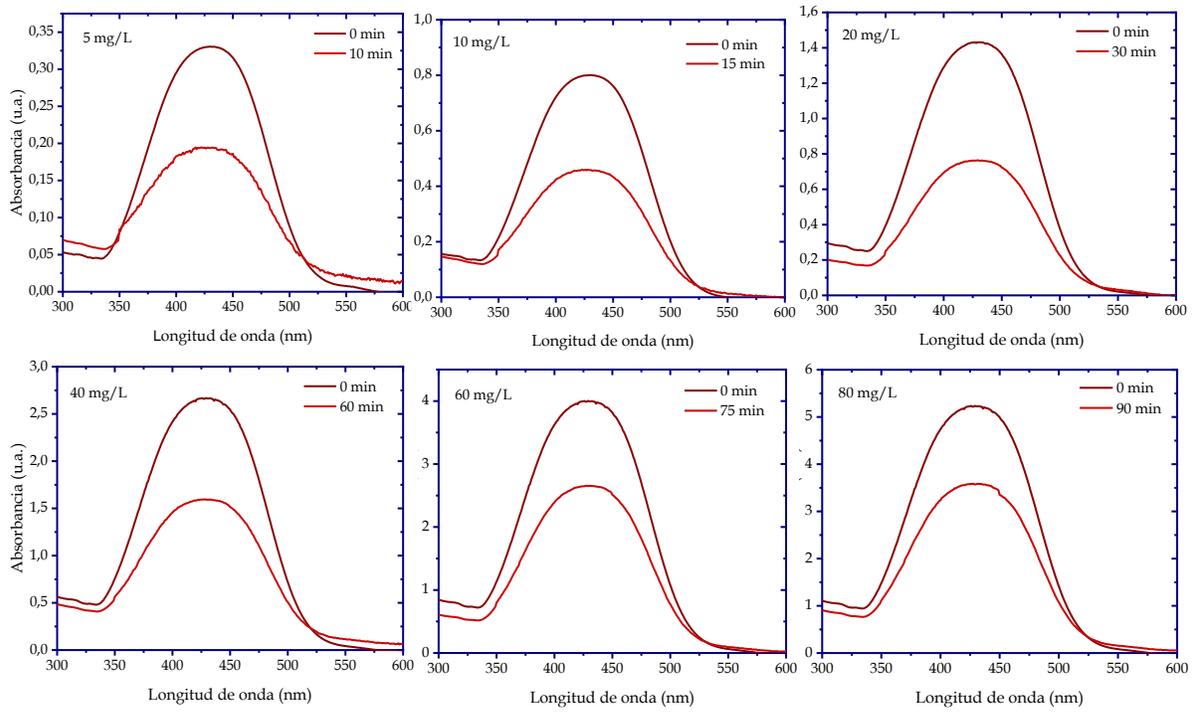
• VC



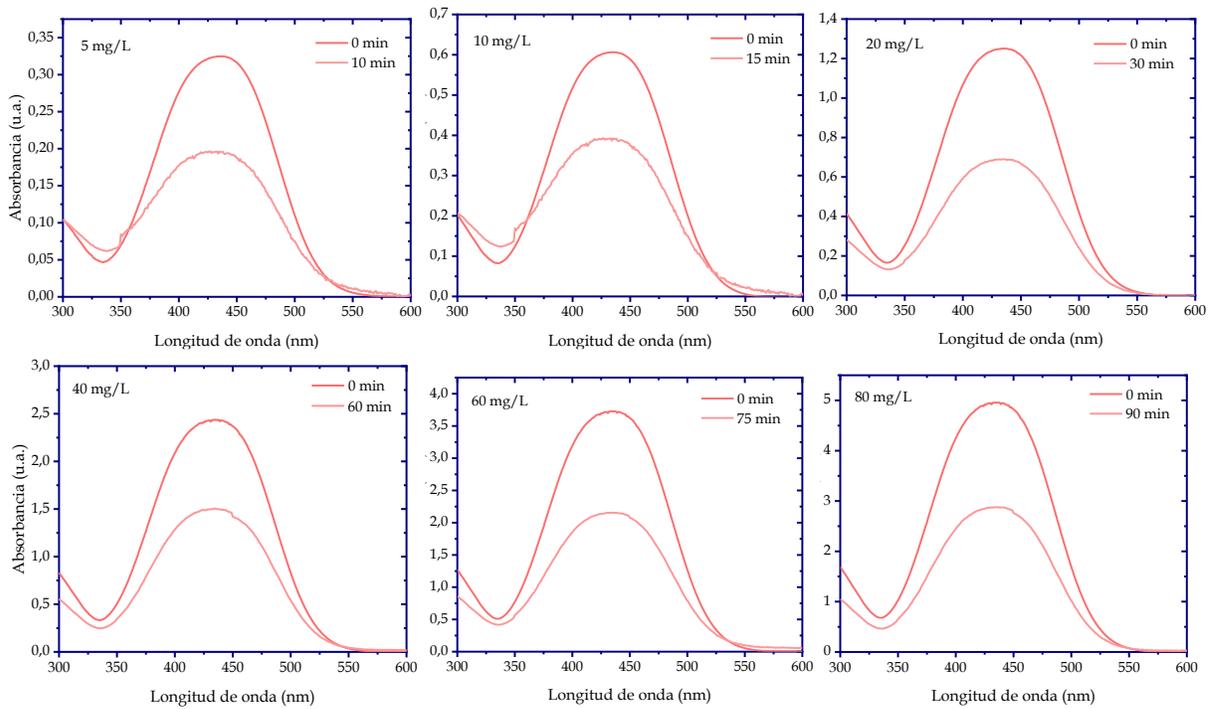
• RhB



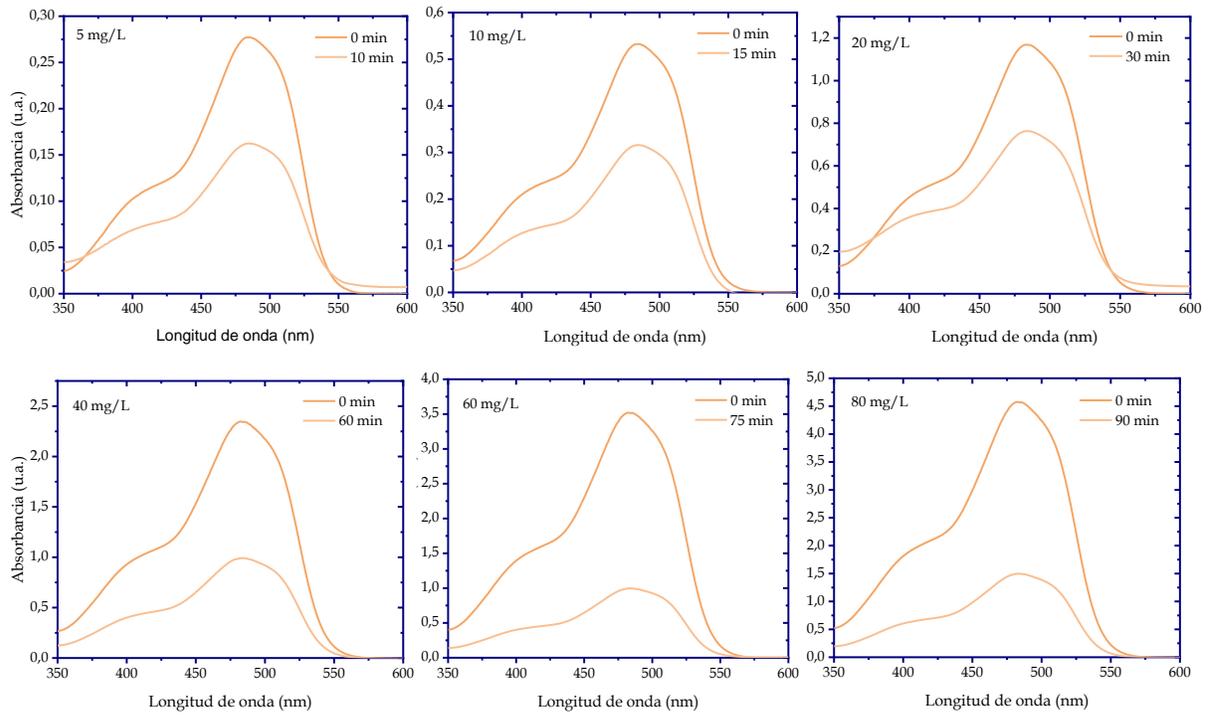
• MR



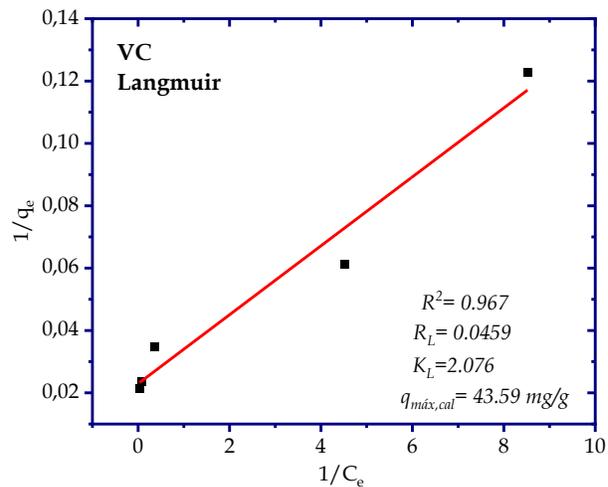
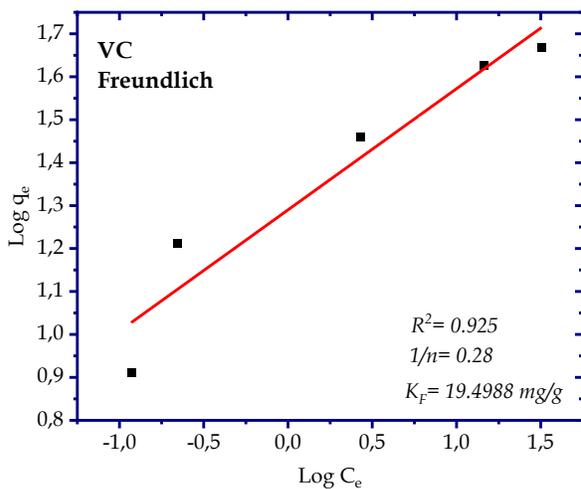
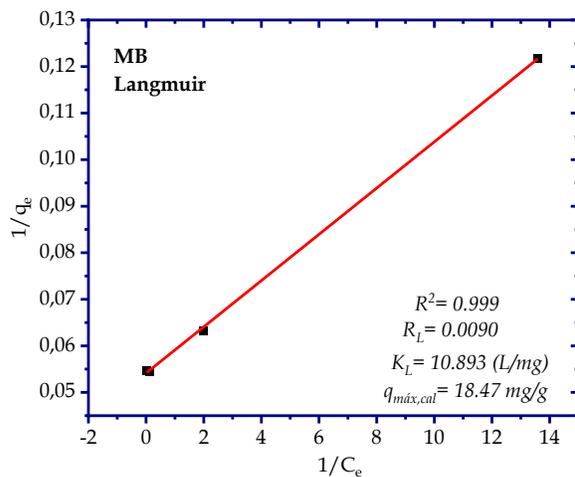
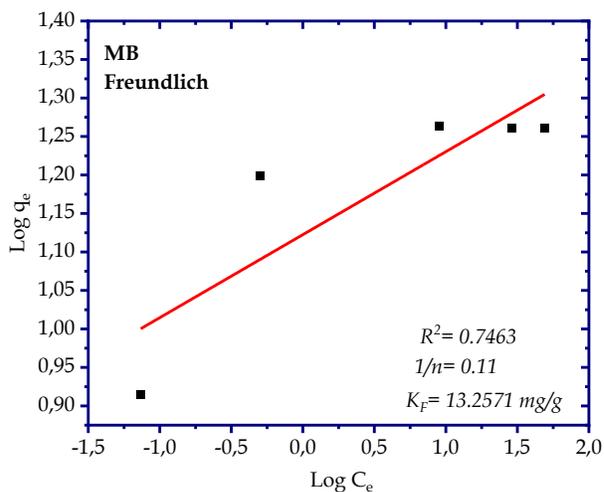
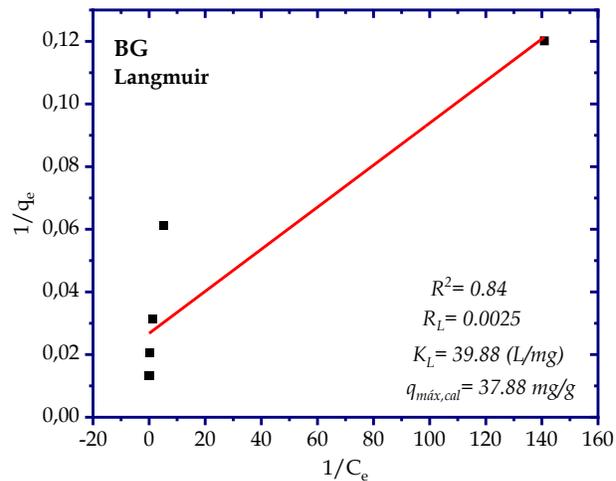
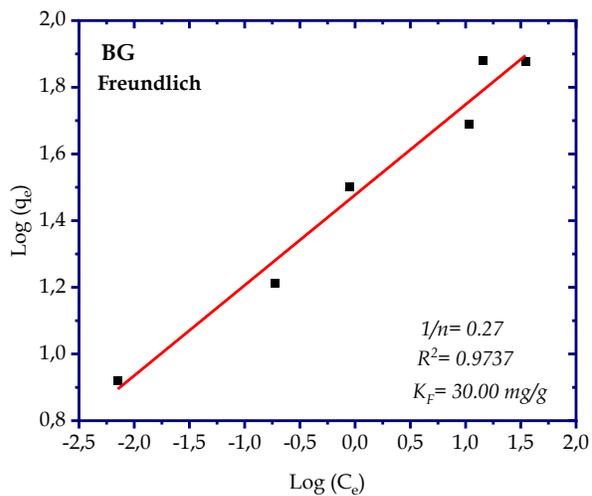
• YM

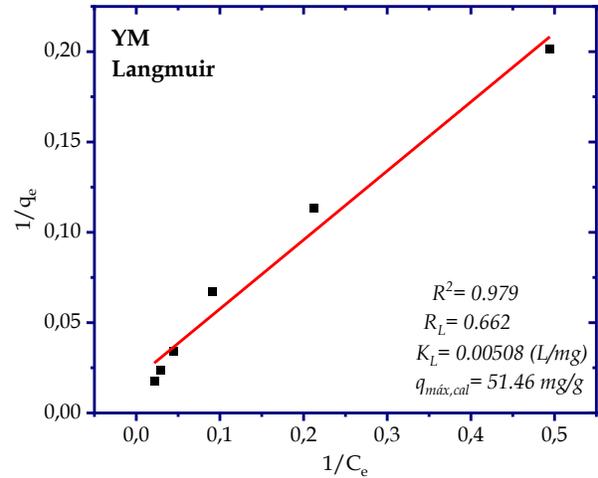
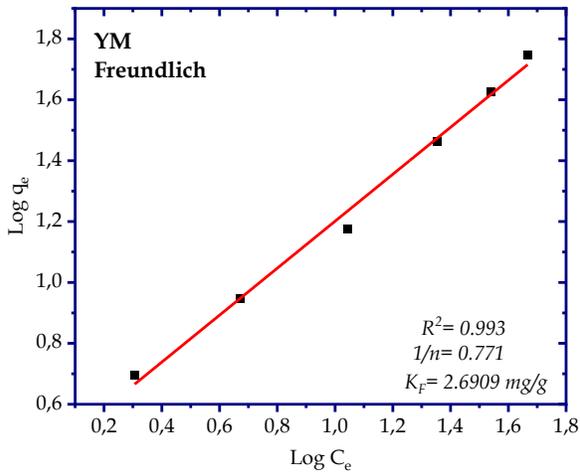
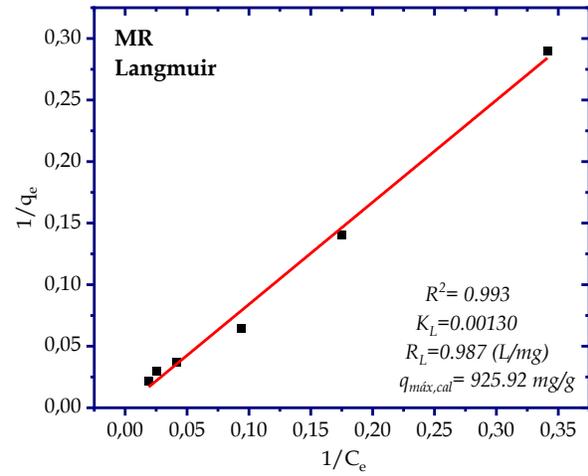
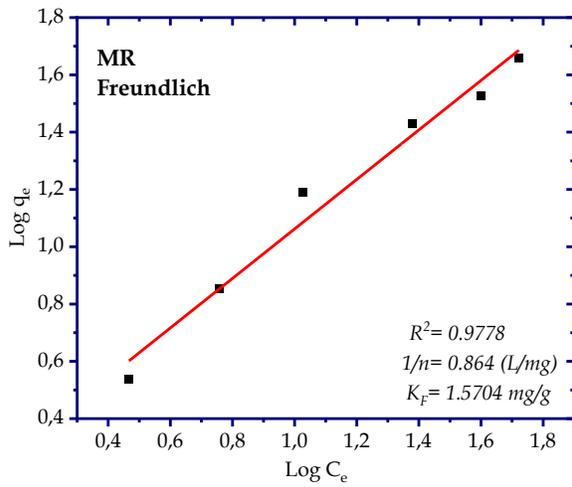
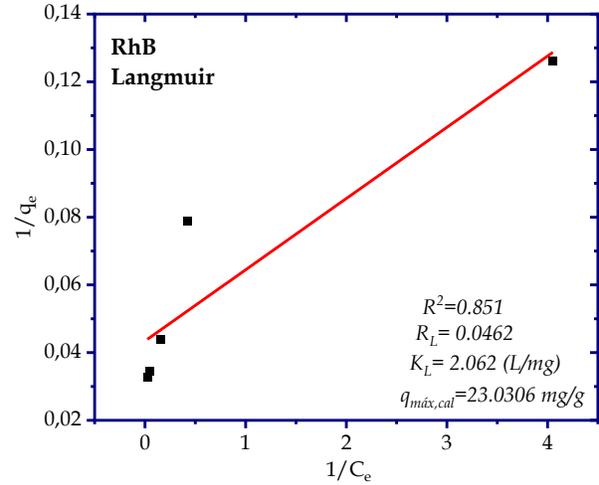
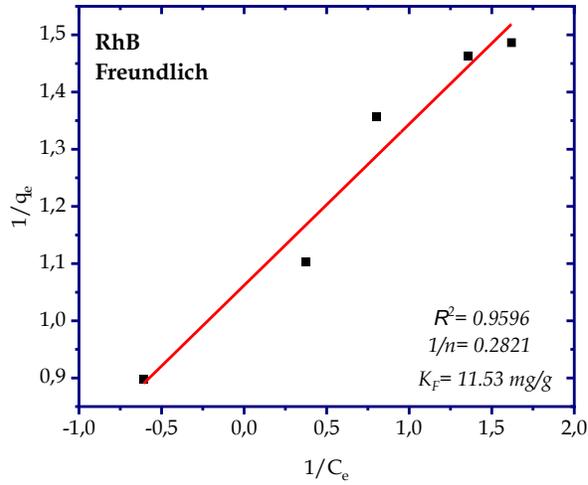


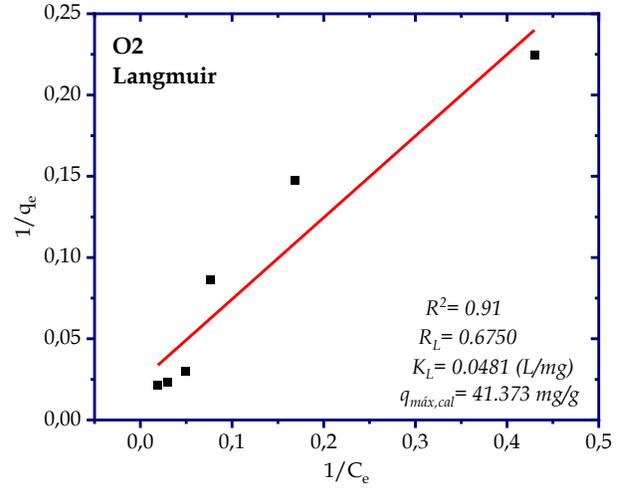
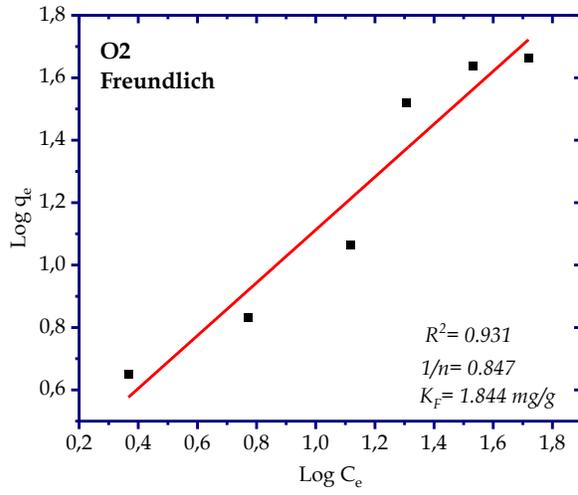
• O2



## Anexo D







## Referencias

- [1] K. S. Novoselov *et al.*, "Electric field effect in atomically thin carbon films", *Science*, vol. 306, núm. 5696, pp. 666–669, oct. 2004, doi: 10.1126/science.1102896.
- [2] A. C. Ferrari *et al.*, "Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems", *Nanoscale*, vol. 7, núm. 11, pp. 4598–4810, mar. 2015, doi: 10.1039/c4nr01600a.
- [3] A. K. Geim y K. S. Novoselov, "The rise of graphene", *Nat. Mater.*, vol. 6, núm. 3, pp. 183–191, mar. 2007, doi: 10.1038/nmat1849.
- [4] N. S. Arul y V. D. Nithya, Eds., *Two Dimensional Transition Metal Dichalcogenides: Synthesis, Properties, and Applications*. Springer Singapore, 2019. doi: 10.1007/978-981-13-9045-6.
- [5] S. K. Muduli *et al.*, "2D black phosphorous nanosheets as a hole transporting material in perovskite solar cells", *J. Power Sources*, vol. 371, pp. 156–161, dic. 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.10.018.
- [6] A. Molle, C. Grazianetti, L. Tao, D. Taneja, M. H. Alam, y D. Akinwande, "Silicene, silicene derivatives, and their device applications", *Chem. Soc. Rev.*, vol. 47, núm. 16, pp. 6370–6387, ago. 2018, doi: 10.1039/C8CS00338F.
- [7] A. Gupta, T. Sakhivel, y S. Seal, "Recent development in 2D materials beyond graphene", *Prog. Mater. Sci.*, vol. 73, pp. 44–126, ago. 2015, doi: 10.1016/j.pmatsci.2015.02.002.
- [8] Q. Wang y D. O'Hare, "Recent advances in the synthesis and application of layered double hydroxide (LDH) nanosheets", *Chem. Rev.*, vol. 112, núm. 7, pp. 4124–4155, jul. 2012, doi: 10.1021/cr200434v.
- [9] M. Naguib, V. N. Mochalin, M. W. Barsoum, y Y. Gogotsi, "25th Anniversary Article: MXenes: A New Family of Two-Dimensional Materials", *Adv. Mater.*, vol. 26, núm. 7, pp. 992–1005, 2014, doi: 10.1002/adma.201304138.
- [10] M. E. Dávila, L. Xian, S. Cahangirov, A. Rubio, y G. L. Lay, "Germanene: a novel two-dimensional germanium allotrope akin to graphene and silicene", *New J. Phys.*, vol. 16, núm. 9, p. 095002, sep. 2014, doi: 10.1088/1367-2630/16/9/095002.
- [11] S. Balendhran, S. Walia, H. Nili, S. Sriram, y M. Bhaskaran, "Elemental Analogues of Graphene: Silicene, Germanene, Stanene, and Phosphorene", *Small*, vol. 11, núm. 6, pp. 640–652, 2015, doi: 10.1002/sml.201402041.
- [12] A. J. Mannix, Z. Zhang, N. P. Guisinger, B. I. Yakobson, y M. C. Hersam, "Borophene as a prototype for synthetic 2D materials development", *Nat. Nanotechnol.*, vol. 13, núm. 6, pp. 444–450, jun. 2018, doi: 10.1038/s41565-018-0157-4.
- [13] J. Wang, F. Ma, W. Liang, y M. Sun, "Electrical properties and applications of graphene, hexagonal boron nitride (h-BN), and graphene/h-BN heterostructures", *Mater. Today Phys.*, vol. 2, pp. 6–34, sep. 2017, doi: 10.1016/j.mtphys.2017.07.001.
- [14] J. Wang, F. Ma, y M. Sun, "Graphene, hexagonal boron nitride, and their heterostructures: properties and applications", *RSC Adv.*, vol. 7, núm. 27, pp. 16801–16822, 2017, doi: 10.1039/C7RA00260B.
- [15] J. Wang *et al.*, "Flower stamen-like porous boron carbon nitride nanoscrolls for water cleaning", *Nanoscale*, vol. 9, núm. 28, pp. 9787–9791, jul. 2017, doi: 10.1039/C7NR03084C.
- [16] Y. Chao *et al.*, "Gas-assisted exfoliation of boron nitride nanosheets enhancing adsorption performance", *Ceram. Int.*, vol. 45, núm. 15, pp. 18838–18843, oct. 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.06.117.
- [17] H. Fang, S. L. Bai, y C. P. Wong, "'White graphene' – hexagonal boron nitride based polymeric composites and their application in thermal management", *Compos. Commun.*, vol. 2, pp. 19–24, 2016, doi: 10.1016/j.coco.2016.10.002.
- [18] N. B. Singh, G. Nagpal, S. Agrawal, y Rachna, "Water purification by using Adsorbents: A Review", *Environ. Technol. Innov.*, vol. 11, pp. 187–240, ago. 2018, doi: 10.1016/j.eti.2018.05.006.

- [19] Q. Li, T. Yang, Q. Yang, F. Wang, K.-C. Chou, y X. Hou, "Porous hexagonal boron nitride whiskers fabricated at low temperature for effective removal of organic pollutants from water", *Ceram. Int.*, vol. 42, núm. 7, pp. 8754–8762, may 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.02.114.
- [20] J. Zhang, H. Zhang, P. Zhou, P. Qing, H. Xu, y Y. Zhang, "Porous hexagonal boron nitride nanosheets with large adsorption capacity for Cu<sup>2+</sup> synthesized through a two-step roasting process", *Mater. Lett.*, vol. 213, pp. 211–213, feb. 2018, doi: 10.1016/j.matlet.2017.11.075.
- [21] L. Wang, S.-Q. Ni, C. Guo, y Y. Qian, "One pot synthesis of ultrathin boron nitride nanosheet-supported nanoscale zerovalent iron for rapid debromination of polybrominated diphenyl ethers", *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, núm. 21, pp. 6379–6387, may 2013, doi: 10.1039/C3TA10282C.
- [22] "Few-layered hexagonal boron nitride nanosheets stabilized Pt NPs for oxidation promoted adsorptive desulfurization of fuel oil - ScienceDirect". Consultado: el 7 de marzo de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S246802572200125X>
- [23] Y. Wu *et al.*, "Synergistic Effects of Boron Nitride (BN) Nanosheets and Silver (Ag) Nanoparticles on Thermal Conductivity and Electrical Properties of Epoxy Nanocomposites", *Polymers*, vol. 12, núm. 2, p. 426, feb. 2020, doi: 10.3390/polym12020426.
- [24] S. K. Singhal *et al.*, "Gold-Nanoparticle-Decorated Boron Nitride Nanosheets: Structure and Optical Properties", *Part. Part. Syst. Charact.*, vol. 30, núm. 5, pp. 445–452, may 2013, doi: 10.1002/ppsc.201200146.
- [25] N. Meyer, "Jeunes Docteurs / Catalyse", 2015.
- [26] B. Liu *et al.*, "Insight into Catalytic Mechanisms for the Reduction of Nitrophenol via Heterojunctions of Gold Nanoclusters on 2D Boron Nitride Nanosheets", *ChemNanoMat*, vol. 5, núm. 6, pp. 784–791, 2019, doi: 10.1002/cnma.201900126.
- [27] D. Gonzalez Ortiz, C. Pochat-Bohatier, J. Cambedouzou, M. Bechelany, y P. Miele, "Exfoliation of Hexagonal Boron Nitride (h-BN) in Liquid Phase by Ion Intercalation", *Nanomaterials*, vol. 8, núm. 9, p. 716, sep. 2018, doi: 10.3390/nano8090716.
- [28] M. Nasrollahzadeh, Z. Issaabadi, M. Sajjadi, S. M. Sajadi, y M. Atarod, "Chapter 2 - Types of Nanostructures", en *Interface Science and Technology*, vol. 28, M. Nasrollahzadeh, S. M. Sajadi, M. Sajjadi, Z. Issaabadi, y M. Atarod, Eds., en *An Introduction to Green Nanotechnology*, vol. 28. , Elsevier, 2019, pp. 29–80. doi: 10.1016/B978-0-12-813586-0.00002-X.
- [29] K. Kalantar-zadeh, J. Z. Ou, T. Daeneke, A. Mitchell, T. Sasaki, y M. S. Fuhrer, "Two dimensional and layered transition metal oxides", *Appl. Mater. Today*, vol. 5, pp. 73–89, dic. 2016, doi: 10.1016/j.apmt.2016.09.012.
- [30] "Nanomaterials derived from metal-organic frameworks | Nature Reviews Materials". Consultado: el 25 de noviembre de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.nature.com/articles/natrevmats201775>
- [31] M. Sajjad y W. Lu, "Covalent organic frameworks based nanomaterials: Design, synthesis, and current status for supercapacitor applications: A review", *J. Energy Storage*, vol. 39, p. 102618, jul. 2021, doi: 10.1016/j.est.2021.102618.
- [32] I. Ihsanullah, "MXenes (two-dimensional metal carbides) as emerging nanomaterials for water purification: Progress, challenges and prospects", *Chem. Eng. J.*, vol. 388, p. 124340, may 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.124340.
- [33] J. Azadmanjiri, C. C. Berndt, J. Wang, A. Kapoor, y V. K. Srivastava, "Nanolaminated composite materials: structure, interface role and applications", *RSC Adv.*, vol. 6, núm. 111, pp. 109361–109385, 2016, doi: 10.1039/C6RA20050H.
- [34] J. Yin *et al.*, "Boron Nitride Nanostructures: Fabrication, Functionalization and Applications", *Small*, vol. 12, núm. 22, pp. 2942–2968, jun. 2016, doi: 10.1002/sml.201600053.
- [35] W. H. Balmain, "XLVI. Observations on the formation of compounds of boron and silicon with nitrogen and certain metals", *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, vol. 21, núm. 138, pp. 270–277, oct. 1842, doi: 10.1080/14786444208621545.
- [36] N. R. Glavin *et al.*, "Amorphous Boron Nitride: A Universal, Ultrathin Dielectric For 2D Nanoelectronics", *Adv. Funct. Mater.*, vol. 26, núm. 16, pp. 2640–2647, 2016, doi: 10.1002/adfm.201505455.

- [37] Q. Cai *et al.*, "High thermal conductivity of high-quality monolayer boron nitride and its thermal expansion", *Sci. Adv.*, vol. 5, núm. 6, p. eaav0129, jun. 2019, doi: 10.1126/sciadv.aav0129.
- [38] X.-F. Jiang *et al.*, "Recent Progress on Fabrications and Applications of Boron Nitride Nanomaterials: A Review", *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 31, núm. 6, pp. 589–598, jun. 2015, doi: 10.1016/j.jmst.2014.12.008.
- [39] D. Wickramaratne, L. Weston, y C. G. Van de Walle, "Monolayer to Bulk Properties of Hexagonal Boron Nitride", *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, núm. 44, pp. 25524–25529, nov. 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b09087.
- [40] G. Constantinescu, A. Kuc, y T. Heine, "Stacking in Bulk and Bilayer Hexagonal Boron Nitride", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 111, núm. 3, p. 036104, jul. 2013, doi: 10.1103/PhysRevLett.111.036104.
- [41] J. Wang, F. Ma, W. Liang, R. Wang, y M. Sun, "Optical, photonic and optoelectronic properties of graphene, h-BN and their hybrid materials", *Nanophotonics*, vol. 6, núm. 5, pp. 943–976, sep. 2017, doi: 10.1515/nanoph-2017-0015.
- [42] M. Topsakal, E. Aktürk, y S. Ciraci, "First-principles study of two- and one-dimensional honeycomb structures of boron nitride", *Phys. Rev. B*, vol. 79, núm. 11, p. 115442, mar. 2009, doi: 10.1103/PhysRevB.79.115442.
- [43] Y. Lin y J. W. Connell, "Advances in 2D boron nitride nanostructures: nanosheets, nanoribbons, nanomeshes, and hybrids with graphene", *Nanoscale*, vol. 4, núm. 22, p. 6908, 2012, doi: 10.1039/c2nr32201c.
- [44] N. Marom *et al.*, "Stacking and Registry Effects in Layered Materials: The Case of Hexagonal Boron Nitride", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, núm. 4, p. 046801, jul. 2010, doi: 10.1103/PhysRevLett.105.046801.
- [45] P. B. Mirkarimi, K. F. McCarty, y D. L. Medlin, "Review of advances in cubic boron nitride film synthesis", *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, vol. 21, núm. 2, pp. 47–100, dic. 1997, doi: 10.1016/S0927-796X(97)00009-0.
- [46] E. Chigo Anota, M. Salazar Villanueva, D. García Toral, L. Tepech Carrillo, y M. del R. Melchor Martínez, "Physicochemical properties of armchair non-stoichiometric boron nitride nanotubes: A density functional theory analysis", *Superlattices Microstruct.*, vol. 89, pp. 319–328, ene. 2016, doi: 10.1016/j.spmi.2015.11.020.
- [47] Y. Yu *et al.*, "Superhydrophobic and Superoleophilic Porous Boron Nitride Nanosheet/Polyvinylidene Fluoride Composite Material for Oil-Polluted Water Cleanup", *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 2, núm. 1, p. 1400267, 2015, doi: 10.1002/admi.201400267.
- [48] S. Ren, M. Cui, J. Pu, Q. Xue, y L. Wang, "Multilayer Regulation of Atomic Boron Nitride Films to Improve Oxidation and Corrosion Resistance of Cu", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, núm. 32, pp. 27152–27165, ago. 2017, doi: 10.1021/acsami.7b06425.
- [49] R. T. Paine y C. K. Narula, "Synthetic routes to boron nitride", *Chem. Rev.*, vol. 90, núm. 1, pp. 73–91, ene. 1990, doi: 10.1021/cr00099a004.
- [50] C. Sevik, A. Kinaci, J. B. Haskins, y T. Çağın, "Characterization of thermal transport in low-dimensional boron nitride nanostructures", *Phys. Rev. B*, vol. 84, núm. 8, p. 085409, ago. 2011, doi: 10.1103/PhysRevB.84.085409.
- [51] R. Haubner, M. Wilhelm, R. Weissenbacher, y B. Lux, "Boron Nitrides – Properties, Synthesis and Applications", en *High Performance Non-Oxide Ceramics II*, M. Jansen, Ed., en Structure and Bonding, Berlin, Heidelberg: Springer, 2002, pp. 1–45. doi: 10.1007/3-540-45623-6\_1.
- [52] K. Zhang, Y. Feng, F. Wang, Z. Yang, y J. Wang, "Two dimensional hexagonal boron nitride (2D-hBN): synthesis, properties and applications", *J. Mater. Chem. C*, vol. 5, núm. 46, pp. 11992–12022, nov. 2017, doi: 10.1039/C7TC04300G.
- [53] Y. Zhou *et al.*, "Recent Advances in Thermal Interface Materials", *ES Mater. Manuf.*, vol. Volume 7, núm. 7, pp. 4–24, mar. 2020.
- [54] J. Yin, X. Li, J. Zhou, y W. Guo, "Ultralight Three-Dimensional Boron Nitride Foam with Ultralow Permittivity and Superelasticity", *Nano Lett.*, vol. 13, núm. 7, pp. 3232–3236, jul. 2013, doi: 10.1021/nl401308v.

- [55] A. Catellani, M. Posternak, A. Baldereschi, y A. J. Freeman, "Bulk and surface electronic structure of hexagonal boron nitride", *Phys. Rev. B*, vol. 36, núm. 11, pp. 6105–6111, oct. 1987, doi: 10.1103/PhysRevB.36.6105.
- [56] G.-H. Lee *et al.*, "Electron tunneling through atomically flat and ultrathin hexagonal boron nitride", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, núm. 24, p. 243114, dic. 2011, doi: 10.1063/1.3662043.
- [57] F. Xiao *et al.*, "Edge-Hydroxylated Boron Nitride Nanosheets as an Effective Additive to Improve the Thermal Response of Hydrogels", *Adv. Mater.*, vol. 27, núm. 44, pp. 7196–7203, 2015, doi: 10.1002/adma.201502803.
- [58] G. Cassabois, P. Valvin, y B. Gil, "Hexagonal boron nitride is an indirect bandgap semiconductor", *Nat. Photonics*, vol. 10, núm. 4, pp. 262–266, abr. 2016, doi: 10.1038/nphoton.2015.277.
- [59] K. Watanabe, T. Taniguchi, y H. Kanda, "Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal", *Nat. Mater.*, vol. 3, núm. 6, pp. 404–409, jun. 2004, doi: 10.1038/nmat1134.
- [60] Y. Lin, T. V. Williams, y J. W. Connell, "Soluble, Exfoliated Hexagonal Boron Nitride Nanosheets", *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, núm. 1, pp. 277–283, ene. 2010, doi: 10.1021/jz9002108.
- [61] J. W. Connell, "Defect Functionalization of Hexagonal Boron Nitride Nanosheets", oct. 2010, doi: 10.1021/jp105454w.
- [62] M. Emanet, Ö. Sen, I. Ç. Taşkin, y M. Çulha, "Synthesis, Functionalization, and Bioapplications of Two-Dimensional Boron Nitride Nanomaterials", *Front. Bioeng. Biotechnol.*, vol. 7, p. 363, 2019, doi: 10.3389/fbioe.2019.00363.
- [63] H. Gürsel, "Uses of Boron Nitride (BN) Nanopowder/Nanoparticles", Nanografi Nano Technology. Consultado: el 21 de octubre de 2021. [En línea]. Disponible en: <https://nanografi.com/blog/uses-of-boron-nitride-bn-nanopowdernanoparticles/>
- [64] Q. Weng, X. Wang, X. Wang, Y. Bando, y D. Golberg, "Functionalized hexagonal boron nitride nanomaterials: emerging properties and applications", *Chem. Soc. Rev.*, vol. 45, núm. 14, pp. 3989–4012, 2016, doi: 10.1039/C5CS00869G.
- [65] R. Zanella, "Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño", *Mundo Nano Rev. Interdiscip. En Nanociencias Nanotecnología*, vol. 5, núm. 1, Art. núm. 1, 2012, doi: 10.22201/ceich.24485691e.2012.1.45167.
- [66] L. Wang *et al.*, "Growth and etching of monolayer hexagonal boron nitride", *Adv. Mater.*, vol. 27, núm. 33, pp. 4858–4864, sep. 2015, doi: 10.1002/adma.201501166.
- [67] D. M. Mattox, "Physical vapor deposition (PVD) processes", *Met. Finish.*, vol. 100, pp. 394–408, ene. 2002, doi: 10.1016/S0026-0576(02)82043-8.
- [68] J. Meng *et al.*, "Aligned Growth of Millimeter-Size Hexagonal Boron Nitride Single-Crystal Domains on Epitaxial Nickel Thin Film", *Small*, vol. 13, núm. 18, p. 1604179, 2017, doi: 10.1002/sml.201604179.
- [69] Z. Xu, H. Tian, A. Khanaki, R. Zheng, M. Suja, y J. Liu, "Large-area growth of multi-layer hexagonal boron nitride on polished cobalt foils by plasma-assisted molecular beam epitaxy", *Sci. Rep.*, vol. 7, núm. 1, p. 43100, feb. 2017, doi: 10.1038/srep43100.
- [70] D. Fan *et al.*, "Hexagonal boron nitride nanosheets exfoliated by sodium hypochlorite ball mill and their potential application in catalysis", *Ceram. Int.*, vol. 42, núm. 6, pp. 7155–7163, may 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.01.105.
- [71] D. Pacilé, J. C. Meyer, Ç. Ö. Girit, y A. Zettl, "The two-dimensional phase of boron nitride: Few-atomic-layer sheets and suspended membranes", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, núm. 13, p. 133107, mar. 2008, doi: 10.1063/1.2903702.
- [72] A. N. Streletskii, D. G. Permenov, K. A. Streletzky, B. B. Bokhonov, y A. V. Leonov, "Mechanochemistry of hexagonal boron nitride: 1. Destruction and amorphization during mechanical treatment", *Colloid J.*, vol. 72, núm. 4, pp. 544–552, ago. 2010, doi: 10.1134/S1061933X10040162.
- [73] A. N. Streletskii *et al.*, "Destruction, amorphization and reactivity of nano-BN under ball milling", *J. Alloys Compd.*, vol. 483, núm. 1, pp. 313–316, ago. 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2008.08.088.

- [74] W.-Q. Han, L. Wu, Y. Zhu, K. Watanabe, y T. Taniguchi, "Structure of chemically derived mono- and few-atomic-layer boron nitride sheets", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, núm. 22, p. 223103, dic. 2008, doi: 10.1063/1.3041639.
- [75] M. Wang, J. Lyv, F. Guo, y Y. Li, "Synthesis of two-dimensional hexagonal boron nitride", en *Synthesis, Modeling, and Characterization of 2D Materials, and Their Heterostructures*, Elsevier, 2020, pp. 223–246. doi: 10.1016/B978-0-12-818475-2.00011-8.
- [76] R. J. Wood, J. Lee, y M. J. Bussemaker, "A parametric review of sonochemistry: Control and augmentation of sonochemical activity in aqueous solutions", *Ultrason. Sonochem.*, vol. 38, pp. 351–370, sep. 2017, doi: 10.1016/j.ultsonch.2017.03.030.
- [77] A. R. Deshmukh, J. W. Jeong, S. J. Lee, G. U. Park, y B. S. Kim, "Ultrasound-Assisted Facile Green Synthesis of Hexagonal Boron Nitride Nanosheets and Their Applications", *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 7, núm. 20, pp. 17114–17125, oct. 2019, doi: 10.1021/acssuschemeng.9b03387.
- [78] J. Bao *et al.*, "Synthesis and applications of two-dimensional hexagonal boron nitride in electronics manufacturing", *Electron. Mater. Lett.*, vol. 12, núm. 1, pp. 1–16, ene. 2016, doi: 10.1007/s13391-015-5308-2.
- [79] C. Zhi, Y. Bando, C. Tang, H. Kuwahara, y D. Golberg, "Large-Scale Fabrication of Boron Nitride Nanosheets and Their Utilization in Polymeric Composites with Improved Thermal and Mechanical Properties", *Adv. Mater.*, vol. 21, núm. 28, pp. 2889–2893, 2009, doi: 10.1002/adma.200900323.
- [80] L. Cao, S. Emami, y K. Lafdi, "Large-scale exfoliation of hexagonal boron nitride nanosheets in liquid phase", *Mater. Express*, vol. 4, núm. 2, pp. 165–171, abr. 2014, doi: 10.1166/mex.2014.1155.
- [81] X. Nie, G. Li, Z. Jiang, W. Li, T. Ouyang, y J. Wang, "Co-Solvent Exfoliation of Hexagonal Boron Nitride: Effect of Raw Bulk Boron Nitride Size and Co-Solvent Composition", *Nanomaterials*, vol. 10, núm. 6, Art. núm. 6, jun. 2020, doi: 10.3390/nano10061035.
- [82] Z. Jiang *et al.*, "Ni-nanoparticle-bound boron nitride nanosheets prepared by a radiation-induced reduction-exfoliation method and their catalytic performance", *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, núm. 18, pp. 9109–9120, 2020, doi: 10.1039/D0TA03701J.
- [83] Z. Zheng, M. Cox, y B. Li, "Surface modification of hexagonal boron nitride nanomaterials: a review", *J. Mater. Sci.*, vol. 53, núm. 1, pp. 66–99, ene. 2018, doi: 10.1007/s10853-017-1472-0.
- [84] V. Georgakilas *et al.*, "Functionalization of graphene: covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications", *Chem. Rev.*, vol. 112, núm. 11, pp. 6156–6214, nov. 2012, doi: 10.1021/cr3000412.
- [85] C. H. Lee, D. Zhang, y Y. K. Yap, "Functionalization, Dispersion, and Cutting of Boron Nitride Nanotubes in Water", *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, núm. 2, pp. 1798–1804, ene. 2012, doi: 10.1021/jp2112999.
- [86] J. Yu, X. Huang, C. Wu, X. Wu, G. Wang, y P. Jiang, "Interfacial modification of boron nitride nanoplatelets for epoxy composites with improved thermal properties", *Polymer*, vol. 53, núm. 2, pp. 471–480, ene. 2012, doi: 10.1016/j.polymer.2011.12.040.
- [87] S. Niyogi *et al.*, "Chemistry of single-walled carbon nanotubes", *Acc. Chem. Res.*, vol. 35, núm. 12, pp. 1105–1113, dic. 2002, doi: 10.1021/ar010155r.
- [88] S. Park y R. S. Ruoff, "Chemical methods for the production of graphenes", *Nat. Nanotechnol.*, vol. 4, núm. 4, pp. 217–224, abr. 2009, doi: 10.1038/nnano.2009.58.
- [89] C. Zhi, Y. Bando, C. Tang, R. Xie, T. Sekiguchi, y D. Golberg, "Perfectly Dissolved Boron Nitride Nanotubes Due to Polymer Wrapping", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, núm. 46, pp. 15996–15997, nov. 2005, doi: 10.1021/ja053917c.
- [90] C. Y. Zhi, Y. Bando, T. Terao, C. C. Tang, H. Kuwahara, y D. Golberg, "Chemically activated boron nitride nanotubes", *Chem. Asian J.*, vol. 4, núm. 10, pp. 1536–1540, oct. 2009, doi: 10.1002/asia.200900158.
- [91] T. Ikuno, T. Sainsbury, D. Okawa, J. M. J. Fréchet, y A. Zettl, "Amine-functionalized boron nitride nanotubes", *Solid State Commun.*, vol. 142, núm. 11, pp. 643–646, jun. 2007, doi: 10.1016/j.ssc.2007.04.010.

- [92] S.-Y. Xie, W. Wang, K. A. S. Fernando, X. Wang, Y. Lin, y Y.-P. Sun, "Solubilization of boron nitride nanotubes", *Chem. Commun.*, núm. 29, pp. 3670–3672, jul. 2005, doi: 10.1039/B505330G.
- [93] N. Yang, X. Zeng, J. Lu, R. Sun, y C.-P. Wong, "Effect of chemical functionalization on the thermal conductivity of 2D hexagonal boron nitride", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 113, núm. 17, p. 171904, oct. 2018, doi: 10.1063/1.5050293.
- [94] H. Shin, J. Guan, M. Z. Zgierski, K. S. Kim, C. T. Kingston, y B. Simard, "Covalent Functionalization of Boron Nitride Nanotubes via Reduction Chemistry", *ACS Nano*, vol. 9, núm. 12, pp. 12573–12582, dic. 2015, doi: 10.1021/acsnano.5b06523.
- [95] D. Kim *et al.*, "Sonication-assisted alcoholysis of boron nitride nanotubes for their sidewalls chemical peeling", *Chem. Commun.*, vol. 51, núm. 33, pp. 7104–7107, 2015, doi: 10.1039/C5CC00388A.
- [96] "Fluorination and Electrical Conductivity of BN Nanotubes | Journal of the American Chemical Society". Consultado: el 4 de diciembre de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja042388u>
- [97] Y. Xue *et al.*, "Excellent electrical conductivity of the exfoliated and fluorinated hexagonal boron nitride nanosheets", *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, núm. 1, p. 49, ene. 2013, doi: 10.1186/1556-276X-8-49.
- [98] J. D. Caldwell, I. Vurgaftman, J. G. Tischler, O. J. Glembocki, J. C. Owrutsky, y T. L. Reinecke, "Atomic-scale photonic hybrids for mid-infrared and terahertz nanophotonics", *Nat. Nanotechnol.*, vol. 11, núm. 1, pp. 9–15, ene. 2016, doi: 10.1038/nnano.2015.305.
- [99] G. Lian, X. Zhang, S. Zhang, D. Liu, D. Cui, y Q. Wang, "Controlled fabrication of ultrathin-shell BN hollow spheres with excellent performance in hydrogen storage and wastewater treatment", *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, núm. 5, pp. 7072–7080, abr. 2012, doi: 10.1039/C2EE03240F.
- [100] Q. Sun, Z. Li, D. J. Searles, Y. Chen, G. (Max) Lu, y A. Du, "Charge-Controlled Switchable CO<sub>2</sub> Capture on Boron Nitride Nanomaterials", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, núm. 22, pp. 8246–8253, jun. 2013, doi: 10.1021/ja400243r.
- [101] "Hexagonal Boron Nitride for Photonic Device Applications: A Review". Consultado: el 4 de diciembre de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.mdpi.com/1996-1944/16/5/2005>
- [102] M. T. Yagub, T. K. Sen, S. Afroze, y H. M. Ang, "Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review", *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 209, pp. 172–184, jul. 2014, doi: 10.1016/j.cis.2014.04.002.
- [103] D. A. Yaseen y M. Scholz, "Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review", *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 16, núm. 2, pp. 1193–1226, feb. 2019, doi: 10.1007/s13762-018-2130-z.
- [104] R. Ramanath, "Color: An Introduction to Practice and Principles, 2nd edition", *Color Res. Appl.*, vol. 30, núm. 4, pp. 312–313, 2005, doi: 10.1002/col.20119.
- [105] V. K. Gupta y Suhas, "Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review", *J. Environ. Manage.*, vol. 90, núm. 8, pp. 2313–2342, jun. 2009, doi: 10.1016/j.jenvman.2008.11.017.
- [106] "Dyes, respective chromophore group, and wavelength used in..." , ResearchGate. Consultado: el 19 de marzo de 2023. [En línea]. Disponible en: [https://www.researchgate.net/figure/Dyes-respective-chromophore-group-and-wavelength-used-in-decolourisation-assays-carried\\_tbl1\\_333735994](https://www.researchgate.net/figure/Dyes-respective-chromophore-group-and-wavelength-used-in-decolourisation-assays-carried_tbl1_333735994)
- [107] J.-L. Gong *et al.*, "Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent", *J. Hazard. Mater.*, vol. 164, núm. 2–3, pp. 1517–1522, may 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.09.072.
- [108] S. Benkhaya, S. M' rabet, y A. El Harfi, "A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes", *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 115, p. 107891, may 2020, doi: 10.1016/j.inoche.2020.107891.
- [109] "Industrial Dyes | Wiley Online Books". Consultado: el 8 de diciembre de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/3527602011>

- [110] A. Gürses, M. Açıkyıldız, K. Güneş, y M. S. Gürses, *Dyes and Pigments*. en SpringerBriefs in Molecular Science. Cham: Springer International Publishing, 2016. doi: 10.1007/978-3-319-33892-7.
- [111] Y. Zhou, J. Lu, Y. Zhou, y Y. Liu, "Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review", *Environ. Pollut.*, vol. 252, pp. 352–365, sep. 2019, doi: 10.1016/j.envpol.2019.05.072.
- [112] S. Dutta, B. Gupta, S. K. Srivastava, y A. K. Gupta, "Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: a critical review", *Mater. Adv.*, vol. 2, núm. 14, pp. 4497–4531, 2021, doi: 10.1039/D1MA00354B.
- [113] B. Gupta, T. Priya, y B. K. Mishra, "Augmentation of the coagulation activity of alum using a porous bio-flocculant for the remediation of trihalomethanes-generating hydrophobic natural organic matter", *Environ. Eng. Res.*, vol. 26, núm. 3, jun. 2021, doi: 10.4491/eer.2020.234.
- [114] J. Joseph, R. C. Radhakrishnan, J. K. Johnson, S. P. Joy, y J. Thomas, "Ion-exchange mediated removal of cationic dye-stuffs from water using ammonium phosphomolybdate", *Mater. Chem. Phys.*, vol. 242, p. 122488, feb. 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.122488.
- [115] Y. Deng y R. Zhao, "Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment", *Curr. Pollut. Rep.*, vol. 1, núm. 3, pp. 167–176, sep. 2015, doi: 10.1007/s40726-015-0015-z.
- [116] S. D. Faust y O. M. Aly, *Adsorption Processes for Water Treatment*. Elsevier, 2013.
- [117] S. J. Allen y B. Koumanova, "DECOLOURISATION OF WATER/WASTEWATER USING ADSORPTION (REVIEW)", 2005.
- [118] G. Crini, "Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review", *Bioresour. Technol.*, vol. 97, núm. 9, pp. 1061–1085, jun. 2006, doi: 10.1016/j.biortech.2005.05.001.
- [119] N. Cheng *et al.*, "Au-Nanoparticle-Loaded Graphitic Carbon Nitride Nanosheets: Green Photocatalytic Synthesis and Application toward the Degradation of Organic Pollutants", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, núm. 15, pp. 6815–6819, ago. 2013, doi: 10.1021/am401802r.
- [120] "Role of Transition Metal Dichalcogenides as a Catalyst Support for Decorating Gold Nanoparticles for Enhanced Hydrogen Evolution Reaction | Inorganic Chemistry". Consultado: el 6 de marzo de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.inorgchem.4c02668>
- [121] H. Schweiger, P. Raybaud, G. Kresse, y H. Toulhoat, "Shape and Edge Sites Modifications of MoS<sub>2</sub> Catalytic Nanoparticles Induced by Working Conditions: A Theoretical Study", *J. Catal.*, vol. 207, núm. 1, pp. 76–87, abr. 2002, doi: 10.1006/jcat.2002.3508.
- [122] G.-H. Yang, A. Abulizi, y J.-J. Zhu, "Sonochemical fabrication of gold nanoparticles–boron nitride sheets nanocomposites for enzymeless hydrogen peroxide detection", *Ultrason. Sonochem.*, vol. 21, núm. 6, pp. 1958–1963, nov. 2014, doi: 10.1016/j.ultsonch.2014.01.020.
- [123] G. Zhan y H. C. Zeng, "Synthesis of MOF-Supported Nanoparticles and Their Interest in Catalysis", en *Nanoparticles in Catalysis*, John Wiley & Sons, Ltd, 2021, pp. 183–214. doi: 10.1002/9783527821761.ch9.
- [124] "Advances in Studies of Boron Nitride Nanosheets and Nanocomposites for Thermal Transport and Related Applications - Meziani - 2022 - ChemPhysChem - Wiley Online Library". Consultado: el 6 de marzo de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cphc.202100645>
- [125] B. Yu *et al.*, "Toward High Activity and Durability: An Oxygen-Rich Boron Nitride-Supported Au Nanoparticles for 4-Nitrophenol Hydrogenation", *J. Phys. Chem. C*, vol. 123, núm. 16, pp. 10389–10397, abr. 2019, doi: 10.1021/acs.jpcc.9b00600.
- [126] H. Shen, C. Duan, J. Guo, N. Zhao, y J. Xu, "Facile in situ synthesis of silver nanoparticles on boron nitride nanosheets with enhanced catalytic performance", *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, núm. 32, pp. 16663–16669, ago. 2015, doi: 10.1039/C5TA04188K.
- [127] L. Fu, G. Chen, N. Jiang, J. Yu, C.-T. Lin, y A. Yu, "In situ growth of metal nanoparticles on boron nitride nanosheets as highly efficient catalysts", *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, núm. 48, pp. 19107–19115, dic. 2016, doi: 10.1039/C6TA06409D.

- [128] R. D. Amrutkar, S. S. Bhalerao, A. S. Bhoir, R. H. Bhusare, S. S. Bodhare, y J. N. Borse, "Role of catalyst in organic synthesis", *Curr. Trends Pharm. Pharm. Chem.*, vol. 4, núm. 3, pp. 115–119, doi: 10.18231/j.ctppc.2022.019.
- [129] W. T. Grubb, "Catalysis, Electrocatalysis, and Hydrocarbon Fuel Cells", *Nature*, vol. 198, núm. 4883, pp. 883–884, jun. 1963, doi: 10.1038/198883b0.
- [130] K. Kakaei, M. D. Esrafil, y A. Ehsani, "Chapter 1 - Introduction to Catalysis", en *Interface Science and Technology*, vol. 27, K. Kakaei, M. D. Esrafil, y A. Ehsani, Eds., en Graphene Surfaces, vol. 27, Elsevier, 2019, pp. 1–21. doi: 10.1016/B978-0-12-814523-4.00001-0.
- [131] A. S. K. Hashmi, "Gold-catalyzed organic reactions", *Chem. Rev.*, vol. 107, núm. 7, pp. 3180–3211, jul. 2007, doi: 10.1021/cr000436x.
- [132] G. R. Bhimanapati, N. R. Glavin, y J. A. Robinson, "2D Boron Nitride", en *Semiconductors and Semimetals*, vol. 95, Elsevier, 2016, pp. 101–147. doi: 10.1016/bs.semsem.2016.04.004.
- [133] L. H. Li, J. Cervenka, K. Watanabe, T. Taniguchi, y Y. Chen, "Strong Oxidation Resistance of Atomically Thin Boron Nitride Nanosheets", *ACS Nano*, vol. 8, núm. 2, pp. 1457–1462, feb. 2014, doi: 10.1021/nn500059s.
- [134] Q. Cai *et al.*, "High thermal conductivity of high-quality monolayer boron nitride and its thermal expansion", *Sci. Adv.*, vol. 5, núm. 6, p. eaav0129, jun. 2019, doi: 10.1126/sciadv.aav0129.
- [135] A. Falin *et al.*, "Mechanical properties of atomically thin boron nitride and the role of interlayer interactions", *Nat. Commun.*, vol. 8, núm. 1, p. 15815, jun. 2017, doi: 10.1038/ncomms15815.
- [136] Z. Liu *et al.*, "Ultrathin high-temperature oxidation-resistant coatings of hexagonal boron nitride", *Nat. Commun.*, vol. 4, núm. 1, p. 2541, oct. 2013, doi: 10.1038/ncomms3541.
- [137] M. Jedrzejczak-Silicka, M. Trukawka, K. Piotrowska, y E. Mijowska, "Few-Layered Hexagonal Boron Nitride: Functionalization, Nanocomposites, and Physicochemical and Biological Properties", en *Biochemical Toxicology - Heavy Metals and Nanomaterials*, M. Ince, O. Kaplan Ince, y G. Ondrasek, Eds., IntechOpen, 2020. doi: 10.5772/intechopen.90528.
- [138] R. Das *et al.*, "High flux and adsorption based non-functionalized hexagonal boron nitride lamellar membrane for ultrafast water purification", *Chem. Eng. J.*, vol. 420, p. 127721, sep. 2021, doi: 10.1016/j.cej.2020.127721.
- [139] D. Lee, B. Lee, K. H. Park, H. J. Ryu, S. Jeon, y S. H. Hong, "Scalable Exfoliation Process for Highly Soluble Boron Nitride Nanoplatelets by Hydroxide-Assisted Ball Milling", *Nano Lett.*, vol. 15, núm. 2, pp. 1238–1244, feb. 2015, doi: 10.1021/nl504397h.
- [140] B. Liu *et al.*, "One-Step Synthesis of Boron Nitride Quantum Dots: Simple Chemistry Meets Delicate Nanotechnology", *Chem. - Eur. J.*, vol. 22, núm. 52, pp. 18899–18907, dic. 2016, doi: 10.1002/chem.201603935.
- [141] G. Chen *et al.*, "High-yield production of monolayer boron nitride nanosheets by cationic-surfactant-assisted solvothermal exfoliation for the ultrafast and selective separation of U(VI) from lanthanides", *Sep. Purif. Technol.*, vol. 278, p. 119645, dic. 2021, doi: 10.1016/j.seppur.2021.119645.
- [142] T. H. V. Kumar, S. K. Yadav, y A. K. Sundramoorthy, "Review – Electrochemical Synthesis of 2D Layered Materials and Their Potential Application in Pesticide Detection", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, núm. 16, pp. B848–B861, 2018, doi: 10.1149/2.0641816jes.
- [143] Y. Hernandez *et al.*, "High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite", *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, núm. 9, pp. 563–568, sep. 2008, doi: 10.1038/nnano.2008.215.
- [144] J. Zahirifar, A. Hadi, J. Karimi-Sabet, y A. Dastbaz, "Influence of hexagonal boron nitride nanosheets as the additives on the characteristics and performance of PVDF for air gap membrane distillation", *Desalination*, vol. 460, pp. 81–91, jun. 2019, doi: 10.1016/j.desal.2019.03.004.
- [145] T. Morishita, H. Okamoto, Y. Katagiri, M. Matsushita, y K. Fukumori, "A high-yield ionic liquid-promoted synthesis of boron nitride nanosheets by direct exfoliation", *Chem. Commun.*, vol. 51, núm. 60, pp. 12068–12071, jul. 2015, doi: 10.1039/C5CC04077A.
- [146] Q. Weng, X. Wang, X. Wang, Y. Bando, y D. Golberg, "Functionalized hexagonal boron nitride nanomaterials: emerging properties and applications", *Chem. Soc. Rev.*, vol. 45, núm. 14, pp. 3989–4012, 2016, doi: 10.1039/c5cs00869g.

- [147] W. Lei, V. N. Mochalin, D. Liu, S. Qin, Y. Gogotsi, y Y. Chen, "Boron nitride colloidal solutions, ultralight aerogels and freestanding membranes through one-step exfoliation and functionalization", *Nat. Commun.*, vol. 6, núm. 1, p. 8849, nov. 2015, doi: 10.1038/ncomms9849.
- [148] Q. Song *et al.*, "Hydroxyl and Amino Bifunctionalized Boron Nitride Nanosheets for High-Strength and Thermoconductive Composite Films", *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 5, núm. 12, pp. 17693–17701, dic. 2022, doi: 10.1021/acsanm.2c03605.
- [149] C. Elias, "Reflectivity of hexagonal Boron-Nitride in deep UV", en *2019 Compound Semiconductor Week (CSW)*, may 2019, pp. 1–1. doi: 10.1109/ICIPRM.2019.8819139.
- [150] H. DiKbaş, "The investigation of bn nanosheets production by using solvent exfoliation", p. 6.
- [151] R. V. Gorbachev *et al.*, "Hunting for Monolayer Boron Nitride: Optical and Raman Signatures", *Small*, vol. 7, núm. 4, pp. 465–468, feb. 2011, doi: 10.1002/smll.201001628.
- [152] D. Yan, J. Li, M. Zahid, J. Li, y Y. Zhu, "Efficient catalytic selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Pt-supported on surface amino functionalized hexagonal BN nanosheets", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 609, p. 155308, ene. 2023, doi: 10.1016/j.apsusc.2022.155308.
- [153] K. Harikrishnan, A. Hoque, R. Patel, V. P. Singh, U. K. Gaur, y M. Sharma, "Electronic, electrical, and optical properties of hexagonal boron nitride", en *Hexagonal Boron Nitride*, Elsevier, 2024, pp. 89–123. doi: 10.1016/B978-0-443-18843-5.00019-7.
- [154] N. Mittal, G. Kedawat, Kanika, S. Gupta, y B. Kumar Gupta, "An Innovative Method for Large-Scale Synthesis of Hexagonal Boron Nitride Nanosheets by Liquid Phase Exfoliation", *ChemistrySelect*, vol. 5, núm. 40, pp. 12564–12569, oct. 2020, doi: 10.1002/slct.202003736.
- [155] Y. Shi *et al.*, "Synthesis of Few-Layer Hexagonal Boron Nitride Thin Film by Chemical Vapor Deposition", *Nano Lett.*, vol. 10, núm. 10, pp. 4134–4139, oct. 2010, doi: 10.1021/nl1023707.
- [156] Y. Lin, T. V. Williams, T.-B. Xu, W. Cao, H. E. Elsayed-Ali, y J. W. Connell, "Aqueous Dispersions of Few-Layered and Monolayered Hexagonal Boron Nitride Nanosheets from Sonication-Assisted Hydrolysis: Critical Role of Water", *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, núm. 6, pp. 2679–2685, feb. 2011, doi: 10.1021/jp110985w.
- [157] O. Y. Posudievsky, O. A. Khazieieva, V. V. Cherepanov, G. I. Dovbeshko, V. G. Koshechko, y V. D. Pokhodenko, "Efficient dispersant-free liquid exfoliation down to the graphene-like state of solvent-free mechanochemically delaminated bulk hexagonal boron nitride", *RSC Adv.*, vol. 6, núm. 52, pp. 47112–47119, may 2016, doi: 10.1039/C6RA08312A.
- [158] Y. Ji *et al.*, "Chemical Vapor Deposition Growth of Large Single-Crystal Mono-, Bi-, Tri-Layer Hexagonal Boron Nitride and Their Interlayer Stacking", *ACS Nano*, vol. 11, núm. 12, pp. 12057–12066, dic. 2017, doi: 10.1021/acsnano.7b04841.
- [159] V. S. Sutkar y P. R. Gogate, "Design aspects of sonochemical reactors: Techniques for understanding cavitation activity distribution and effect of operating parameters", *Chem. Eng. J.*, vol. 155, núm. 1, pp. 26–36, dic. 2009, doi: 10.1016/j.cej.2009.07.021.
- [160] L. C. Hagenson y L. K. Doraiswamy, "Comparison of the effects of ultrasound and mechanical agitation on a reacting solid-liquid system", *Chem. Eng. Sci.*, vol. 53, núm. 1, pp. 131–148, ene. 1998, doi: 10.1016/S0009-2509(97)00193-0.
- [161] A. Sumayya, C. Y. Panicker, H. T. Varghese, y B. Harikumar, "Vibrational spectroscopic studies and ab initio calculations of l-glutamic acid 5-amide", *Rasāyan J. Chem.*, vol. 1, núm. 3, pp. 548–555, 2008.
- [162] R. Geick, C. H. Perry, y G. Rupprecht, "Normal Modes in Hexagonal Boron Nitride".
- [163] F. Qiyun, L. Junzhong, L. Nin, y Z. Shaotong, "The Structures of Hydrazine Crystal and Its Antibacterial Activities", *Romanian Biotechnol. Lett.*, núm. 5, 2012, Consultado: el 13 de junio de 2022. [En línea]. Disponible en: <https://www.scholarmate.com/S/7OF5KT>
- [164] V. K. Gupta, R. Kumar, A. Nayak, T. A. Saleh, y M. A. Barakat, "Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: A review", *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 193–194, pp. 24–34, jun. 2013, doi: 10.1016/j.cis.2013.03.003.
- [165] N. Dizge, C. Aydinler, E. Demirbas, M. Kobya, y S. Kara, "Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by fly ash: Kinetic and equilibrium studies", *J. Hazard. Mater.*, vol. 150, núm. 3, pp. 737–746, feb. 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.05.027.

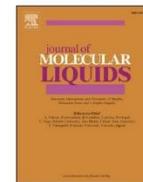
- [166] W. S. Wan Ngah, L. C. Teong, y M. A. K. M. Hanafiah, "Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review", *Carbohydr. Polym.*, vol. 83, núm. 4, pp. 1446–1456, feb. 2011, doi: 10.1016/j.carbpol.2010.11.004.
- [167] E. N. Zare, A. Motahari, y M. Sillanpää, "Nanoadsorbents based on conducting polymer nanocomposites with main focus on polyaniline and its derivatives for removal of heavy metal ions/dyes: A review", *Environ. Res.*, vol. 162, pp. 173–195, abr. 2018, doi: 10.1016/j.envres.2017.12.025.
- [168] B. Liu, D. Wang, G. Yu, y X. Meng, "Adsorption of heavy metal ions, dyes and proteins by chitosan composites and derivatives – A review", *J. Ocean Univ. China*, vol. 12, núm. 3, pp. 500–508, sep. 2013, doi: 10.1007/s11802-013-2113-0.
- [169] S. Afroze y T. K. Sen, "A Review on Heavy Metal Ions and Dye Adsorption from Water by Agricultural Solid Waste Adsorbents", *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 229, núm. 7, p. 225, jun. 2018, doi: 10.1007/s11270-018-3869-z.
- [170] A. Ahmad *et al.*, "Recent advances in new generation dye removal technologies: novel search for approaches to reprocess wastewater", *RSC Adv.*, vol. 5, núm. 39, pp. 30801–30818, 2015, doi: 10.1039/C4RA16959J.
- [171] S. Rangabhashiyam, N. Anu, y N. Selvaraju, "Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents", *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 1, núm. 4, pp. 629–641, dic. 2013, doi: 10.1016/j.jece.2013.07.014.
- [172] R. Zhu, Q. Chen, Q. Zhou, Y. Xi, J. Zhu, y H. He, "Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review", *Appl. Clay Sci.*, vol. 123, pp. 239–258, abr. 2016, doi: 10.1016/j.clay.2015.12.024.
- [173] N. P. Raval, P. U. Shah, y N. K. Shah, "Adsorptive removal of nickel(II) ions from aqueous environment: A review", *J. Environ. Manage.*, vol. 179, pp. 1–20, sep. 2016, doi: 10.1016/j.jenvman.2016.04.045.
- [174] F. Liu, J. Yu, X. Ji, y M. Qian, "Nanosheet-Structured Boron Nitride Spheres with a Versatile Adsorption Capacity for Water Cleaning", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, núm. 3, pp. 1824–1832, ene. 2015, doi: 10.1021/am507491z.
- [175] R. S. Bangari y N. Sinha, "Synthesis of High Surface Area Boron Nitride Nanosheets for the Removal of Methylene Blue and Rhodamine B Dyes from Contaminated Water", *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 20, núm. 10, pp. 6222–6234, oct. 2020, doi: 10.1166/jnn.2020.18864.
- [176] D. Liu, W. Lei, S. Qin, y Y. Chen, "Template-Free Synthesis of Functional 3D BN architecture for removal of dyes from water", *Sci. Rep.*, vol. 4, núm. 1, p. 4453, may 2015, doi: 10.1038/srep04453.
- [177] J. Wang y X. Guo, "Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method", *Chemosphere*, vol. 258, p. 127279, nov. 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.127279.
- [178] T. M. Elmorsi, "Equilibrium Isotherms and Kinetic Studies of Removal of Methylene Blue Dye by Adsorption onto Miswak Leaves as a Natural Adsorbent", *J. Environ. Prot.*, vol. 2, núm. 6, Art. núm. 6, ago. 2011, doi: 10.4236/jep.2011.26093.
- [179] K. Y. Foo y B. H. Hameed, "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems", *Chem. Eng. J.*, vol. 156, núm. 1, pp. 2–10, ene. 2010, doi: 10.1016/j.cej.2009.09.013.
- [180] H. Chen *et al.*, "Construction of a Nanoporous Highly Crystalline Hexagonal Boron Nitride from an Amorphous Precursor for Catalytic Dehydrogenation", *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 58, núm. 31, pp. 10626–10630, 2019, doi: 10.1002/anie.201904996.
- [181] K. S. W. Sing, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)", *Pure Appl. Chem.*, vol. 57, núm. 4, pp. 603–619, ene. 1985, doi: 10.1351/pac198557040603.
- [182] C. Y. Tang, A. K. Zulhairun, T. W. Wong, S. Alireza, M. S. A. Marzuki, y A. F. Ismail, "Water transport properties of boron nitride nanosheets mixed matrix membranes for humic acid removal", *Heliyon*, vol. 5, núm. 1, p. e01142, ene. 2019, doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e01142.
- [183] K. Wattanakul, H. Manuspiya, y N. Yanumet, "The adsorption of cationic surfactants on BN surface: Its effects on the thermal conductivity and mechanical properties of BN-epoxy

- composite", *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 369, núm. 1–3, pp. 203–210, oct. 2010, doi: 10.1016/j.colsurfa.2010.08.021.
- [184] M. M. Ayad y A. A. El-Nasr, "Adsorption of Cationic Dye (Methylene Blue) from Water Using Polyaniline Nanotubes Base", *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, núm. 34, pp. 14377–14383, sep. 2010, doi: 10.1021/jp103780w.
- [185] S. Mohamed Nasser, M. Abbas, y M. Trari, "Understanding the rate-limiting step adsorption kinetics onto biomaterials for mechanism adsorption control", *Prog. React. Kinet. Mech.*, vol. 49, p. 14686783241226858, ene. 2024, doi: 10.1177/14686783241226858.
- [186] P. T. Almazán-Sánchez *et al.*, "Treatment of Indigo-Dyed Textile Wastewater Using Solar Photo-Fenton with Iron-Modified Clay and Copper-Modified Carbon", *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 228, núm. 8, p. 294, ago. 2017, doi: 10.1007/s11270-017-3489-z.
- [187] M. Vautier, C. Guillard, y J.-M. Herrmann, "Photocatalytic Degradation of Dyes in Water: Case Study of Indigo and of Indigo Carmine", *J. Catal.*, vol. 201, núm. 1, pp. 46–59, jul. 2001, doi: 10.1006/jcat.2001.3232.
- [188] Y. Mikami, A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, y H. García, "Catalytic activity of unsupported gold nanoparticles", *Catal Sci Technol*, vol. 3, núm. 1, pp. 58–69, 2013, doi: 10.1039/C2CY20068F.
- [189] A. Wittstock y M. Bäumer, "Catalysis by Unsupported Skeletal Gold Catalysts", *Acc. Chem. Res.*, vol. 47, núm. 3, pp. 731–739, mar. 2014, doi: 10.1021/ar400202p.
- [190] P. Suchomel *et al.*, "Simple size-controlled synthesis of Au nanoparticles and their size-dependent catalytic activity", *Sci. Rep.*, vol. 8, núm. 1, p. 4589, mar. 2018, doi: 10.1038/s41598-018-22976-5.
- [191] A. S. Alshammari, "Heterogeneous Gold Catalysis: From Discovery to Applications", *Catalysts*, vol. 9, núm. 5, p. 402, abr. 2019, doi: 10.3390/catal9050402.
- [192] D. Astruc, F. Lu, y J. R. Aranzas, "Nanoparticles as Recyclable Catalysts: The Frontier between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis", *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 44, núm. 48, pp. 7852–7872, dic. 2005, doi: 10.1002/anie.200500766.
- [193] M. Farrag, "Microwave-assisted synthesis of ultra small bare gold clusters supported over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> as catalysts in reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol", *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 232, pp. 248–255, sep. 2016, doi: 10.1016/j.micromeso.2016.06.032.
- [194] L. Li *et al.*, "Origin of the high activity of Au/FeOx for low-temperature CO oxidation: Direct evidence for a redox mechanism", *J. Catal.*, vol. 299, pp. 90–100, mar. 2013, doi: 10.1016/j.jcat.2012.11.019.
- [195] M. Sankar *et al.*, "Role of the Support in Gold-Containing Nanoparticles as Heterogeneous Catalysts", *Chem. Rev.*, vol. 120, núm. 8, pp. 3890–3938, abr. 2020, doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00662.
- [196] A. Corma y H. Garcia, "Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions", *Chem. Soc. Rev.*, vol. 37, núm. 9, p. 2096, 2008, doi: 10.1039/b707314n.
- [197] A. Kumar y Q. Xu, "Two-Dimensional Layered Materials as Catalyst Supports", *ChemNanoMat*, vol. 4, núm. 1, pp. 28–40, ene. 2018, doi: 10.1002/cnma.201700139.
- [198] C. Huang *et al.*, "Stable colloidal boron nitride nanosheet dispersion and its potential application in catalysis", *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, núm. 39, p. 12192, 2013, doi: 10.1039/c3ta12231j.
- [199] G. Elumalai, H. Noguchi, y K. Uosaki, "Boron nitride nanosheets decorated with Au, Au-Ni, Au-Cu, or Au-Co nanoparticles as efficient electrocatalysts for hydrogen evolution reaction", *J. Electroanal. Chem.*, vol. 848, p. 113312, sep. 2019, doi: 10.1016/j.jelechem.2019.113312.
- [200] A. R. Deshmukh, H. Aloui, y B. S. Kim, "In situ growth of gold and silver nanoparticles onto phyto-functionalized boron nitride nanosheets: Catalytic, peroxidase mimicking, and antimicrobial activity", *J. Clean. Prod.*, vol. 270, p. 122339, oct. 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.122339.
- [201] N. T. K. Thanh, N. Maclean, y S. Mahiddine, "Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution", *Chem. Rev.*, vol. 114, núm. 15, pp. 7610–7630, ago. 2014, doi: 10.1021/cr400544s.

- 
- [202] H. Liu y Q. Yang, "Facile fabrication of nanoporous Au-Pd bimetallic foams with high catalytic activity for 2-nitrophenol reduction and SERS property", *J. Mater. Chem.*, vol. 21, núm. 32, p. 11961, 2011, doi: 10.1039/c1jm10109a.
- [203] L. Lapidus y T. I. Peterson, "Analysis of heterogeneous catalytic reactions by nonlinear estimation", *AIChE J.*, vol. 11, núm. 5, pp. 891-897, 1965, doi: 10.1002/aic.690110527.
- [204] J. Sun, Y. Fu, G. He, X. Sun, y X. Wang, "Catalytic hydrogenation of nitrophenols and nitrotoluenes over a palladium/graphene nanocomposite", *Catal Sci Technol*, vol. 4, núm. 6, pp. 1742-1748, 2014, doi: 10.1039/C4CY00048J.

## Publicaciones

- ♥ **N. Vázquez Canales**, J. García Serrano “Sonochemical amino-functionalization of hexagonal boron nitride nanosheets produced by liquid phase exfoliation” *Journal of Molecular Liquids* 415 (2024) 126384, doi: 10.1016/j.molliq.2024.126384.
- ♥ **N. Vázquez Canales**, J. García Serrano “Methylene blue and indigo blue removal from (waste)waster using hexagonal boron nitride nanosheets as adsorbent” *Sustainable Chemistry for the Environment* 9 (2025) 100193, doi: 10.1016/j.scenv.2024.100193.
- ♥ **N. Vázquez Canales**, J. García Serrano, M. Vargas Ramírez, “Brilliant green dye from aqueous solutions using hexagonal boron nitride nanosheets as adsorbent” (en preparación).
- ♥ **N. Vázquez Canales**, J. García Serrano, “Two-dimensional hexagonal boron nitride as adsorbent to removal cationic and anionic dye from aqueous solutions” (en preparación).
- ♥ **N. Vázquez Canales**, C.B. Rodríguez Cisneros, M. Villanueva Ibáñez J. García Serrano, “Synthesis of Au nanoparticles supported on hexagonal boron nitride nanosheets and their catalytic reduction of nitroaromatic compounds” (en preparación).



# Sonochemical amino-functionalization of hexagonal boron nitride nanosheets produced by liquid phase exfoliation

N. Vázquez-Canales<sup>a</sup>, J. García-Serrano<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup> Doctorado en Ciencias de los Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, Mineral de la Reforma, Hidalgo C.P. 42184, México

<sup>b</sup> Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5, Mineral de la Reforma, Hidalgo C.P. 42184, México

## ARTICLE INFO

### Keywords:

Nanosheets  
Boron nitride  
Liquid phase exfoliation  
Functionalization  
2D materials  
Ultrasonication  
Sonochemical

## ABSTRACT

The functionalization of hexagonal boron nitride nanosheets (hBNNs) is a powerful strategy to improve their properties, such as dispersibility and stability in aqueous media, biocompatibility, and surface affinity. In this work, we report the functionalization of hBNNs using a two-step strategy. First, hBN powder was exfoliated at ambient temperature by liquid phase exfoliation method into deionized water/isopropanol mixture and the resultant hBNNs were characterized by transmission electron microscopy, X-ray diffraction and Raman spectroscopy. In the second step, the surface of the hBNNs was modified with amino groups by means an ultrasonic wave-assisted functionalization process using hydrazine hydrate as functionalization agent. The amino-functionalization of the hBNNs was confirmed by Infrared (IR) spectroscopy and thermogravimetric analysis (TGA). Our results showed that in an exfoliation optimized process with a sonication time of 4 h, the yield of hBNNs reach 66 %, and that the hBNNs can be dispersed in water, isopropanol, and water/isopropanol 75:25 at concentrations of up to 1.5 mg/mL. IR analysis confirmed that the amino groups were successfully grafted on hBNNs, whereas TGA curves revealed that the content of  $-NH_2$  groups in the  $NH_2$ -hBNNs vary from 0.9 to 3.2 wt% depending of functionalization agent amount. Due to the polar nature of the amino groups, the  $NH_2$ -hBNNs exhibit higher stability and dispersibility in aqueous media compared with the unmodified hBNNs. Particularly, the  $NH_2$ -hBNNs can be dispersed in water/isopropanol 75:25 at concentration from 7 to 15 mg/mL, depending on the content of amino groups.

## 1. Introduction

In recent years, the two-dimensional (2D) materials have been receiving extensive attention due to their ultrathin structure and exceptional mechanical, thermal, and chemical properties [1,2]. Graphene is 2D material the most commonly used, although latterly other materials with layered structures have been found such as transition metal dichalcogenides (TMD) [3], black phosphorus [4], silicene [5], phosphorene [6], layered double hydroxide (LDH) [7], transition metal carbides and carbonitrides (MXenes) [8], germanene [9], stanene [10], borophene [11], molybdenum disulfide [12], and hexagonal boron nitride (hBN) [13] among others. Hexagonal boron nitride is a layered lattice structure material that it is in the form of a white powder also known as “white graphene” [14]. It consists of boron and nitrogen atoms join to form a  $sp^2$  hexagonal structure, these atoms in a layer of hBN too

alternately linked to each other by strong covalent bonds and the layers of hBN are linked due to weak Van der Waals forces [15,16]. The B-N bond length is 1.45 Å while interlayer space is 3.33 Å. hBN is an indirect-gap semiconductor with a wide band-gap energy of 5.95 eV [17,18].

Interestingly, the few-atomic-layered hBN nanosheets (hBNNs) exhibit excellent properties including exceptional thermal stability and oxidation resistance [19], high thermal conductivity [20], high mechanical strength [21], and luminescence in the deep UV [17]. Owing to their properties, hBNNs have been considered as ideal candidates for coatings [22], catalysis [23], nanocomposites [24], water cleaning [25], and deep ultraviolet detectors [26] applications. Due to its high demand, several techniques have been developed to fabricate hBNNs, typical methods include mechanical exfoliation [27], ball milling [28], high-pressure homogenization [15], acid exfoliation [29], chemical vapor deposition [30], hydrothermal/solvothermal [31,32], electrochemical

\* Corresponding author.

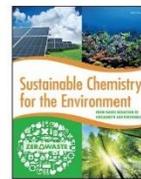
E-mail address: [jserrano@uaeh.edu.mx](mailto:jserrano@uaeh.edu.mx) (J. García-Serrano).

<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.126384>

Received 8 July 2024; Received in revised form 2 October 2024; Accepted 28 October 2024

Available online 30 October 2024

0167-7322/© 2024 Elsevier B.V. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.



## Methylene blue and indigo blue removal from (waste)water using hexagonal boron nitride nanosheets as adsorbent

N. Vázquez-Canales<sup>a</sup>, J. García-Serrano<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup> Doctorado en Ciencias de los Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pacluca-Tulancingo Km. 4.5, Mineral de la Reforma, Hidalgo C.P. 42184, Mexico

<sup>b</sup> Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5, Mineral de la Reforma, Hidalgo C.P. 42184, Mexico

### ARTICLE INFO

**Keywords:**  
Nanosheets  
Boron nitride  
Methylene blue  
Removal  
Adsorbent  
Indigo blue

### ABSTRACT

Boron nitride nanostructures have gained wide-spread attention in the field of organic dyes removal from aqueous solutions owing to their distinctive characteristics, such as a large surface area, hydrophobicity, and thermal/chemical stability. In this work, the removal of methylene blue (MB) cationic dye from aqueous solutions using hexagonal boron nitride nanosheets (h-BNNS) is reported. The h-BNNSs were obtained by liquid phase exfoliation assisted by ultrasonic waves and characterized by TEM, XRD, Raman spectroscopy, particle size analysis by laser diffraction, zeta potential measurements and nitrogen adsorption-desorption isotherms analysis. Whereas, the adsorption study of MB was performed by UV-vis spectroscopy varying the concentration of dye and time contact. UV-Vis results revealed that the h-BNNSs exhibit a very quick adsorption rate for MB in few minutes of contact time and then the process is slow until equilibrium is reached. The h-BNNSs revealed an adsorption capacity of 17.8 mg/g for a dye solution of 30 mg/L, contact time of 25 min, 25 °C and 2 mg of adsorbent. The experimental adsorption equilibrium data were analyzed using the Langmuir, Freundlich, and Temkin isotherm models and the results revealed that the adsorption process is described well with the Langmuir model. The adsorption capacity of the h-BNNSs was attributed to the electrostatic and  $\pi$ - $\pi$  interactions due to the negatively charged groups on the surface and to the  $\pi$  conjugation in its structure, which allow an effective interaction with positive charge and the aromatic system of the MB molecule. On the other hand, the removal of indigo blue from wastewater was almost 100 % with 15 min of contact time. The results revealed that the h-BNNSs are able to efficiently adsorb indigo blue textile dye from real wastewater.

### 1. Introduction

Dyes are aromatic organic compounds extensively used by different industries such as textile, paper, plastic, rubber, concrete and medicine for multiple purposes [1]. Such industries generate a large volume of wastewater containing toxic dyes that contaminate water and have hazardous effects on aquatic life and human health. Methylene blue (MB) is one of the widest consumed dyes. It is commonly used to dyeing clothing, paper and leather [2]. MB is a cationic dye soluble in water, as well as in other solvents such as methanol, 2-propanol, ethanol and acetone. According to Salimi and Roosta, the solubility of anhydrous MB in water at 25 °C is 43.21 g/L [3]. However, this dye is classified as toxic, carcinogenic, and non-biodegradable [4], the exposure of the dye to humans can cause various damages. When inhaled, it causes rapid or

difficult breathing; when ingested, it causes vomiting, nausea, mental confusion and methemoglobinemia [5]. Due to its high solubility, the MB can be easily integrated into aquatic systems, so removing it from wastewater has become a major challenge. In this sense, several techniques have been developed to remove MB dye from aqueous media. Among all the techniques of removal, the adsorption process on the surface of a solid is one of the most effective methods, simple and low cost for the removal of MB [6] and other dye pollutants from aqueous solutions, for example metanil yellow [7], methyl red [8], brilliant green [9], congo red [10] and rhodamine B [11]. Therefore, the development of adsorbent materials with high adsorption capacity, fast adsorption rate, and high selectivity toward specific dyes is of significance for the treatment of dye-contaminated wastewater.

In recent years, the two-dimensional (2D) materials have been

\* Corresponding author.

E-mail address: [jserrano@uaeh.edu.mx](mailto:jserrano@uaeh.edu.mx) (J. García-Serrano).

<https://doi.org/10.1016/j.scenv.2024.100193>

Received 4 March 2024; Received in revised form 16 December 2024; Accepted 17 December 2024

Available online 18 December 2024

2949-8392/© 2024 The Author(s). Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

## Congresos

- ♥ *“Síntesis, caracterización y funcionalización de nitruro de boro hexagonal bidimensional”*. Presentación oral modalidad en línea, **XV Encuentro de Investigación del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH** del 28 al 30 de septiembre del 2022.
- ♥ *“Funcionalización y caracterización de nanohojas de nitruro de boro hexagonal”*. Cartel modalidad en línea, **Capítulo estudiantil, UAEH-SMMater** del 20 al 21 de abril del 2023.
- ♥ *“Functionalized boron nitride nanosheets as adsorbent for removal of brilliant green dye water”*. Cartel, modalidad presencial, **31th International Materials Research Congress**, Cancún del 13 al 18 de agosto del 2023.
- ♥ *“Nanohojas de nitruro de boro: síntesis, caracterización y aplicación en la remoción de colorantes”*, Presentación oral modalidad en línea, **XVI Encuentro de Investigación del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales UAEH** del 27 al 29 de septiembre del 2023.
- ♥ *“Aplicación de nanohojas de nitruro de boro hexagonal en la remoción de azul de metileno”*. Cartel, modalidad presencial, **Congreso de Adsorción de la AMDA 2023**, Guanajuato del 8 al 10 de noviembre del 2023.
- ♥ *“Preparation and functionalization of hexagonal boron nitride nanosheets and their application as support of noble metal catalysts”*. Cartel modalidad presencial, **XVI Nanotech Congress and Annual Meeting of the Condensed Matter & Nanotechnology**, Guadalajara del 28 al 31 de mayo del 2024.
- ♥ *“Functionalized hBN nanosheets using ultrasonic-assisted liquid phase exfoliation and decorated their surface with gold nanoparticles”*. Cartel modalidad presencial, **Graphene 2024, the 14<sup>th</sup> edition of the largest European Conference & Exhibition in Graphene & 2D Materials, Madrid, España** del 25 al 28 de junio del 2024.
- ♥ *“Two-dimensional boron nitride functionalized with amino groups useful as support of gold nanoparticles for the reduction of 2-nitrophenol”*. Cartel modalidad presencial, **32<sup>nd</sup> International Materials Research Congress**, Cancún del 18 al 23 de agosto del 2024.



Sociedad Mexicana de Materiales A.C.

August 2023

TO WHOM IT MAY CONCERN  
Present

This is to certify that *Nancy Vázquez Canales, Jesús García-Serrano, Carmen Betsabe Rodríguez Cisneros* presented the contribution: **FUNCTIONALIZED BORON NITRIDE MANOSHEETS AS ADSORBENT FOR REMOVAL OF BRILLIANT GREEN DYE FROM WATER** as Poster modality, in the *AI, Emerging Functional Materials for Pollution Control and Environmental Remediation Symposium* at the 31st International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 13th to 18th, 2023.

Sincerely,

  
Jesús González Hernández  
President



S41-P04



La Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo a través del Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería otorga el presente

## RECONOCIMIENTO

**Vázquez Canales Nancy, García Serrano Jesús, Trejo Carbajal Nayeli**

Por el trabajo presentado en modalidad oral con el título "Nanohojas de nitruro de boro: síntesis, caracterización y aplicación en la remoción de colorantes" el cual fue presentado en el "XVI Encuentro de Investigación del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales" mismo que se realizó del 27 al 29 de septiembre de 2023 con sede en el Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería.

Mineral de la Reforma, Hgo., a 9 de octubre de 2023.

Atentamente  
"Amor, Orden y Progreso"

  
Dr. Otilio A. Jaramero Sandoval  
Director del ICBi

  
Dr. Félix Sánchez de Jesús  
Jefe del AACTYM

  
Dra. Ana María Herrera González  
Coordinadora general del "XVI Encuentro de Investigación del AACTYM"

Número de control: ICBi-AACTYM2694/23



La Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo a través del Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería otorga el presente

## RECONOCIMIENTO

a

**Nancy Vázquez Canales, Jesús García Serrano.**

Por el trabajo presentado, modalidad oral y virtual "Síntesis, caracterización y funcionalización de nitruro de boro hexagonal bidimensional" dentro de las actividades del "XV Encuentro de Investigación del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales", el cual se realizó del 28 al 30 de septiembre del 2022.

Mineral de la Reforma, Hgo., a 30 de septiembre de 2022.

Atentamente  
"Amor, Orden y Progreso"

  
Dr. Otilio A. Jaramero Sandoval  
Director del ICBi

  
Dr. Félix Sánchez de Jesús  
Jefe del AACTYM

  
Dr. Victor Esquivel Reyes Cruz  
Coordinador General del "XV Encuentro de Investigación del AACTYM"

ICBi Número de control: ICBi-DPH146222



La Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo a través del Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería otorga el presente

## RECONOCIMIENTO

a

**Nancy Vázquez Canales**

Por su destacada participación en el concurso de carteles científicos presentando el trabajo titulado "Funcionalización y caracterización de nanohojas de nitruro de boro hexagonal" dentro del marco de actividades del Segundo Congreso Estatal de Investigación en Ciencias de los Materiales, compartiendo autoría con "Jesús García Serrano y Maricela Vilanueva Ibarra", efectuado de manera virtual y organizado por el Capítulo Estudiantil UAEH - SMMater durante los días 20 y 21 de abril de 2023.

Mineral de la Reforma, Hgo., a 21 de abril de 2023.

Atentamente  
"Amor, Orden y Progreso"

  
Dr. Otilio A. Jaramero Sandoval  
Director del Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

  
Dr. Félix Sánchez de Jesús  
Jefe del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales

  
Ina Eleanor Javier  
Presidente del Capítulo Estudiantil UAEH - SMMater

Número de control: ICBi-030372023

**2023 AMDA**

Materiales porosos para un futuro sostenible:  
explorando las fronteras de la adsorción

OTORGA EL PRESENTE RECONOCIMIENTO A:

Nancy Vázquez Canales, Carmen B. Rodríguez Cisneros,  
Jesús García Serrano

POR SU PARTICIPACIÓN CON EL TRABAJO TITULADO:

"Aplicación de nanofojas de nitrógeno de boro hexagonal en la  
remoción de azul de metileno"

GUANAJUATO, GTO. 8-10 DE NOVIEMBRE 2023

*Nancy Vázquez*  
Dra. Nancy E. Dávila Guzmán  
PRESIDENTA

*Jacob J. Salazar Rábago*  
Dr. Jacob J. Salazar Rábago  
SECRETARIO GENERAL

*Araceli Jacobo Azuara*  
Dra. Araceli Jacobo Azuara  
PRESIDENTA DEL COMITÉ TÉCNICO DE  
LA UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

ASOCIACIÓN MEXICANA DE ADSORCIÓN

MCNANO  
División de Materiales Condensada y Nanotecnología  
Sociedad Mexicana de Física

Awards the following  
**Certificate**  
to:

Nancy Vázquez Canales, Juan Carlos Bautista Abrego, Jesús García Serrano

For their participation with the poster title:

"PREPARATION AND FUNCTIONALIZATION OF HEXAGONAL BORON NITRIDE NANOSHEETS  
AND THEIR APPLICATION AS SUPPORT OF NOBLE METAL CATALYSTS"

Presented at the XVI Nanotech Congress and Annual Meeting of the Condensed Matter  
& Nanotechnology Division 2024  
Guadalajara, Jalisco, Mexico  
May 28 – 31 2024

*Israel Omar Pérez López*  
Dr. Israel Omar Pérez López  
Chairman of the MCNANO

*Santos Adriana Martel Estrada*  
Dr. Santos Adriana Martel Estrada  
Secretary of the MCNANO



www.grapheneconf.com/2024

Madrid (Spain)  
June 25, 2024

This is to certify that

**Nancy Vázquez Canales**

from

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Mexico

has presented a Poster contribution entitled: "Functionalized hBN nanosheets using the ultrasonic-assisted liquid phase exfoliation and decorate of their surface with gold nanoparticles" – Authors (Nancy Vázquez Canales, Jesús García-Serrano) at "Graphene2024 Conference" (June 25-28, 2024).

On behalf of the Organising Committee



Dr. Antonio Correia  
Phantoms Foundation, Spain

Phantoms Foundation, Calle Adriano González 17 | Plaza 1 – Oficina 11 | 28037 Madrid (Spain) | www.phantomsfund.net



Sociedad Mexicana  
de Materiales A.C.

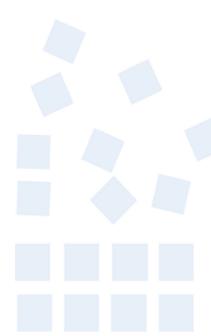
August 2024

TO WHOM IT MAY CONCERN  
Present

This is to certify that *Nancy Vázquez Canales, Jesús García-Serrano, Carmen Betsabe Rodríguez Cisneros* presented the contribution: **TWO- DIMENSIONAL BORON NITRIDE FUNCTIONALIZED WITH AMINO GROUPS USEFUL AS SUPPORT OF GOLD NANOPARTICLES FOR THE REDUCTION OF 2-NITROPHENOL** as Poster modality, in the *D4. New Trends in Nanoscience and Nanotechnology: Innovative Synthesis, Novel Properties, Theory and Challenges* Symposium at the 32nd International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 18th to 23th, 2024.

Sincerely,

Jesús González Hernández  
President



104-P01