

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 754 481**

51 Int. Cl.:

<b>B01D 67/00</b>	(2006.01)	<b>C02F 101/30</b>	(2006.01)
<b>B01J 35/06</b>	(2006.01)		
<b>B01J 23/14</b>	(2006.01)		
<b>B01J 23/06</b>	(2006.01)		
<b>B01D 69/14</b>	(2006.01)		
<b>B01D 71/02</b>	(2006.01)		
<b>B01J 35/00</b>	(2006.01)		
<b>C02F 1/32</b>	(2006.01)		
<b>C02F 1/44</b>	(2006.01)		
<b>C02F 1/72</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.09.2016 PCT/EP2016/072282**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **30.03.2017 WO17050749**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.09.2016 E 16775524 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2019 EP 3352902**

54 Título: **Membranas de filtración biocompatibles y porosas que comprenden fotocatalizadores**

30 Prioridad:

**24.09.2015 LU 92836**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**17.04.2020**

73 Titular/es:

**LUXEMBOURG INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY (100.0%)  
5 avenue des Hauts-Fourneaux  
4362 Esch-sur-Alzette , LU**

72 Inventor/es:

**LAMBLIN, GUILLAUME;  
LENOBLE, DAMIEN y  
ROGÉ, VINCENT**

74 Agente/Representante:

**TOMAS GIL, Tesifonte Enrique**

ES 2 754 481 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Membranas de filtración biocompatibles y porosas que comprenden fotocatalizadores

5 Campo

[0001] La invención se refiere a membranas porosas que comprenden fotocatalizadores para tratar o retratar aguas superficiales. Más particularmente, los fotocatalizadores están compuestos por heteroestructuras de tipo ZnO/SnO<sub>2</sub>.

10

Estado de la técnica

[0002] Los procesos de filtración para el tratamiento o retratamiento de aguas superficiales están muy extendidos hoy en día. Los utilizan los municipios en las estaciones de purificación, las industrias o los particulares.

15

[0003] Sin embargo, la integración de materiales fotocatalíticos nanoestructurados en materiales de filtro sigue siendo poco común.

20

[0004] Ya se han publicado diferentes tipos de nanoestructuras basadas en ZnO y SnO<sub>2</sub>.

[0005] Se han preparado micropirámides de tipo núcleo-envoltura de ZnO/SnO<sub>2</sub> mediante un proceso de deposición química en fase gaseosa. (Kuang Q. et al., Inorg. Chem. Font., 2014, 1, 186-192).

25

[0006] Se han preparado nanocatalizadores nanoporosos con una heterounión SnO<sub>2</sub>/ ZnO de acuerdo con un procedimiento en dos pasos, en el que el primero es la síntesis de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> por precipitación homogénea combinada con un tratamiento hidrotérmico, y el segundo es la reacción de estas nanopartículas de SnO<sub>2</sub> con acetato de zinc seguido de calcinación a 500 °C (Uddin T. et al., Inorg. Chem., 2012, 51, 7764-7773).

30

[0007] Se han sintetizado nanocompuestos de fotocatalizadores a base de ZnO/SnO<sub>2</sub> por un método de coprecipitación. El fotocatalizador se calcina luego a 600°C durante 2 horas y tiene una actividad fotocatalítica con respecto a la degradación del azul de metileno que es dos veces mayor que la del ZnO y diez veces mayor que la del SnO<sub>2</sub>. El efecto de la heterounión ZnO/SnO<sub>2</sub> es la base de esta actividad (Hamrouni A. et al., Mat. Sci. Ing. B, 2013, 178, 1371-1379).

35

[0008] Una heteroestructura de nanohilos de ZnO con nanopartículas de SnO<sub>2</sub> se preparó mediante un método de evaporación térmica en dos pasos (cultivo de nanohilos de ZnO en una superficie de silicio a 600°C seguido de funcionalización con polvo de SnO<sub>2</sub> a 850 ° C). Se ha demostrado que la fotodegradación de rodamina B por esta heteroestructura es más efectiva que cuando solo se usa ZnO. Esto se explica por la separación espacial de la carga entre los nanohilos de ZnO y las nanopartículas de SnO<sub>2</sub>, que minimiza la recombinación de cargas a lo largo de la heterointerfaz tridimensional, favoreciendo así las aplicaciones fotovoltaicas y fotocatalíticas de esta arquitectura particular (Huang X. et al., Nanoscale, 2013, 5, 3828-3833).

40

[0009] Se desarrollaron nanohilos de núcleo-envoltura ZnO/SnO<sub>2</sub> de acuerdo con una estrategia de síntesis en dos pasos, a saber, la síntesis hidrotérmica de nanohilos de ZnO seguida del recubrimiento de una capa de SnO<sub>2</sub> en la superficie de los nanohilos. La obtención del nanohilo de ZnO, o de una nanoaguja, en detrimento de la obtención de una forma hexagonal, se realiza con la adición de fluoruro durante la síntesis hidrotérmica (Zhou Y. et al., Appl. Surf. Sci., 2014, 292, 111-116).

45

[0010] También se sabe que las nanopartículas de ZnO pueden tener efectos oxidativos, genotóxicos y citotóxicos (Hanley C. et al., Nanotech., 2008, 19 (29), 295103). Se ha sugerido que la toxicidad se origina en las propias nanopartículas, así como en los iones Zn<sup>2+</sup> resultantes de su disolución, pero que el mecanismo involucrado en cada uno de los dos casos es diferente (Poynton et al., Environ. Sci. Technol., 2011, 45 (2), 762-768). El cultivo de nanoestructuras de ZnO en sustratos aparece entonces como un método que permite evitar la toxicidad vinculada al material en sí. No obstante, la relacionada con la disolución de ZnO en forma de iones todavía permanece presente en este caso.

50

[0011] Se ha demostrado la disolución rápida de nanopartículas de ZnO en forma de Zn<sup>2+</sup> inducía toxicidad en células de tipo HaCat (células de la piel humana) (Lee P. L. et al., J. Hazard. Mat., 2014, 277, 3-12).

60

[0012] También se ha demostrado que la disolución de ZnO en solución puede afectar la viabilidad de los macrófagos, incluso en ausencia de contacto directo entre estos y ZnO (Zaveri T.D., et al., Biomaterials, 2010, 31 (11), 2999-3007).

65

Resumen de la invención

Problema técnico

[0013] El objeto de la invención es proponer un proceso para la síntesis de una heteroestructura ZnO/SnO<sub>2</sub> en condiciones relativamente suaves en comparación con los métodos conocidos, mientras que se conserva la actividad fotocatalítica. El método según la invención también tiene como objetivo superar los problemas de toxicidad que se conocen cuando se usa una estructura que comprende ZnO.

#### Solución técnica

[0014] El primer objeto de la invención se refiere a un proceso para sintetizar heteroestructuras que comprenden nanohilos de ZnO parcialmente recubiertos con nanopartículas de SnO<sub>2</sub>, donde dichas heteroestructuras están integradas en un sustrato poroso. El método comprende los pasos de (a) activación de dicho sustrato poroso mediante la deposición de una película de ZnO, donde dicho paso de activación requiere un primer precursor de zinc, (b) cultivo de nanohilos de ZnO en dicho sustrato poroso activado durante el paso (a), donde dicho paso de cultivo requiere un segundo precursor de zinc; (c) deposición de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> en dichos nanohilos de ZnO obtenidos en el paso (b), donde dicho paso de deposición requiere un precursor de estaño. Dicho método es notable en que el paso (c) se lleva a cabo a una temperatura entre 250°C y 350°C, preferiblemente a 300°C, y en que se realiza un control de la velocidad de deposición de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub>.

[0015] Dicho método comprende además un paso de tratamiento de dichas heteroestructuras por medio de luz ultravioleta y/u ozono.

[0016] Según una forma de realización preferida, el paso (c) se realiza mediante la técnica de deposición de capa atómica, estando configurada dicha técnica para controlar la velocidad de deposición de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> en dichos nanohilos de ZnO obtenidos en el paso (b).

[0017] Según una forma de realización preferida, se lleva a cabo un paso de recocción entre el paso (b) y el paso (c), donde dicho paso de recocción se lleva a cabo a una temperatura de entre 250°C y 350°C, preferiblemente 300°C. C.

[0018] Según una forma de realización preferida, el paso (b) se lleva a cabo a una temperatura de entre 70°C y 100°C, preferiblemente a 80°C, durante un período de entre 0,5 horas y 7 horas, preferiblemente entre 4 horas y 6 horas, más preferiblemente 5 horas y/o el primer precursor de zinc es dietilzinc, el segundo precursor de zinc es acetato de zinc y el precursor de estaño es tetracloruro de estaño.

[0019] El segundo objeto de la invención se refiere a una heteroestructura que comprende nanohilos de ZnO parcialmente recubiertos con nanopartículas de SnO<sub>2</sub> obtenidas mediante el proceso de acuerdo con el primer objeto de la invención.

[0020] Según una forma de realización preferida, dicha heteroestructura tiene un índice de recubrimiento de ZnO por nanopartículas de SnO<sub>2</sub> de entre el 40% y el 70%, preferiblemente de entre el 50% y el 58%.

[0021] Según una forma de realización preferida, dicha heteroestructura es un oxidante.

[0022] Según una forma de realización preferida, las propiedades fotocatalíticas de dicha heteroestructura son al menos equivalentes a las propiedades fotocatalíticas del ZnO solo.

[0023] Según una forma de realización preferida, dicha heteroestructura es insoluble en agua.

[0024] Según una forma de realización preferida, dichas nanopartículas de SnO<sub>2</sub> son transparentes a la luz, preferiblemente transparentes a la radiación ultravioleta emitida por la luz solar.

[0025] El tercer objeto de la invención se refiere a un sustrato poroso adaptado para formar parte de un dispositivo de filtración fotocatalítica, caracterizado por el hecho de que dicho sustrato poroso está parcial o completamente cubierto con una heteroestructura de acuerdo con el segundo objeto de la invención, donde dicho sustrato poroso está configurado para facilitar el tratamiento fotocatalítico de al menos un microcontaminante presente en el agua, donde dicho al menos un microcontaminante preferiblemente forma parte de los derivados antibióticos, fungicidas, pesticidas, insecticidas, hormonales y/o cualquier combinación de los mismos, donde dicho al menos un microcontaminante es más preferiblemente ácido acetilsalicílico, carbamazepina, lidocaína, metoprolol, atenolol, sulfadimidina, diclofenaco, propanolol, sus derivados y/o cualquier combinación de estos.

[0026] Según una forma de realización preferida, dicho sustrato poroso es una membrana porosa cuyos poros son macroporos o mesoporos.

[0027] El cuarto objeto de la invención se refiere a un dispositivo de filtración fotocatalítica adaptado para degradar de manera fotocatalítica al menos un microcontaminante presente en el agua, caracterizado por el hecho de que dicho dispositivo comprende al menos un sustrato poroso de acuerdo con el tercer objeto de la invención.

[0028] El quinto objeto de la invención se refiere al uso de una heteroestructura que comprende nanohilos de ZnO parcialmente recubiertos con nanopartículas de SnO<sub>2</sub> de acuerdo con la heteroestructura según el segundo objeto de la invención, en un proceso de degradación de al menos un microcontaminante presente en el agua, donde dicho al menos un microcontaminante preferiblemente forma parte de los derivados antibióticos, fungicidas, pesticidas, insecticidas, hormonales y/o cualquier combinación de los mismos, donde dicho al menos un microcontaminante es más preferiblemente ácido acetilsalicílico, carbamazepina, lidocaína, metoprolol, atenolol, sulfadimidina, diclofenaco, propanolol, sus derivados, y/o cualquier combinación de estos

[0029] El objeto de la invención es también una heteroestructura que comprende nanohilos de ZnO recubiertos con nanopartículas de SnO<sub>2</sub>. Dicha heteroestructura está integrada en un sustrato poroso, en particular macroporoso o mesoporoso. Dicho sustrato poroso está funcionalizado por una película de ZnO, preferiblemente con un espesor de 20 nm. Dicha película de ZnO está funcionalizada por nanohilos de ZnO. Dichos nanohilos de ZnO se funcionalizan mediante un depósito de nanopartículas de SnO<sub>2</sub>. Dicha heteroestructura es notable porque el índice de recubrimiento de ZnO por las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> está entre el 40% y el 70%, preferiblemente entre el 50% y el 58%.

[0030] Según una forma de realización preferida, dicha heteroestructura es un oxidante.

[0031] Según una forma de realización preferida, las propiedades fotocatalíticas de dicha heteroestructura son al menos equivalentes a las propiedades fotocatalíticas del ZnO solo.

[0032] Según una forma de realización preferida, dicha heteroestructura es insoluble en agua.

[0033] Según una forma de realización preferida, dichas nanopartículas de SnO<sub>2</sub> son transparentes a la luz, preferiblemente transparentes a la radiación ultravioleta emitida por la luz solar.

#### Ventajas de la invención

[0034] El proceso de síntesis según la presente invención permite la obtención de heteroestructuras de ZnO/SnO<sub>2</sub> que son estables y tienen una notable actividad fotocatalítica para degradar todo tipo de microcontaminantes presentes en el agua. De hecho, se ha demostrado que las heteroestructuras de la presente invención son biocompatibles. En particular, las heteroestructuras de la presente invención no muestran citotoxicidad hacia las células de tipo Caco-2. Una ventaja adicional del proceso de síntesis es el uso de una temperatura relativamente baja para procesar una gran cantidad de materiales.

#### Descripción de los dibujos

[0035]

Figura 1: fotografías de MEB de estructuras de SnO<sub>2</sub> realizadas por ALD para diferentes números de ciclos en nanohilos de ZnO sintetizados en membranas macroporosas.

Figura 2: Evaluación del índice de recubrimiento de nanohilos de ZnO por SnO<sub>2</sub> dependiendo del número de ciclos de proceso ALD. Estimación realizada con el software de procesamiento de imágenes ImageJ.

Figura 3: Espectros de fotoluminiscencia de nanohilos ZnO cubiertos o no con SnO<sub>2</sub>.

Figura 4: Difractogramas de nanohilos de ZnO recubiertos con más o menos nanopartículas de SnO<sub>2</sub>.

Figura 5a: Análisis por XPS de alta resolución del pico Zn<sub>2p</sub> para el ZnO

Figura 5b: Análisis por XPS de alta resolución del pico Sn<sub>3d</sub> para el SnO<sub>2</sub>.

Figura 5c: Máximo de la banda de valencia para el ZnO.

Figura 5d: Máximo de la banda de valencia para el SnO<sub>2</sub>.

Figura 5e: Curva de Tauc para ZnO.

Figura 5f: Curva de Tauc para SnO<sub>2</sub>.

Figura 5g: Análisis de XPS de alta resolución del pico Zn<sub>2p</sub> para la heteroestructura ZnO/SnO<sub>2</sub>.

Figura 5h: Análisis XPS de alta resolución del pico Sn<sub>3d</sub> para la heteroestructura ZnO/SnO<sub>2</sub>.

Figura 6: Energía de uniones y máximo de las bandas de valencia determinadas por XPS para ZnO, SnO<sub>2</sub> y la heteroestructura ZnO/SnO<sub>2</sub>.

Figura 7: Diagrama que muestra la migración de portadores de carga de electrones/agujeros en el caso de un recubrimiento total y parcial de ZnO por SnO<sub>2</sub>.

Figura 8: Imagen por MEB de nanohilos de ZnO totalmente cubiertos por una nanopelícula de SnO<sub>2</sub>.

Figura 9: Fotodegradación del ácido salicílico por nanohilos de ZnO totalmente cubiertos por una nanopelícula de SnO<sub>2</sub>.

Figura 10: Curva de fotodegradación de azul de metileno por nanohilos de ZnO recubiertos con nanopartículas de SnO<sub>2</sub>.

Figura 11: Constantes de degradación de primer orden para nanohilos de ZnO recubiertos de manera diferente con nanopartículas de SnO<sub>2</sub>.

Figura 12: análisis por SIMS de una nanopelícula de SnO<sub>2</sub> depositada por ALD recubriendo una nanopelícula de ZnO.

Figura 13: Fotodegradación bajo luz UV (365 nm) de azul de metileno por nanopelículas de ZnO y una heteroestructura de ZnO/SnO<sub>2</sub> (1000 Ciclos de SnO<sub>2</sub>) antes y después del retratamiento bajo ozono.

Figura 14: Análisis por MEB en sección transversal de membranas de alúmina porosas (a) recubiertas con ZnO (b), ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (c) y ZnO/SnO<sub>2</sub> (d).

Figura 15: Análisis por XPS de la composición química de las películas de ZnO, ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZnO/SnO<sub>2</sub>.

Figura 16: Espectros de emisión óptica para (a) películas de ZnO, ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZnO/SnO<sub>2</sub> en sustratos de silicio y para (b) películas de ZnO, ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZnO/SnO<sub>2</sub> en alúmina porosa.

Figura 17: Efecto de las películas de ZnO, ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZnO/SnO<sub>2</sub> depositadas en membranas de alúmina porosas en células de tipo Caco-2/TC7. Los resultados se muestran relativamente con respecto a un control.

Figura 18: Análisis de microtoxicidad de nanopelículas de ZnO, ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZnO/SnO<sub>2</sub> en bacterias de tipo *Vibrio fischeri*. Los resultados se representan como porcentajes relativos con respecto a un control.

Figura 19: mediciones de ICP-MS de la concentración de Zn<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> y Sn<sup>4+</sup> en medios de cultivo celular después de la exposición a diferentes materiales.

Figura 20: Imágenes por MES de películas de ZnO, ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZnO/SnO<sub>2</sub> antes y después de las pruebas de toxicidad en células Caco-2/TC7.

Figura 21: Análisis por XPS de la composición química de las películas de ZnO, ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZnO/SnO<sub>2</sub> en membranas de alúmina porosas después de pruebas de toxicidad en células Caco-2/TC7.

Figura 22: espectro de emisión de nanopelículas de ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> antes y después de las pruebas de toxicidad en células Caco-2/TC7.

#### Descripción de una forma de realización

[0036] La síntesis de las heteroestructuras de ZnO/SnO<sub>2</sub> se lleva a cabo en tres pasos.

[0037] Un primer paso de activación del sustrato macroporoso o mesoporoso se lleva a cabo mediante ALD (*Deposición de capa atómica*). De este modo, se deposita una fina película de ZnO sobre dicho sustrato para que sirva como capa catalítica para la nucleación de los nanohilos de ZnO. La fina película generalmente tiene un espesor de 20 nm y se produce a 80 °C mediante inyección secuencial pulsada de dos precursores: dietilzinc y agua. El tiempo de pulso es de 200 ms para cada precursor. Se realiza una purga de 2 segundos, usando un gas inerte, entre cada pulso. La fina película de ZnO se produce después de 100 ciclos de ALD.

[0038] En el presente caso, se ha elegido un sustrato macroporoso. Este sustrato tiene poros cuyo diámetro medio es de 200 nm.

[0039] Los sustratos porosos, por ejemplo, y de manera no limitativa, se eligen entre materiales poliméricos que pueden soportar altas temperaturas, más particularmente poliimidadas (por ejemplo, kapton), materiales cerámicos (por ejemplo, alúmina, sílice, dióxido de titanio, dióxido de circonio, fibra de vidrio) y/o materiales híbridos (mezclas entre materiales poliméricos y materiales cerámicos).

[0040] El sustrato poroso se selecciona preferiblemente de materiales cerámicos, en particular alúmina y/o fibra de vidrio.

[0041] En un segundo paso, llamado paso de síntesis hidrotérmica, los nanohilos de ZnO se preparan a partir de una solución de reacción compuesta de precursor, en particular acetato de zinc, disuelto en una solución de agua destilada que contiene hidrazina. Se entiende que pueden usarse otros precursores de zinc. La concentración del precursor es de 25 mM. El sustrato macroporoso o mesoporoso sobre el que deben fabricarse estos nanohilos de ZnO se sumerge en esta solución, que se deja en agitación a 80°C durante 5 horas.

[0042] La síntesis hidrotérmica (o solvotérmica en el caso de un reactor a presión atmosférica) tiene la ventaja de ser posible con un dispositivo experimental muy simple y económico. La reacción puede tener lugar con un vaso de precipitados calentado con una placa calefactora. El disolvente utilizado durante el cultivo hidrotérmico es agua destilada y el sistema no está diseñado para trabajar bajo presión, la temperatura máxima de trabajo es de 100 °C, es decir, la temperatura de ebullición del agua. La placa calefactora utilizada es una placa C-MAG HS 7 de IKA, equipada con un termopar para medir y controlar con precisión la temperatura de la solución. Un agitador rotativo magnético asegura la homogeneización de las especies en la solución. Los sustratos se introducen en el vaso de precipitados utilizando un soporte de sustrato que permite la exposición de toda la superficie de trabajo a los precursores.

[0043] En un tercer paso, los sustratos que contienen los nanohilos se recuecen entre 30 minutos y 1 hora a 300 °C en el reactor ALD, para eliminar al máximo posible los defectos presentes en la estructura. La recocción se realiza en el reactor ALD para poder realizar la deposición de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> en los sustratos funcionalizados por los nanohilos de ZnO sin exponer los nanohilos a una posible contaminación atmosférica. Por lo tanto, la deposición de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> se realiza inyectando secuencialmente los precursores de tetracloruro

de estaño y agua a 300 °C. El tiempo de pulso es de 200 ms para cada precursor. Se realiza una purga de 2 segundos, usando un gas inerte, entre cada pulso.

5 [0044] Gracias a la técnica de deposición por ALD, es posible producir heteroestructuras con una morfología diferente, variando el número de ciclos de exposición a precursores. Por lo tanto, es posible depositar más o menos nanopartículas dependiendo del número de ciclos de síntesis. Las estructuras obtenidas de acuerdo con esta estrategia se ilustran en la figura 1.

10 [0045] La figura 1 permite distinguir claramente la diferencia de cultivo de SnO<sub>2</sub> en los nanohilos de ZnO según el número de ciclos aplicados. Durante 500 ciclos, muy pocas nanopartículas son visibles. El índice de recubrimiento de SnO<sub>2</sub> es inferior al 5%, como se muestra en la Figura 2. En contraste, después de 1500 ciclos, el índice de recubrimiento de ZnO está entre el 50 y el 58%. Después de 2500 ciclos, el índice de recubrimiento es cercano al 95%. A los 3500 ciclos, el índice de recubrimiento es del 100%.

15 [0046] La fotoluminiscencia de estos sistemas se muestra en la figura 3. Los nanohilos de ZnO sintetizados de manera hidrotérmica muestran una emisión en el rango visible debido a defectos en el material. Después de la recocción, se elimina una gran parte de los defectos y el pico excitónico aparece muy intensamente.

20 [0047] Cuando los nanohilos de ZnO están cubiertos parcial o totalmente por SnO<sub>2</sub>, la intensidad del pico excitónico disminuye pero aún está presente. La actividad fotoluminiscente en el dominio UV cercano (300-400 nm) de ZnO recubierto con nanopartículas de SnO<sub>2</sub> revela propiedades de transparencia de SnO<sub>2</sub> a estas longitudes de onda. Esta información confirma que se pueden crear excitones en ZnO recubierto con SnO<sub>2</sub>.

25 [0048] Las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> de las heteroestructuras ZnO/SnO<sub>2</sub> son, por lo tanto, preferentemente transparentes a la luz, en particular la radiación ultravioleta del espectro solar.

30 [0049] En la figura 4 se muestran análisis de difracción de rayos X en heteroestructuras realizados a 1500 y 3500 ciclos de deposición de SnO<sub>2</sub>. Los difractogramas registrados indican una estructura cristalina de ZnO correspondiente a la estructura hexagonal wurtzita. Después de 1500 ciclos de deposición de SnO<sub>2</sub>, no es visible ningún pico correspondiente al cristal casiterita, ya que la cantidad de material depositado seguramente es demasiado baja. De hecho, los picos de difracción asociados con los planos (100), (101) y (211) del SnO<sub>2</sub> casiterita tetragonal solo se pueden observar después de 3500 ciclos de proceso ALD.

35 [0050] Con el fin de verificar la presencia de la heteroestructura, los análisis por XPS permitieron determinar con precisión las diferencias de energía entre las bandas de valencia y de conducción al nivel de la heterounión ZnO/SnO<sub>2</sub>. La Figura 5 muestra los picos máximos registrados para los picos Zn2p<sub>3/2</sub> (a) y Sn3d<sub>5/2</sub> (b), así como el máximo de la banda de valencia de ZnO (c) y SnO<sub>2</sub> (d). La brecha óptica de ZnO y SnO<sub>2</sub> se determinó a partir de la curva de Tauc (e y f). El análisis por XPS de alta resolución de picos de Zn2p<sub>3/2</sub> y Sn3d<sub>5/2</sub> aparece en (g) y (h). La posición exacta de cada uno de los picos elevados aparece en la figura 6. La brecha óptica del ZnO determinada por la absorbancia es del orden de 3,3 eV, mientras que la del SnO<sub>2</sub> es del orden de 3.7 eV. Estos valores medidos están de acuerdo con los que se pueden encontrar en la literatura, para el mismo tipo de nanopelículas.

45 [0051] La diferencia de energía en las bandas de valencia y de conducción en la interfaz de la heteroestructura ZnO/SnO<sub>2</sub> se determinó de acuerdo con procesos matemáticos conocidos por los expertos en la materia. La diferencia de energía de las bandas de valencia se estima en 0,67 eV, mientras que la de las bandas de conducción es de aproximadamente 0,24 eV. Se pueden encontrar resultados similares en la literatura sobre la alineación de bandas en la interfaz ZnO/SnO<sub>2</sub>, que confirma la presencia de la heterounión entre ZnO y SnO<sub>2</sub>. Con estos resultados se confirma una heteroestructura entre ZnO y SnO<sub>2</sub> con las propiedades electrónicas y ópticas esperadas.

50 [0052] La influencia del recubrimiento de nanohilos de ZnO por las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> sobre las propiedades fotocatalíticas de la heteroestructura se ha estudiado.

55 [0053] De acuerdo con el diagrama de banda de la heteroestructura ZnO/SnO<sub>2</sub>, los electrones creados migran a la banda de conducción SnO<sub>2</sub> y los huecos a la banda de valencia de ZnO. En este caso, SnO<sub>2</sub> se deposita en ZnO. Por lo tanto, los electrones se deslocalizan hacia la superficie de la estructura y los huecos hacia el centro del material, como se representa en la figura 7. Sabiendo que durante un proceso de fotodegradación los huecos son más activos que los electrones, atraparlos en el material podría limitar fuertemente la cinética de la degradación. Por otro lado, en el caso de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> que no cubren completamente la superficie, los huecos en la banda de valencia de ZnO aún pueden alcanzar la superficie, al nivel de las zonas de ZnO despejadas. En cuanto a los electrones, también son accesibles al nivel de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub>. Con tal sistema, parece posible aprovechar a la vez la separación de las cargas e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> y a la vez maximizar la probabilidad de que permanezcan activas en la interfaz material/solución.

65 [0054] La Figura 8 muestra una imagen de MEB de nanohilos de ZnO recubiertos de manera homogénea por una nanopelícula de SnO<sub>2</sub>.

[0055] La figura 9 corresponde a la fotodegradación del ácido salicílico por la heteroestructura de ZnO/SnO<sub>2</sub> como se muestra en la Figura 8. Está claro que la actividad fotocatalítica de los nanohilos de ZnO desaparece completamente después del recubrimiento por una nanopelícula de SnO<sub>2</sub>.

5

[0056] Este resultado es bastante inesperado, porque no muestra una mejora, sino un deterioro del proceso fotocatalítico. Sabiendo que solo el ZnO está activo, y que el SnO<sub>2</sub> es transparente a la luz UV de 365 nm (como se muestra por análisis de fotoluminiscencia), los portadores de carga e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> se generan bien en el ZnO. Por lo tanto, es probable que la ausencia de fotodegradación pueda explicarse por una mala difusión de los portadores de carga e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> a la superficie. El diagrama de banda de la heteroestructura indica que los electrones migran preferentemente a la banda de conducción de SnO<sub>2</sub>, y los huecos a la banda de valencia de ZnO. Por lo tanto, dependiendo del diseño de la heteroestructura, se favorece la migración de electrones a la superficie, así como de los huecos hacia el centro del material. Sin embargo, son los huecos los que permiten la oxidación directa del agua o del oxígeno adsorbido. El hecho de que los huecos estén atrapados en el centro de los nanohilos puede explicar la pérdida de las propiedades de fotodegradación.

10

15

[0057] Según esta hipótesis, al recubrir parcialmente los nanohilos de ZnO con nanopartículas de SnO<sub>2</sub> los electrones serían libres de generar radicales superóxido O<sub>2</sub><sup>-</sup> en la superficie de las nanopartículas y los huecos serían libres de generar radicales hidroxilo OH<sup>\*</sup> en la superficie de los nanohilos.

20

[0058] Para verificar esta hipótesis, se han estudiado las propiedades de fotodegradación de los nanohilos de ZnO recubiertos más o menos de nanopartículas de SnO<sub>2</sub>.

[0059] Los resultados obtenidos durante la fotodegradación del azul de metileno con estos sistemas se presentan en la figura 10.

25

[0060] Según la forma de las curvas, parece que el ZnO no recubierto con nanopartículas de SnO<sub>2</sub> es mejor que la heteroestructura ZnO/SnO<sub>2</sub> para la fotodegradación del azul de metileno.

30

[0061] De hecho, al calcular la constante de fotodegradación (k) (véase la Figura 11) para cada uno de los sistemas, resulta que el ZnO por sí solo degrada el contaminante más rápido que cuando está cubierto con SnO<sub>2</sub>, con una constante k de 7.10<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup> para el ZnO solo frente a 1.10<sup>-3</sup> a 2.10<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup> de los diferentes recubrimientos de nanopartículas de SnO<sub>2</sub>. Es interesante observar que la disminución en el índice de degradación no es proporcional al índice de recubrimiento en nanopartículas de SnO<sub>2</sub>. Después de solo 500 ciclos de cultivo de SnO<sub>2</sub>, la constante de degradación ya se ha reducido a 1.10<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup>.

35

[0062] Estos resultados no coinciden con la teoría de que la pérdida de propiedades fotocatalíticas proviene únicamente de un atrapamiento de los agujeros en el núcleo del material. De hecho, en este caso debería observarse una disminución progresiva en el índice de degradación en función del aumento en el índice de recubrimiento de ZnO por SnO<sub>2</sub>.

40

[0063] Por lo tanto, la ausencia de propiedades fotocatalíticas no se debe únicamente al atrapamiento de los agujeros en el corazón de los nanohilos.

45

[0064] El hecho de que el ZnO pierda sus propiedades fotocatalíticas incluso después de un ligero recubrimiento con SnO<sub>2</sub>, sugiere que su superficie o la interfaz ZnO/SnO<sub>2</sub> debe ser pasivada.

[0065] De hecho, la buena actividad fotocatalítica de una heteroestructura depende de la posibilidad que tienen las especies e<sup>-</sup> y h<sup>+</sup> de migrar a uno u otro de los materiales, pero también del estado de la superficie del material expuesto al medio que se desea descontaminar. Por lo tanto, la superficie específica disponible, la humectabilidad, la rugosidad del material expuesto (en este caso las nanopartículas de SnO<sub>2</sub>), así como su composición química (presencia de defectos) también deben tenerse en cuenta.

50

[0066] Si la interfaz no es transparente para las especies e<sup>-</sup> y h<sup>+</sup>, es probable que se favorezca su recombinación y, por lo tanto, la fotodegradación se verá afectada. Lo mismo se aplica si la superficie ya no favorece la adsorción de contaminantes.

55

[0067] La Figura 12 muestra un análisis SIMS en profundidad de un depósito de SnO<sub>2</sub> realizado por ALD en una película de ZnO. Se revela la presencia de cloro en la película de SnO<sub>2</sub> así como en la interfaz ZnO/SnO<sub>2</sub>, lo que podría explicar la pérdida de propiedades fotocatalíticas.

60

[0068] El cloro probablemente proviene del precursor necesario para la formación de la capa de SnO<sub>2</sub>, a saber, el SnCl<sub>4</sub>.

[0069] El cloro atrapado en la película puede actuar como un donante de electrones que recombina los huecos formados durante la excitación bajo luz UV. Por lo tanto, la mejora o disminución en los rendimientos de

65

fotodegradación de un fotocatalizador de tipo  $\text{ZnWO}_4$  en función de la cantidad de concentración de impurezas en cloro ya se ha mostrado anteriormente. En el estudio, los autores han demostrado que a partir de una relación de  $[\text{Cl}]/[\text{Zn}] > 0,3$  en el material, la probabilidad de recombinación de los portadores de carga aumenta porque la distancia entre los diferentes sitios de recombinación disminuye con el aumento de los donantes electrónicos.

5 [0070] Por lo tanto, es posible que este tipo de comportamiento aparezca a nivel de la heteroestructura  $\text{ZnO}/\text{SnO}_2$ , y que el cloro presente en la película atrape los huecos fotogenerados.

10 [0071] De acuerdo con esta hipótesis, se ha llevado a cabo un tratamiento con ozono/UV para eliminar los defectos presentes en el material. Esto da como resultado una heteroestructura de  $\text{ZnO}/\text{SnO}_2$  que tiene una fotoactividad idéntica a la del  $\text{ZnO}$  solo, como se indica en la figura 13. Por lo tanto, es obvio que aparece una pasivación del material después del cultivo del  $\text{SnO}_2$  y que el tratamiento con ozono elimina el cloro presente y mejora la actividad fotocatalítica del nuevo material.

15 [0072] Aunque la actividad fotocatalítica de la heteroestructura  $\text{ZnO}/\text{SnO}_2$  es idéntica a la de los nanohilos de  $\text{ZnO}$  solo, la heteroestructura  $\text{ZnO}/\text{SnO}_2$  no tiene un índice de cobertura de nanohilos de  $\text{ZnO}$  por las nanopartículas de  $\text{SnO}_2$  del 50%. Por lo tanto, se puede concluir que la actividad fotocatalítica de las heteroestructuras de  $\text{ZnO}/\text{SnO}_2$  es dos veces superior a la actividad fotocatalítica de los nanohilos de  $\text{ZnO}$  solo.

20 [0073] Luego se ha estudiado el impacto de los materiales sintetizados en la biodiversidad fluvial.

[0074] Una solución al problema de la disolución de los iones  $\text{Zn}^{2+}$  y la toxicidad inherente de las nanoestructuras de  $\text{ZnO}$  puede estar en el desarrollo de heteroestructuras de tipo óxido metálico/óxidos metálicos cuyo óxido de superficie tiene propiedades de insolubilidad en agua. Se sabe que muchos óxidos metálicos son químicamente estables e insolubles en agua, como el  $\text{TiO}_2$ , el  $\text{SnO}_2$  o el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

25 [0075] La biocompatibilidad de esta estructura se ha puesto a prueba en células de tipo Caco-2/TC7, así como en bacterias del tipo *Vibrio fischeri*. Se sabe que el recubrimiento de  $\text{ZnO}$  con alúmina mejora las propiedades de emisión excitónica del  $\text{ZnO}$  (Richter et al., Nanotech., 2008, 19, 305202). En este caso, los nanohilos se sintetizaron por PVD en sustratos de silicio con partículas de oro como catalizador. La alúmina se depositó alrededor de los hilos de  $\text{ZnO}$  mediante ALD en fase gaseosa a una temperatura de  $70^\circ\text{C}$ . Los autores observaron que una estructura  $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  del tipo núcleo-envoltura mejoraba considerablemente la intensidad del pico excitónico del  $\text{ZnO}$ .

30 [0076] Por lo tanto, se prepararon muestras con el fin de determinar la biocompatibilidad de las películas de  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZnO}/\text{SnO}_2$ . Estas se caracterizaron para determinar con precisión sus propiedades antes y después de la exposición al medio de cultivo celular.

35 [0077] El análisis por MEB en sección transversal de los depósitos realizados en las paredes de los poros de las membranas de alúmina muestra la presencia del depósito de  $\text{ZnO}$  que cubre toda la membrana de manera consistente y homogénea (Figura 14). La muestra de  $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  revela la presencia de una película homogénea y conforme de alúmina que cubre el  $\text{ZnO}$ . Se esperaba este resultado, ya que el precursor de aluminio utilizado (trimetil aluminio) no está clorado. Con respecto a la muestra de  $\text{ZnO}/\text{SnO}_2$ , se forman nanopartículas de  $\text{SnO}_2$  en la película de  $\text{ZnO}$ , siguiendo el mecanismo de cultivo de  $\text{SnO}_2$  dentro de las membranas mesoporosas.

40 [0078] Un análisis por XPS de la composición química de las películas creadas atestigua la perfecta conformidad de la película de  $\text{ZnO}$  en el interior de los poros de la membrana (figura 15). De hecho, no se detecta ningún rastro de aluminio de la membrana, solo aparecen zinc y oxígeno. Además, la estequiometría de la película de  $\text{ZnO}$  se verifica con una relación de 51/49 de zinc y oxígeno, respectivamente. Es lo mismo para el cultivo de alúmina  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . El XPS muestra una relación 35/60 de aluminio y oxígeno, respectivamente, característica de la estequiometría de alúmina. El recubrimiento total del depósito de alúmina se verifica por la ausencia de la señal correspondiente al zinc. La cantidad de zinc detectada (1%) no es significativa en comparación con el error de la máquina del análisis XPS, que es del orden del 1%. En cuanto al depósito de  $\text{SnO}_2$ , la estequiometría de la película se determina en una relación de 32/64 en estaño y oxígeno, respectivamente. Sin embargo, la detección del 4% de zinc demuestra que el depósito de  $\text{SnO}_2$  no cubre completamente la película de  $\text{ZnO}$ , como muestran las imágenes MEB de la figura 14.

45 [0079] Las propiedades de emisión óptica de los diferentes materiales se muestran en la figura 16. Los picos de emisión excitónica de las películas de  $\text{ZnO}$  de 20 nm de espesor depositadas por ALD son de muy baja intensidad, ya sea en sustrato de silicio o en membranas de alúmina porosas. En el caso específico de la alúmina, incluso está prácticamente ausente. Por otro lado, cuando el  $\text{ZnO}$  está cubierto con una película de alúmina homogénea, la intensidad de emisión excitónica aumenta mucho. Se observa, para cada uno de los sustratos utilizados, un aumento en la emisión a 380 nm al menos seis veces mayor después del cultivo de una bicapa de  $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . En el caso de la heteroestructura  $\text{ZnO}/\text{SnO}_2$ , se observa la desaparición total del pico excitónico. Estas observaciones son coherentes con lo que la persona experta puede esperar.

[0080] La exposición de las células Caco-2/TC7 a películas de ZnO (depositadas en membranas de alúmina porosas) después de 24 h en la oscuridad y en ausencia de contacto directo entre las células y el material da como resultado una disminución estadísticamente significativa en la viabilidad celular de aproximadamente el 30% en comparación con el control ( $P < 0,05$ ) ( $P$  corresponde al riesgo de llegar a una conclusión errónea. Al ser el riesgo en este caso inferior al 5%, el resultado se ha obtenido como significativo) (Figura 17). Este resultado muestra el comportamiento tóxico de las películas de ZnO hacia las células colorrectales testadas. En este caso, las películas de ZnO son compatibles con membranas de soporte. Por lo tanto, la toxicidad observada no puede provenir del ZnO en sí, sino más bien de los iones  $Zn^{2+}$  tras la disolución de la película.

[0081] La Figura 17 también muestra que, en el caso del ZnO recubierto por  $Al_2O_3$  o  $SnO_2$  la actividad metabólica de las células no difiere del control. Las películas de  $Al_2O_3$  y  $SnO_2$  parecen impedir el efecto tóxico de las películas de ZnO previamente observado.

[0082] La exposición de bacterias *V.fischeri* a los diversos materiales sintetizados (Figura 18) no revela ningún efecto perjudicial de estos, incluso en el caso de las películas de ZnO solo. La concentración máxima de iones de zinc medida en agua después de la exposición a las diferentes películas es inferior a  $0,3 \text{ mg.l}^{-1}$ . Esta concentración parece demasiado baja para poder inducir un efecto tóxico en estas bacterias. De hecho, las bacterias son más robustas que las células Caco-2. Se ha determinado que la concentración efectiva mediana (CE50), concentración a la cual la mitad de la población analizada presenta estrés inducido por el agente externo, en el caso de los iones de zinc en las bacterias *V.fischeri* es de aproximadamente  $1,9 \text{ mg.l}^{-1}$ , y que la concentración inductora de estrés al 20% de la población de bacterias fue de  $0,9 \text{ mg.l}^{-1}$ . En este caso, la concentración es mucho menor, lo que explica la ausencia de estrés inducido por los materiales.

[0083] Se analizó por ICP-MS la concentración de iones de zinc, aluminio y estaño en medios de cultivo celular. La concentración de iones de zinc después de 24 horas de exposición a películas de ZnO es de aproximadamente  $36,6 \text{ mg.l}^{-1}$ , más de doscientas veces superior a la medida en un medio de cultivo celular de control (figura 19). Este resultado muestra claramente la inestabilidad de las películas de ZnO depositadas por ALD en soluciones acuosas. Este comportamiento puede ser muy problemático para el uso de dichos materiales en el campo del tratamiento del agua, o cualquier otra aplicación en la fase líquida que pueda conllevar el contacto con un ser humano. Para superar este problema, la protección de las películas de ZnO por otros óxidos metálicos insolubles parece ser una solución para mejorar la estabilidad del material en medio acuoso. Sin embargo, las propiedades interesantes de ZnO (emisión óptica o reactividad fotocatalítica, por ejemplo) para la aplicación deseada no deben verse afectadas negativamente por el material de recubrimiento. Las películas de  $Al_2O_3$  y  $SnO_2$  depositadas en la superficie de ZnO inhiben el efecto citotóxico. Este fenómeno se explica por una fuerte disminución en la concentración de iones de zinc liberados en el medio de cultivo celular. Después de la síntesis de películas de  $Al_2O_3$  o  $SnO_2$  en el ZnO, la concentración en  $Zn^{2+}$  en el medio disminuye en un factor de 9 y 6 respectivamente para cada uno de los óxidos, con respecto a las películas de ZnO solo (figura 19). Además, es interesante observar que se liberan muy pocos o ningunos iones de aluminio y estaño en el medio después de la exposición, lo que confirma la estabilidad de estos óxidos en un medio acuoso.

[0084] Por lo tanto, además de mejorar las propiedades ópticas y optoquímicas del ZnO, la alúmina y el óxido de estaño también mejoran la estabilidad y la biocompatibilidad del dispositivo producido.

[0085] Las imágenes de MEB de superficies de ZnO,  $ZnO/Al_2O_3$  y  $ZnO/SnO_2$  obtenidas después de la exposición de los materiales a las soluciones de cultivo celular y mostradas en la Figura 20 demuestran la desaparición de la película de ZnO cuando no está recubierta por otro material insoluble. Estas fotografías están en perfecta adecuación con las concentraciones de  $Zn^{2+}$  medidas en medios de cultivo celular después de la disolución de ZnO en  $Zn^{2+}$ . Por el contrario, las superficies de  $ZnO/Al_2O_3$  y  $ZnO/SnO_2$  son idénticas a las anteriores a la exposición, lo que explica la disminución de la disolución de ZnO, así como la ausencia de iones de aluminio o estaño.

[0086] El análisis por XPS de las superficies corrobora los resultados observados por microscopía electrónica de barrido, así como por ICP-MS. De hecho, para las muestras de ZnO no recubiertas, el aluminio del sustrato se detecta fuertemente, hasta un 11%, mientras que la cantidad de zinc se reduce a la mitad aproximadamente (Figura 21). El XPS confirma así la disolución de la película de ZnO, ya que el aluminio no se detectó antes de la exposición al medio de cultivo celular. En el caso de películas de ZnO recubiertas de  $Al_2O_3$ , el patrón de XPS de la superficie permanece igual antes y después de las pruebas de toxicidad. La insolubilidad previamente observada se confirma. Es lo mismo para el análisis de las películas de  $ZnO/SnO_2$ . Incluso si el ZnO se detecta al 7%, este valor permanece muy cercano al observado antes de las pruebas (4%). La cantidad de estaño sigue siendo casi idéntica. Este resultado no muestra una fuerte pérdida de ZnO, sino que, por el contrario, indica la presencia de la película de ZnO en los poros de la membrana, incluso después de la exposición al medio de cultivo celular.

[0087] Por otro lado, es interesante observar que las propiedades ópticas del ZnO recubierto con alúmina siguen siendo superiores a las del ZnO solo, incluso después de un tiempo de residencia de 24 horas en el medio de cultivo celular (Figura 22). La intensidad del pico excitónico a 380 nm disminuye en un factor de tres después de las pruebas toxicológicas, pero sigue siendo mucho más alta que la del ZnO solo.

5 [0088] Por lo tanto, el impacto tóxico que puede tener un material a base de ZnO durante el uso en un medio acuoso se ha demostrado mediante pruebas de citotoxicidad en células colorrectales de tipo Caco-2/TC7 y pruebas de microtoxicidad en bacterias de tipo *Vibrio fischeri*. La disolución de ZnO en forma de iones  $Zn^{2+}$  se ha estudiado y se ha descubierto que induce estrés citotóxico que conduce a una disminución en la viabilidad celular del 30%.

[0089] Sin embargo, esta citotoxicidad puede evitarse sintetizando bicapas con otros óxidos insolubles, como alúmina u óxido de estaño.

10 [0090] Además de hacer que el dispositivo se desarrolle como biocompatible, la alúmina depositada en la superficie del ZnO permite una fuerte mejora de las propiedades de emisión excitónica, mientras que el óxido de estaño permite la formación de una heteroestructura de ZnO/SnO<sub>2</sub>. Por lo tanto, estos dos sistemas ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZnO/SnO<sub>2</sub> se presentan como una posibilidad para la fabricación de dispositivos biocompatibles, en particular el sistema ZnO/SnO<sub>2</sub> para el tratamiento del agua por fotocatalisis.

15

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Proceso para sintetizar heteroestructuras que comprenden nanohilos de ZnO parcialmente recubiertos con nanopartículas de SnO<sub>2</sub>, donde dichas heteroestructuras están integradas en un sustrato poroso, donde dicho proceso comprende los siguientes pasos,
- 10 a) activación de dicho sustrato poroso por deposición de una película de ZnO, donde dicho paso de activación necesita un primer precursor de zinc;  
 b) cultivo de nanohilos de ZnO en dicho sustrato poroso activado en el paso (a), donde dicho paso de cultivo necesita un segundo precursor de zinc;  
 c) deposición de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> en dichos nanohilos de ZnO obtenidos en el paso (b), donde dicho paso de deposición necesita un precursor de estaño;
- 15 **caracterizado por el hecho de que** dicho paso (c) se realiza a una temperatura entre 250 °C y 350 °C, preferiblemente a 300 °C y **de que** se realiza un control del índice de deposición de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub>, donde dicho proceso también comprende un paso de tratamiento para dichas heteroestructuras mediante ultravioleta y/u ozono.
- 20 2. Proceso según la reivindicación 1, **caracterizado por el hecho de que** el paso (c) se realiza mediante la técnica de deposición de capa atómica, donde dicha técnica está configurada para controlar el índice de deposición de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> en dichos nanohilos de ZnO obtenidos en el paso (b).
- 25 3. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-2, **caracterizado por el hecho de que** se realiza un paso de recocción entre el paso (b) y el paso (c), donde dicho paso de recocción se realiza a una temperatura entre 250 °C y 350 °C, preferiblemente 300 °C.
- 30 4. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, **caracterizado por el hecho de que** el paso (b) se realiza a una temperatura entre 70 °C y 100 °C, preferiblemente a 80 °C, durante un período de tiempo entre 0,5 horas y 7 horas, preferiblemente entre 4 horas y 6 horas, más preferiblemente 5 horas, y/o **de que** el primer precursor de zinc es el dietilzinc, el segundo precursor de zinc es el acetato de zinc y el precursor de estaño es tetracloruro de estaño.
- 35 5. Heteroestructura que comprende nanohilos de ZnO parcialmente cubiertos con nanopartículas de SnO<sub>2</sub>, y obtenida mediante el proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
- 40 6. Heteroestructura según la reivindicación 5, **caracterizada por el hecho de que** dicha heteroestructura muestra un índice de recubrimiento de ZnO con nanopartículas de SnO<sub>2</sub> entre el 40% y el 70%, preferiblemente entre el 50% y el 58%.
- 45 7. Heteroestructura según cualquiera de las reivindicaciones 5-6, **caracterizada por el hecho de que** dicha heteroestructura es un oxidante.
- 50 8. Sustrato poroso adaptado para formar parte de un dispositivo de filtración fotocatalítica, **caracterizado por el hecho de que** dicho sustrato está parcial o totalmente cubierto con la heteroestructura según cualquiera de las reivindicaciones 5-7, donde dicho sustrato poroso está configurado para facilitar el tratamiento fotocatalítico de al menos un microcontaminante presente en agua, donde dicho al menos un microcontaminante forma parte preferiblemente de los derivados antibióticos, fungicidas, pesticidas, insecticidas u hormonales y/o cualquier combinación de estos, donde dicho al menos un microcontaminante es más preferiblemente ácido acetilsalicílico, carbamazepina, lidocaína, metoprolol, atenolol, sulfadimidina, diclofenaco, propranolol, sus derivados y/o cualquier combinación de estos.
- 55 9. Sustrato poroso según la reivindicación 8, **caracterizado por el hecho de que** dicho sustrato poroso es una membrana porosa cuyos poros son macroporos o mesoporos.
- 60 10. Dispositivo de filtración fotocatalítica adaptado para degradar fotocatalíticamente al menos un microcontaminante presente en el agua, **caracterizado por el hecho de que** dicho dispositivo comprende al menos un sustrato poroso según cualquiera de las reivindicaciones 8-9.
- 65 11. Uso de una heteroestructura que comprende nanohilos de ZnO parcialmente cubiertos con nanopartículas de SnO<sub>2</sub> de acuerdo con la heteroestructura según cualquiera de las reivindicaciones 5-7, en un proceso de degradación de al menos un microcontaminante presente en el agua, donde dicho al menos un microcontaminante forma preferiblemente parte de los derivados antibióticos, fungicidas, pesticidas, insecticidas u hormonales y/o cualquier combinación de estos, donde dicho al menos un microcontaminante es más preferiblemente ácido acetilsalicílico, carbamazepina, lidocaína, metoprolol, atenolol, sulfadimidina, diclofenaco, propranolol, sus derivados y/o cualquier combinación de estos.

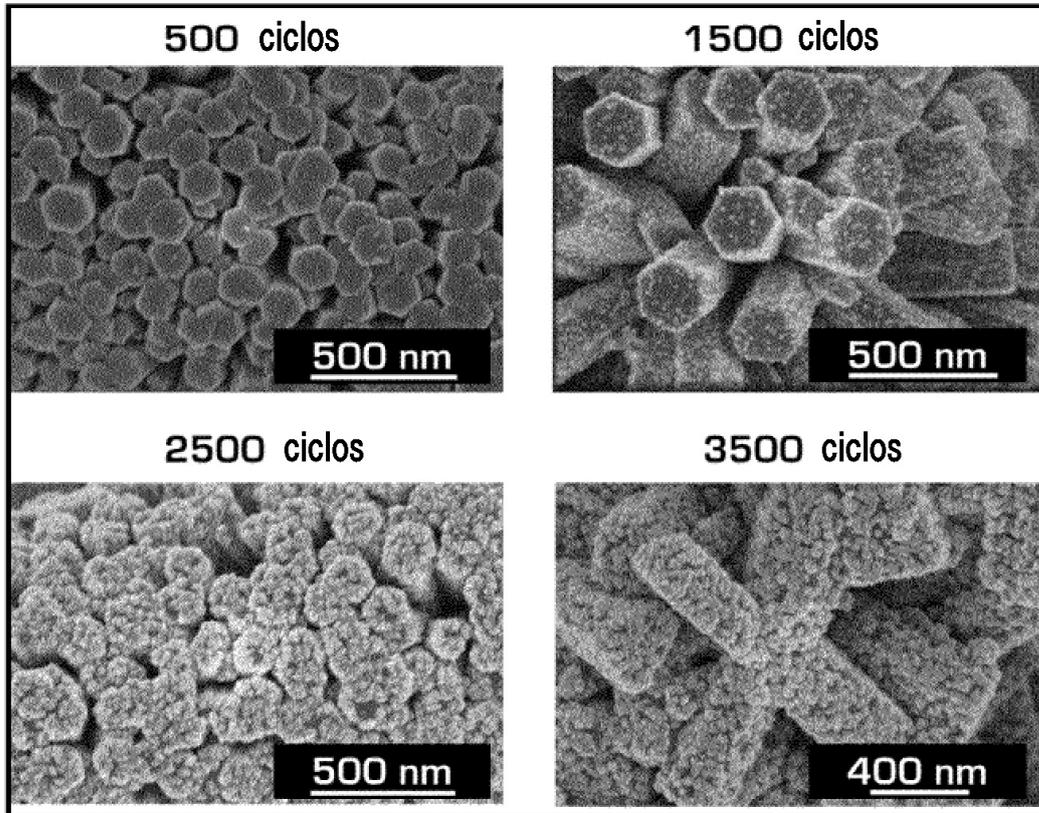


Fig. 1

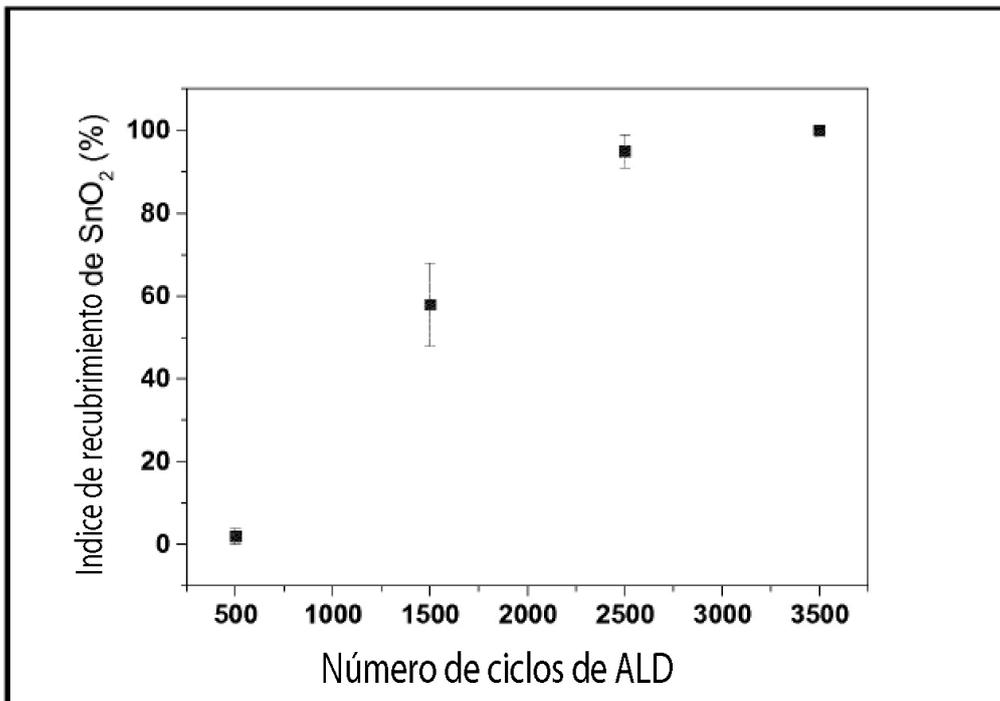


Fig. 2

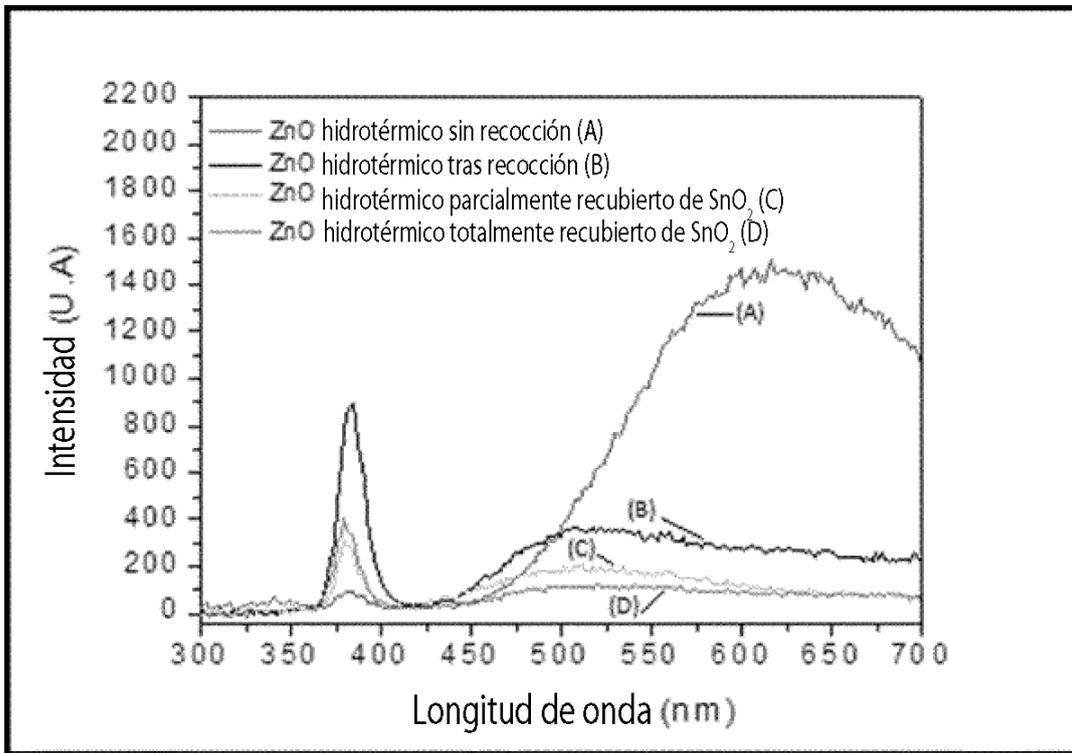


Fig. 3

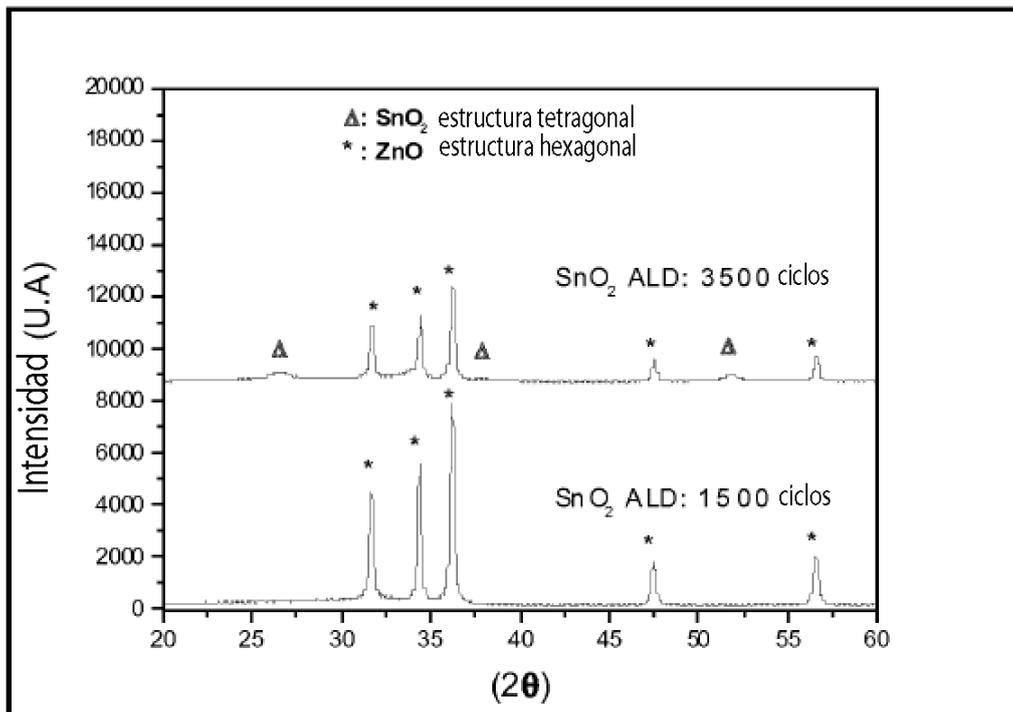


Fig. 4

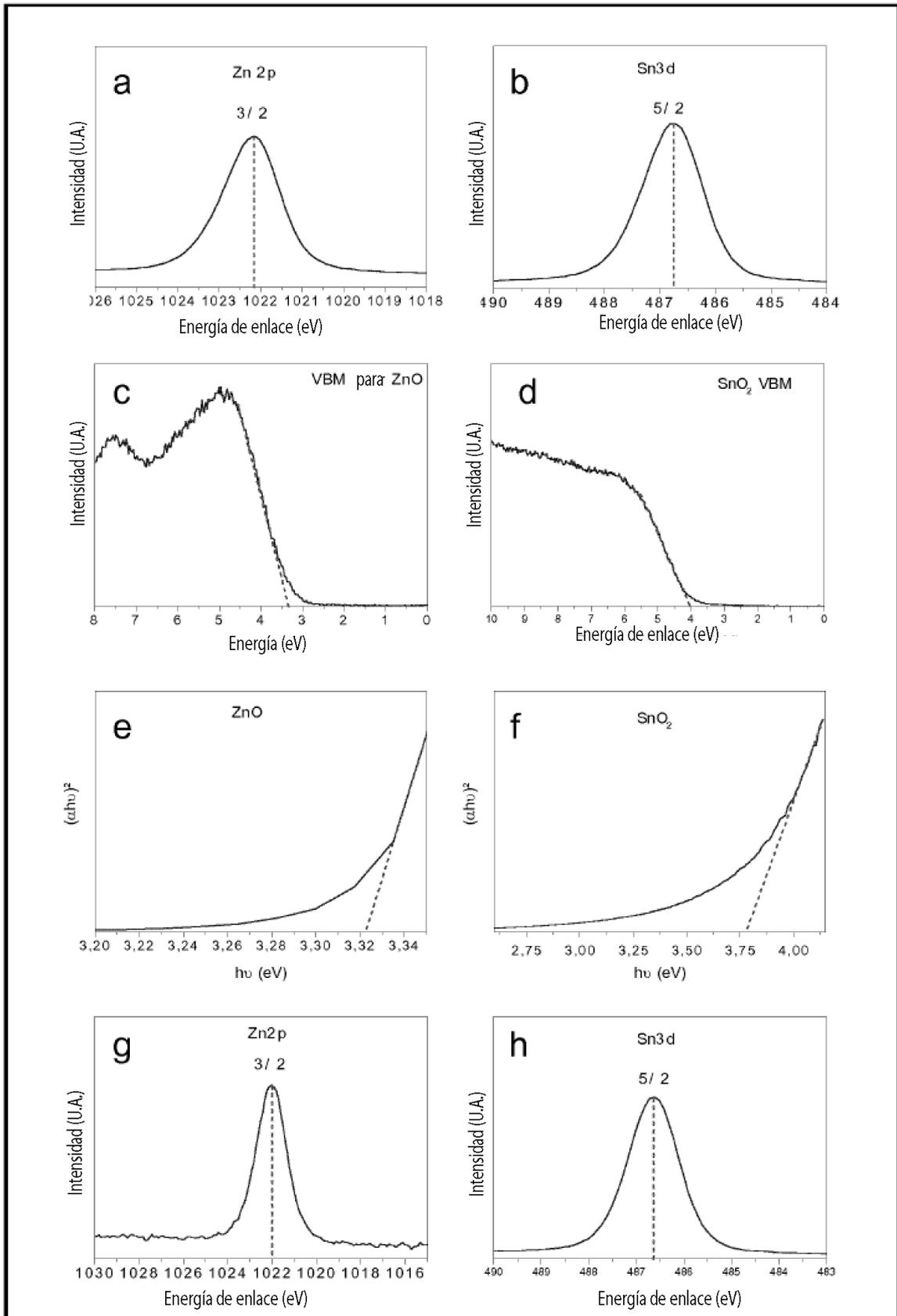
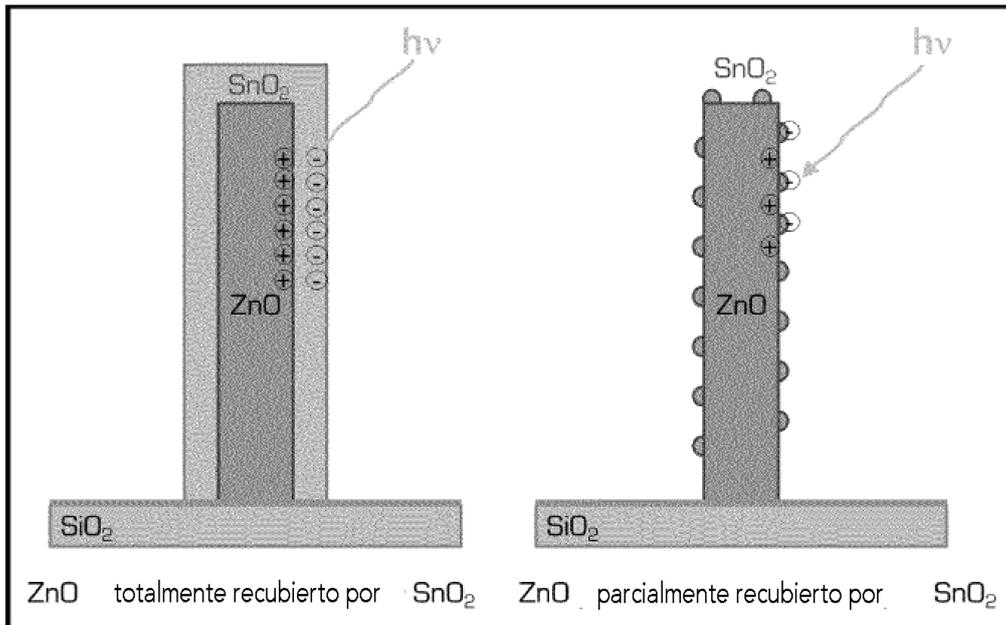


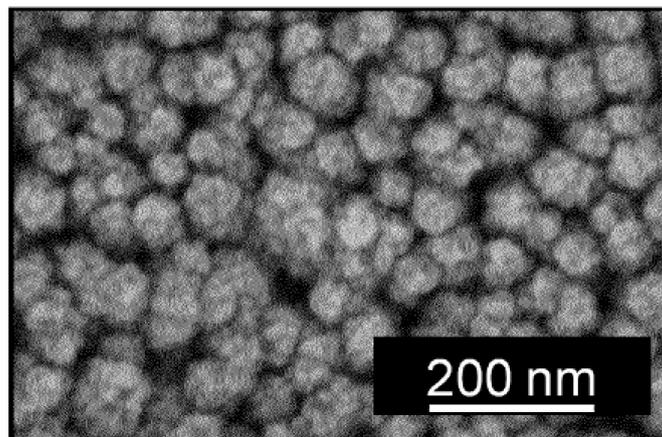
Fig. 5

Material	Elemento	Energía de enlace (eV)
ZnO	Zn2p <sub>3/2</sub>	1022,12
	VBM <sub>ZnO</sub>	3,31
SnO <sub>2</sub>	Sn3d <sub>5/2</sub>	486,76
	VBM <sub>SnO<sub>2</sub></sub>	4,02
ZnO/SnO <sub>2</sub>	Zn2p <sub>3/2</sub>	1022,01
	Sn3d <sub>5/2</sub>	486,61

**Fig. 6**



**Fig. 7**



**Fig. 8**

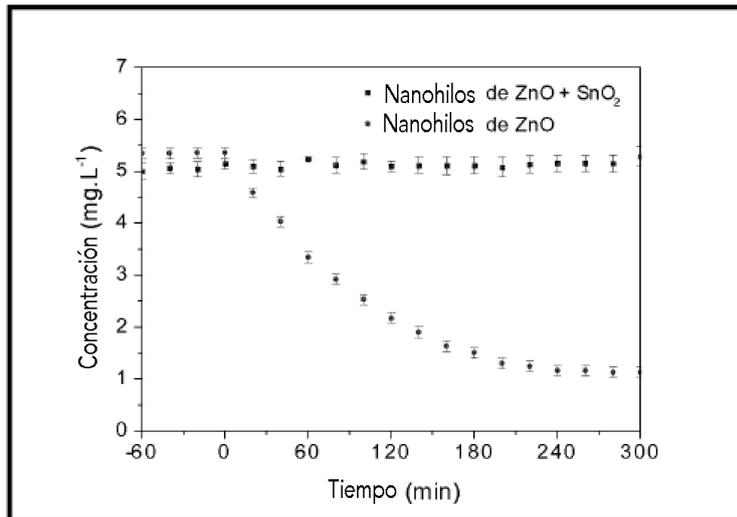


Fig. 9

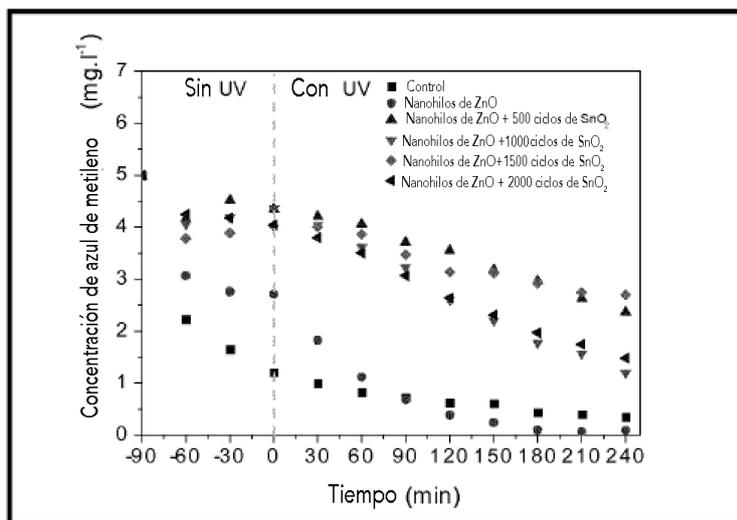


Fig. 10

Fotocatalizador	Constante de degradación del orden de 1:k (min <sup>-1</sup> )
Nanofilos de ZnO	$7 \cdot 10^{-3}$
Nanofilos de ZnO+500 ciclos de SnO <sub>2</sub>	$1 \cdot 10^{-3}$
Nanofilos de ZnO+1000 ciclos de SnO <sub>2</sub>	$2 \cdot 10^{-3}$
Nanofilos de ZnO+1500 ciclos de SnO <sub>2</sub>	$1 \cdot 10^{-3}$
Nanofilos de ZnO+2000 ciclos de SnO <sub>2</sub>	$2 \cdot 10^{-3}$

Fig. 11

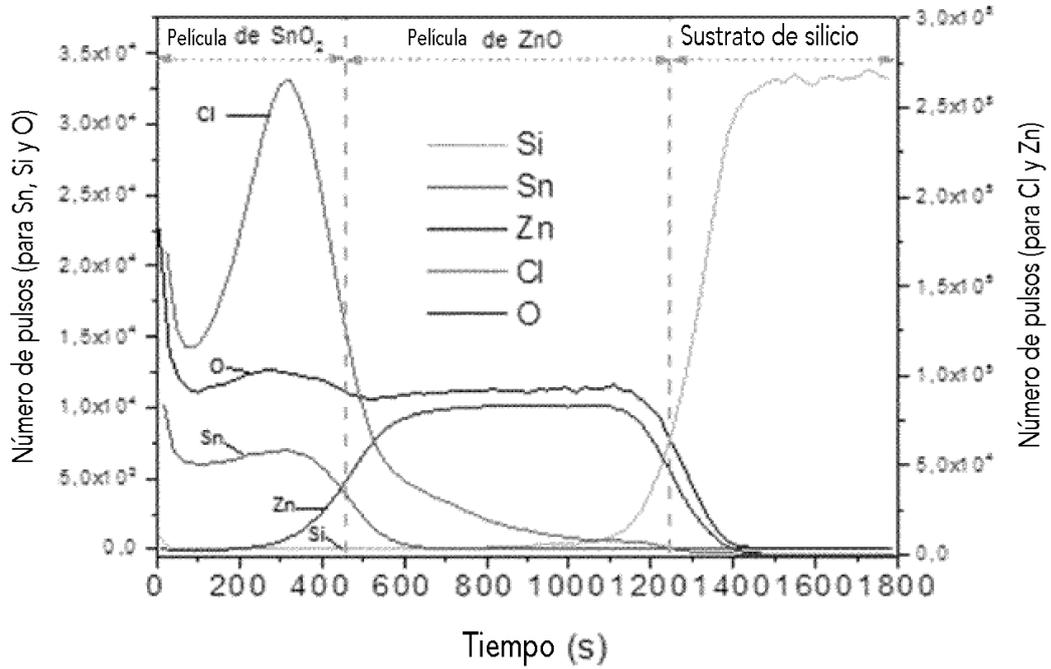


Fig. 12

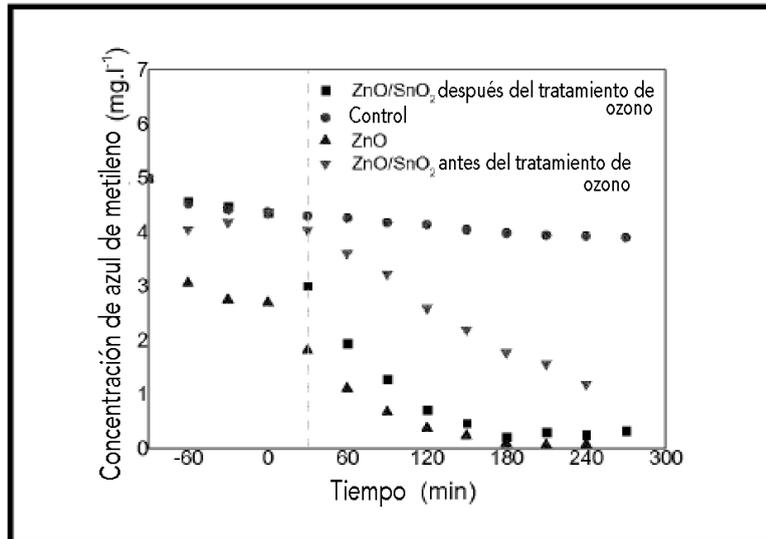
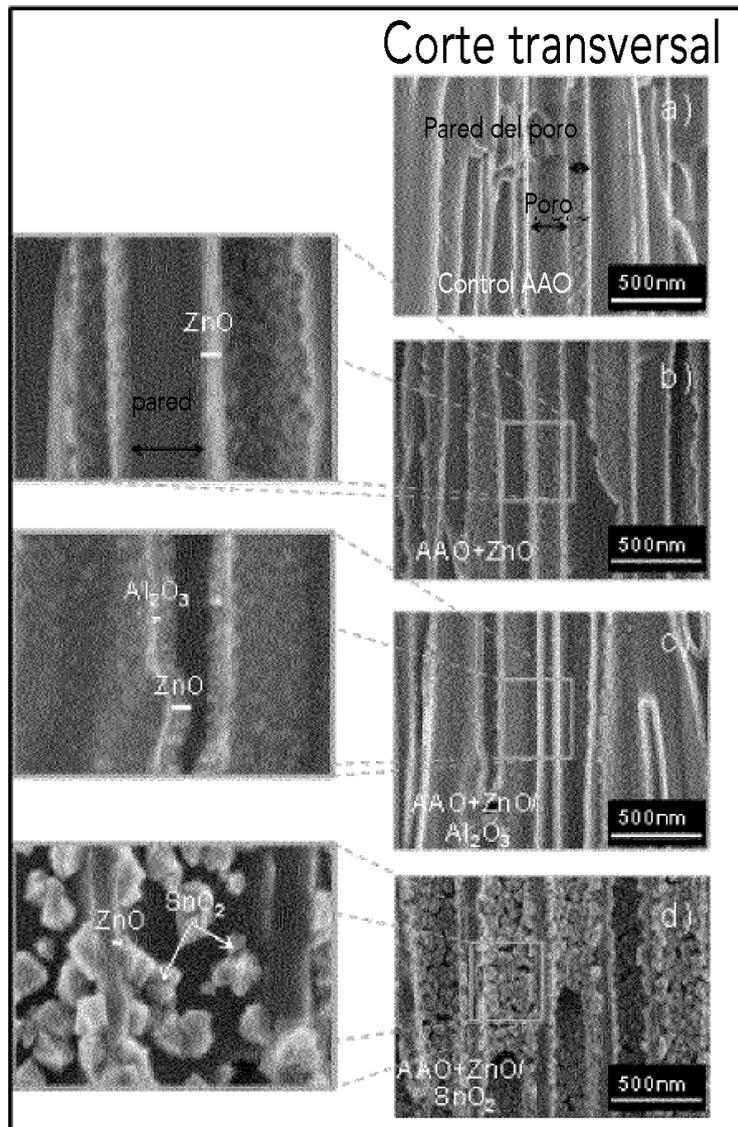


Fig. 13



**Fig. 14**

Muestras	Elementos (At%±1%)				
	Zn	Al	Sn	O	C
ZnO	51	0	0	49	0
ZnO / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	35	0	60	4
ZnO/ SnO <sub>2</sub>	4	0	32	64	0

**Fig. 15**

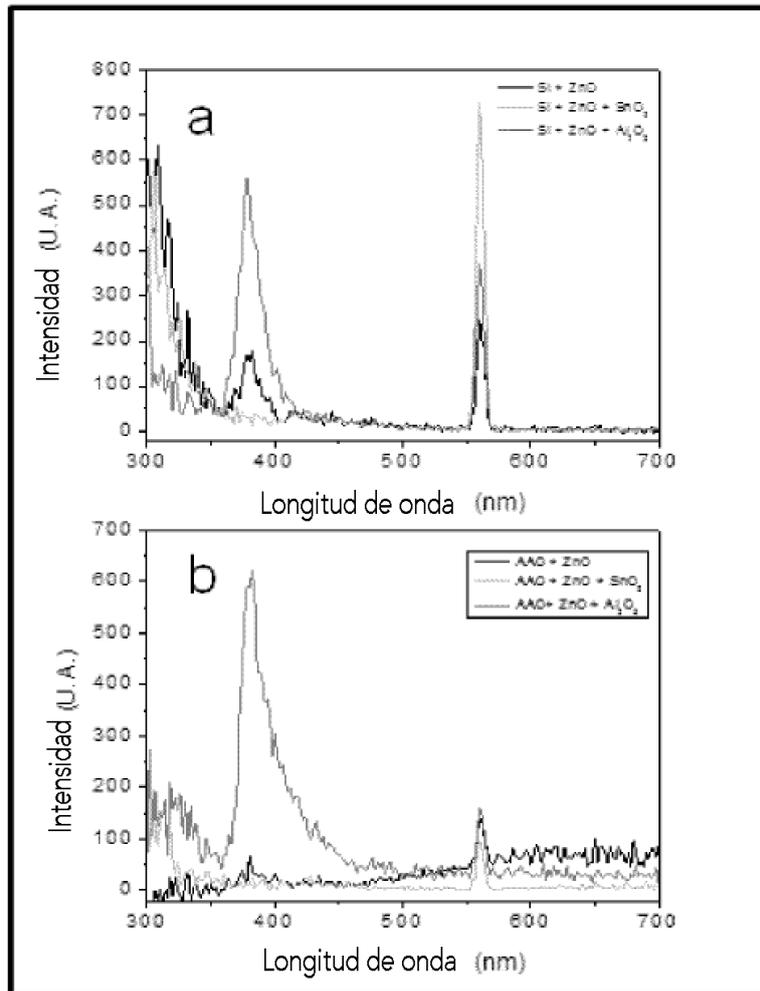


Fig. 16

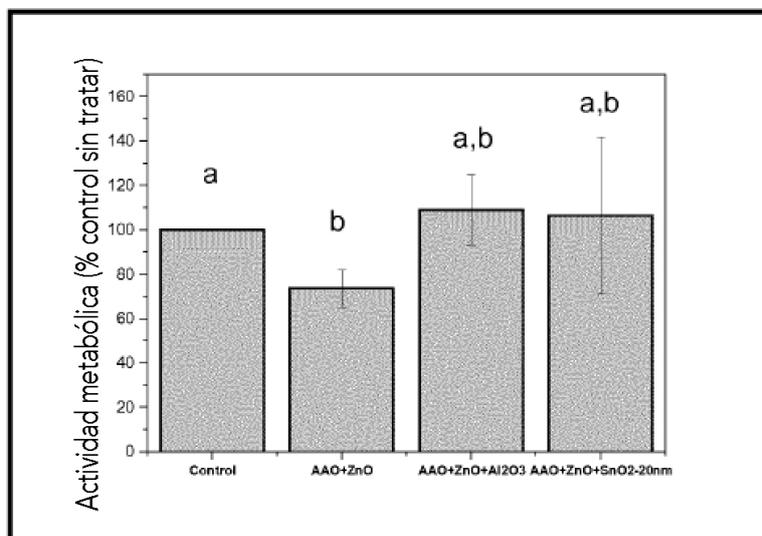
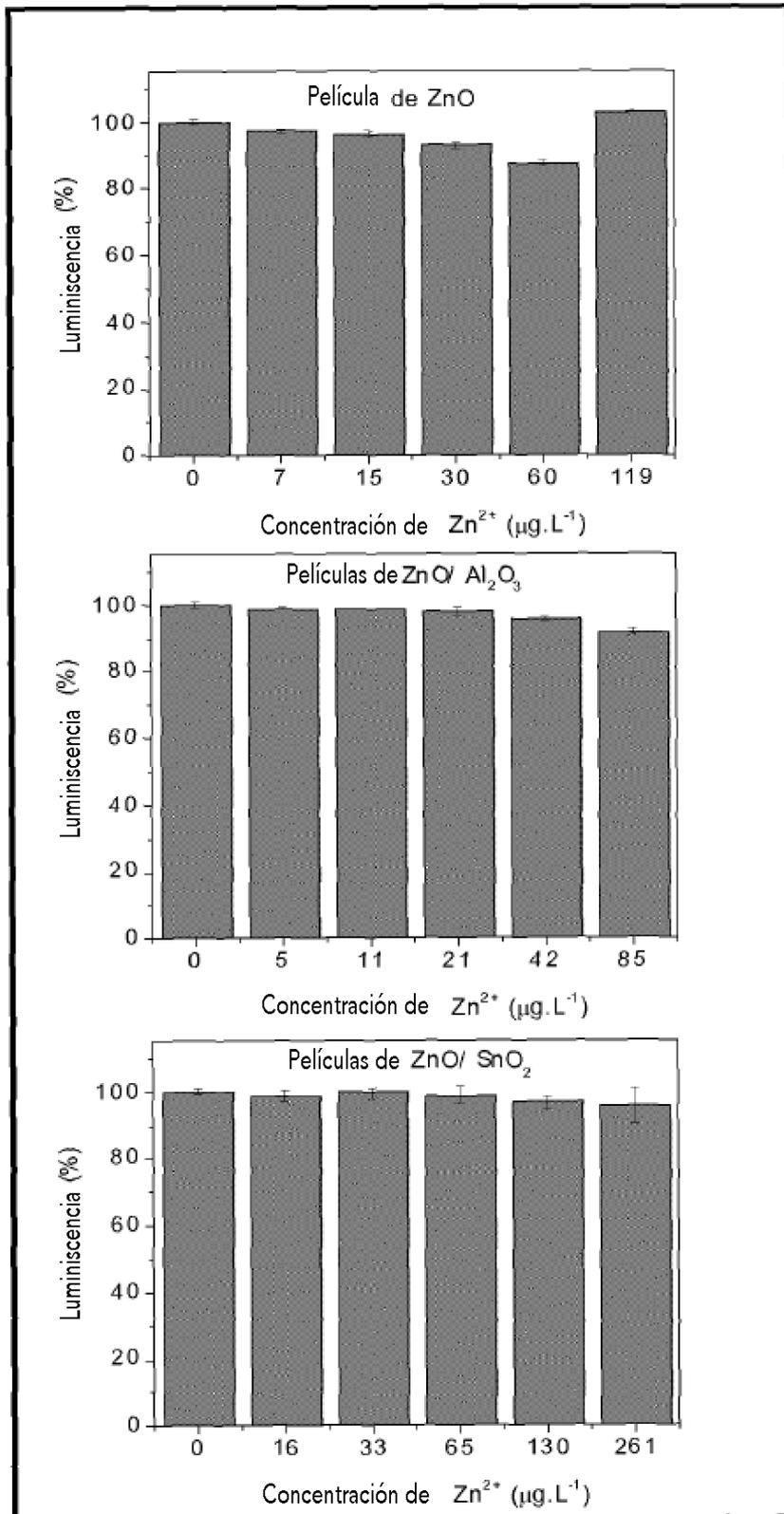


Fig. 17



**Fig. 18**

Material	Concentración de Zn <sup>2+</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	Concentración de Al <sup>3+</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	Concentración de Sn <sup>4+</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )
ZnO	36,6	0,154	nd
ZnO + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,2	0,074	nd
ZnO + SnO <sub>2</sub>	6,4	nd	nd
Medio de control celular (control)	0,17	0,08	nd

Fig. 19

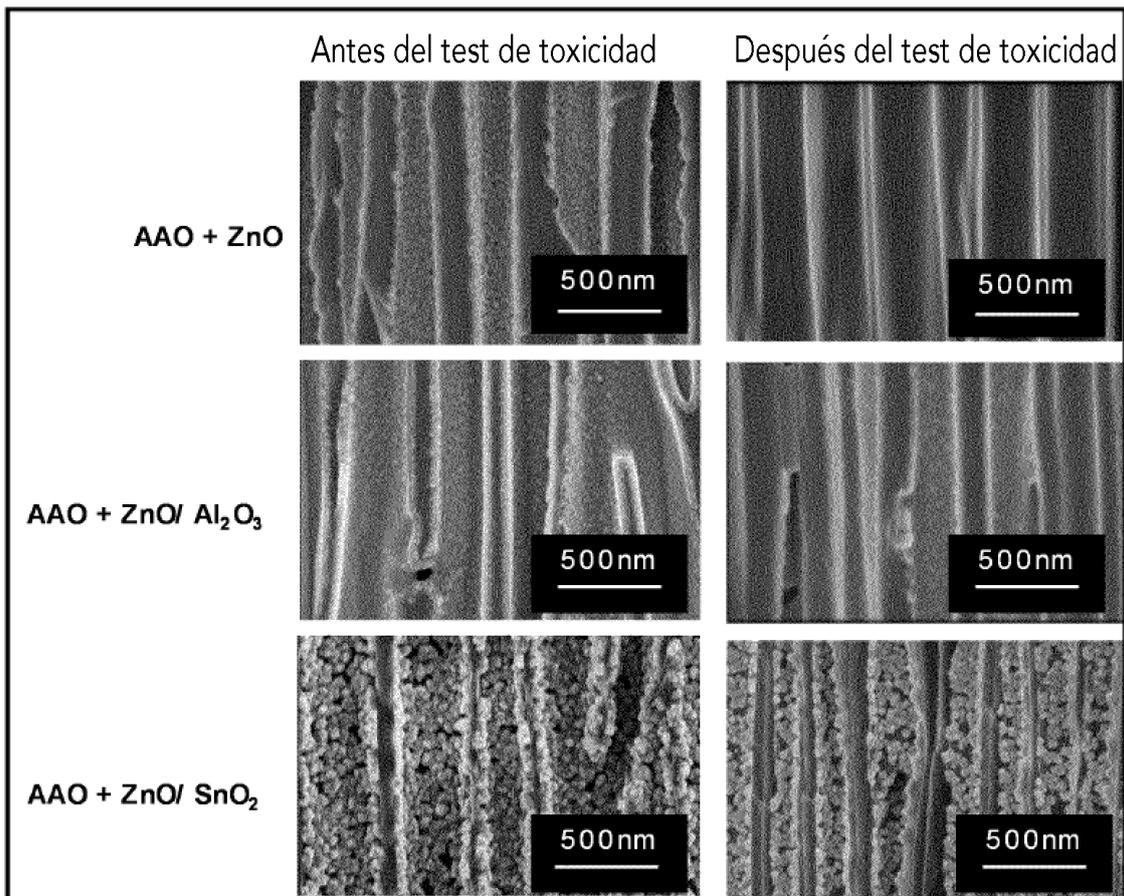


Fig. 20

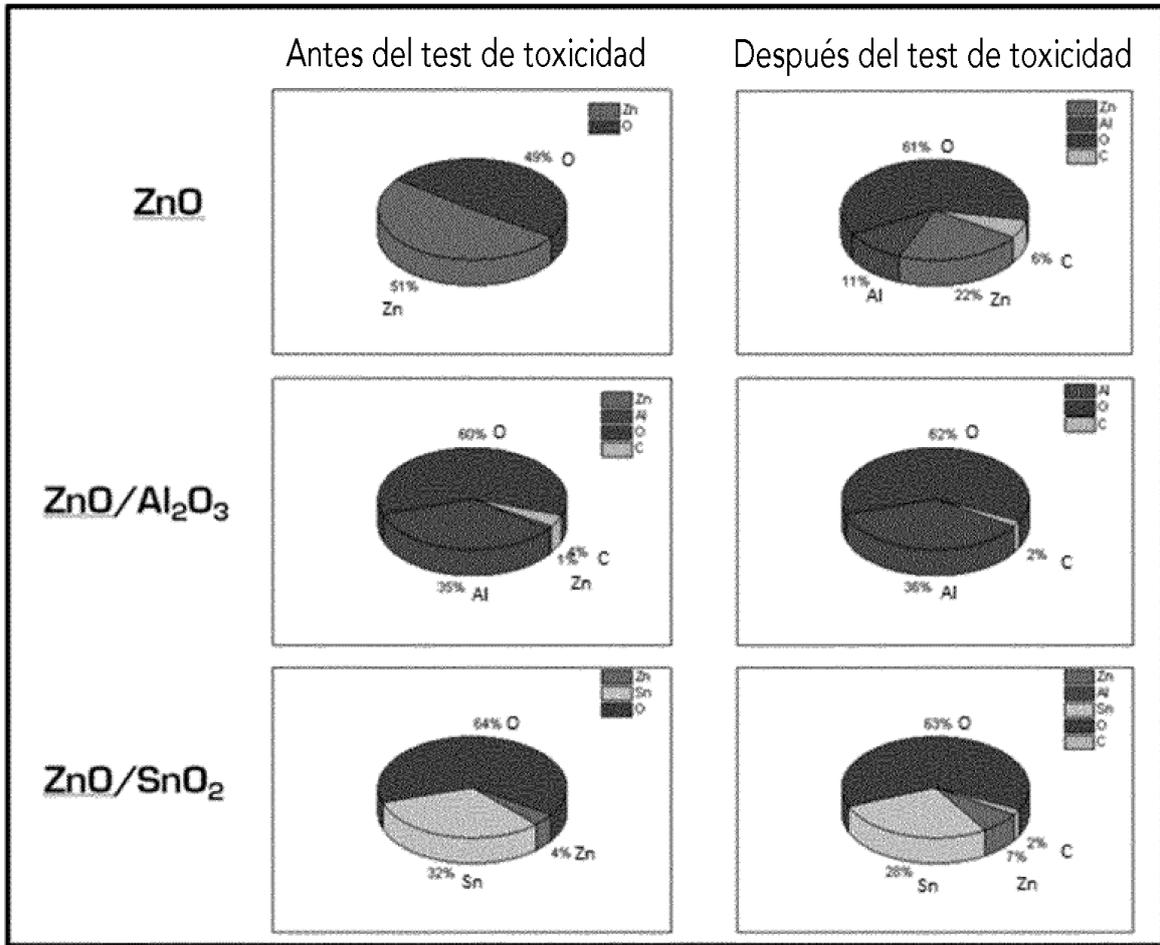


Fig. 21

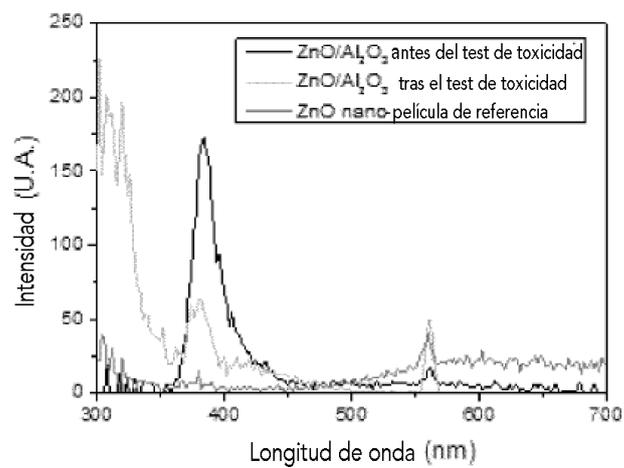


Fig. 22