

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS**



**T E S I S**

**SÍNTESIS DE COMPUESTOS HÍBRIDOS BASE  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ; ESTUDIO DE LA  
FOTOACTIVIDAD Y GENERACIÓN DE LAS ESPECIES REACTIVAS  
OXIDANTES**

**P R E S E N T A**

**ING. ANGEL ISRAEL NAVARRO AGUILAR**

**EN OPCIÓN PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN  
INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL**

**JULIO, 2018**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS**

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS**



**T E S I S**

**SÍNTESIS DE COMPUESTOS HÍBRIDOS BASE  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ; ESTUDIO DE LA  
FOTOACTIVIDAD Y GENERACIÓN DE LAS ESPECIES REACTIVAS  
OXIDANTES**

**P R E S E N T A**

**ING. ANGEL ISRAEL NAVARRO AGUILAR**

**EN OPCIÓN PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN  
INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS**  
**POSGRADO EN INGENIERÍA INDUSTRIAL**

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la tesis “*Síntesis de compuestos híbridos base g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; estudio de la fotoactividad y generación de las especies reactivas oxidantes*”, realizada por el alumno Ing. Angel Israel Navarro Aguilar, matrícula 1430360, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestría en Ingeniería Física Industrial.

**El Comité de Tesis**

\_\_\_\_\_  
Dra. Diana Berenice Hernández Uresti  
Director de Tesis

\_\_\_\_\_  
Dr. Sergio Alberto Obregón Alfaro  
Codirector de Tesis

\_\_\_\_\_  
Dr. Daniel Sanchez Martinez  
Revisor

**Vo. Bo.**

\_\_\_\_\_  
Dr. Romeo de Jesús Selvas Aguilar  
Subdirector de Estudios de Posgrado

# ÍNDICE

<b>RESUMEN</b>	<b>1</b>
<hr/>	
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>1.1 FUENTES DE ABASTECIMIENTO DE AGUA POTABLE</b>	<b>1</b>
<b>1.2 ESTUDIO DE CONTAMINANTES EMERGENTES</b>	<b>2</b>
1.2.1 COLORANTES	3
1.2.2 MEDICAMENTOS	5
1.2.3 TRATAMIENTO DE AGUA RESIDUAL	6
<b>1.3 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA</b>	<b>9</b>
1.3.1 SEMICONDUCTORES EMPLEADOS EN FOTOCATÁLISIS	12
<b>1.4. SEMICONDUCTOR POLIMÉRICO</b>	<b>14</b>
1.4.1 SÍNTESIS Y PROPIEDADES DEL G-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	17
1.4.2 HETEROUNIONES BASADAS EN G-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	19
<b>1.5. HIPÓTESIS</b>	<b>23</b>
<b>1.6. OBJETIVO GENERAL</b>	<b>23</b>
1.6.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	24
<hr/>	
<b>CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b>	<b>25</b>
<b>2.1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>25</b>
<b>2.2. SÍNTESIS DE G-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub></b>	<b>25</b>
2.2.1. MELAMINA	25
2.2.2. CIANAMIDA	26
<b>2.3. TRIÓXIDO DE TUNGSTENO (WO<sub>3</sub>)</b>	<b>28</b>
<b>2.4. FOSFATO DE BISMUTO (BIPO<sub>4</sub>)</b>	<b>29</b>
<b>2.5. COMPÓSITOS</b>	<b>30</b>
<b>2.6. CARACTERIZACIÓN</b>	<b>30</b>
2.6.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVO	30
2.6.2. CÁLCULO DE LA ENERGÍA DE BANDA PROHIBIDA	32
2.6.3. CÁLCULO DEL ÁREA SUPERFICIAL BET	33
2.6.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	35
2.6.5. ANÁLISIS ELEMENTAL	35
2.6.6. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN	36
<b>2.7. ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA</b>	<b>36</b>
2.7.1. CURVAS DE CALIBRACIÓN	36
2.7.2. METODOLOGÍA DE CINÉTICAS	37
2.7.3. METODOLOGÍA DE SECUESTRADORES DE ESPECIES	39
<b>2.8. MINERALIZACIÓN</b>	<b>41</b>
2.8.1. ANALIZADOR DE CARBÓN ORGÁNICO TOTAL (TOC)	41
<hr/>	
<b>CAPÍTULO 3. RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN</b>	<b>43</b>
<b>3.1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>43</b>
<b>3.2. G-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub></b>	<b>43</b>

3.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVO	43
3.2.2. CÁLCULO DE LA ENERGÍA DE BANDA PROHIBIDA	45
3.2.3. CÁLCULO DEL ÁREA SUPERFICIAL BET	46
3.2.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	47
3.2.5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN	49
3.2.6. ANÁLISIS ELEMENTAL	49
3.3. $\text{WO}_3/\text{G-C}_3\text{N}_4$	50
3.3.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVO	50
3.3.2. CÁLCULO DE LA ENERGÍA DE BANDA PROHIBIDA	52
3.3.3. CÁLCULO DEL ÁREA SUPERFICIAL BET	53
3.3.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	55
3.4. $\text{BIPO}_4/\text{G-C}_3\text{N}_4$	57
3.4.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVO	57
3.4.2. CÁLCULO DE LA ENERGÍA DE BANDA PROHIBIDA	59
3.4.3. CÁLCULO DEL ÁREA SUPERFICIAL BET	61
3.4.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	62
<b>CAPÍTULO 4. DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA</b>	<b>64</b>
4.1. INTRODUCCIÓN	64
4.2. $\text{G-C}_3\text{N}_4$	64
4.2.1. MECANISMO DE DEGRADACIÓN	71
4.2.2. ESTABILIDAD DEL FOTOCATALIZADOR	76
4.3. $\text{WO}_3/\text{G-C}_3\text{N}_4$	77
4.3.1. MECANISMO DE DEGRADACIÓN	84
4.3.2. ESTABILIDAD DEL FOTOCATALIZADOR	89
4.3.3. GRADO DE MINERALIZACIÓN	89
4.4. $\text{BIPO}_4/\text{G-C}_3\text{N}_4$	91
4.4.1. MECANISMO DE DEGRADACIÓN	97
4.4.3. GRADO DE MINERALIZACIÓN	100
<b>CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES</b>	<b>102</b>
<b>CAPÍTULO 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>105</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.1.</b> Diagrama energético de un semiconductor durante la fotoexcitación.	10
<b>Figura 1.2.</b> Comportamiento de electrones y huecos en una partícula de semiconductor bajo irradiación de luz solar simulada.	11
<b>Figura 1.3.</b> Estructura de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> base triazina (izquierda) y base tri-s-triazina/heptazina (derecha) [].	15
<b>Figura 1.4.</b> Esquema de proceso de síntesis de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> por polimerización termal de diferentes precursores nitrogenados, las esferas negras, azules, blancas, rojas y amarillas representan átomos de C, N, H, O y S, respectivamente [20].	18
<b>Figura 1.5.</b> Diagrama de estructura de bandas de los diferentes tipos de heterouniones, (a) Tipo I, (b) Tipo II y (c) Tipo III . A y D representan un aceptor y un donador de electrón, respectivamente [20].	22
<b>Figura 2.1.</b> Clasificación de isotermas de adsorción-desorción según IUPAC []	35
<b>Figura 3.1.</b> Difractogramas de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> formado por melamina, cianamida sin y con poros.	44
<b>Figura 3.2.</b> Espectros de reflectancia difusa del material g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> sintetizado a partir de melamina, cianamida y cianamida/SiO <sub>2</sub>	46
<b>Figura 3.3.</b> Isotermas (Tipo IV) correspondientes a g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> formado por melamina (M), cianamida sin (C) y con poros (P).	47
<b>Figura 3.4.</b> Imágenes SEM y TEM de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . A-B preparado a partir de melamina, C-D preparado a partir de cianamida y E-F de cianamida con esferas.	48
<b>Figura 3.5.</b> Difractograma de WO <sub>3</sub> , sintetizado por sonoquímica, y patrón de referencia JCPDS 01-083-0950.	51
<b>Figura 3.6.</b> Difractograma de compósitos de WO <sub>3</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> a diferentes porcentajes.	51
<b>Figura 3.7.</b> Espectros de reflectancia difusa de los materiales WO <sub>3</sub> y g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> así como de los compósitos generados a partir de ellos.	53
<b>Figura 3.8.</b> Isotermas (Tipo IV) correspondientes a compósitos WO <sub>3</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> A) 1% WO <sub>3</sub> , B) 3% WO <sub>3</sub> , C) 5% WO <sub>3</sub> , D) 7% WO <sub>3</sub> , E) 10% WO <sub>3</sub> y F) 100% WO <sub>3</sub> .	54
<b>Figura 3.9.</b> Imágenes SEM de los diferentes compósitos WO <sub>3</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . De A-F, 1, 3, 5, 7, 10 y 100% de WO <sub>3</sub> respectivamente.	56
<b>Figura 3.10.</b> Difractograma de BiPO <sub>4</sub> , sintetizado por co-precipitación, y patrón de referencia 00-015-0766.	58
<b>Figura 3.11.</b> Difractogramas de compósitos de BiPO <sub>4</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> a diferentes porcentajes.	58

<b>Figura 3.12.</b> Espectros de reflectancia difusa de los materiales $\text{BiPO}_4$ y $\text{g-C}_3\text{N}_4$ así como de los compósitos generados a partir de ellos.	60
<b>Figura 3.13.</b> Isotermas (Tipo IV) correspondientes a compósitos $\text{BiPO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ A) 1% $\text{BiPO}_4$ , B) 2% $\text{BiPO}_4$ , C) 3% $\text{BiPO}_4$ , D) 5% $\text{BiPO}_4$ , E) 10% $\text{BiPO}_4$ y F) 100% $\text{BiPO}_4$ .	61
<b>Figura 3.14.</b> Imágenes SEM de los diferentes compósitos $\text{BiPO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ . De A-F, 1, 2, 3, 5, 10 y 100% de $\text{BiPO}_4$ respectivamente.	63
<b>Figura 4.1.</b> Degradación fotocatalítica del fármaco ciprofloxacino (CIP) en presencia de $\text{g-C}_3\text{N}_4\_M$ sintetizado a partir de melamina, $\text{g-C}_3\text{N}_4\_C$ sintetizado a partir de cianamida y $\text{g-C}_3\text{N}_4\_P$ poroso.	65
<b>Figura 4.2.</b> Velocidad de reacción de $\text{g-C}_3\text{N}_4\_M$ sintetizado a partir de melamina, $\text{g-C}_3\text{N}_4\_C$ sintetizado a partir de cianamida y $\text{g-C}_3\text{N}_4\_P$ poroso. Usando como modelo contaminante el fármaco ciprofloxacino (CIP).	66
<b>Figura 4.3.</b> Degradación fotocatalítica del colorante naranja G (OG) en presencia de $\text{g-C}_3\text{N}_4\_M$ sintetizado a partir de melamina, $\text{g-C}_3\text{N}_4\_C$ sintetizado a partir de cianamida y $\text{g-C}_3\text{N}_4\_P$ poroso.	69
<b>Figura 4.4.</b> Velocidad de reacción de $\text{g-C}_3\text{N}_4\_M$ sintetizado a partir de melamina, $\text{g-C}_3\text{N}_4\_C$ sintetizado a partir de cianamida y $\text{g-C}_3\text{N}_4\_P$ poroso. Usando como modelo contaminante el colorante orgánico Naranja G (OG).	70
<b>Figura 4.5.</b> Esquema de posible proceso fotocatalítico bajo irradiación de luz visible usando como catalizador $\text{g-C}_3\text{N}_4\_P$ .	73
<b>Figura 4.6.</b> Degradación fotocatalítica del fármaco ciprofloxacino (CIP) en presencia de isopropanol, yoduro de potasio, benzoquinona y catalasa utilizando $\text{g-C}_3\text{N}_4\_P$ .	75
<b>Figura 4.7.</b> Degradación fotocatalítica del colorante naranja G (OG) en presencia de isopropanol, yoduro de potasio, benzoquinona y catalasa utilizando $\text{g-C}_3\text{N}_4\_P$ .	76
<b>Figura 4.8.</b> Pruebas de estabilidad en la degradación fotocatalítica del naranja G (OG) utilizando como fotocatalizador $\text{g-C}_3\text{N}_4\_P$ .	77
<b>Figura 4.9.</b> Degradación fotocatalítica del colorante naranja G (OG) en presencia de los catalizadores puros $\text{WO}_3$ y $\text{g-C}_3\text{N}_4$ y los compósitos $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ .	78
<b>Figura 4.10.</b> Velocidad de reacción de $\text{WO}_3$ , $\text{g-C}_3\text{N}_4$ y compósitos $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ . Usando como modelo contaminante el colorante orgánico Naranja G (OG)	79
<b>Figura 4.11.</b> Degradación fotocatalítica del fármaco ciprofloxacino (CIP) en presencia de los catalizadores puros $\text{WO}_3$ y $\text{g-C}_3\text{N}_4$ y los compósitos $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ .	82
<b>Figura 4.12.</b> Velocidad de reacción de $\text{WO}_3$ , $\text{g-C}_3\text{N}_4$ y compósitos $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ . Usando como modelo contaminante el fármaco ciprofloxacino (CIP)	83

<b>Figura 4.13.</b> Degradación fotocatalítica del colorante naranja G (OG) en presencia de isopropanol, yoduro de potasio, benzoquinona y catalasa utilizando $WO_3$ (5.0%)/g- $C_3N_4$ .	85
<b>Figura 4.14.</b> Esquema de posible proceso fotocatalítico bajo irradiación de luz visible usando como catalizador $WO_3$ (5.0%)/g- $C_3N_4$ .	87
<b>Figura 4.15.</b> Degradación fotocatalítica del fármaco ciprofloxacino (CIP) en presencia de isopropanol, yoduro de potasio, benzoquinona y catalasa utilizando $WO_3$ (5.0%)/g- $C_3N_4$ .	88
<b>Figura 4.16.</b> Pruebas de estabilidad en la degradación fotocatalítica del naranja G (OG) utilizando como fotocatalizador $WO_3$ (5.0%)/g- $C_3N_4$ .	89
<b>Figura 4.17.</b> Degradación fotocatalítica del colorante naranja G (OG) en presencia de los catalizadores puros $BiPO_4$ y g- $C_3N_4$ y los compósitos $BiPO_4$ /g- $C_3N_4$ .	92
<b>Figura 4.18.</b> Velocidad de reacción de $BiPO_4$ , g- $C_3N_4$ y compósitos $BiPO_4$ /g- $C_3N_4$ . Usando como modelo contaminante el colorante orgánico naranja G (OG)	92
<b>Figura 4.19.</b> Degradación fotocatalítica del fármaco ciprofloxacino (CIP) en presencia de los catalizadores puros $WO_3$ y g- $C_3N_4$ y los compósitos $WO_3$ /g- $C_3N_4$ .	94
<b>Figura 4.20.</b> Velocidad de reacción de $BiPO_4$ , g- $C_3N_4$ y compósitos $BiPO_4$ /g- $C_3N_4$ . Usando como modelo contaminante el fármaco ciprofloxacino (CIP).	95
<b>Figura 4.21.</b> Degradación fotocatalítica del colorante orgánico naranja G (OG) en presencia de secuestradores de especies oxidantes utilizando $BiPO_4$ (1.0%)/g- $C_3N_4$ .	97
<b>Figura 4.22.</b> Esquema de posible proceso fotocatalítico bajo irradiación de luz visible usando como catalizador $BiPO_4$ (1.0%)/g- $C_3N_4$ .	99
<b>Figura 4.23.</b> Degradación fotocatalítica del fármaco ciprofloxacino (CIP) en presencia de isopropanol, yoduro de potasio, benzoquinona y catalasa utilizando $BiPO_4$ (1.0%)/g- $C_3N_4$ .	100

# ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.1.</b> <i>Diversos trabajos publicados sobre heterouniones de <math>g\text{-C}_3\text{N}_4</math> y semiconductores para aplicaciones fotocatalíticas.</i>	23
<b>Tabla 2.1.</b> <i>Concentraciones y parámetros para diversos contaminantes empleados (A representa la absorbancia y C la concentración en ppm)</i>	37
<b>Tabla 2.2.</b> <i>Parámetros cinéticos para reacciones con diferentes órdenes de reacción [].</i>	39
<b>Tabla 2.3.</b> <i>Cantidades correspondientes, para 200ml de agua destilada, de secuestradores según contaminante a seleccionar</i>	41
<b>Tabla 3.1.</b> <i>Propiedades ópticas y superficiales de las muestras <math>g\text{-C}_3\text{N}_4</math> obtenido de diferentes precursores.</i>	45
<b>Tabla 3.2.</b> <i>Composición y proporción C/N de las diferentes muestras de <math>g\text{-C}_3\text{N}_4</math>.</i>	49
<b>Tabla 3.3.</b> <i>Propiedades ópticas y superficiales de los compósitos <math>\text{WO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4</math>.</i>	52
<b>Tabla 3.4.</b> <i>Propiedades ópticas y superficiales de los compósitos <math>\text{BiPO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4</math>.</i>	59
<b>Tabla 4.1.</b> <i>Tiempo de vida media de <math>g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-M}</math> sintetizado a partir de melamina, <math>g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-C}</math> sintetizado a partir de cianamida y <math>g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-P}</math> poroso. Usando como modelo contaminante el fármaco ciprofloxacino (CIP).</i>	67
<b>Tabla 4.2.</b> <i>Tiempo de vida media y velocidad de reacción de <math>g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-M}</math> sintetizado a partir de melamina, <math>g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-C}</math> sintetizado a partir de cianamida y <math>g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-P}</math> poroso. Usando como modelo contaminante el colorante orgánico Naranja G (OG).</i>	71
<b>Tabla 4.3.</b> <i>Tiempo de vida media y velocidad de reacción de los compósitos <math>\text{WO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4</math>. Usando como modelo contaminante el colorante orgánico Naranja G (OG).</i>	80
<b>Tabla 4.4.</b> <i>Tiempo de vida media y velocidad de reacción de los compósitos <math>\text{WO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4</math>. Usando como modelo contaminante el fármaco ciprofloxacino (CIP).</i>	84
<b>Tabla 4.5.</b> <i>Porcentaje de mineralización en la determinación de carbón orgánico total (TOC) usando como catalizador el compuesto <math>\text{WO}_3</math> (5.0%)/<math>g\text{-C}_3\text{N}_4</math>.</i>	90
<b>Tabla 4.6.</b> <i>Tiempo de vida media y velocidad de reacción de los compósitos <math>\text{BiPO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4</math>. Usando como modelo contaminante el colorante orgánico naranja G (OG).</i>	93
<b>Tabla 4.7.</b> <i>Tiempo de vida media y velocidad de reacción de los compósitos <math>\text{BiPO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4</math>. Usando como modelo contaminante el fármaco ciprofloxacino (CIP).</i>	96
<b>Tabla 4.8.</b> <i>Porcentaje de mineralización en la determinación de carbon orgánico total (TOC) usando como catalizador el compuesto <math>\text{BiPO}_4</math> (1.0%)/<math>g\text{-C}_3\text{N}_4</math>.</i>	101

## RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se llevó a cabo la síntesis de heterouniones entre semiconductores con la finalidad de modificar las propiedades fisicoquímicas de los materiales puros para así poder evaluar su actividad fotocatalítica. Los materiales sintetizados fueron g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> partiendo de diferentes precursores nitrogenados y las heterouniones WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y BiPO<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Se caracterizaron las muestras anteriormente mencionadas para obtener información de tipo estructural (difracción de rayos X en polvo), las propiedades ópticas (espectroscopía de reflectancia difusa), propiedades de tipo textural (fisisorción de nitrógeno mediante el método BET) y las propiedades morfológicas (microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión). Para evaluar el desempeño de la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados, se empleó el colorante naranja G (OG) y el fármaco ciprofloxacino (CIP) bajo irradiación de luz solar simulada.

Se utilizaron diferentes secuestradores de especies (KI, isopropanol, catalasa y benzoquinona) con la finalidad de examinar las especies reactivas que mayormente intervienen en el posible mecanismo de degradación del colorante naranja G y del fármaco ciprofloxacino.

# CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1 FUENTES DE ABASTECIMIENTO DE AGUA POTABLE

Aunque la mayor parte de nuestro planeta está cubierto por agua, únicamente el tres por ciento del total del agua del planeta es agua dulce y no toda es idónea para el consumo humano. El agua dulce del planeta se encuentra principalmente en reservas subterráneas las cuales son posible explotar para usos industriales, ambientales, agrícolas, así como suministro de agua potable. Actualmente alrededor del 25 al 40 por ciento del agua potable del planeta es suministrado por agua subterránea [1].

Aproximadamente el 63 por ciento del agua utilizada en México procede de fuentes superficiales y el resto proviene de acuíferos. Debido a un intenso crecimiento demográfico y a la migración interna a regiones semiáridas y áridas derivan en una sobreexplotación de los recursos hídricos en México. De acuerdo con la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA), existe una sobre extracción de agua de los depósitos subterráneos los cuales representan casi el 40 por ciento del uso total de ésta [2].

Actualmente, solamente el 30% de las aguas que son usadas para actividades humanas reciben algún tipo de tratamiento. La CONAGUA calcula que el 52% del total de los recursos hídricos superficiales está altamente contaminado, el 39 por ciento está moderadamente contaminado y el 9 por ciento es de calidad aceptable. Del agua con calidad tolerable, el 78 por ciento se usan con fines agropecuarios e industriales.

La distribución geográfica del agua en México no coincide con la distribución geográfica de la población. Existen diferencias sustanciales entre el sureste y el norte del territorio; se observan áreas con gran escasez de agua y regiones con frecuentes eventos hidrometeorológicos que significan costosas inundaciones y afectación de asentamientos

humanos e infraestructura [3]. Si bien, oficialmente el 92 por ciento de la población tiene acceso al servicio público de agua potable dicho porcentaje disminuye dramáticamente cuando se considera su calidad. De los 653 acuíferos, 106 se encuentran sobreexplotados, especialmente en zonas de interfaz agrícola y urbana, lo que plantea un horizonte previsible de agotamiento y la contaminación por minerales naturales que significan graves problemas de salud pública (por ejemplo, arsénico) [4]. Por esto, es tarea esencial el tratamiento y administración de las fuentes de abastecimiento de agua dulce, superficial y subterránea.

### 1.2 ESTUDIO DE CONTAMINANTES EMERGENTES

Los avances científicos y tecnológicos han ocasionado el surgimiento de tantos compuestos químicos altamente tóxicos que dañan severamente el medio ambiente, a estos compuestos contaminantes se les ha denominado agentes contaminantes “emergentes”. Las características químicas de este tipo de contaminantes emergentes incluyen el contar con un grupo funcional definido y una estructura química compleja, productos químicos con nuevas estructuras, tipos de uso (nuevos usos en los sectores industriales o de consumo), tipo de efectos (redescubrimientos de efectos o interacciones totalmente nuevas), mecanismos de acción, fuente u origen (nuevos tipos de fuentes o de orígenes previamente desconocidos para los productos químicos existentes), y la ruta de exposición (vías que no habían sido consideradas).

En la actualidad los contaminantes emergentes siguen siendo muy poco monitoreados. Recientemente se ha promovido el estudio de estos contaminantes debido a sus efectos adversos en la vida acuática y humana con el fin de desarrollar posibles opciones de remoción con nuevos sistemas de tratamiento de aguas residuales.

## **INTRODUCCIÓN**

Las plantas de tratamiento de aguas residuales han sido diseñadas para la eliminación de materia orgánica y solo ciertos tipos de contaminantes. El estudio de nuevos contaminantes como los emergentes requieren de tratamientos avanzados debido a la diversidad de propiedades químicas que poseen. Diversos tratamientos se han usado para la eliminación de los contaminantes emergentes, tales como procesos de oxidación avanzada (ozono y peróxido de hidrógeno), coagulación/flotación, adsorción por carbón activado, procesos biológicos como lodos activados y filtración por membranas [5]. Los procesos por membranas y por medio de carbón activado se han destacado por ser los más eficientes para la remoción de estos contaminantes.

Cada vez son más las investigaciones que demuestran el gran potencial de los sistemas avanzados para remover contaminantes emergentes, estos tratamientos son utilizados principalmente como un pretratamiento para la obtención de agua con biodegradabilidad mayor. Desafortunadamente las plantas tratadoras de aguas en su mayoría no cuentan con estos tipos de sistemas avanzados por lo que estos contaminantes emergentes son arrojados deliberadamente al ambiente, en especial los colorantes y los medicamentos. Esta situación propicia una gran urgencia de implementar la tecnología necesaria para lograr un buen tratamiento de estos compuestos y así mejorar el medio ambiente.

### **1.2.1 COLORANTES**

Como consecuencia de las actividades humanas sin el debido cuidado por el entorno, el deterioro ambiental cada día se agudiza más. Esto pone cada vez retos que son más importantes en áreas de la ciencia. Uno de estos retos es la depuración de las aguas residuales. Dentro de la variedad de sustancias contaminantes que son descargadas, es frecuente encontrar contaminantes emergentes (antibióticos, disruptores

endocrinos, compuestos orgánicos persistentes, etc), metales pesados (mercurio, cadmio, cromo, arsénico, plomo, entre otros), hidrocarburos, materia orgánica, hasta compuestos que producen la coloración de los efluentes (colorantes y pigmentos) [6, 7]. Estas últimas sustancias han llamado la atención tanto de autoridades gubernamentales alrededor del mundo como de la comunidad de investigadores.

Las sustancias encargadas de producir la coloración en las aguas residuales pueden ser clasificadas dentro de dos grupos: los compuestos de origen sintético y los compuestos naturales. Son los compuestos sintéticos los que presentan propiedades únicas como su alta solidez en medio húmedo, fácil generación de tonos brillantes en las superficies y su relativo bajo costo de producción, presentan buena solubilidad, son resistentes a la luz solar y al contacto con el agua, [8] razón por lo que resultan atractivos para aplicaciones industriales. El grupo de colorantes sintéticos más utilizados en el mundo, el tipo azo, representa el 70% de los colorantes que son encontrados en aguas residuales. Ésta marcada presencia de las sustancias tipo azo se atribuye a la capacidad que posee el grupo funcional cromóforo de ser sustituido por una amplia variedad de estructuras orgánicas e inorgánicas. La versatilidad con la que cuentan los colorantes sintéticos azo ocasiona que en la actualidad existan más de 3,000 variedades de estos colorantes [9]. En la presente investigación se trabajará en específico con el colorante orgánico naranja G como modelo contaminante a degradar.

### **1.2.1.1 NARANJA G (OG)**

Debido a la complejidad que representa estudiar los contaminantes emergentes al presentarse usualmente en bajas concentraciones y considerando que no es posible estudiarlos todos como un conjunto, resulta conveniente seleccionar una determinada molécula como modelo para comprender el comportamiento de un grupo específico de

contaminantes. Los colorantes son ampliamente utilizados principalmente por la industria textil siendo los colorantes azoicos los más consumidos y se caracterizan por la presencia de un grupo azo (-N=N-) en la molécula. Ejemplos de este tipo de colorantes son el naranja de metilo, el dinitroanilina naranja, orto-nitroanilina y el naranja G.

El compuesto naranja G es un colorante orgánico de tipo azo también conocido como naranja ácido 10 y pertenece a la familia de colorantes e indicadores. Es ampliamente usado en la industria textil. Su fórmula química es  $C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2$  y posee un peso molecular de 452.37 g/mol. Es un polvo anaranjado cristalino ampliamente soluble en agua.

### 1.2.2 MEDICAMENTOS

Restos de medicamentos se están encontrando en aguas residuales, ríos y otras corrientes superficiales. Son un grupo importante dentro de los llamados contaminantes emergentes, compuestos que se vierten en el agua y que no están actualmente regulados. Debido a su impacto en el medio, se están estudiando nuevos procesos de degradación o de eliminación de estos contaminantes en aguas. Medicamentos de uso humano y veterinario son empleados para tratar el ganado como antibióticos, analgésicos y antiinflamatorios, psiquiátricos, antiepilépticos, reguladores lipídicos y B-bloqueantes. Debido a su amplia variedad, los medicamentos son los contaminantes emergentes más importantes. No son persistentes, pero son compuestos relativamente poco biodegradables que son vertidos continuamente y los sistemas desarrollados actualmente de depuración no son capaces de eliminarlos, lo que exige el desarrollo de nuevos sistemas de eliminación. Dentro de la gran variedad de fármacos existentes para el consumo humano, hay un amplio uso de antibióticos que posteriormente son vertidos en fuentes de aguas residuales en forma de desechos severamente contaminantes. Esta

investigación se enfocará en la degradación del fármaco ciprofloxacino, antibiótico perteneciente a la familia de las quinolonas.

### 1.2.2.1 CIPROFLOXACINO (CIP)

Las quinolonas son un grupo de agentes quimioterapéuticos sintéticos. Actualmente existen cuatro generaciones de quinolonas usadas como agentes quimioterápicos entre los que se pueden encontrar el ácido nalidíxico, el ofloxacino, el moxifloxacino y el ciprofloxacino. El ciprofloxacino cuyo nombre sistemático es Ácido 1-ciclopropil-6-fluoro-4-oxo-7-(piperazin-1-il)-quinolin-3-carboxílico, es un antibiótico de amplio espectro activo contra las bacterias Gram-Positivo y Gram-Negativo. Su fórmula química es  $C_{17}H_{18}N_3FO_3$  y tiene un peso molecular de 331.34 g/mol. En la actualidad, este fármaco se encuentra presente significativamente en aguas residuales de hospitales y centros de salud llegando hasta los ambientes acuáticos [10] debido a que los procesos convencionales para tratar el agua de deshecho no son efectivos para la eliminación de contaminantes emergentes, en especial con los fármacos.

### 1.2.3 TRATAMIENTO DE AGUA RESIDUAL

Debido a la propiedad del agua de ser el solvente universal es posible encontrar un gran número de compuestos orgánicos que pueden estar presentes en muestras ambientales y particularmente en el agua de fuentes de abastecimiento. En su trabajo reportado en 2008, Wintgens y colaboradores, [11] destacan la importancia de recargar los acuíferos con agua residual debido a las ventajas que presenta el tratamiento natural de agua y la capacidad de almacenamiento. De igual forma, hacen referencia a que las aguas residuales están muy contaminadas por sustancias químicas lo cual no hace segura la recarga de los acuíferos con este tipo de aguas. Estas aguas residuales podrían

ser utilizadas como fuentes de abastecimiento después de aplicárseles algún tratamiento extensivo.

El tratamiento terciario con sistemas de membranas es una buena opción de tratamiento para aguas residuales para la recarga de acuíferos. Esa técnica permite la remoción cuantitativa de alrededor del 90% de una amplia gama de contaminantes orgánicos e inorgánicos. En este tipo de procesos se presenta un excelente resultado en el tratamiento de agua residual, pero tiene la desventaja de que se genera un residuo denominado “rechazo”, el cual es una disolución concentrada de los contaminantes antes presentes en el agua.

Con la finalidad de evitar la generación de un residuo en la remoción de aguas residuales sería ideal encontrar un proceso que permita destruir todo contaminante orgánico tóxico concentrado en el agua de rechazo del proceso empleado evitando así generar más contaminación con los subproductos.

### 1.2.3.1 PROCESOS BIOLÓGICOS

Actualmente, los tratamientos convencionales como sistemas de lodos activados o filtros biológicos precoladores pueden muy rápidamente convertir una gran variedad de compuestos orgánicos en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y una parte se incorpora inevitablemente a la biomasa, la cual posteriormente por medio de clarificadores pueden ser separados. Estos procesos no funcionan tan eficazmente con moléculas como los emergentes. Un estudio hecho a agua residual de una planta tratadora en Suiza [12] se encontraron compuestos como diclofenaco, naproxeno y carbamazepina, donde se removi6 un 69, 45 y 7%, respectivamente. En el mismo estudio, se realizaron degradaciones de pesticidas como isoproturon, terbutilazina, mecoprop y metamitrona a nivel laboratorio alcanzando casi el 100% de remoci6n, pero con un largo tiempo de adaptaci6n de los lodos activados. Estos

resultados presentan una desventaja para una planta de tratamiento de aguas residuales convencional debido a que la utilización de plaguicidas es realizada durante un corto periodo y cuando el lodo activado recibe una carga de estos contaminantes no se encuentra aclimatado para una remoción satisfactoria [13].

En otro estudio se estimó que cerca del 60-65% de compuestos nonilfenolicos, que contenía un efluente de una planta tratadora de agua, no sufrieron transformación y fueron descargados al ambiente, donde 19% representaban derivados caboxilados, 11% de nonilfenol etoxilado lipofílico (NP1EO) y nonilfenol dietoxilado (NP2EO), 25% de nonilfenol.

### 1.2.3.2 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN

Los tratamientos biológicos se han catalogado como la tecnología más viable en el tratamiento de aguas residuales. Sin embargo, sólo generan una remoción parcial de contaminantes emergentes los cuales en la mayoría son descargados en los efluentes de las plantas tratadoras. Es por esta razón que en la actualidad se busca tecnología más eficiente no sólo para el tratamiento de aguas residuales, sino también para agua de consumo. En los últimos años se han estudiado sistemas basados en membranas ya sea biológicos (MBR) o no biológicos (ósmosis inversa, ultrafiltración y nanofiltración) y procesos avanzados de oxidación (POA). Estos sistemas son considerados como los más apropiados para remover concentraciones eficazmente de contaminantes emergentes.

Los reactores biológicos de membrana (MBR) son considerados como una mejora al tratamiento biológico de aguas residuales, debido a cuestiones económicas es limitada su aplicación en plantas tratadoras de aguas industriales o municipales. Estos sistemas presentan considerables ventajas sobre los tratamientos biológicos convencionales debido a que se operan con una baja carga orgánica en términos de demanda biológica

de oxígeno (DBO), lo que hace que las bacterias se vean obligadas a mineralizar los compuestos orgánicos de poca biodegradabilidad. Además, el largo tiempo de retención de los sólidos da a las bacterias tiempo suficiente para adaptarse al tratamiento de sustancias resistentes a la biodegradación [14].

Dentro de estos procesos avanzados de oxidación, la fotocatalisis heterogénea ha llamado la atención como opción de tratamiento para la eliminación de compuestos emergentes como modelo de aguas de rechazo de procesos de tratamiento de agua para que, en un futuro, esta tecnología pueda ser aplicada para eliminar contaminantes emergentes de aguas de rechazo durante el tratamiento de agua de fuentes de abastecimiento de agua.

### 1.3 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

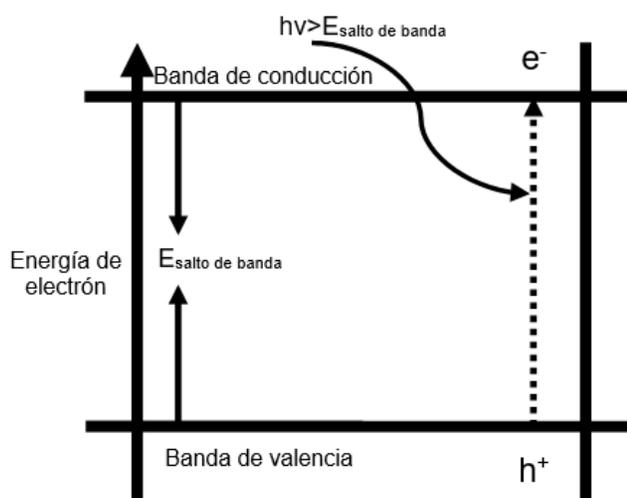
Los catalizadores se definen como sustancias capaces, sin sufrir una alteración química permanente, de modificar la velocidad de las reacciones químicas. Los catalizadores toman parte activa en las reacciones, es decir, no actúan sólo por presencia, formando junto con los reactivos algunos compuestos intermediarios. Estos compuestos intermediarios se descomponen y así regeneran el catalizador. En la fotocatalisis interviene tanto la fotoquímica como la catálisis. De esta forma, tanto la luz como un catalizador son necesarios para alcanzar o acelerar una reacción química por lo cual, la fotocatalisis puede ser definida como “el proceso de aceleración de una reacción fotoquímica ante la presencia de un catalizador”.

Un proceso de fotocatalisis heterogénea ocupa de semiconductores para la catálisis. El inicio del mecanismo de una fotorreacción comienza en la absorción de fotones. En estos procesos, la interacción de fotones genera la aparición de pares electrón-hueco, en donde el catalizador es un semiconductor. En esta situación, los

## INTRODUCCIÓN

electrones fotoexcitados son transferidos a especies reducibles, así como el catalizador acepta electrones provenientes de especies oxidantes que ocupan los huecos. En ambas direcciones el flujo neto de electrones es nulo y el catalizador permanece inalterado.

El concepto de fotocatalisis heterogénea es muy simple: El uso de un semiconductor sólido estable bajo irradiación para estimular una reacción entre la molécula contaminante y el catalizador. Por la definición de catalizador, el sólido puede ser reutilizado después de haber actuado en el proceso fotocatalítico sin sufrir cambios sustanciales.



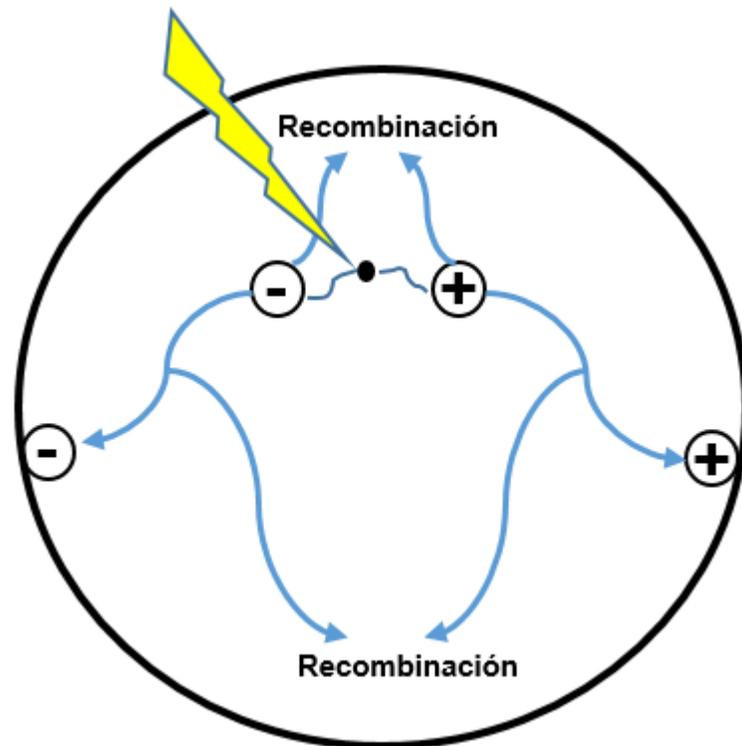
**Figura 1.1.** Diagrama energético de un semiconductor durante la fotoexcitación.

Cuando un semiconductor se encuentra en contacto con un electrolito y contiene un par redox, ocurre una transferencia de carga a través de la interfaz sólido-líquido, esto debido a la diferencia de potencial entre las dos fases involucradas. Un campo eléctrico se forma en la superficie del semiconductor y con ello las bandas se curvan acorde a la forma del campo eléctrico direccionándose desde el interior del semiconductor hacia su superficie. Durante el proceso de foto-excitación (figura 1.1), cuando un fotón es

## INTRODUCCIÓN

absorbido y éste tiene energía suficiente, las bandas ya curvadas adquieren las condiciones necesarias para la separación de cargas y formación del par electrón-hueco.

En las partículas de un semiconductor no existe contacto óhmico lo cual permita extraer la mayoría de los pares electrón-hueco y así transferirlas por un conductor externo hacia otro electrodo lo cual significa que las dos cargas del par podrían reaccionar en la interacción del semiconductor y electrolito con especies en disolución. Cuando los pares electrón-hueco se generan en una partícula de semiconductor, éstos migran hacia la superficie partiendo del interior de la partícula. Si los pares electrón-hueco son separados lo suficientemente rápido pueden ser usados para reacciones químicas en la superficie del fotocatalizador como por ejemplo la oxidación o reducción de contaminantes (figura 1.2).



**Figura 1.2.** Comportamiento de electrones y huecos en una partícula de semiconductor bajo irradiación de luz solar simulada.

Tanto los óxidos como los sulfuros metálicos son materiales que pueden ser ampliamente usados como semiconductores con aplicaciones fotocatalíticas. De acuerdo con la ecuación de Planck ( $E=h\nu$ ) y la velocidad de la luz ( $c=\lambda\nu$ ), para que pueda darse la formación del par electrón-hueco, la radiación incidente debe ser igual o mayor que la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) del material y se calcula con la siguiente ecuación:

$$E_g = \frac{hc}{\lambda}$$

En donde  $E_g$  representa la energía de banda prohibida,  $h$  representa la constante de Planck y  $c$  es la velocidad de la luz. En el proceso de fotocatalisis heterogénea se usan principalmente semiconductores que tengan como característica principal bajas conductividades que son influenciadas primordialmente por la temperatura.

### 1.3.1 SEMICONDUCTORES EMPLEADOS EN FOTOCATÁLISIS

Los semiconductores que se emplean para fotocatalisis heterogénea tienen como característica general que sus conductividades son bajas y éstas aumentan considerablemente con la temperatura. La semiconductividad suele ser extrínseca, lo que quiere decir que es inducida por la acción de dopantes. Debido a que tienen la capacidad de realizar intercambio de electrones con diferentes especies absorbidas en la superficie reactiva, los semiconductores pueden catalizar las mismas reacciones que los metales nobles o de transición.

El catalizador desempeña un papel esencial en la eficacia de la fotoconversión, y su composición química, así como su estructura son importantes para su desempeño en todas las etapas de proceso involucradas incluyendo tanto la absorción como la dispersión de la energía radiante y la adsorción del sustrato y compuestos derivados.

## INTRODUCCIÓN

Normalmente los semiconductores empleados en fotocátalisis heterogénea cuentan con una alta densidad de defectos en su red cristalina. La naturaleza de los defectos que se presenten en la estructura cristalina del semiconductor dependerá del método de síntesis empleado. Por encima de la excitación óptica, los portadores libres de carga son rápidamente atrapados en los defectos. Se ha comprobado el papel que juegan las vacantes en el bloqueo de los portadores de carga.

Muchos de los materiales semiconductores tienen la propiedad de dar un electrón libre al cristal sin crear un hueco al mismo tiempo, a estos elementos se les denomina donantes. Esta condición hace a los semiconductores "tipo n" debido a que pueden conducir la corriente parcialmente mediante sus electrones de conducción, por lo que es una corriente de carácter negativa. Sin embargo, es necesario aclarar que siempre existirán huecos mientras la temperatura sea superior al cero absoluto ( $-273.15^{\circ}\text{C}$ ) ya que algunos enlaces se rompen por efecto térmico. En un material "tipo n" los electrones son los portadores de carga "mayoritarios".

Por otra parte, podemos tener la situación de disponer de un hueco para la conducción. Al existir una vacante, los electrones de las inmediaciones tratarán de cubrirla, con lo que el hueco podrá "desplazarse". En este caso, a los elementos cuyos átomos producen este fenómeno en los semiconductores se les denomina aceptores, por su predisposición a aceptar electrones ligados. Como añaden huecos al material sin añadir los electrones de conducción correspondientes, se dice que hacen al material de "tipo p", por cuanto éste conduce fundamentalmente por huecos de carácter positivo.

Uno de los fotocatalizadores más usados, debido a su alto rendimiento, es el  $\text{TiO}_2$ , el cual ha demostrado su efectividad al degradar diversos contaminantes por medio de fotocátalisis heterogénea. Uno de los inconvenientes que muestra el  $\text{TiO}_2$  es su amplia

energía de banda prohibida [15, 16, 17] lo cual permite su uso efectivo únicamente en luz ultravioleta.

Recientemente el diseño de fotocatalizadores que muestren respuesta a la luz visible ha tomado mayor interés dentro de la comunidad de investigadores. Esto debido a la posibilidad de usar el espectro de luz solar el cual comprende gran parte de la luz visible. En la búsqueda de semiconductores que cumplan con este requerimiento, un semiconductor polimérico, llamado nitruro de carbono grafítico ( $g-C_3N_4$ ), está siendo ampliamente investigado y considerado como una nueva generación de fotocatalizadores debido a su fácil síntesis, alta estabilidad fisicoquímica y su fácil obtención en la naturaleza.

### 1.4. SEMICONDUCTOR POLIMÉRICO

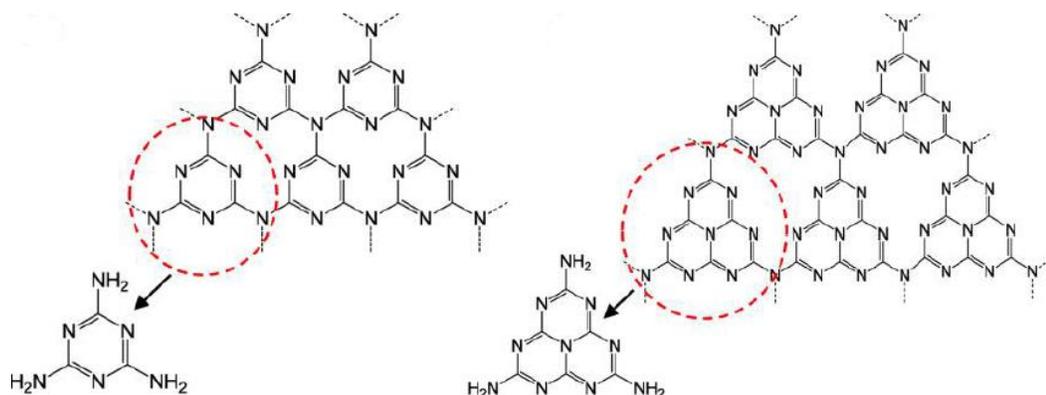
Los polímeros semiconductores actúan de manera similar a los semiconductores dopados con silicio o germanio. Su conductividad se encuentra en el rango intermedio entre los aislantes y los conductores. Existen 3 tipos de semiconductores: Expromero, Ipromero y Uimero. La semiconducción en polímeros es un efecto debido a la deslocalización de electrones  $\pi$  en una secuencia alternante de enlaces sencillos y dobles. Dentro de este grupo de semiconductores, ha tomado gran relevancia el  $g-C_3N_4$  en el área de la fotocatálisis debido a sus características que más adelante se detallarán.

El nitruro de carbono grafítico ( $g-C_3N_4$ ) no es nuevo del todo, es considerado uno de los polímeros artificiales más antiguos que han sido reportados en la literatura científica. La historia de los polímeros  $g-C_3N_4$  así como de sus precursores se remonta al año 1834, donde la forma 'melón', el polímero lineal de tri-s-triazinas interconectadas a través de un nitrógeno secundario fue descubierta por Berzelius y nombrado por Liebig

[18, 19]. El uso del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en el área de la fotocatalisis heterogénea inició alrededor de hace 12 años, en 2006 [20].

El descubrimiento del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> como semiconductor libre de metales y usado como fotocatalizador para evaluar la evolución de H<sub>2</sub> fue reportado por primera vez por Wang y colaboradores en 2009 [21]. Este descubrimiento provocó que gran parte de la investigación científica sobre fotocatalizadores se centrara en semiconductores poliméricos y ya no en materiales inorgánicos [22].

Generalmente existen siete fases de C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> los cuales son α-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, β-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> cúbica, C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pseudo cúbica, g-h-triazina, g-o-triazina y g-h-heptazina y poseen energía de banda prohibida de aproximadamente 5.49, 4.85, 4.30, 4.13, 2.97, 0.93 y 2.88 eV, respectivamente [23]. Se encontró que las unidades básicas para establecer alótopos de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> son los anillos de triazina (C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>) y de tri-s-triazina/heptazina (C<sub>6</sub>N<sub>7</sub>) [24], estas estructuras se muestran en la figura 1.3.



**Figura 1.3.** Estructura de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> base triazina (izquierda) y base tri-s-triazina/heptazina (derecha) [25].

De todas las fases de nitruro de carbono antes mencionadas, el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> base tri-s-triazina es el más favorecido y es la fase más estable de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a condiciones

ambientales [26]. La mayoría de los trabajos indican que la policondensación de melamina, cianamida, diciandiamida o urea forman un polímero 'melón' partiendo de unidades 'melem' manifestando un patrón estable [27]. Por esto, la tri-s-triazina es reconocida generalmente como el bloque fundamental para la una formación típica de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Dado que el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> polimérico está formado de elementos abundantes en el planeta (nitrógeno y carbono) es versátil para poderse llevar a cabo reacciones que alteren la actividad en su superficie sin que esto afecte su estructura y su composición. Debido a la característica polimérica del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> la superficie del material se puede modular fácilmente mediante diversas técnicas.

En comparación con el TiO<sub>2</sub>, el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> cuenta con energía de banda prohibida moderada de 2.7 a 2.8 eV indicando que absorbe luz visible con longitud de onda de aproximadamente entre 450 y 460nm. Como el alótopo más estable de entre las estructuras C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> es térmicamente estable hasta 600°C en aire. Además, el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> es químicamente estable y no se disuelve en ácidos, bases ni en solventes orgánicos. Por lo tanto, con todas las propiedades interesantes que posee el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> es considerado como un fotocatalizador prometedor el cual podría propiciar grandes cambios dentro de las aplicaciones fotocatalíticas.

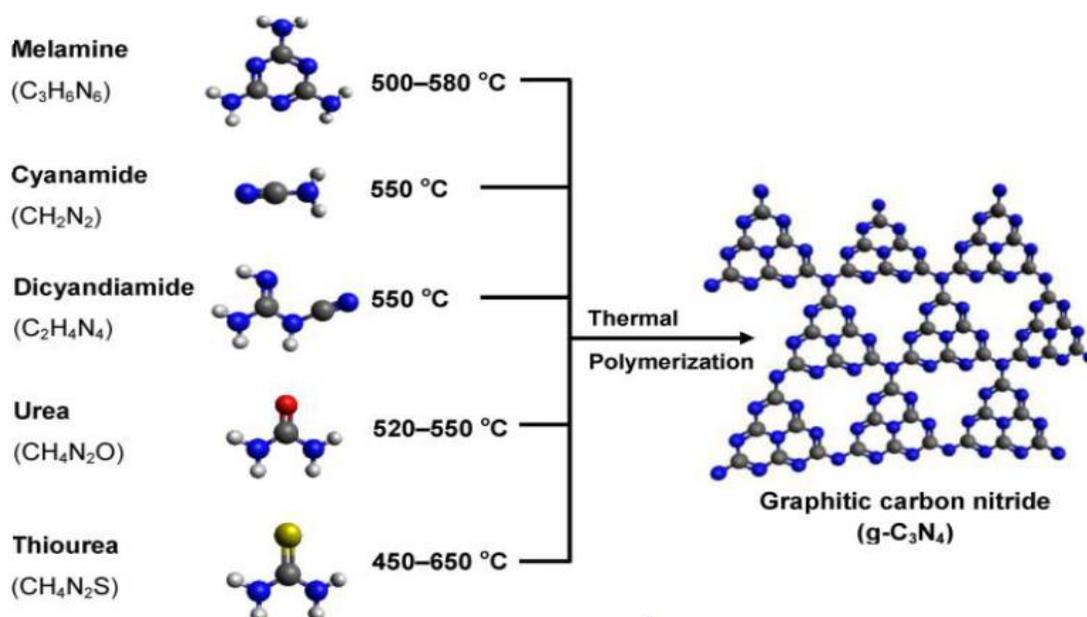
Sin embargo, las aplicaciones prácticas aún se ven obstaculizadas por varios aspectos y deficiencias del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puro. Debido al alto grado de recombinación de portadores de carga, baja conductividad eléctrica y la poca absorción arriba de 460nm [28], diversas modificaciones al g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puro tales como técnicas de síntesis, modulación de la estructura electrónica y diseño de nanoestructuras se han llevado a cabo para optimizar la fotoactividad [29].

En términos de diseño de nanoestructuras, las morfologías de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se han controlado por medio de diferentes formas geométricas estructuradas por medio de diversas rutas de síntesis tales como el uso de plantillas suaves y duras, preorganización supramolecular y estrategias de exfoliación [30]. El desarrollo de diversas heterouniones basadas en g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y semiconductores que mejoren las propiedades fisicoquímicas con una notable actividad fotocatalítica marcan un creciente requerimiento para que el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pueda ser empleado en aplicaciones específicas.

Hasta ahora, los investigadores han tratado de mejorar el desempeño fotocatalítico del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> por medio de deposición de metales nobles, dopaje de metales, nanomateriales de carbono y acoplamiento con otros semiconductores. Debido a sus características atractivas descritas anteriormente, numerosos compuestos tanto orgánicos como inorgánicos e incluso nanopartículas de diversos metales han sido depositadas en la superficie del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> formando compósitos híbridos lo cual modifica la actividad del nitruro de carbono [31]. Entre los parámetros que pueden ser modificados, la formación de una estructura de bandas apropiada en la interfaz de la heterounión es, sin duda, el requisito más importante para mejorar la eficiencia en separación de cargas para aumentar el desempeño fotocatalítico [32]. Muchos descubrimientos importantes en heterouniones basadas en g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> han sido ampliamente reportados en los últimos años.

### 1.4.1 SÍNTESIS Y PROPIEDADES DEL g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Desde que Wang y colaboradores demostraron que el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> podría ser un fotocatalizador prometedor para evolución de H<sub>2</sub> [14] se han realizado grandes esfuerzos para sintetizarlo por medio de tratamiento térmico de diversos precursores nitrogenados como la urea, tiourea, cianamida, dicianidamida entre otros (Figura 1.4).



**Figura 1.4.** Esquema de proceso de síntesis de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> por polimerización térmica de diferentes precursores nitrogenados, las esferas negras, azules, blancas, rojas y amarillas representan átomos de C, N, H, O y S, respectivamente [20].

Basados en el trabajo de Wang, diversos estudios se realizaron para la síntesis de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> usando como precursor cianamida [33], se emplearon las técnicas de caracterización de análisis termogravimétrico (TGA) y difracción de rayos X (XRD) para monitorear las reacciones de los compuestos intermediarios. La síntesis se realizó por medio de una combinación de poliadición y polimerización con lo cual, las moléculas de cianamida fueron condensadas a diciandiamida y melamina a 203 y 234°C, respectivamente. A 335°C se encontraron productos derivados de melamina. Al aumentar la temperatura hasta 390°C dio como resultado la formación de unidades tri-s-triazina a través de reordenamientos de melamina. Finalmente, el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se obtuvo a 520°C a través de condensación continua, volviéndose inestable al alcanzar los 600°C.

En su trabajo, Mo y colaboradores [34] estudiaron la influencia de la temperatura de calcinación en la estructura cristalina, la evolución de la morfología y los cambios de la energía de banda prohibida del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> usando como precursor la melamina. Se demostró,

por medio de difracción de rayos X, que el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> quedaba completamente formado sólo a 500°C. Los picos característicos de una muestra calcinada a 450°C eran notoriamente diferentes a las demás muestras lo cual se dedujo que era debido a la presencia de productos derivados de 'melem'. Al incrementar la temperatura, la estructura del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se tornó más delgada y con la aparición de abundantes poros en su superficie.

Además de emplear cianamida y melamina como precursores nitrogenados para sintetizar g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, se ha usado tiourea, el cual es un compuesto que contiene azufre, para formar g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> por medio de tratamiento térmico [35]. Trabajos previos de Ang y Chang [36] demostraron que en presencia de TiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub> una estructura 'melón' se obtiene a temperatura de 400°C usando tiourea como precursor. Sin embargo, el bajo grado de polimerización y la formación incompleta de una estructura de banda electrónica proporcionan un rendimiento fotocatalítico moderado del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

### 1.4.2 HETEROUNIONES BASADAS EN g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

El g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> cuenta con una banda prohibida que, como se explicó anteriormente, es la región vacía que abarca de la parte superior de la banda de valencia (BV) a la parte inferior de la banda de conducción (BC). Al absorberse un fotón con energía igual o superior al valor de la región de banda prohibida se produce la excitación de un electrón de la BV a la BC dejando atrás un estado vacío conocido como hueco positivo. Una vez separados los portadores de carga que luego migran a la superficie del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, son responsables de llevar a cabo los procesos de oxidación y reducción para la conversión fotocatalítica de las moléculas de reactivo, el proceso se esquematiza en la figura 1.2.

La ubicación de los sitios activos, donde se produce la fotoexcitación, puede ser ya sea en la superficie del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> o en la interfaz de otro semiconductor o cocatalizador [37]. En este caso, la función principal del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> es absorber luz, producir el par hueco-

electrón y transportarlos a su superficie o a la de un co-catalizador. Sin embargo, el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> es químicamente activo solo cuando los electrones y huecos fotoinducidos son consumidos simultáneamente antes de que se recombinen lo cual ocurre en fracción de nanosegundos. Diversas estrategias se han empleado para tratar de disminuir la recombinación en el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> con el fin de mejorar el desempeño fotocatalítico. Dentro de estas estrategias, la formación de heterouniones híbridas basadas en g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ha logrado captar la atención de la comunidad científica en el campo de la fotocatalisis. Usualmente, una heterounión basada en g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se basa en el uso de este material con otro semiconductor o cocatalizador.

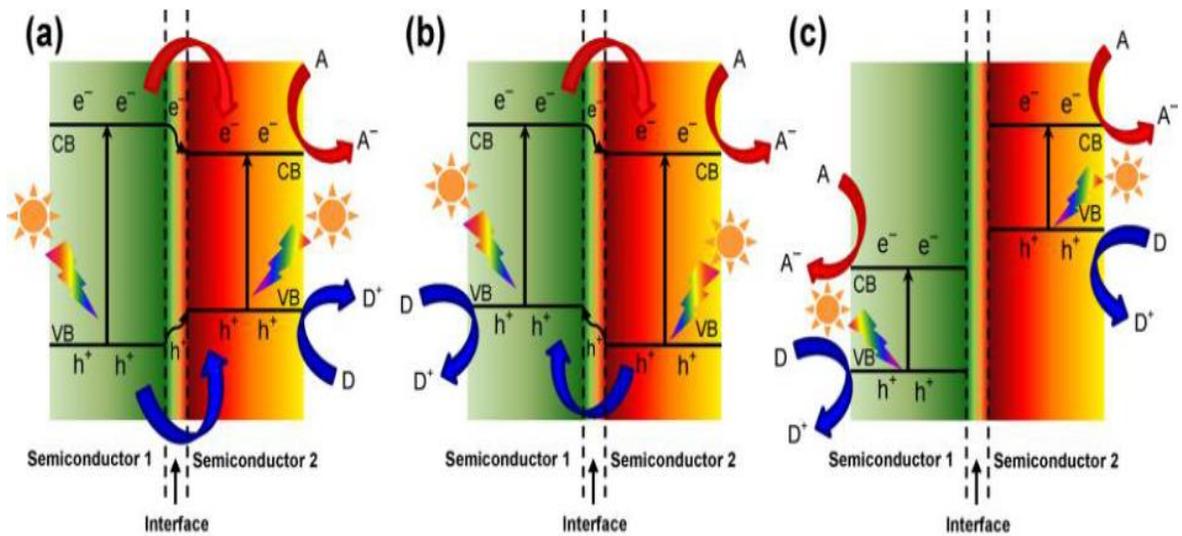
En una heterounión semiconductor-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, los potenciales de la banda de valencia y de la banda de conducción pueden ser mayores o menores comparados con los potenciales de la BV y BC del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Al acoplarse el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> con otro semiconductor de estructura electrónica diferente se genera una nueva estructura electrónica. En otras palabras, las bandas de valencia y conducción de los semiconductores que forman el compuesto híbrido se conectan en la interfaz de la heterounión como resultado de la diferencia de potencial de los dos materiales. De acuerdo con la ubicación de la energía de banda prohibida y los potenciales de la BV y la BC de los semiconductores, la estructura electrónica de una heterounión se clasifica en tres tipos ya establecidos. De acuerdo con esta clasificación y a la figura 1.5, el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> representa el semiconductor 1 o el semiconductor 2 dependiendo de la estructura de bandas del otro material.

- Tipo I: En este tipo de alineación (figura 1.5 a), tanto el potencial de la BV como de la BC del semiconductor con la energía de banda prohibida menor (semiconductor 2) están confinados dentro de la energía de banda prohibida del otro semiconductor (semiconductor 1). Por lo tanto, bajo irradiación de luz con energía igual o mayor a las bandas prohibidas de

## INTRODUCCIÓN

ambos semiconductores, se lleva a cabo la fotogeneración de pares electrón-hueco. Esto ocasiona que se las cargas se transfieran y se acumulen solo en uno de los compuestos que conforman la estructura híbrida. Debido a que los portadores de carga se acumulan en un solo semiconductor no se observa una mejora general en el sistema.

- Tipo II: En este tipo de heterounión, mostrado en la figura 1.5 b, los potenciales de las bandas de valencia y conducción del semiconductor 1 y del semiconductor 2 se encuentran traslapadas. Como resultado de la interacción de los dos semiconductores, se forma una flexión de bandas ocasionando la migración de los portadores de carga a direcciones opuestas. Esto mejora significativamente la separación de los pares electrón-hueco y retarda la recombinación de cargas lo cual prolonga el tiempo de vida de electrones y huecos libres.
- Tipo III: En este tipo de heterounión (figura 1.5 c), la banda de valencia y la banda de conducción del semiconductor 1 se encuentran por debajo de la banda de valencia del semiconductor 2. Debido a que no hay un contacto en las bandas de los dos diferentes materiales, la separación de los portadores de carga se hace individualmente en cada uno de los semiconductores. Esto ocasiona que la recombinación se lleve a cabo muchas veces de manera casi instantánea.



**Figura 1.5.** Diagrama de estructura de bandas de los diferentes tipos de heterouniones, (a) Tipo I, (b) Tipo II y (c) Tipo III. A y D representan un aceptor y un donador de electrón, respectivamente [20].

Para el tipo de alineamiento II, a pesar de que se puede lograr una separación efectiva de carga, el principal inconveniente es que la efectividad de los portadores de carga para oxidar y reducir se ven minimizados en el proceso de transferencia de cargas. Por lo cual, efectuar una reacción redox eficiente presenta un gran reto. En los últimos años, se han incrementado el número de estudios de investigación acerca de heterouniones basadas en  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  y semiconductores tratando de mejorar el desempeño fotocatalítico.

Dentro de las heterouniones recientemente más investigadas se encuentra el sistema  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$  para evaluar la evolución de  $\text{O}_2$  [38],  $\text{BiVO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$  principalmente empleado para reducción de  $\text{CO}_2$  [39],  $\text{MoO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$  se ha usado para degradación del colorante orgánico rodamina B (RhB) y la evolución de  $\text{H}_2$  [40], la heterounión  $\text{TiO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$  ha sido ampliamente investigada y empleada con diversos fines catalíticos como la evolución de  $\text{H}_2$  [41], degradación de múltiples contaminantes [42] y evolución de  $\text{O}_2$  [43]. En la tabla 1.1 se presentan diversos trabajos publicados de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  para fotocatalisis.

**Tabla 1.1.** *Diversos trabajos publicados sobre heterouniones de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y semiconductores para aplicaciones fotocatalíticas.*

Fotocatalizadores	Tipo de heterounión	Aplicación	Referencia
TiO <sub>2</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Tipo II	Degradación de naranja de metilo	(2015) [44]
TiO <sub>2</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Tipo II	Producción de H <sub>2</sub> y degradación de ciprofloxacino	(2016) [45]
Ti <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Tipo II	Degradación de rodamina B	(2015) [46]
TiO <sub>2</sub> -B/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Tipo II	Evolución de H <sub>2</sub>	(2015) [47]
BiVO <sub>4</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Tipo II	Degradación de ciprofloxacino	(2018) [48]
Ag/Ag <sub>2</sub> S/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Tipo I	Degradación de rodamina B	(2018) [49]
AgVO <sub>3</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Tipo II	Degradación de bisfenol A	(2015) [50]
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Tipo II	Degradación de rodamina B	(2015) [51]
OG/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /MoS <sub>2</sub>	Tipo II	Evolución de H <sub>2</sub>	(2018) [52]
TiO <sub>2</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Tipo II	Degradación de naranja de metilo	(2018) [53]

En la presente investigación se crearán heterouniones basadas en g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y los semiconductores WO<sub>3</sub> y BiPO<sub>4</sub> para la degradación contaminantes como son el colorante orgánico naranja G (OG) y el fármaco ciprofloxacino (CIP).

## 1.5. HIPÓTESIS

El desempeño fotocatalítico del material bidimensional g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se incrementará con la síntesis de compósitos de semiconductores como BiPO<sub>4</sub> y WO<sub>3</sub> disminuyendo la recombinación de cargas fotogeneradas y al modificar sus propiedades fisicoquímicas utilizando SiO<sub>2</sub> como agente templante.

## 1.6. OBJETIVO GENERAL

Sintetizar los semiconductores g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y BiPO<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> utilizando métodos de química suave para determinar sus propiedades fisicoquímicas. Asimismo, el estudio de la influencia de su actividad fotocatalítica en la degradación de contaminantes

orgánicos utilizando el ciprofloxacino como antibiótico y el naranja G como colorante azo en medio acuoso bajo irradiación de luz solar simulada.

### 1.6.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a partir de diferentes precursores y uso de agentes templantes para modificación de sus propiedades fisicoquímicas.
- Preparar los semiconductores WO<sub>3</sub> y BiPO<sub>4</sub> mediante los métodos de cavitación hidrodinámica y co-precipitación, respetivamente.
- Desarrollar los sistemas WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y BiPO<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a diferentes porcentajes.
- Caracterizar los materiales sintetizados mediante las técnicas de difracción de rayos X (XRD), espectroscopía de reflectancia difusa (DRS), fisorción de nitrógeno por método BET, microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis elemental y microscopía electrónica de transmisión (TEM).
- Evaluar la actividad fotocatalítica del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> modificado, WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y BiPO<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mediante la degradación de contaminantes emergentes como el colorante orgánico naranja G (OG) y el fármaco ciprofloxacino (CIP) bajo irradiación de luz solar simulada.
- Determinar las especies reactivas predominantes en el proceso fotocatalítico a través del uso de secuestradores de especies reactivas.
- Examinar el grado de mineralización de los contaminantes naranja G (OG) y ciprofloxacino (CIP) durante el proceso fotocatalítico utilizando como fotocatalizadores los materiales sintetizados.

## CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 2.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se describen las metodologías de preparación de los diferentes compósitos usados en la degradación fotocatalítica de diversos contaminantes, los reactivos que fueron empleados durante las síntesis, así como las técnicas de caracterización a las que fueron sometidos los fotocatalizadores sintetizados. Asimismo, se detalla la metodología analítica empleada para el seguimiento de la actividad fotocatalítica en la degradación de colorantes y fármacos en disolución acuosa.

### 2.2. SÍNTESIS DE g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Para la obtención de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, en el presente trabajo se emplearon melamina y cianamida, dos precursores ricos en nitrógeno, los cuales, por método de calcinación, permiten la fácil formación de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> por polimerización térmica. Usando el precursor cianamida, se empleó un procedimiento adicional para la obtención de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> poroso, empleando el procedimiento de Bo Lin et al. [54]

#### 2.2.1. MELAMINA

La síntesis de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a partir de melamina se lleva a cabo mediante el proceso de policondensación, en el cual, cuando el precursor nitrogenado alcanza una temperatura aproximada de 335°C es posible obtener todos los productos que tienen su base en la molécula de la melamina. Al incrementarse la temperatura a 390°C se presenta la formación de unidades de triazina al reordenarse la melamina. Finalmente, el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se obtiene a 500°C. En el presente trabajo se partió de 5g de polvo de melamina y le fue

aplicado tratamiento térmico de 500°C por un periodo de 4 horas. Finalizado el proceso de calcinación, se procedió a retirar el crisol de porcelana para enfriarlo a temperatura ambiente y posteriormente pulverizarlo en un mortero de ágata.

### 2.2.2. CIANAMIDA

La síntesis de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a partir de cianamida se lleva a cabo mediante calcinación de igual manera que la melamina, utilizando un crisol de porcelana en el cual fueron agregados 5mL de cianamida (CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Sigma-Aldrich) y se colocó en una estufa de secado a 80°C durante 10 horas. Al finalizar el proceso, se obtuvo un sólido blanco el cual fue calcinado a 500°C durante 4 horas en un horno eléctrico. Después del proceso de calcinación, el producto resultante fue enfriado a temperatura ambiente, se pulverizó y homogeneizó en un mortero de ágata. De la misma manera se realizó un proceso modificado para formar g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> poroso empleando cianamida como precursor, siguiendo el procedimiento mostrado por Bo Lin et al [54]. Primeramente, se prepararon tres soluciones que se describen a continuación:

Solución A.- Solución compuesta por 10 mL de tetraetil ortosilicato (Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, Sigma-Aldrich) y 50 mL de etanol.

Solución B.- Solución compuesta de 10 mL de hidróxido de amonio, 20 mL de agua destilada y 50 mL de etanol.

Solución C.- Solución compuesta por 6 mL de Tetraethyl orthosilicate (Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, Sigma-Aldrich), 29 mL de etanol y la cantidad correspondiente de polímero polivinilpirrolidona ((C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>NO)<sub>n</sub>), (0.25g, 0.50g, 0.75g, 1.0g, 1.5g).

## METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El procedimiento de preparación de nanoesferas de óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) se describe a continuación:

1. La solución A y B fueron agitadas vigorosamente por separado durante un periodo de 10 minutos y se mezclaron entre ellas. La nueva solución se mantuvo en agitación por 2.5 horas a temperatura de  $40^\circ\text{C}$ .
2. La solución C se agitó durante 10 minutos a  $60^\circ\text{C}$  y posteriormente fue goteada sobre la solución compuesta por solución A y B. Terminado el proceso de goteo, se mantuvo en agitación por 2 horas a  $40^\circ\text{C}$ .
3. El producto resultante de la agitación se dejó reposar por diez horas. Terminado este periodo se centrifugó y se puso a secar en una estufa de secado a  $80^\circ\text{C}$ .
4. El sólido resultante fue calcinado a  $700^\circ\text{C}$  durante 6 horas en una mufla eléctrica. Al terminar de calcinarse, el polvo resultante fue molido en un mortero de ágata para homogeneizarlo.
5. Por cada gramo de producto salido del proceso de calcinación se prepararon 10 mL de una solución acuosa al 10% de ácido clorhídrico (HCl, Desarrollo de especialidades Químicas) pudiendo así verter el polvo.
6. Ya con el polvo, se agitó la solución por un periodo de 2 horas a  $70^\circ\text{C}$  de temperatura. Al finalizar el tiempo de agitación, fue secado a  $80^\circ\text{C}$  durante aproximadamente 10 horas, obteniendo finalmente nanoesferas aglomeradas de  $\text{SiO}_2$ .

Ya obtenidas las nanoesferas de  $\text{SiO}_2$ , se prosiguió a sintetizar el g- $\text{C}_3\text{N}_4$  poroso mediante el siguiente proceso:

## METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Por cada gramo de nanoesferas de  $\text{SiO}_2$  que se obtuvo, en un vaso de precipitado se agregaron 5 mL de cianamida ( $\text{CH}_2\text{N}_2$ , Sigma-Aldrich) para obtener una relación 1:1. La solución formada por nanoesferas de  $\text{SiO}_2$  y cianamida, se agitó por un periodo de 2 horas a  $60^\circ\text{C}$  y posteriormente se trasladó a una estufa de secado donde permanecerá hasta obtener un sólido blanco, el cual fue molido en un mortero de ágata y se calcinó en una mufla eléctrica a  $500^\circ\text{C}$  durante 4 horas.

Posteriormente, se vertió el producto completo en una solución de 75 mL de agua destilada y 25 ml de ácido fluorhídrico y se agitó durante 4 horas. Terminado el proceso de agitación, el pH de la solución fue neutralizado por medio de lavados y centrifugación de 40 minutos a 4000 RPM para después secarlo en una estufa de secado durante 10 horas a  $80^\circ\text{C}$ . Ya seco, se procedió a molerlo en un mortero de ágata y el producto final está listo para ser usado.

### 2.3. TRIÓXIDO DE TUNGSTENO ( $\text{WO}_3$ )

En una solución acuosa al 10% de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ , Desarrollo de especialidades Químicas) se disolvió 1.10 g. de paratungstato de amonio hidratado ( $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich) en un vaso de precipitado por medio de agitación vigorosa manteniendo una temperatura de  $80^\circ\text{C}$  por 60 minutos. Terminado el tiempo de agitación, se procedió a colocar la solución obtenida en un equipo de ultrasonido durante 2 horas para llevar a cabo el proceso de cavitación hidrodinámica y así obtener la dispersión total del precursor en la solución. Al finalizar este tiempo, la solución obtenida se mantuvo en reposo durante una noche a temperatura ambiente. Posteriormente, se neutralizó el pH utilizando agua destilada mediante lapsos de centrifugación de 20 minutos a 4,000 RPM. El material ya lavado fue llevado a un horno de secado donde permaneció a  $80^\circ\text{C}$  hasta evaporar en su totalidad el líquido restante.

Enseguida, el precursor solidificado fue homogeneizado en un mortero de ágata para posteriormente ser colocado en un crisol de porcelana para aplicarle tratamiento térmico en un horno eléctrico a 500°C durante un periodo de 4 horas. Al concluir el tiempo de calcinación se retiró el crisol de porcelana para ser enfriado a temperatura ambiente. El producto final fue molido en un mortero de ágata.

### 2.4. FOSFATO DE BISMUTO (BIPO<sub>4</sub>)

El compuesto fosfato de bismuto (BiPO<sub>4</sub>) fue sintetizado vía co-precipitación, preparando las siguientes soluciones:

- 1) En 50ml de agua destilada se disolvieron 0.8819 g de fosfato de sodio (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, Control técnico y representaciones)
- 2) En una solución al 10% de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>, Desarrollo de especialidades Químicas) se disolvieron 1.5958 g de nitrato de bismuto pentahidratado (Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O, Aldrich)

Ambas muestras fueron puestas en agitación vigorosa por un lapso de 30 minutos manteniendo en todo momento una temperatura de 60°C. A continuación, la solución de nitrato de bismuto pentahidratado fue vertida gota a gota por medio de una bureta sobre la solución de fosfato de sodio, conservando agitación vigorosa pudiendo observar la formación de una suspensión color blanco. Terminando el proceso de goteo, la suspensión fue dejada con una agitación vigorosa durante 60 minutos. Finalizado este proceso, el producto resultante fue puesto en un horno de secado donde permaneció a 80°C hasta la evaporización total de la suspensión. Ya seco, el polvo catalizador fue enfriado a temperatura ambiente y se molió en un mortero de ágata.

## **2.5. COMPÓSITOS**

Compósitos híbridos a base de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> fueron obtenidos con porcentajes menores en peso total de WO<sub>3</sub> (1%, 3%, 5%, 7% y 10%), así como de BiPO<sub>4</sub> (1%, 2%, 3%, 5% y 10%). En la presente metodología de la formación de los compósitos se usará la nomenclatura X/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> donde X representará la parte no orgánica del fotocatalizador (WO<sub>3</sub>, BiPO<sub>4</sub>).

Una solución de 16 mL de agua destilada y 16 mL de etanol se agitó por 10 minutos a temperatura ambiente. Habiendo concluido el periodo de agitación, se agregó el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y el compuesto X usando los porcentajes en peso definidos. Posteriormente, la solución fue agitada por 30 minutos a temperatura de 60°C y se trasladó la solución a un equipo de ultrasonido donde permaneció por 60 minutos. La solución obtenida fue llevada a un horno de secado fijando una temperatura de 80°C hasta lograr la evaporización total del líquido. Ya seco, el polvo catalizador X/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, fue enfriado a temperatura ambiente y se molió en un mortero de ágata.

## **2.6. CARACTERIZACIÓN**

### **2.6.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVO**

La caracterización estructural de cada una de las muestras sintetizadas se llevó a cabo mediante la técnica de difracción de rayos X, para la cual se hizo uso de un difractómetro BRUKER ADVANCED X-RAY SOLUTIONS D8 con radiación de Cu K $\alpha$  ( $\lambda_{RX}$ = 1.5418 Å) con filtro de níquel y equipado con detector Vantec de alta velocidad. El intervalo de medida 2 $\theta$  empleado fue de 10 a 70°. Por medio del programa Xpert HighScore Plus se identificó la fase contenida en cada una de las muestras analizadas.

**2.6.1.1. DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE CRISTAL**

Haciendo uso del difractograma obtenido del equipo BRUKER ADVANCED X-RAY SOLUTIONS D8, se obtuvo una aproximación del tamaño de cristal de cada una de las muestras de fotocatalizador sintetizadas, para dicho propósito se empleó la ecuación de Scherrer [55]

$$S = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.1)$$

En donde S es el tamaño aproximado de cristal; K, una constante que se aproxima a la unidad;  $\beta$  es el ancho medio del pico que representa la reflexión más intensa;  $\theta$  es el ángulo de Bragg en grados y  $\lambda$  es la longitud de onda que fue usada en la difracción.

**2.6.1.2. DETERMINACIÓN DE DEFORMACIÓN DE RED**

Hay dos propiedades principales que pueden ser extraídas del análisis del pico más ancho de un difractograma: el tamaño de cristal y la deformación de red. La deformación de red es una medida de la distribución de las constantes reticulares que surgen de las imperfecciones del cristal, como la dislocación de la red. La difracción de rayos X se usa para la investigación de la distribución de la dislocación [56]. Para este trabajo, la determinación de la deformación de red fue estimada mediante el uso del difractograma generado para cada una de las muestras de fotocatalizador y empleando la siguiente ecuación [57]

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad (2.2)$$

En la que  $\beta$  es la medida a la mitad del pico con máxima intensidad y  $\theta$ , es el ángulo del pico con mayor intensidad. Los resultados fueron corroborados mediante el programa Xpert High Score Plus.

### 2.6.2. CÁLCULO DE LA ENERGÍA DE BANDA PROHIBIDA

A diferencia de un material aislante, la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) de un semiconductor es mucho menor y para que los electrones se puedan excitar de la banda de valencia a la banda de conducción es necesario que la energía de radiación absorbida sea igual o mayor a la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) del material. En la presente investigación se hizo una estimación de la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) de cada material semiconductor híbrido sintetizado para lo cual se empleó un espectrofotómetro EVOLUTION 220 UV-VIS equipado con una esfera de integración.

Se obtuvieron los espectros de reflectancia difusa y con éstos se determinó la longitud de onda con la mayor absorbancia de cada muestra trazando una pendiente en el punto en el que se presenta la máxima absorbancia y se extrapola hasta el eje de las abscisas obteniendo así el valor de  $\lambda_g$  que se usará en la siguiente ecuación [58]:

$$E_g = h\nu_g = \frac{hc}{\lambda_g} \quad (2.3)$$

Donde  $h$  es la constante de Planck con valor  $6.6260 \times 10^{-34}$  J•s,  $c$  es la velocidad de la luz que equivale a 299 792 458 m/s y  $\lambda_g$  es la longitud de onda de máxima absorción obtenida de los espectros de reflectancia difusa, se determina el valor la energía de banda prohibida.

### 2.6.3. CÁLCULO DEL ÁREA SUPERFICIAL BET

Obtener el área superficial de un material por método de Brunauer, Emmett y Teller (BET), conlleva a generar isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  las cuales consisten en la adsorción de nitrógeno en fase gas sobre la superficie del sólido a una temperatura de 77°K (-196°C). La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC por sus siglas en inglés) clasifica las distintas isotermas en seis tipos bien definidos, como se muestra en la figura 2.1. [59].

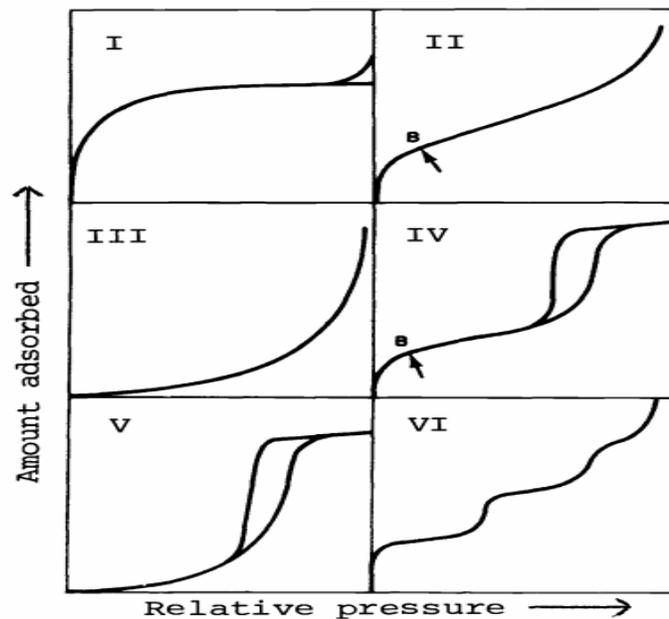
La isoterma de tipo I es cóncava hacia el eje de las abscisas, esta isoterma corresponde a sólidos microporosos. La isoterma tipo II corresponde a sólidos no porosos o macroporosos, representa una adsorción en monocapa y multicapa sin restricciones. La isoterma tipo III es convexa hacia el eje de las abscisas y representa materiales macroporosos o no porosos cuando existe poca afinidad entre el adsorbato y el adsorbente. La isoterma tipo IV corresponde a materiales mesoporosos. La isoterma tipo V se obtiene en materiales mesoporosos cuando existe poca afinidad entre el adsorbato y el adsorbente. La isoterma tipo VI representa la adsorción escalonada en multicapa sobre una superficie uniforme no porosa. El método BET relaciona el gas adsorbido a una determinada presión relativa con el volumen adsorbido en una monocapa del gas en el sólido según la ecuación [60]:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1 + (c - 1) \frac{P}{P_0}}{V_m c} \quad (2.4)$$

Donde P es la presión en equilibrio, P<sub>0</sub> la presión de saturación de vapor, V es el volumen de gas adsorbido a una presión relativa P/P<sub>0</sub>, V<sub>m</sub> el volumen adsorbido por la monocapa y c una constante relacionada con el calor de adsorción. Ya que se ha calculado V<sub>m</sub> es posible el cálculo del área superficial usando la siguiente ecuación:

$$S_{BET} = \frac{V_m A_m N}{V_{mol}} \quad (2.5)$$

Donde S<sub>BET</sub> es el área superficial, V<sub>mol</sub> representa el volumen molar del gas en condiciones normales (22.414 cm<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup>), A<sub>m</sub> es la sección ocupada por la molécula adsorbida (0.162 nm<sup>2</sup> para el N<sub>2</sub> a -196°C según la IUPAC) y N representa el número de Avogadro (6.022x10<sup>23</sup>mol<sup>-1</sup>).



**Figura 2.1.** Clasificación de isotermas de adsorción-desorción según IUPAC [61]

Para llevar a cabo esta técnica se usó un analizador Bel-Japan Minisorp II para lo cual se usaron 150 mg de muestra que se depositaron en una celda de cuarzo la cual se sumergió en nitrógeno líquido a 77°K donde se hicieron las mediciones de adsorción-desorción de gas de nitrógeno.

### **2.6.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO**

La microscopía electrónica de barrido (scanning electron microscope, SEM) es una de las técnicas más versátiles que existen para la examinación, el análisis de la microestructura y morfología de muestras. El funcionamiento básico de un microscopio electrónico de barrido consiste en un haz delgado de electrones, los cuales son acelerados y pasan a través de unas lentes condensadoras y a través del objetivo. En el momento en el que el haz primario entra en contacto con la superficie de la muestra, una parte de los electrones se refleja, y son recogidos mediante un detector, lo que generará una imagen topográfica de la muestra [62]. Para el presente trabajo, se hizo uso de un microscopio JSM JEOL 6701F con un voltaje de 30 kV. Se usó una cinta conductora de grafito donde se colocó cada muestra en polvo, y fue retirado el exceso de material con aire comprimido.

### **2.6.5. ANÁLISIS ELEMENTAL**

La técnica de análisis elemental está basada en la combustión total de la muestra que se está evaluando, se lleva a cabo en una atmósfera de oxígeno puro y la temperatura que se maneja es de 950 a 1300°C, de esta forma, los elementos carbono (C), Hidrógeno (H), Nitrógeno (N) y Azufre (S) que se encuentren presentes en la muestra

## **METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

se conviertan en gases simples los cuales después de ser separados con distintas técnicas (columna cromatográfica, infrarrojos) según el equipo utilizado, son medidos teniendo en consideración el peso de la muestra y los datos proporcionados por una muestra patrón obteniéndose de esta forma el contenido porcentual de cada elemento en la muestra. Para este análisis se hizo uso de un equipo Agilent 4100 MP-AES, para llevar a cabo el proceso, la muestra debe estar previamente molida hasta que esté finamente dividida.

### **2.6.6. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN**

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) permite al usuario obtener, a nivel nanométrico, información tanto estructural como morfológica del compuesto en estudio lo cual proporciona una muy importante información sobre la estructura cristalina de los nanocristales. El microscopio electrónico de transmisión hace uso de fenómenos físico-atómicos los cuales se producirán al momento en que un haz de electrones con determinadas características colisiona con la muestra en análisis, ocasionando que, una parte de estos electrones que han sido disparados sean dispersados selectivamente, así, son conducidos y modulados por diversas lentes con el fin de formar la imagen final [63]. En la presente investigación, para llevar a cabo este análisis, se hizo uso de un equipo JEM 2100F, JEOL, Tokio, Japan. Con una operación de 200 kV.

## **2.7. ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA**

### **2.7.1. CURVAS DE CALIBRACIÓN**

Antes de iniciar con los procesos fotocatalíticos, fue necesario elaborar curvas de calibración de cada uno de los contaminantes que se usaron como modelos para evaluar su actividad fotocatalítica. Por lo tanto, se partió de soluciones matriz de agua destilada a

## METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

concentraciones conocidas sirviendo como estándares de los cuales se derivaron diferentes concentraciones que fueron ingresadas a un equipo espectrofotómetro EVOLUTION 220 UV-VIS. De esta forma se pudo obtener la concentración en ppm (mg/L) de las alícuotas extraídas en los experimentos fotocatalíticos. En la tabla 2.1, para los dos contaminantes orgánicos (colorante naranja G y el fármaco ciprofloxacino), se muestra tanto la concentración de los agentes contaminantes usada para la experimentación del presente trabajo en partes por millón, asimismo también se presenta la fórmula arrojada por el equipo espectrofotómetro para, por medio de absorbancias, obtener la concentración en ppm y la longitud de onda de máxima absorción de dichos contaminantes

**Tabla 2.1.** Concentraciones y parámetros para diversos contaminantes empleados (*A* representa la absorbancia y *C* la concentración en ppm)

Modelo contaminante	Concentración [mg/L]	Fórmula	Longitud de onda a máxima absorción [nm]
Naranja G	20.00	$C = \frac{A + 0.014}{0.038}$	485.00
Ciprofloxacino	10.00	$C = \frac{A - 0.089}{0.089}$	270.00

### 2.7.2. METODOLOGÍA DE CINÉTICAS

Para evaluar la actividad fotocatalítica de cada uno de los compósitos sintetizados, se realizaron los experimentos de degradación como se describe a continuación.

- 1) En 200 mL de agua destilada se agregó la cantidad correspondiente del contaminante a degradar (ver en tabla 2.1.) y se dispersó en ultrasonido.

## METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

- 2) Una vez disuelto en su totalidad el agente contaminante en la solución acuosa, se procedió a agregar 200 mg de polvo catalizador a evaluar en el proceso fotocatalítico. Éste fue dispersado en un aparato de ultrasonido durante 1 minuto con el fin de eliminar cualquier cúmulo de material que pudiera haberse formado y así homogeneizar, en lo posible, la solución catalizador-contaminante.
- 3) La solución obtenida se vertió en un reactor fotocatalítico cilíndrico de borosilicato con doble fondo para permitir el paso de un flujo constante de agua para conservar la temperatura de la reacción aproximadamente a 20°C, el cual permaneció en agitación y en completa oscuridad durante 60 minutos con el fin de alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción en la superficie del catalizador.
- 4) Transcurrido el tiempo establecido de mantener la solución en oscuridad, se prendió la lámpara de Xenón de 35W 8000K y alícuotas fueron extraídas a intervalos de tiempo previamente definidos.

Las muestras obtenidas fueron centrifugadas por periodos de 20 minutos a 4,000 RPM para depositar el catalizador en el fondo del contenedor permitiendo así hacer uso únicamente de la fase líquida. Un espectrofotómetro EVOLUTION 220 UV-VIS se empleó para conocer la concentración en ppm (mg/L) de las alícuotas extraídas durante la experimentación fotocatalítica. Los resultados arrojados por el espectrofotómetro fueron graficados para una óptima interpretación de la concentración en función del tiempo, obteniéndose así el orden de reacción, la constante de velocidad y la vida media del contaminante bajo la acción del fotocatalizador (tabla 2.2).

La velocidad de una reacción química viene expresada como la velocidad de descomposición o desaparición de un reactivo la velocidad de formación de un producto. La velocidad cambia durante el transcurso de la reacción. Se sabe que la velocidad de

reacción tiene dependencia con la cantidad de reactivo que se encuentra en la reacción. Si la cantidad de reactivo en la reacción decrece, también lo hará la velocidad de reacción. La constante de velocidad proporciona una medida útil de la velocidad de una reacción. El tiempo de vida media de una reacción es una medición que se relaciona con la concentración y el tiempo transcurrido [64].

**Tabla 2.2.** *Parámetros cinéticos para reacciones con diferentes órdenes de reacción [65].*

	<b>Orden Cero</b>	<b>Primer Orden</b>	<b>Segundo Orden</b>
<b>Velocidad de reacción (K)</b>	$-\frac{d[C]}{dt} = k$	$-\frac{d[C]}{dt} = k[C]$	$-\frac{d[C]}{dt} = k[C]^2$
<b>Integración de K</b>	$[C] = [C_0] - kt$	$[C] = [C_0]e^{-kt}$	$-\frac{1}{[C]} = \frac{1}{[C_0]} + kt$
<b>Gráfica para determinar k</b>	$\left[\frac{C}{C_0}\right] vs. t$	$\ln\left[\frac{C}{C_0}\right] vs. t$	$\frac{1}{\left[\frac{C}{C_0}\right]} vs. t$
<b>Tiempo de vida media (<math>t_{1/2}</math>)</b>	$\frac{[C_0]}{2k}$	$\frac{\ln(2)}{k}$	$\frac{1}{[C_0]k}$

### 2.7.3. METODOLOGÍA DE SECUESTRADORES DE ESPECIES

Al llevarse a cabo el proceso fotocatalítico, el modelo contaminante interactúa con el material catalizador ocasionando, conforme transcurre la reacción fotocatalítica, la formación de diversas especies. Las especies que se generen dependerán tanto de la naturaleza del contaminante como del catalizador, así como la interacción entre ellos. Para evaluar el efecto de estas especies activas que intervienen en el sistema fotocatalítico es necesario el uso de diversos secuestradores que, por separado, las inhiban. Estas sustancias secuestradoras son: Benzoquinona, aísla los aniones superóxido ( $O_2^-$ ) [66]; Catalasa, secuestra el peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) [67]; Alcohol

isopropílico, para el radical hidroxilo ( $\text{OH}\cdot$ ) [68]; Yoduro de potasio (KI), aísla los huecos ( $\text{h}^+$ ) [69].

Las cantidades y procedimientos correspondientes por usar de cada secuestrador de especie se detallan a continuación y se deben agregar inmediatamente después del inciso “A” de la metodología de cinéticas.

Benzoquinona. Se preparó una solución acuosa de benzoquinona y un ml fue agregado a la solución agua-contaminante y dispersado por un minuto para así continuar con el proceso fotocatalítico.

Catalasa: Antes de dispersar el catalizador en la solución agua-contaminante, se agregaron  $935,000 \text{ U}\cdot\text{L}^{-1}$  y se dispersaron por 5 minutos en ultrasonido.

Alcohol isopropílico: la cantidad en mililitros que deberá agregarse de alcohol isopropílico, justo antes de dispersar el catalizador será una relación entre los moles que se agregarán del contaminante y el alcohol isopropílico de 1:1000.

Yoduro de Potasio: La cantidad necesaria en miligramos de Yoduro de Potasio a agregar al proceso fotocatalítico se determinará mediante la obtención de una relación entre los moles a agregar de contaminante y los moles de Yoduro de Potasio de 1:100.

Al ser agregada la correspondiente cantidad de sustancia secuestradora a la solución agua-contaminante, se agrega el catalizador tal como lo describe el inciso B de la metodología de cinéticas, siguiendo el proceso sin ninguna alteración adicional. En la tabla 2.2. Se muestran las cantidades a agregar para algunos contaminantes usados como modelo en degradación con que se vaya a trabajar, tomando en cuenta que cada

una de las cantidades mostradas están dispuestas para emplearse en un volumen de 0.20 L.

**Tabla 2.3.** *Cantidades correspondientes, para 200ml de agua destilada, de secuestradores según contaminante a seleccionar*

<b>Modelo contaminante</b>	<b>Benzoquinona [ml]</b>	<b>Catalasa [U•L<sup>-1</sup>]</b>	<b>Alcohol isopropílico [ml]</b>	<b>Yoduro de Potasio [mg]</b>
Naranja G	1.00	935,000	0.69	146.78
Ciprofloxacino	1.00	935,000	0.47	100.19

## **2.8. MINERALIZACIÓN**

### **2.8.1. ANALIZADOR DE CARBÓN ORGÁNICO TOTAL (TOC)**

Para conocer la cantidad de materia orgánica es posible llevar dos procedimientos diferentes, directamente a través del Carbono Orgánico Total (TOC), o indirectamente a partir de la capacidad reductora del carbono que se encuentra en la muestra mediante la determinación de la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) y la Demanda Química de Oxígeno (DQO). TOC es una medida más rápida que no depende del estado de oxidación inicial de la muestra, ni de otros enlaces orgánicos, como nitrógeno e hidrógeno, o inorgánicos que pueden contribuir en la demanda de oxígeno.

El método TOC está basado en una oxidación catalítica a 680°C. Como producto de la combustión se genera agua que se vaporiza y posteriormente se elimina por medio de condensación. Otro producto de la combustión es el carbono (orgánico e inorgánico) que se oxida a CO<sub>2</sub>. Este dióxido de carbono se transporta empleando una corriente de aire y se mide mediante un detector de infrarrojos no dispersivo (NDIR). De esta forma se calcula el TC. El carbono inorgánico (IC), que contempla básicamente dióxido de carbono

## METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

disuelto, carbonatos y bicarbonatos, se obtiene mediante la acidificación de la muestra con ácido fosfórico, proceso en el que se forma  $\text{CO}_2$  y el cual es analizado por el NDIR. EL TOC se puede establecer por diferencia de los anteriores (TC-IC) o aproximando el carbono orgánico no purgable (NPOC) al TOC (cuando  $\text{IC} \gg \text{TOC}$ ). En este caso, el NPOC se obtiene a partir de una acidificación de la muestra para eliminar todo el IC y una posterior agitación para eliminar todo el carbono orgánico purgable, entonces la muestra acidificada y agitada se introduce en el tubo de combustión donde es oxidada para formar  $\text{CO}_2$ . Para medir el TOC, se oxidó el carbono orgánico de las muestras a dióxido de carbono y éste se cuantificó, para lo cual se usó un equipo marca Shimadzu modelo 5000A. Se obtuvieron alícuotas de reacción en proceso de cero, cuatro y veinticuatro horas de un volumen aproximado de 15 ml cada una, las cuales fueron centrifugadas en dos periodos de 20 minutos a 4000 RPM.

El equipo trabajó bajo condiciones estándares de flujo de aire de  $150 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , manteniendo una presión interna de 200 kPa. Para llevar a cabo el proceso fotocatalítico de donde se obtuvieron las muestras a analizar, todos los reactores y los contenedores empleados fueron lavados con una solución acuosa al 10% de volumen de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) con el fin de mantener la concentración de carbono menor a 1ppm.

## CAPÍTULO 3. RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN

### 3.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se detallan los resultados obtenidos en la aplicación de las diferentes técnicas de caracterización de cada uno de los materiales sintetizados descritos en el capítulo 2. Se muestra a primera instancia, la caracterización estructural de los compósitos, la cual fue obtenida por difracción de rayos X en polvo, a continuación se presentan las propiedades ópticas de cada fotocatalizador por medio del cálculo de la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) por medio de espectros de reflectancia difusa (DRS) así como las propiedades texturales a través de fisisorción de nitrógeno usando el método Brunauer, Emmett y Teller (BET) y finalmente se muestra la caracterización morfológica de los materiales por medio de imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM) para la obtención de información sobre tamaño de nanopartícula y morfología de ésta.

### 3.2. $g\text{-C}_3\text{N}_4$

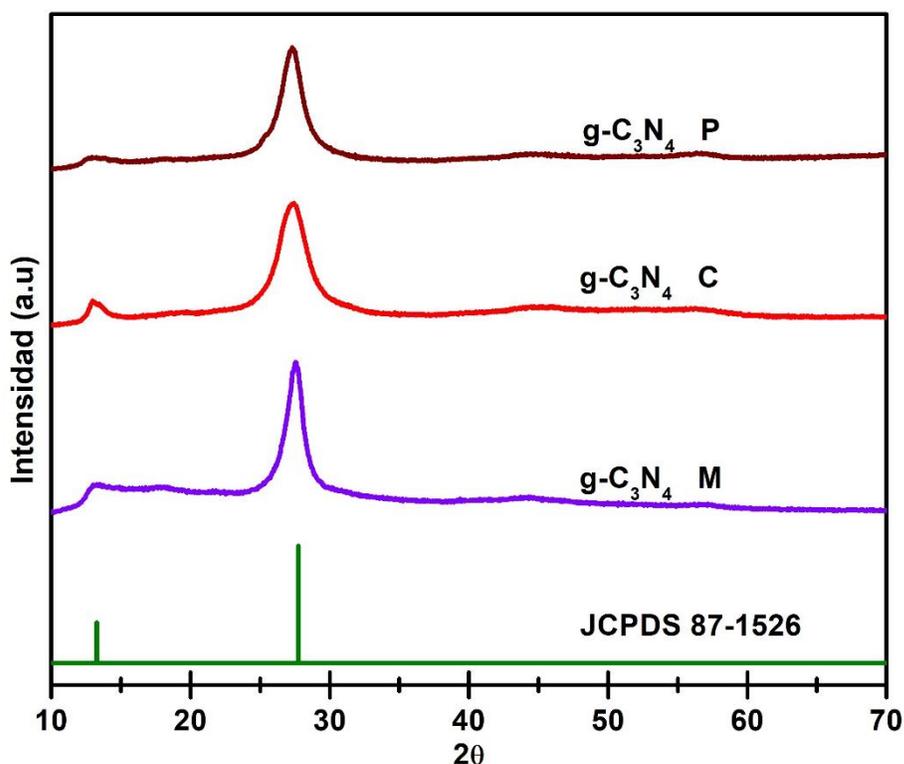
#### 3.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVO

Se obtuvo exitosamente la fase nitruro de carbono grafitico ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ) por medio de tratamiento térmico de melamina (sección 2.2.1.) y cianamida (sección 2.2.2.), precursores altamente nitrogenados. En cada uno de los casos se observó la obtención de un sólido color amarillo claro. Los difractogramas de cada una de las tres muestras de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  se muestran en la figura 3.1 siendo  $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-M}$  el nitruro de carbono grafitico obtenido a partir de melamina,  $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-C}$  el obtenido a partir de cianamida y el  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  el correspondiente al nitruro de carbono grafitico obtenido a partir de cianamida y que fue modificado morfológicamente.

Se pueden observar dos picos en cada uno de los difractogramas, uno posicionado alrededor de  $13.3^\circ$  y otro a  $27.8^\circ$  los cuales son representativos del  $g\text{-C}_3\text{N}_4$

## RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN

reportado en la literatura [70] de acuerdo con el patrón estándar JCPDS 87-1526 [71]. Esto comprueba una alta pureza en el proceso de su obtención. Además, el diagrama de difracción de rayos X del  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  formado a partir de melamina ( $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{M}$ ), presenta mayor cristalinidad, quedando evidente debido a su clara intensidad y definición en el pico característico de  $27.8^\circ$ .



**Figura 3.1.** Difractogramas de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  formado por melamina, cianamida sin y con poros.

El pico con intensidad menor, situado a aproximadamente  $13.3^\circ$ , asociado al plano (1 0 0) corresponde a una distancia  $d=0.676$  nm. [72] y se relaciona a un empaquetamiento estructural en el plano, mientras que el pico más intenso, situado a aproximadamente  $27.8^\circ$ , identificado con el plano (0 0 2), corresponde a una distancia interplanar de 0.325 nm y se atribuye al apilamiento interplanar de largo alcance de los sistemas aromáticos [73, 74].

### 3.2.2. CÁLCULO DE LA ENERGÍA DE BANDA PROHIBIDA

Haciendo uso del análisis de espectroscopía de reflectancia difusa y el procedimiento descrito en la sección 2.6.2 se obtuvo una estimación de la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) para el  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  sintetizado a partir de melamina, cianamida y el proceso de modificación para la obtención de un  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  poroso, para lo cual se generó un espectro de reflectancia difusa. En la figura 3.2 se muestran los espectros de reflectancia difusa de cada uno de los tres  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  antes descritos. Con estos espectros es posible determinar el tipo de irradiación que cada material necesita para que pueda presentar actividad fotocatalítica, al obtener la longitud de onda de máxima absorción de un catalizador es sencillo estimar la  $E_g$ . Para los materiales sintetizados en el presente trabajo, los valores de energía de banda prohibida obtenidos se presentan en la tabla 3.1 en donde cada uno de los tres fotocatalizadores tiene  $E_g$  menor a 3 contando con fotoactivación en el rango de luz visible.

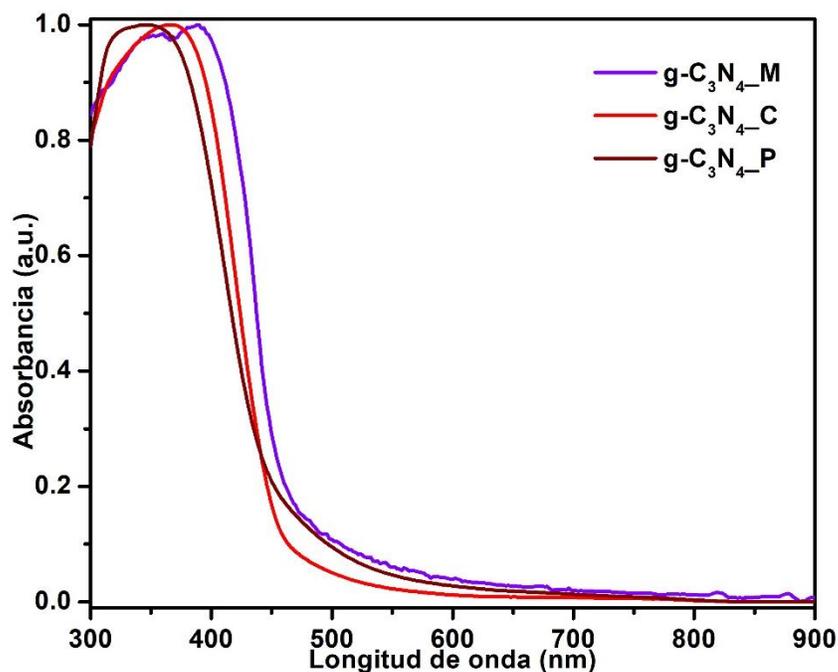
**Tabla 3.1.** Propiedades ópticas y superficiales de las muestras  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  obtenido de diferentes precursores.

Muestra	Energía de banda prohibida (eV)	Área superficial ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )
$g\text{-C}_3\text{N}_4$ M	2.80	4.80
$g\text{-C}_3\text{N}_4$ C	2.73	8.42
$g\text{-C}_3\text{N}_4$ P	2.73	15.50

Se puede apreciar la diferencia entre el material sintetizado a partir de melamina y los dos sintetizados a partir de cianamida. Éstos últimos tienen valores de  $E_g$  muy similares, mientras que el  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  sintetizado por melamina posee un valor menor. Esto se puede deber a la diferencia de precursor utilizado. La cianamida posee una molécula de menor tamaño ( $\text{CH}_2\text{N}_2$ ) en comparación con la melamina ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ ). Esto ocasiona que al

## RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN

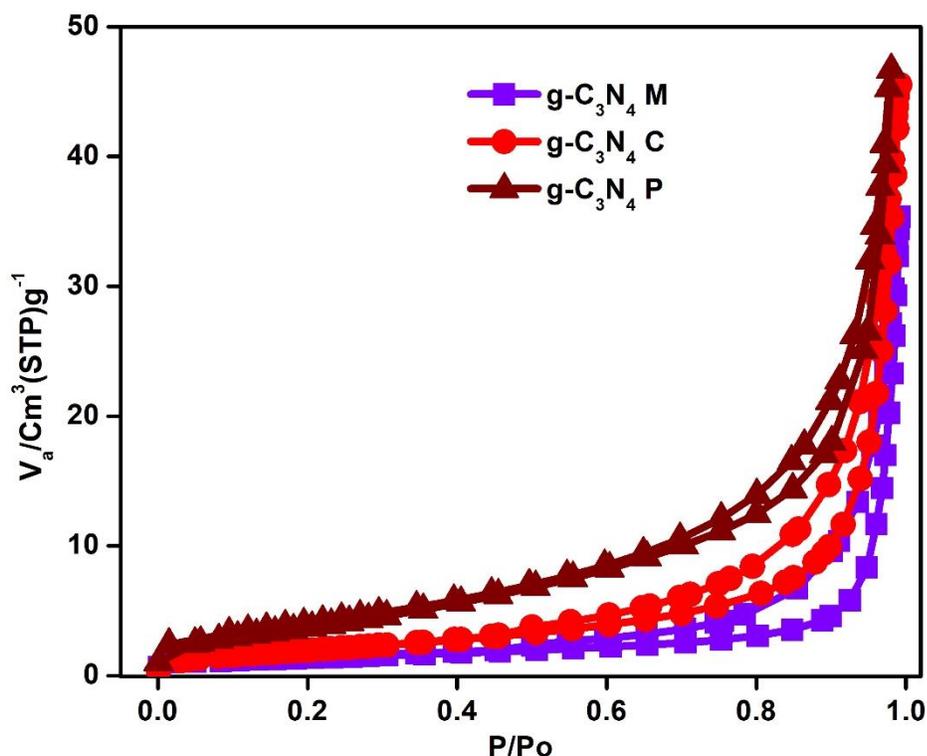
formarse el  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  partiendo de cianamida, exista la posibilidad de una formación de mayor número de defectos cristalinos durante el ensamblaje del  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  lo que conlleva a un cambio significativo en las propiedades electrónicas del material reflejado en su valor de energía de banda prohibida.



*Figura 3.2. Espectros de reflectancia difusa del material  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  sintetizado a partir de melamina, cianamida y cianamida/SiO<sub>2</sub>*

### 3.2.3. CÁLCULO DEL ÁREA SUPERFICIAL BET

Con la finalidad de determinar el área superficial de los materiales que fueron sintetizados se realizaron análisis de fisisorción de nitrógeno utilizando el método BET. En la figura 3.3 se muestran las isotermas de adsorción-desorción para cada uno de los nitruros de carbono grafitico sintetizados. Las isotermas obtenidas de cada uno de los  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  son de tipo VI [62]. Este tipo de isoterma se presenta para sólidos mesoporosos con un comportamiento similar a la isoterma tipo II, diferenciándose de ésta por un lazo de histéresis.



**Figura 3.3.** Isotermas (Tipo IV) correspondientes a g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> formado por melamina (M), cianamida sin (C) y con poros (P).

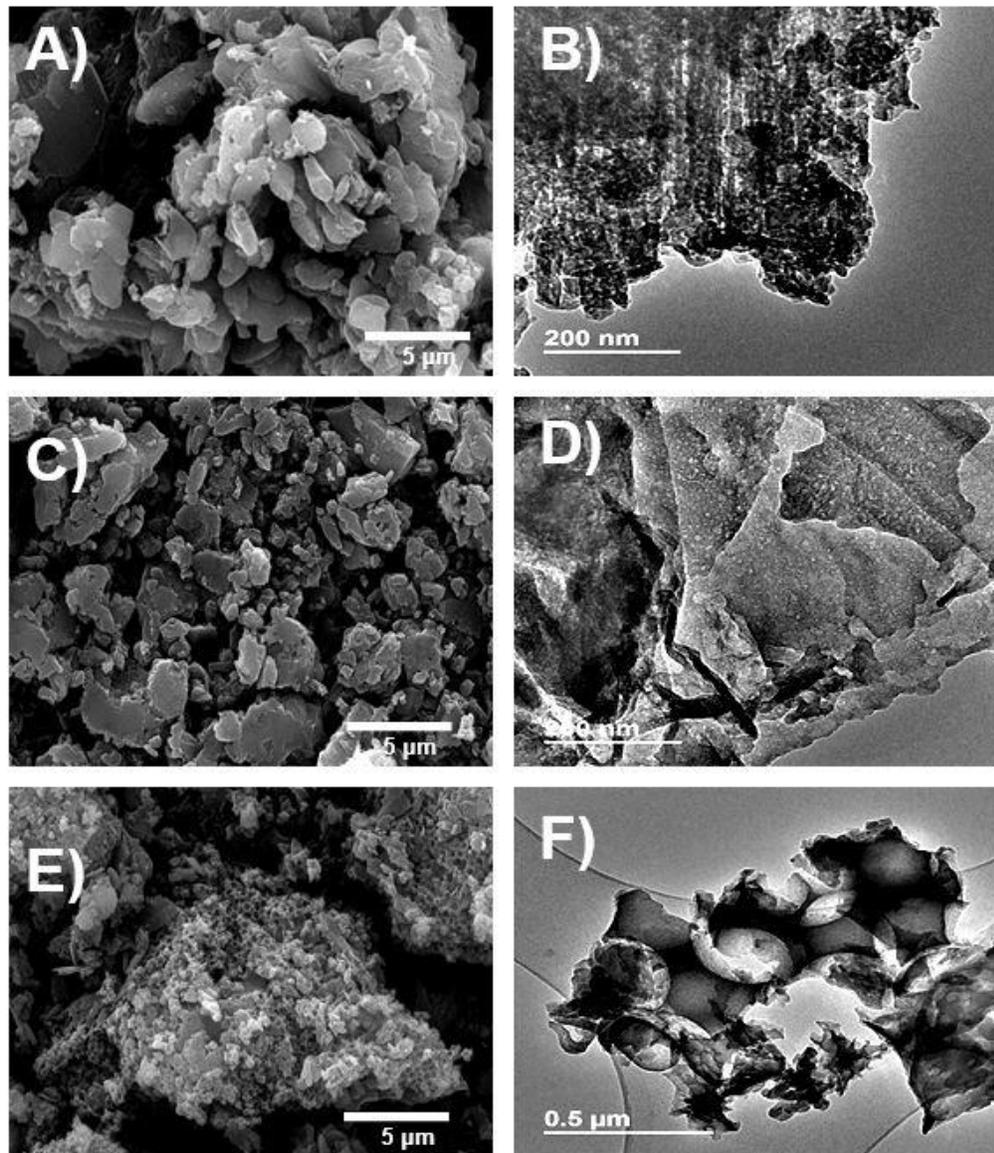
Los valores obtenidos de área superficial no superan en ningún caso los 20 m<sup>2</sup>•g<sup>-1</sup>, siendo el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>\_P la muestra que presenta el área superficial superior como se observa en la tabla 3.1. Los resultados anteriores se entienden debido a que el uso de agentes templantes, en este caso nanoesferas de SiO<sub>2</sub> conlleva a un aumento de área del compuesto al que se le aplique.

### 3.2.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La figura 3.4 en los incisos A, C y E muestra las microscopías SEM (Scanning Electron Microscopy) de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>\_M, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>\_C y g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>\_P, respectivamente. Para el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sintetizado a partir de melamina, se aprecia morfología heterogénea en forma de alrededor de 500 nm caso similar al g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>\_C (inciso C) quien tiene partículas con tamaños de 200 nm. Para el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>\_P es evidente que la modificación que se realizó a

## RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN

base de nanoesferas de  $\text{SiO}_2$  descrita en la sección 2.2.2, se realizó con éxito. Se observan aglomerados de partículas de  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  las cuales en su superficie presentan cavidades de aproximadamente 150 nm de diámetro. La superficie de las partículas del  $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-P}$  es notoriamente mayor en comparación a los otros  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  analizados debido a la presencia de las cavidades que presenta. Más grandes superficies en partículas benefician el desempeño fotocatalítico de los materiales.



**Figura 3.4.** Imágenes SEM y TEM de  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ . A-B preparado a partir de melamina, C-D preparado a partir de cianamida y E-F de cianamida con esferas.

### 3.2.5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

En la figura 3.4 incisos B, D y F se observan imágenes TEM (Transmission Electron Microscope) de los materiales g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>\_M, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>\_C y g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>\_P, respectivamente. En el inciso B se puede apreciar que las partículas de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>\_M presentan bordes ásperos y puntiagudos en comparación con las partículas del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>\_C (inciso D) las cuales poseen partículas ligeramente lobuladas. Se puede apreciar que las partículas de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>\_P (inciso F) cuentan con bordes completamente curvos debido a las cavidades formadas por la presencia de nanoesferas de SiO<sub>2</sub> en la formación de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

### 3.2.6. ANÁLISIS ELEMENTAL

La tabla 3.2 muestra los componentes y las relaciones C/N para las tres diferentes muestras de nitruro de carbono grafitico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) sintetizadas en el presente trabajo. Se muestra que la proporción C/N se mantiene en las diferentes formas obtenidas, presentándose una mínima variación en la relación en el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> P. Esta diferencia observada puede ser atribuida a precisión del equipo utilizado para la realización del análisis.

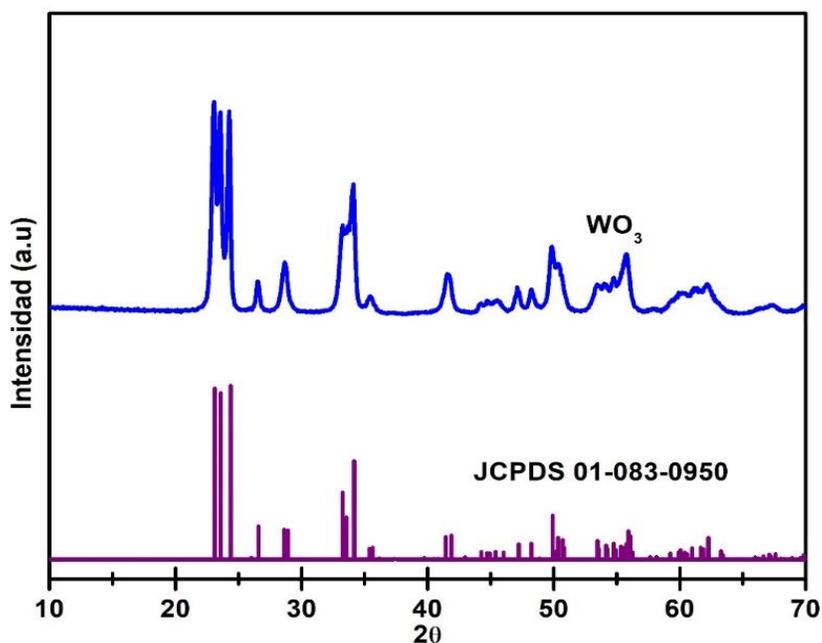
**Tabla 3.2.** Composición y proporción C/N de las diferentes muestras de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Muestra	C (%)	N (%)	C/N
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> M	34.12	60.806	0.56
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> C	33.381	59.453	0.56
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> P	30.702	59.453	0.52

### 3.3. WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

#### 3.3.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVO

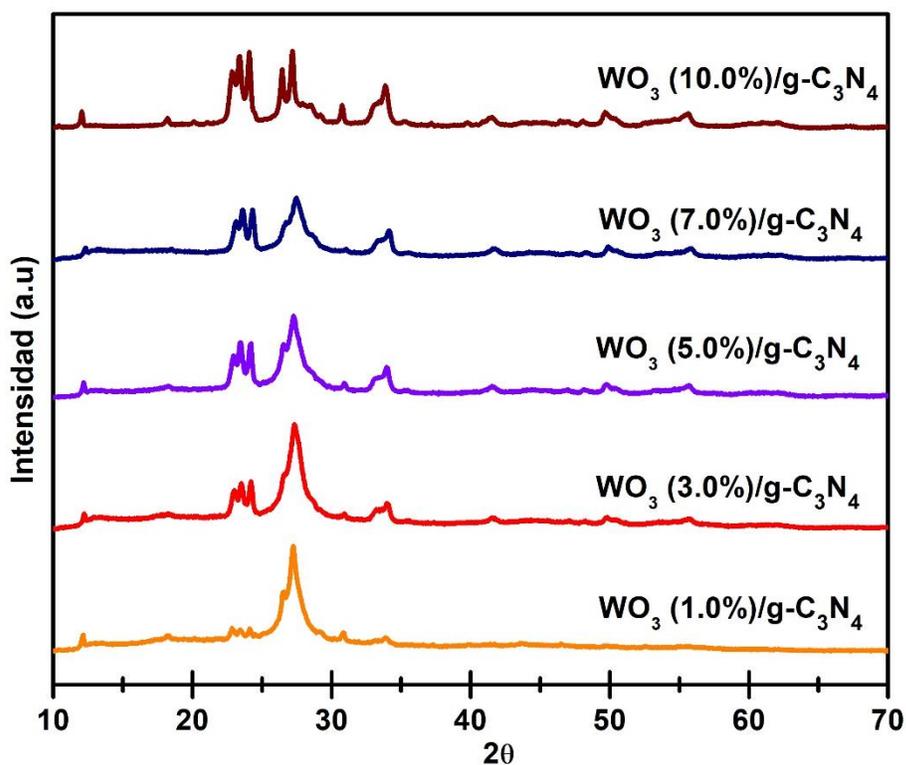
La fase de trióxido de tungsteno (WO<sub>3</sub>), obtenida por cavitación hidrodinámica como ha sido descrito en la sección 2.3, se analizó por la técnica difracción de rayos X, generando un patrón de difracción correspondiente al material. (Figura 3.5). La fase WO<sub>3</sub> ya formada obtuvo un polimorfo en su fase monoclinica, observándose que los picos del difractograma coinciden a la tarjeta estándar JCPDS 01-083-0950 [75]. En la figura es posible observar que el difractograma se ajusta al patrón con un pico de alta intensidad posicionado a 23.17° el cual se asocia al plano de difracción (0 0 1) con una distancia interplanar de 0.383 nm. Dos registros de similar intensidad situados en 23.63° y 24.42° pertenecen a los planos (0 2 0) y (2 0 0) respectivamente. Se observa un pico a 34.23° que corresponde a una distancia de 0.261 nm asociado al plano (2 2 0). El pico del WO<sub>3</sub> mostrado en la tarjeta estándar posicionado en 50.07° es correspondiente con el difractograma obtenido y pertenece al plano (1 4 0) con una distancia interplanar de 0.182 nm.



## RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN

**Figura 3.5.** Difractograma de  $WO_3$ , sintetizado por sonoquímica, y patrón de referencia JCPDS 01-083-0950.

En la figura 3.6 es posible observar que solo los picos atribuidos a  $WO_3$  y al  $g-C_3N_4$  son visibles. Los diversos compósitos  $WO_3/g-C_3N_4$  fueron obtenidos exitosamente mediante proceso de cavitación hidrodinámica (sección 2.5.), en los cuales no es posible detectar picos característicos a otros compuestos, lo cual indica que los compósitos formados por  $WO_3$  y  $g-C_3N_4$  fueron generados con alta pureza. Es posible apreciar que las intensidades de los picos de difracción de  $g-C_3N_4$  decrecen al aumentar la cantidad de  $WO_3$  en la muestra con lo cual se podría deducir que las partículas de  $WO_3$  fueron dispersadas correctamente sobre la superficie del  $g-C_3N_4$ .



**Figura 3.6.** Difractograma de compósitos de  $WO_3/g-C_3N_4$  a diferentes porcentajes.

El difractograma obtenido para el compósito  $WO_3$  (10.0%)/ $g-C_3N_4$  muestra un notorio aumento en la intensidad de los picos representativos de  $WO_3$ . El incremento de

## RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN

los picos característicos del  $\text{WO}_3$  ocasiona que el pico representativo del  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  situado a  $27.8^\circ$  y los picos situados en  $26.65^\circ$  y  $28.69^\circ$  del  $\text{WO}_3$  se traslapen. De acuerdo con el trabajo de Lifeng Cui *et al.* [76] a cantidades superiores al 50% en peso de  $\text{WO}_3$ , el patrón característico del  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  no es detectado en el difractograma, lo cual significa que para porcentajes de alrededor del 50% a más, el  $\text{WO}_3$  cubre totalmente la superficie del  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ .

### 3.3.2. CÁLCULO DE LA ENERGÍA DE BANDA PROHIBIDA

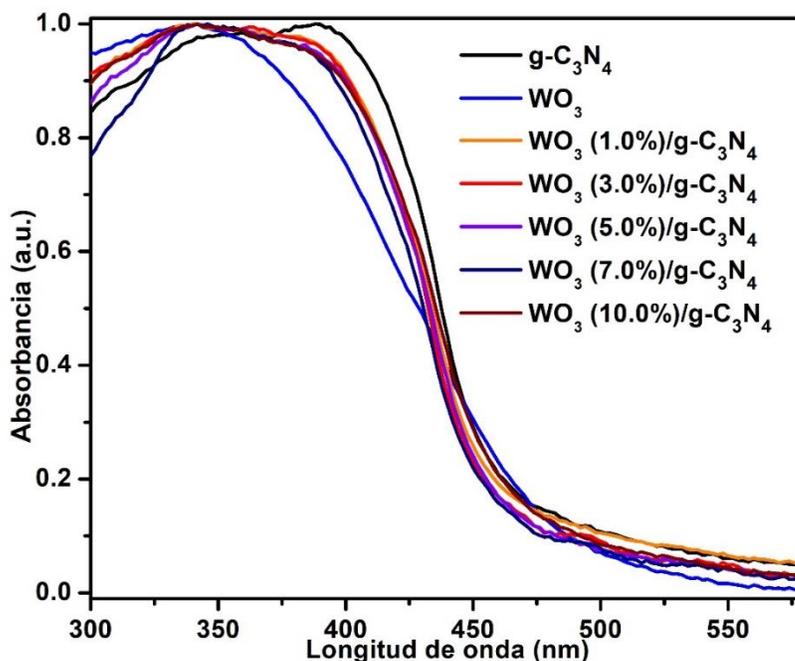
De cada material sintetizado se determinaron las propiedades ópticas para lo cual se empleó la técnica de espectroscopía de reflectancia difusa, técnica con la cual es posible generar espectros de absorción y son mostrados en la figura 3.7. Todos los catalizadores muestran fotoabsorción en la región visible. Haciendo uso de los espectros de absorción fueron calculados los valores de energía de banda prohibida de acuerdo con el procedimiento que fue descrito en la sección 2.6.2. En la tabla 3.4 se concentran los valores correspondientes de la energía de banda prohibida de cada compuesto  $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$  así como de los materiales puros siendo similares a los reportados en la literatura [77,78].

**Tabla 3.3.** Propiedades ópticas y superficiales de los compósitos  $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ .

Muestra	Energía de banda prohibida (eV)	Área superficial ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )
$\text{g-C}_3\text{N}_4$	2.80	4.80
$\text{WO}_3$ (1.0%)/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$	2.71	14.58
$\text{WO}_3$ (3.0%)/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$	2.71	9.44
$\text{WO}_3$ (5.0%)/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$	2.67	10.21
$\text{WO}_3$ (7.0%)/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$	2.67	14.04
$\text{WO}_3$ (10.0%)/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$	2.66	9.48
$\text{WO}_3$	2.58	8.04

## RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN

De acuerdo con los valores obtenidos en la tabla 3.4, se muestra una tendencia de los compósitos a disminuir su valor de la energía de banda prohibida conforme aumenta la cantidad de  $\text{WO}_3$ . Los valores de la energía de banda prohibida de cada uno de los compósitos, así como de los materiales puros corresponden a longitudes de onda parecidos. Los bordes de absorción de  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  y de  $\text{WO}_3$  son 457 y 381 nm respectivamente con lo cual es posible afirmar que la activación de estos catalizadores corresponde a la región visible.



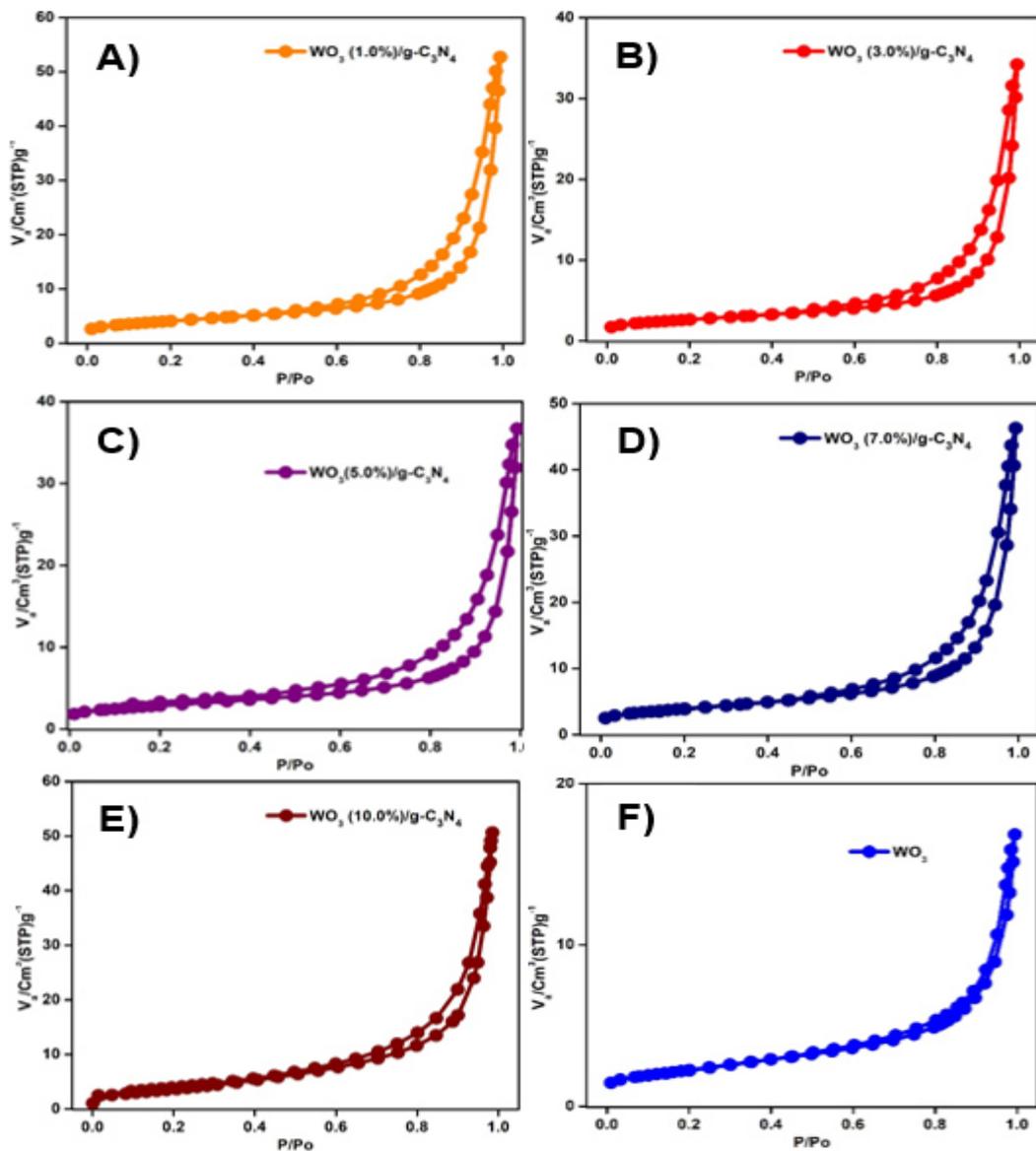
*Figura 3.7. Espectros de reflectancia difusa de los materiales  $\text{WO}_3$  y  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  así como de los compósitos generados a partir de ellos.*

### 3.3.3. CÁLCULO DEL ÁREA SUPERFICIAL BET

El método BET (Brunauer, Emmett y Teller) fue utilizado para realizar análisis de fisisorción de nitrógeno con el fin de obtener el área superficial de cada uno de los fotocatalizadores sintetizados. En la figura 3.8 se muestran las isotermas de cada uno de los compósitos  $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$  sintetizados y  $\text{WO}_3$  puro siendo todas ellas de tipo IV [79]. Una isoterma tipo IV tiene un comportamiento similar al tipo II diferenciándose de ésta por su lazo de histéresis. Son sólidos mesoporosos los que presentan isoterma tipo IV. La aparición del ciclo de histéresis se debe a que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y por las propiedades percolativas del sólido. El área superficial obtenida para cada uno de los compósitos y

## RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN

presentada en la tabla 3.4 no superaron en ningún caso los  $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Observándose que el área superficial del  $\text{WO}_3$  puro es menor que la de cualquier otro material  $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$  sintetizado (Tabla 3.4).

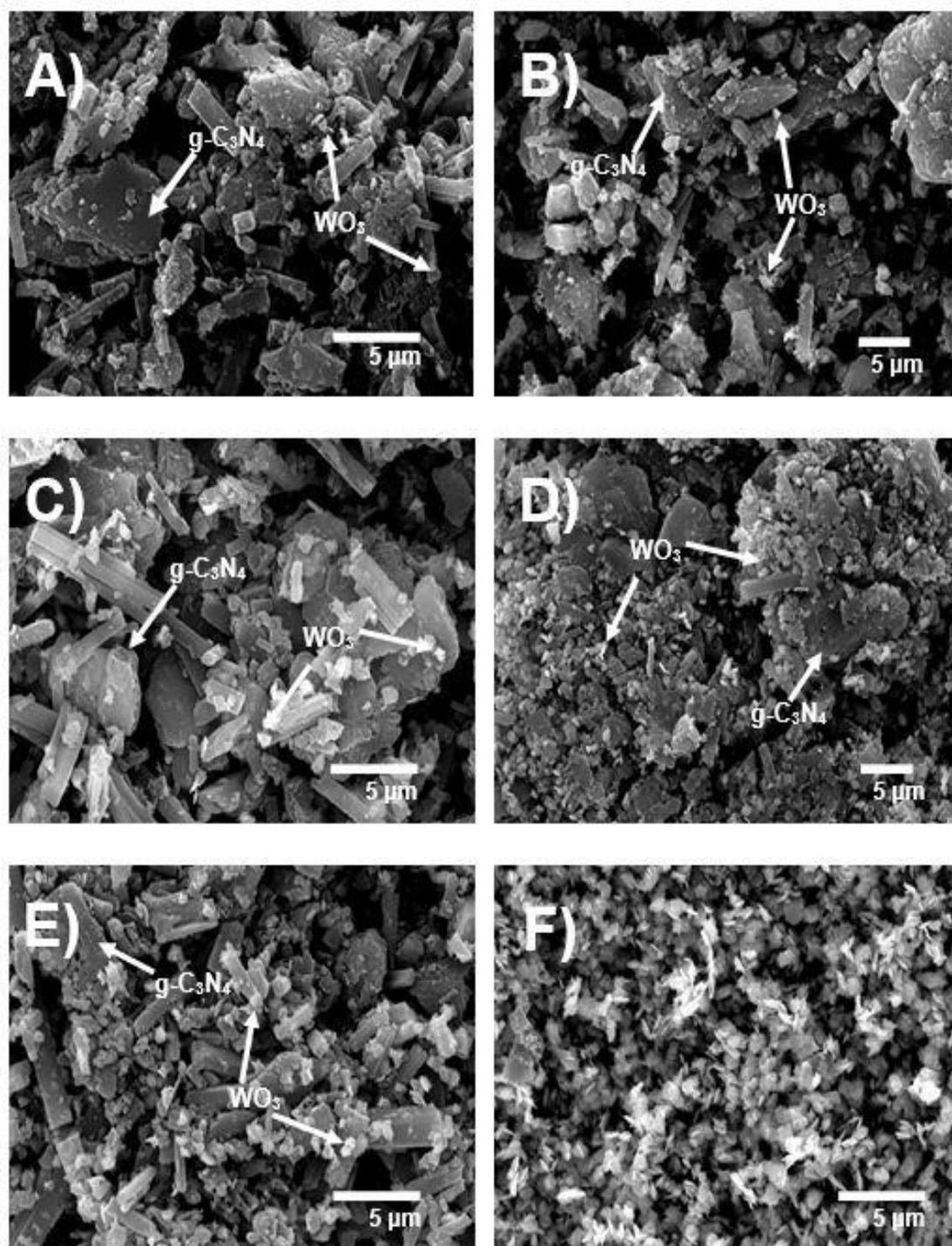


**Figura 3.8.** Isothermas (Tipo IV) correspondientes a compósitos  $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$  A) 1%  $\text{WO}_3$ , B) 3%  $\text{WO}_3$ , C) 5%  $\text{WO}_3$ , D) 7%  $\text{WO}_3$ , E) 10%  $\text{WO}_3$  y F) 100%  $\text{WO}_3$ .

**3.3.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO**

Para la determinación de la morfología y tamaño de partícula de cada uno de los compósitos fabricados de  $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$  se usó la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) generándose microscopías que se muestran en la figura 3.9 en donde las imágenes A-E corresponden a los porcentajes 1.0, 3.0, 5.0, 7.0 y 10.0% de  $\text{WO}_3$  en peso total y la imagen F corresponde al compuesto  $\text{WO}_3$ .

De acuerdo con la figura 3.9. F, el tamaño de partícula de  $\text{WO}_3$  varía aproximadamente de  $0.25 - 0.39\mu\text{m}$  mostrando morfología de pequeñas escamas, siendo ligeramente mayores a lo reportado en la literatura para dicho compuesto [80,81] y estas dimensiones se mantienen para los diversos compósitos. En las micrografías A – E se observa claramente la diferencia de tamaños entre  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  ( $>1.00\mu\text{m}$ ) y  $\text{WO}_3$  ( $<0.40\mu\text{m}$ ), cabe mencionar que las partículas de  $\text{WO}_3$  muestran una coloración notoriamente brillante en comparación a las partículas de  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  y se encuentran adheridas a la superficie del nitruro de carbono grafitico de forma separada evitándose, en la mayoría de los casos, la aglomeración de partículas de trióxido de tungsteno. Conforme el porcentaje en peso de  $\text{WO}_3$  aumenta, un mayor número de partículas de  $\text{WO}_3$  se deposita en la superficie de  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ .

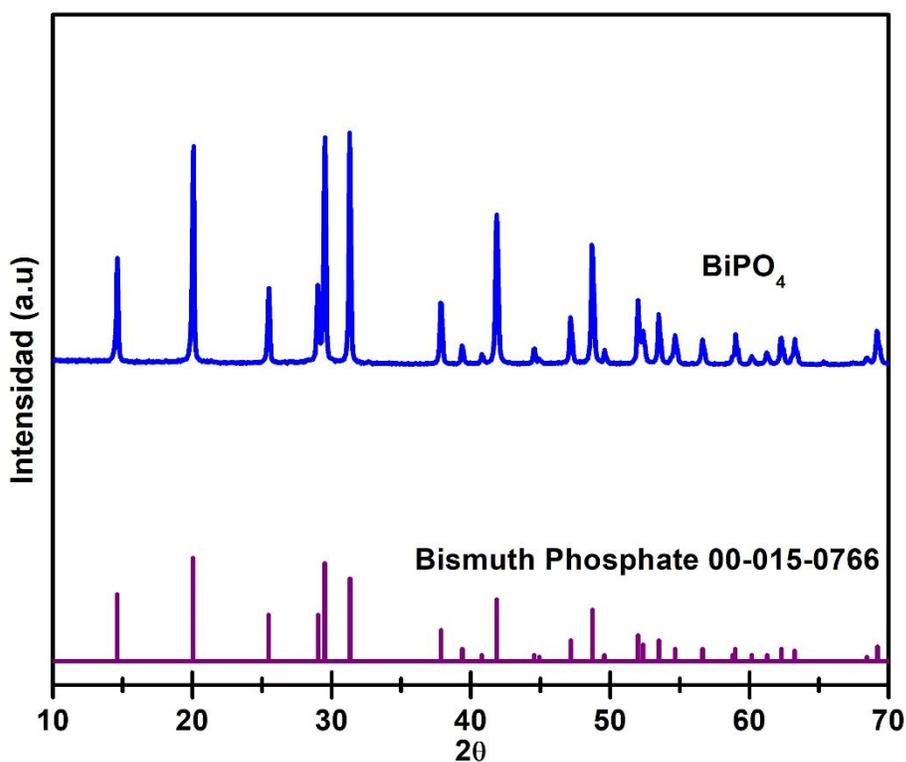


**Figura 3.9.** Imágenes SEM de los diferentes compósitos WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. De A-F, 1, 3, 5, 7, 10 y 100% de WO<sub>3</sub> respectivamente.

### 3.4. BIPO<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

#### 3.4.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVO

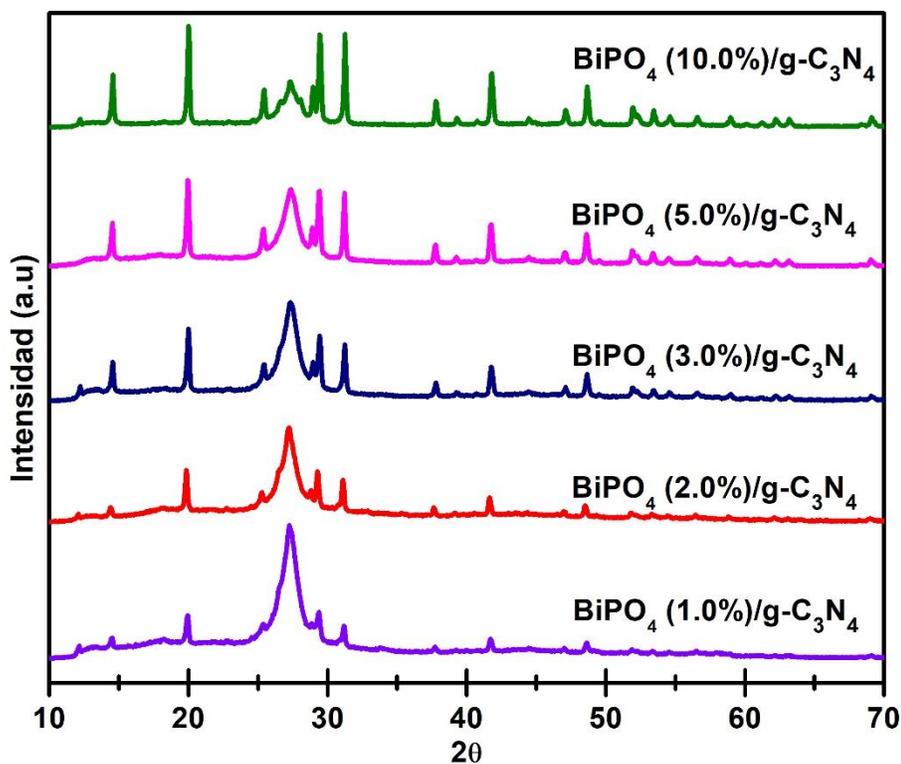
Se obtuvo la fase del fosfato de bismuto (BiPO<sub>4</sub>) por método de co-precipitación (sección 2.4.) el cual, junto con la formación de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a partir de melamina sometida a tratamiento térmico (sección 2.2.1.), se prepararon con éxito los compósitos BiPO<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para su evaluación en desempeño fotocatalítico. La fase Fosfato de bismuto (BiPO<sub>4</sub>) se caracterizó por medio de difracción de rayos X en polvo, generando un difractograma que se muestra en la figura 3.10 en donde también se muestra la plantilla estándar 00-015-0766 correspondiente al compuesto BiPO<sub>4</sub> cristalizado en un sistema hexagonal. En la figura, el pico del difractograma posicionado en 20.06° se asocia al plano (1 0 1) con una distancia interplanar de 0.442 nm. El difractograma del BiPO<sub>4</sub> muestra picos de alta intensidad en 29.50° y 31.31° los cuales se relacionan con los planos (2 0 0) y (1 0 2), respectivamente.



## RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN

**Figura 3.10.** Difractograma de  $\text{BiPO}_4$ , sintetizado por co-precipitación, y patrón de referencia 00-015-0766.

Tomando como base los difractogramas del  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (figura 3.1) y del  $\text{BiPO}_4$ , es posible realizar un reconocimiento de los picos característicos de cada uno de estos materiales en la obtención de los diagramas de rayos X de los compósitos  $\text{BiPO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ . En la figura 3.11 se pueden observar los difractogramas de cada una de las muestras que se realizaron a diferentes porcentajes en peso total de  $\text{BiPO}_4$  y  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , los picos correspondientes son coherentes con las fases puras indicando que los compósitos fueron fabricados con alta pureza. La intensidad de los picos representativos del  $\text{BiPO}_4$  se incrementa conforme el porcentaje de la cantidad de éste aumenta en cada compuesto, lo cual confirma que los compósitos contienen tanto fosfato de bismuto como nitruro de carbono gráfico. En cuanto al diagrama característico del  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  se aprecia una disminución paulatina tanto del pico posicionado en  $13.3^\circ$  así como del más intenso que se encuentra en  $27.7^\circ$ .



**Figura 3.11.** Difractogramas de compósitos de  $\text{BiPO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  a diferentes porcentajes.

### 3.4.2. CÁLCULO DE LA ENERGÍA DE BANDA PROHIBIDA

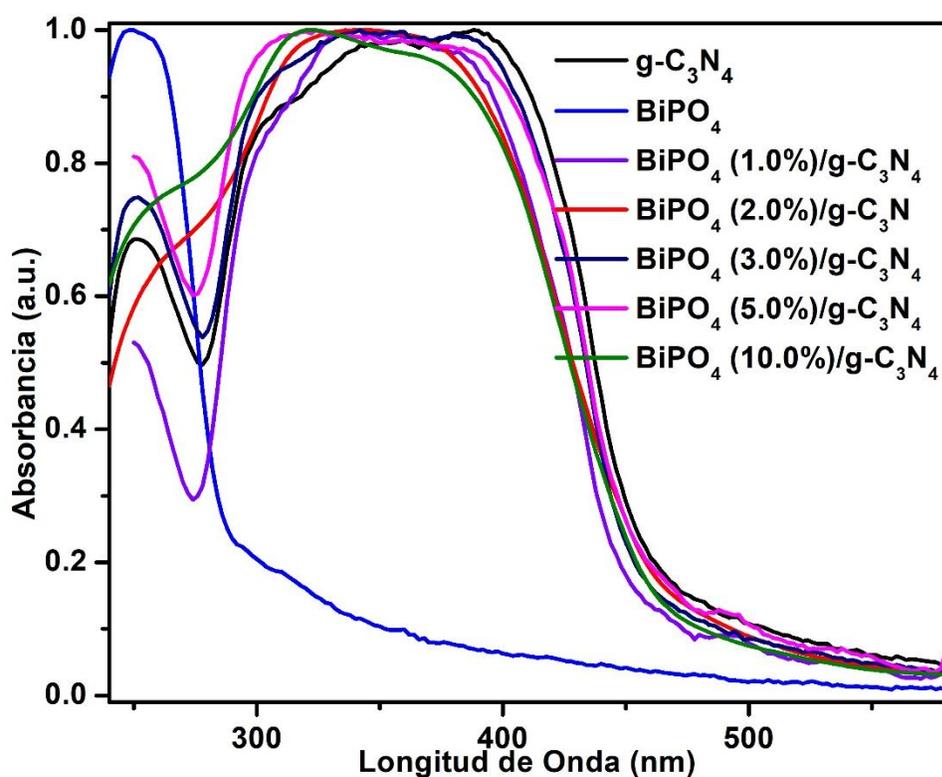
La técnica de espectroscopía de reflectancia difusa fue empleada para caracterizar los materiales sintetizados y así conocer sus propiedades ópticas. El equipo usado para llevar a cabo esta técnica registra la capacidad que tiene la muestra analizada a absorber luz ultravioleta y visible dentro de un intervalo de longitudes de onda. Los espectros de reflectancia difusa correspondientes a los materiales usados en este trabajo se muestran en la figura 3.12 en donde se muestra que todos los compósitos fabricados, así como el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> cuentan con fotoactivación en el rango de luz visible y con  $\lambda$  similar (450-480nm), mientras que el espectro del BiPO<sub>4</sub> indica una máxima absorción en la región ultravioleta lo que corresponde a un valor de energía de banda prohibida amplio (tabla 3.6). Usando el método descrito en la sección 2.6.2 se obtuvieron los valores de energía de banda prohibida de cada uno de los fotocatalizadores sintetizados y se muestran en la tabla 3.6, los valores obtenidos para los compuestos base, BiPO<sub>4</sub> y g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> fueron similares a los reportados en la literatura [82,83].

**Tabla 3.4.** Propiedades ópticas y superficiales de los compósitos BiPO<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Muestra	Energía de banda prohibida (eV)	Área superficial (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2.80	4.80
BiPO <sub>4</sub> (1.0%)/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2.72	7.48
BiPO <sub>4</sub> (2.0%)/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2.72	10.77
BiPO <sub>4</sub> (3.0%)/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2.73	7.91
BiPO <sub>4</sub> (5.0%)/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2.75	7.49
BiPO <sub>4</sub> (10.0%)/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2.76	9.24
BiPO <sub>4</sub>	4.32	11.55

## RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN

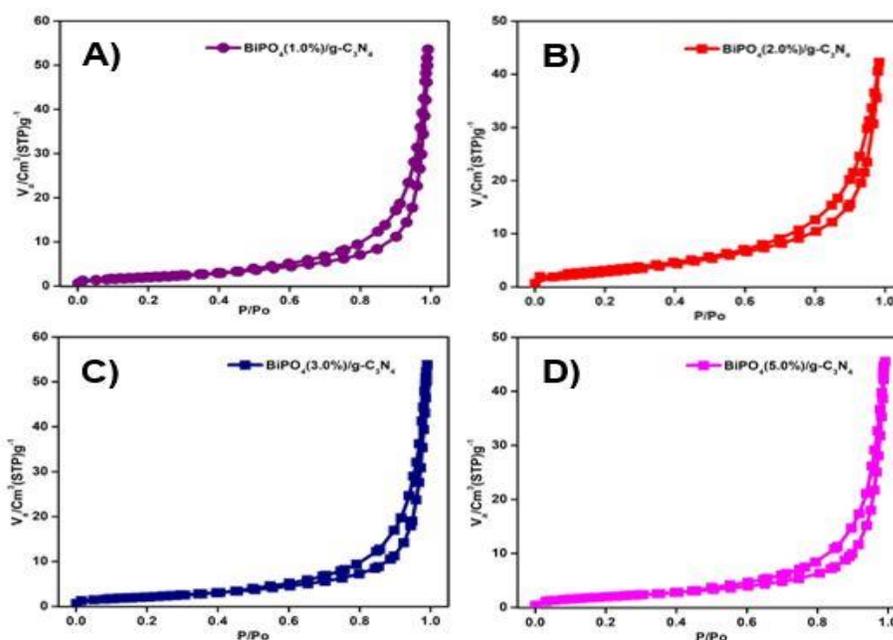
La energía de banda prohibida de los compósitos  $\text{BiPO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  es evidentemente muy similar a  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , teniendo el  $\text{BiPO}_4$  (1.0%)/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$  el menor valor de energía de banda prohibida y notándose una ligera tendencia a aumentar conforme se incrementa el porcentaje en peso de  $\text{BiPO}_4$ . Este fenómeno puede deberse a la interacción del  $\text{BiPO}_4$  y  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ . El valor de energía de banda prohibida obtenido para  $\text{BiPO}_4$  (4.33 eV) es visiblemente modificado al obtener los fotocatalizadores híbridos  $\text{BiPO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ . Esta modificación de  $E_g$  ayudó a mejorar la captura de luz en el rango visible. De acuerdo con el trabajo de Zesheng y colaboradores [84], ésta mejora se debe a que el  $\text{BiPO}_4$  se incrustó en la estructura de bandas del  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  lo cual resulta en un aumento mejorado en actividad fotocatalítica bajo irradiación de luz visible.



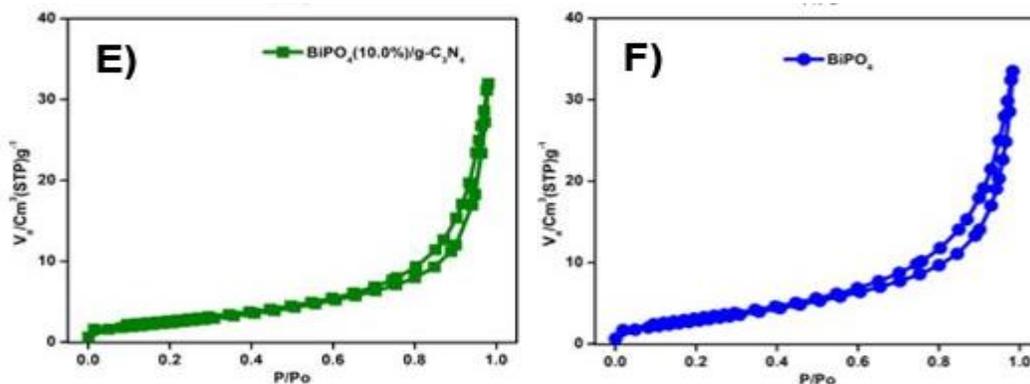
**Figura 3.12.** Espectros de reflectancia difusa de los materiales  $\text{BiPO}_4$  y  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  así como de los compósitos generados a partir de ellos.

### 3.4.3. CÁLCULO DEL ÁREA SUPERFICIAL BET

Se estimó el área superficial de cada uno de los fotocatalizadores sintetizados utilizándose el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET) el cual, por medio de fisisorción de nitrógeno, genera una isoterma de adsorción-desorción. En la figura 3.13 está representada del lado izquierdo la isoterma correspondiente a  $\text{BiPO}_4$  y a la derecha la isoterma de  $\text{BiPO}_4$  (1.0%)/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$  como modelo ilustrativo de las isotermas de los compósitos  $\text{BiPO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  siendo todas ellas de tipo IV [85]. Una isoterma tipo IV tiene un comportamiento similar al tipo II diferenciándose de ésta por su lazo de histéresis. Son sólidos mesoporosos los que presentan isoterma tipo IV. La aparición del ciclo de histéresis se debe a que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y por las propiedades percolativas del sólido. El área superficial del compuesto  $\text{BiPO}_4$  es notoriamente grande en comparación con los compósitos  $\text{BiPO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ , siendo  $\text{BiPO}_4$  (1.0%)/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$  el que menor área superficial tiene (Tabla 3.6).



**Figura 3.13.** Isotermas (Tipo IV) correspondientes a compósitos  $\text{BiPO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  A) 1%  $\text{BiPO}_4$ , B) 2%  $\text{BiPO}_4$ , C) 3%  $\text{BiPO}_4$ , D) 5%  $\text{BiPO}_4$ , E) 10%  $\text{BiPO}_4$  y F) 100%  $\text{BiPO}_4$ .

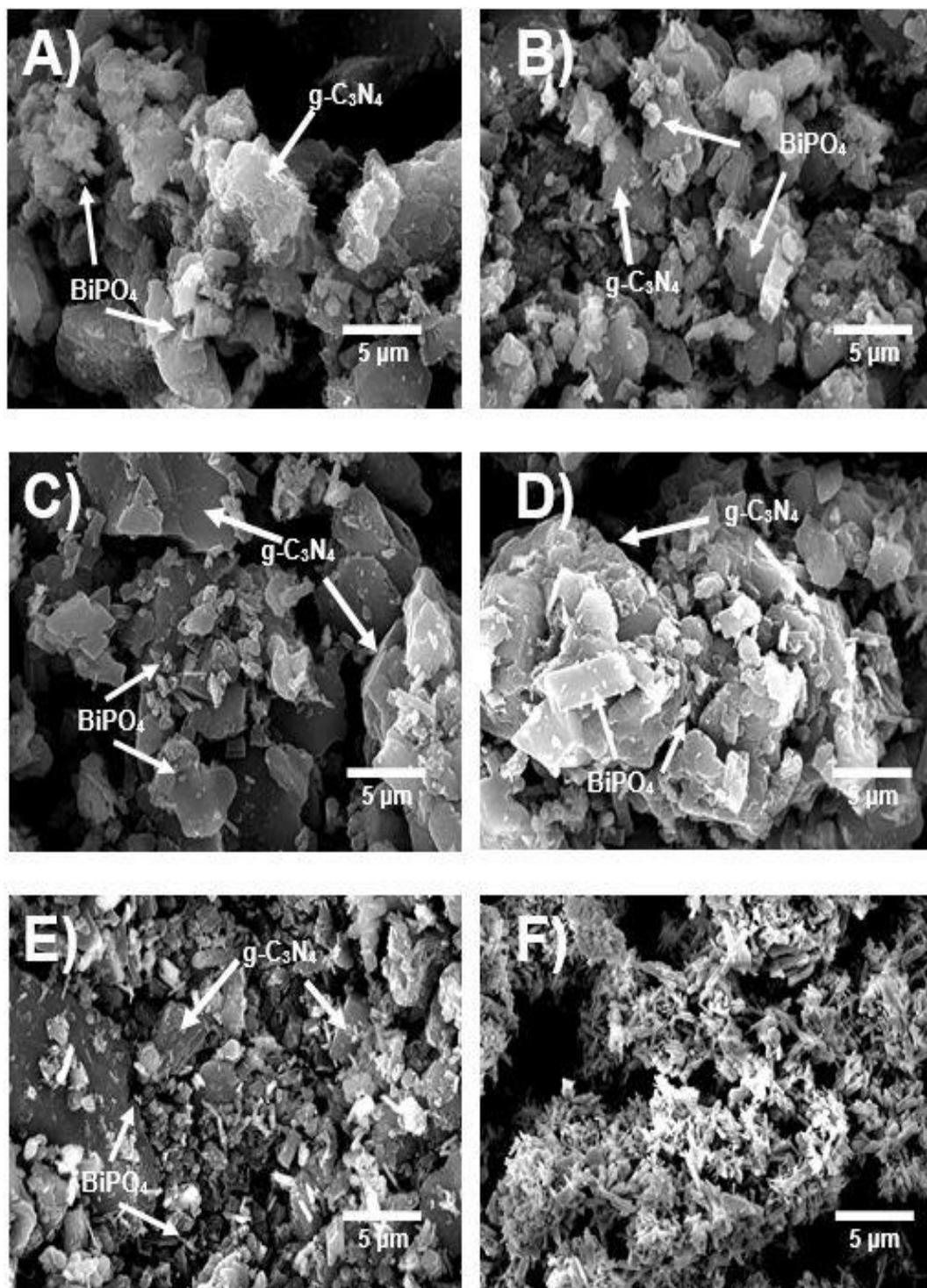


**Figura 3.13.** (continuación) Isothermas (Tipo IV) correspondientes a compósitos  $\text{BiPO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  A) 1%  $\text{BiPO}_4$ , B) 2%  $\text{BiPO}_4$ , C) 3%  $\text{BiPO}_4$ , D) 5%  $\text{BiPO}_4$ , E) 10%  $\text{BiPO}_4$  y F) 100%  $\text{BiPO}_4$ .

### 3.4.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) la morfología y el tamaño de partícula de los materiales sintetizados fue determinada, las micrografías de los compósitos  $\text{BiPO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  así como del  $\text{BiPO}_4$  se presentan en la figura 3.14, siendo las imágenes 3.14A a 3.14E los compósitos en porcentajes 1.0, 2.0, 3.0, 5.0 y 10.0 en ese orden y la imagen 3.14F corresponde al  $\text{BiPO}_4$  puro. De acuerdo a las micrografías de los compósitos, estos no muestran cambios aparentes de morfología entre sí, debido a las dimensiones del  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , así como a los bajos porcentajes en peso usados de  $\text{BiPO}_4$ .

Como se puede observar en la figura 3.14F, el  $\text{BiPO}_4$  puro cuenta con tamaño de partícula de aproximadamente  $0.84\mu\text{m}$ , medida que contrasta notoriamente con el tamaño de partícula del  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  obtenido en la sección 3.2.5 el cual llega a tener dimensiones de hasta  $5\mu\text{m}$ . Las micrografías de los compósitos muestran una predominante presencia de  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  y partículas de  $\text{BiPO}_4$  adheridas en su superficie, siendo mayor el número visible de estas partículas adheridas conforme mayor es el porcentaje en peso de  $\text{BiPO}_4$  en el compósito.



**Figura 3.14.** Imágenes SEM de los diferentes compósitos BiPO<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. De A-F, 1, 2, 3, 5, 10 y 100% de BiPO<sub>4</sub> respectivamente.

## CAPÍTULO 4. DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA

### 4.1. INTRODUCCIÓN

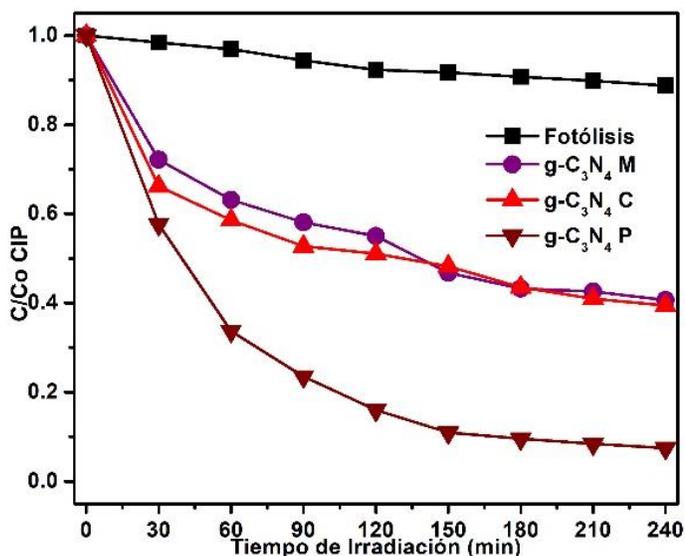
En este capítulo se presenta la evaluación de los materiales sintetizados en el capítulo 2 para ser utilizados como fotocatalizadores en la degradación del antibiótico ciprofloxacino (CIP) y colorante orgánico naranja G (OG) como modelos contaminantes bajo irradiación de luz solar simulada utilizando el procedimiento también descrito en el capítulo 2. Al inicio, se discute la actividad fotocatalítica de los sistemas g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y BiPO<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> así como de los materiales puros WO<sub>3</sub> y BiPO<sub>4</sub>. En seguida se discutirán los resultados de las experimentaciones que fueron realizadas con los secuestradores de especies activas para cada uno de los sistemas de compósitos híbridos, asimismo, se observará el comportamiento de la actividad del fotocatalizador ante los diferentes ciclos de uso para determinar su estabilidad.

### 4.2. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Los materiales sintetizados a partir de diferentes precursores descritos en la sección 2.2, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>\_M sintetizado a partir de melamina, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>\_C sintetizado a partir de cianamida y g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>\_P poroso fueron sometidos a diversas experimentaciones para evaluar su actividad fotocatalítica en la degradación del antibiótico ciprofloxacino (CIP) y del colorante orgánico naranja G (OG). Con el procedimiento descrito en la sección 2.7.2 se llevaron a cabo cinéticas sin presencia de catalizador para la obtención del desempeño por medio de fotólisis. La degradación por fotólisis, expuesta en la figura 4.1 para CIP y en la 4.3 para OG, es de 12% para CIP y 1% para OG demostrándose que los compuestos CIP y OG no son propensos a degradarse por medio de fotólisis.

Ciprofloxacino (CIP)

Al usar el antibiótico ciprofloxacino (CIP) como modelo contaminante a degradar y como fotocatalizadores los semiconductores  $g-C_3N_4\_M$ ,  $g-C_3N_4\_C$  y  $g-C_3N_4\_P$ , el desempeño obtenido después de un lapso de 4 horas, mostrado en la figura 4.1, es 60, 61 y 93 por ciento, respectivamente, observándose un desempeño similar por parte de los fotocatalizadores  $g-C_3N_4\_M$  y  $g-C_3N_4\_C$  a lo largo de toda la reacción.

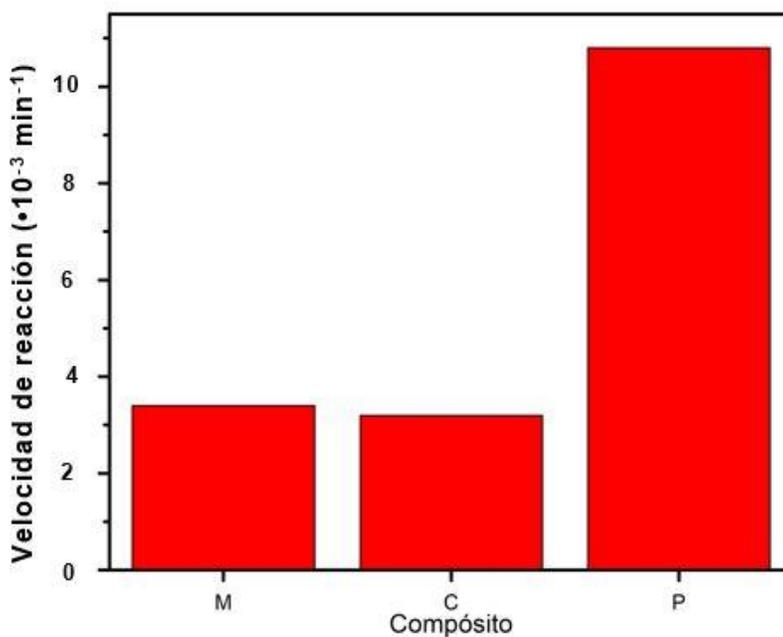


**Figura 4.1.** Degradación fotocatalítica del fármaco ciprofloxacino (CIP) en presencia de  $g-C_3N_4\_M$  sintetizado a partir de melamina,  $g-C_3N_4\_C$  sintetizado a partir de cianamida y  $g-C_3N_4\_P$  poroso.

Se obtuvieron las velocidades de reacción para cada una de las cinéticas de degradación de CIP con los diferentes nitruros de carbono gráfico sintetizados para lo cual se usó el modelo de Langmuir-Hinshelwood para ecuaciones de primer grado y se hizo uso de la ecuación 4.1.

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt \quad (4.1)$$

Donde  $C_0$  representa la concentración inicial del CIP,  $C$  representa la concentración de CIP en un determinado instante y  $t$  representa el tiempo. La velocidad de reacción de cada uno de los  $g-C_3N_4$  se muestran en la figura 4.2, en donde se observa que, con una velocidad de reacción de  $1.08 \times 10^{-2} \text{m}^{-1}$ , el  $g-C_3N_4\_P$  cuenta con una velocidad de reacción 3 veces superior a  $g-C_3N_4\_C$ .



**Figura 4.2.** Velocidad de reacción de  $g-C_3N_4\_M$  sintetizado a partir de melamina,  $g-C_3N_4\_C$  sintetizado a partir de cianamida y  $g-C_3N_4\_P$  poroso. Usando como modelo contaminante el fármaco ciprofloxacino (CIP).

Se estimó, por medio de la ecuación 4.2 para ecuaciones de primer orden, el tiempo de vida media de cada material sintetizado.

$$t_{1/2} = \frac{\ln|2|}{K} \quad (4.2)$$

## DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA

En donde K representa la velocidad de reacción de la actividad fotocatalítica y  $t_{1/2}$  representa el tiempo de vida media para cada material sintetizado. Los resultados se concentran en la tabla 4.1, donde se observa que la degradación de CIP empleando el compósito g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>\_P como fotocatalizador obtiene un tiempo de vida media hasta tres veces menor al que alcanzan los fotocatalizadores g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>\_M y g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>\_C.

**Tabla 4.1.** Tiempo de vida media de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>\_M sintetizado a partir de melamina, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>\_C sintetizado a partir de cianamida y g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>\_P poroso. Usando como modelo contaminante el fármaco ciprofloxacino (CIP).

Muestra	Tiempo de vida media (min)	Velocidad de reacción (min <sup>-1</sup> )	Coefficiente de co-relación
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> M	139.49	0.0034	0.9342
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> C	133.65	0.0032	0.9611
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> P	46.18	0.0108	0.9414

En base a lo antes expuesto, el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> con estructura porosa posee un desempeño fotocatalítico notoriamente mejor en comparación a g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>\_M y g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>\_C en presencia de luz visible lo cual implica que puede ser un potencial candidato para aplicación en tratamientos de aguas residuales. Para discutir el origen de la fotoactividad superior del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>\_P es aconsejable analizar la estructura y las propiedades del nitruro de carbono poroso que ocasionan mejor interacción del fotocatalizador con la luz.

Para el análisis de la estructura del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>\_P se presentan en el análisis de fisisorción de nitrógeno, los tres nitruros de carbono grafitico muestran valores diferentes de área superficial con tendencia g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>\_P>g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>\_C>g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>\_M. El área superficial es una propiedad importante para fotocatalizadores, un área extensa puede ser útil o incluso indispensable para favorecer la actividad fotocatalítica debido al contacto superficial que

la molécula contaminante pueda tener con los sitios activos del catalizador. Además, a través de las observaciones de las imágenes de SEM y TEM se observa que hay un mayor número de mesoporos en la estructura del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>\_P lo cual ofrece una superficie activa más grande lo cual es benéfico al aumentar el número de sitios activos de reacción ya que contribuye a la adsorción, fotoreacción y desorción de las moléculas reactivas dentro de la degradación del contaminante orgánico. Por último, la arquitectura de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>\_P puede proporcionar numerosos sitios activos de absorción óptica, que es muy sensible para atrapar fotones y al estrechamiento del espacio de banda de energía. El valor de la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC) en semiconductores puede ser calculado por medio de las siguientes ecuaciones empíricas

$$E_{BV} = \chi - E_e + 0.5E_g \quad (4.3)$$

$$E_{BC} = E_{BV} - E_g \quad (4.4)$$

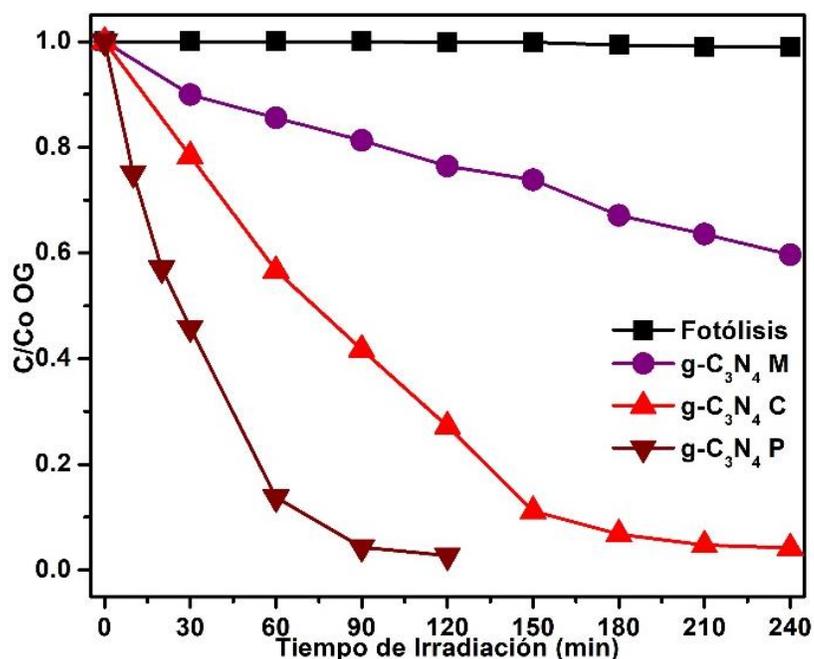
En donde  $E_{BV}$  y  $E_{BC}$  son los potenciales de energía de la banda de valencia y de conducción, respectivamente;  $\chi$  representa electronegatividad Mulliken del semiconductor el cual es estimado como la media geométrica de los átomos que lo constituyen;  $E_e$  es la energía de los electrones libres en la escala hidrógeno (aproximadamente 4.5 eV vs. NHE); y  $E_g$  es la energía de banda prohibida del semiconductor.

Haciendo uso de la ecuación 4.3 fueron estimados los valores de  $E_{BV}$  los cuales son 1.58, 1.60 y 1.60 eV para g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>\_M, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>\_C y g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>\_P, respectivamente. Para calcular los valores de  $E_{BC}$  se usó la ecuación 4.4 y los valores obtenidos fueron -1.22, -1.14 y -1.14 eV para g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>\_M, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>\_C y g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>\_P, respectivamente. Los valores estimados  $E_{BV}$  y  $E_{BC}$  para g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> concuerdan con los reportados en la literatura [86,87,88]. Aunque se observa que los valores tanto de la energía de banda de valencia como de la banda de conducción son iguales para los fotocatalizadores g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>\_C y g-

$C_3N_4\_P$ , el desempeño fotocatalítico es superior para  $g-C_3N_4\_P$ , esto debido al notable aumento en su área superficial (Tabla 3.1).

Naranja G (OG)

Al utilizar el naranja G (OG) como contaminante azo y  $g-C_3N_4\_M$  como fotocatalizador el desempeño al pasar 120 min de reacción es de 24% mientras que en el mismo lapso de tiempo el desempeño de  $g-C_3N_4\_C$  es de 73%, marcando con esto una tendencia definida respecto al desempeño con el contaminante CIP donde el desempeño de estos dos materiales fue similar. El  $g-C_3N_4\_P$  presentó la mejor actividad fotocatalítica, degradando 99.98% tal y como se muestra en la figura 4.3.

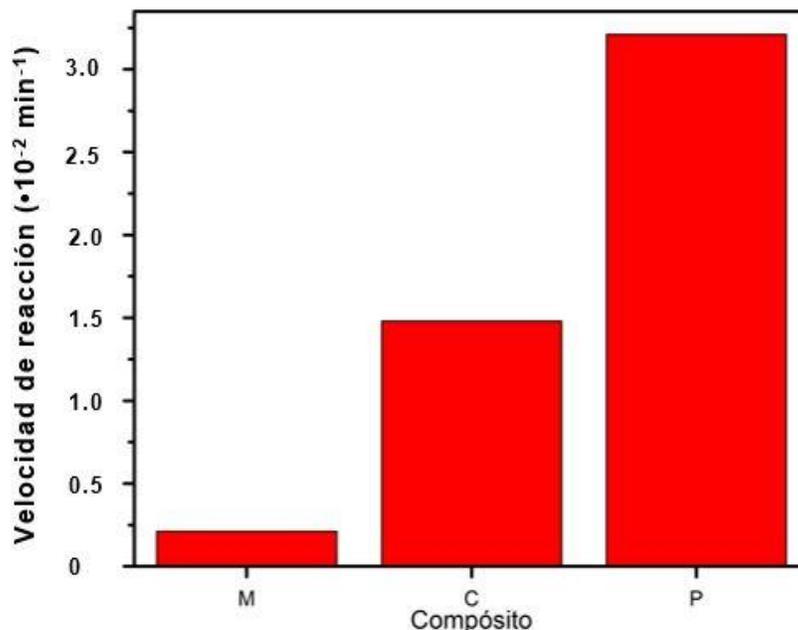


**Figura 4.3.** Degradación fotocatalítica del colorante naranja G (OG) en presencia de  $g-C_3N_4\_M$  sintetizado a partir de melamina,  $g-C_3N_4\_C$  sintetizado a partir de cianamida y  $C_3N_4\_P$  poroso.

Con el objetivo de obtener la constante de velocidad de la actividad fotocatalítica de cada material evaluado se empleó el modelo de Langmuir-Hinshelwood para

## DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA

ecuaciones de primer grado. Se usó la ecuación 4.1 y los resultados se presentan en la figura 4.4 donde se observa que la velocidad de reacción aumenta de forma  $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-M} < g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-C} < g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-P}$  teniendo  $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-P}$  velocidad de reacción 15 y 2 veces superior a  $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-C}$  y  $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-M}$ , respectivamente.



**Figura 4.4.** Velocidad de reacción de  $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-M}$  sintetizado a partir de melamina,  $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-C}$  sintetizado a partir de cianamida y  $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-P}$  poroso. Usando como modelo contaminante el colorante orgánico Naranja G (OG).

Se estimó, por medio de la ecuación 4.2 para ecuaciones de primer grado, el tiempo de vida media de cada material sintetizado. Los resultados se concentran en la tabla 4.2, donde se observa que la degradación de OG empleando el fotocatalizador  $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-P}$  presenta un tiempo de vida media de 21.59 minutos mientras que para los fotocatalizadores  $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-M}$  y  $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-C}$  es de 330.07 y 73.62 minutos, respectivamente.

**Tabla 4.2.** Tiempo de vida media y velocidad de reacción de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>\_M sintetizado a partir de melamina, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>\_C sintetizado a partir de cianamida y g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>\_P poroso. Usando como modelo contaminante el colorante orgánico Naranja G (OG).

Muestra	Tiempo de vida media (min)	Velocidad de reacción (min <sup>-1</sup> )	Coefficiente de co-relación
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> M	330.07	0.0021	0.9920
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> C	73.62	0.0148	0.9731
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> P	21.59	0.0321	0.9870

Se observa que al degradar el colorante naranja G (OG) se obtiene un evidente aumento de fotoactividad al usar g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> como material catalizador. Este fenómeno se puede atribuir a los sitios activos fotogenerados, como se detalló en la sección anterior para la degradación del fármaco ciprofloxacino (CIP), al notable aumento en el área superficial del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>\_P el cual promueve la obtención de más sitios activos en la partícula.

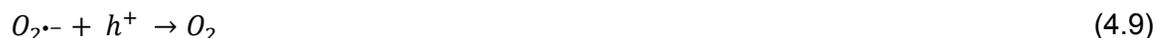
#### 4.2.1. MECANISMO DE DEGRADACIÓN

El área superficial de los tres nitruros de carbono sintetizados en el presente trabajo ha sido factor importante en su desempeño fotocatalítico, en especial, donde intervienen las esferas de óxido de silicio (SiO<sub>2</sub>) durante la síntesis de las partículas, con las cuales su actividad fotocatalítica se vio incrementada.

El desempeño fotocatalítico de un material para degradación de contaminantes de diversa naturaleza puede ser explicado mediante una serie de reacciones posibles. Estas reacciones sugieren la obtención de un mecanismo el cual está basado en la generación de especies reactivas altamente oxidantes (hROS) abarcando amplia producción de

## DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA

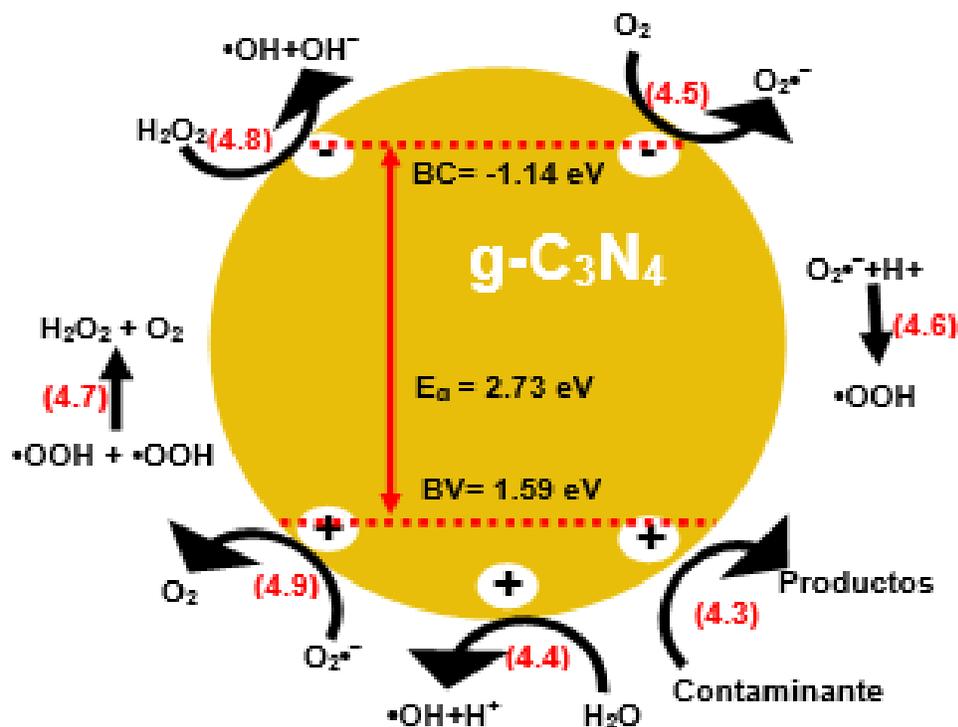
radicales hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ). Estos radicales son especies extraordinariamente reactivas capaces de atacar la mayor parte de las moléculas orgánicas fácilmente y tienen la característica de tener selectividad de ataque. La interacción del catalizador con el contaminante bajo irradiación de luz visible puede seguir los siguientes pasos para la formación de diversas especies reactivas oxidantes [89]:



En el mecanismo que se propone, el cual se esquematiza en la figura 4.5, las especies reactivas altamente oxidantes (hROS) son formadas mediante fotoexcitación del catalizador al someterse a irradiación con energía igual o mayor a su banda prohibida. La absorción de un fotón excita a un electrón ( $e^-$ ) hacia la banda de conducción generando un hueco ( $h^+$ ) en la banda de valencia (reacción 4.1). El fotoelectrón excitado y el hueco pueden recombinarse y liberar calor (reacción 4.2). El hueco puede reaccionar con las

## DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA

moléculas del contaminante (reacción 4.3) para oxidarla directamente al formar subproductos o puede reaccionar con las moléculas de agua presentes en la superficie del catalizador y producir  $\cdot\text{OH}$  (reacción 4.4) el cual es un oxidante extremadamente poderoso capaz de oxidar gran parte de especies orgánicas. Un camino de reducción también puede producirse con los fotoelectrones en la banda de conducción que pueden ser atrapados por el oxígeno molecular adsorbido en la superficie del catalizador resultando en la formación de radical superóxido (reacción 4.5). El radical superóxido puede a su vez reaccionar con  $\text{H}^+$  (reacción 4.6) para generar radicales hidroperoxilos ( $\text{HO}_2\cdot$ ) mientras que al acoplarse reacciones de estos radicales producen peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) y oxígeno (reacción 4.7). De  $\text{H}_2\text{O}_2$  puede producirse  $\cdot\text{OH}$  y  $\text{OH}^-$  (reacción 4.8). De la reacción entre huecos y  $\text{O}_2^{\cdot-}$  es posible formarse oxígeno singlete (reacción 4.9).



**Figura 4.5.** Esquema de posible proceso fotocatalítico bajo irradiación de luz visible usando como catalizador  $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-P}$ .

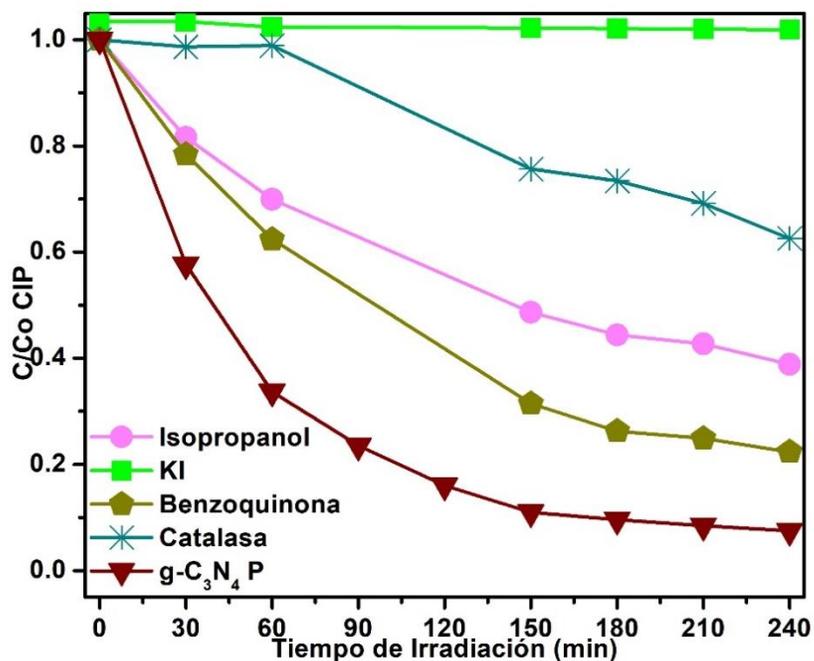
## DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA

Con la finalidad de investigar el mecanismo de reacción presente en la actividad fotocatalítica del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, diversos experimentos se realizaron, haciendo uso de catalasa [90], benzoquinona [91], isopropanol [92] y yoduro de potasio [93] como secuestradores de especies reactivas descritas en la sección 2.7.3., observándose en las figuras 4.6 - 4.7 los resultados obtenidos al usarse como contaminantes el fármaco ciprofloxacino (CIP) y el colorante naranja G (OG).

Al usar el compuesto ciprofloxacino como contaminante y evaluando la actividad fotocatalítica del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>\_P en presencia de yoduro de potasio (KI), secuestrador de huecos fotogenerados, la degradación fue inhibida casi al 100%, comprobando que los huecos realizan un papel importante en la degradación. Los huecos reactivos de la banda de valencia del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> cuentan con un potencial insuficiente para oxidar las moléculas de H<sub>2</sub>O adsorbidas en la superficie del material ( $E^{\circ}(\bullet\text{OH}, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O})=2.72 \text{ V/NHE}$ ) [94] por lo cual se hizo un experimento en presencia de isopropanol mostrando baja inhibición de la degradación con tan solo 62%. Por lo tanto, se sugiere que la reacción fotocatalítica del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bajo irradiación de luz visible ocurre a través de oxidación directa de los huecos fotogenerados con el sustrato a través de la reacción 4.3 y esquematizado en la figura 4.3.

Adicionalmente se hicieron experimentaciones con catalasa y benzoquinona, inhibidor de peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) y de radical superóxido, mostrando una disminución de degradación de 62 y 22%, respectivamente; lo cual indica que tienen participación en el mecanismo, mediante las reacciones 4.5 – 4.9.

## DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA

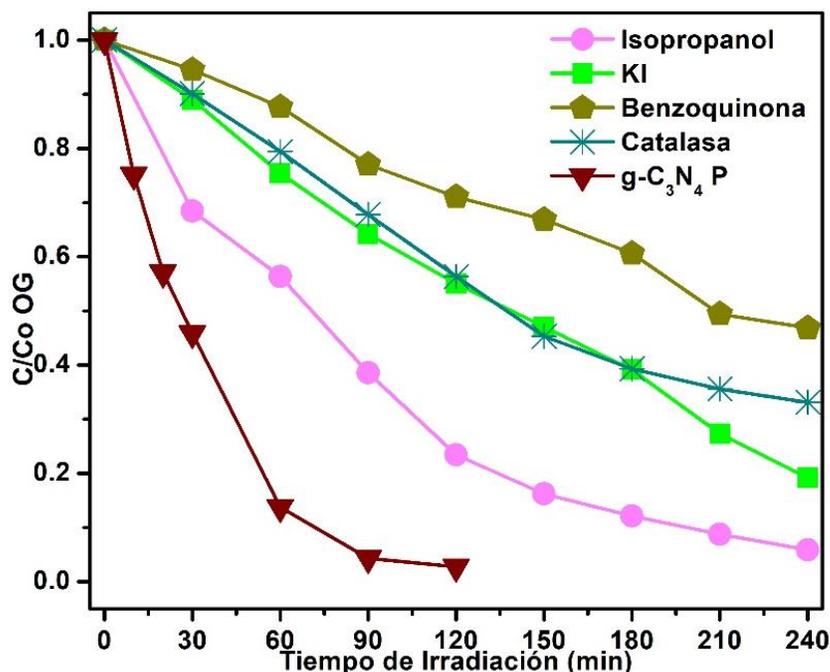


**Figura 4.6.** Degradación fotocatalítica del fármaco ciprofloxacino (CIP) en presencia de isopropanol, yoduro de potasio, benzoquinona y catalasa utilizando g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>P.

Al usar como contaminante el colorante orgánico naranja G (OG) las cinéticas de degradación exhibieron comportamiento diferente al mostrado con el contaminante CIP, los resultados se muestran en la figura 4.7. Se observa que, al agregar isopropanol y catalasa, la degradación se alcanza 95 y 67% en un lapso de 4 horas. Esto podría indicar que los radicales hidroxilo que se generan como producto de la interacción de moléculas de agua en la superficie de partícula y los huecos fotogenerados (reacción 4.4), así como, el peróxido de hidrógeno interactuando con electrones fotogenerados (reacción 4.8) no tienen el papel principal en este proceso de degradación. Para investigar la influencia de los huecos fotogenerados en la degradación de OG se usó yoduro de potasio (KI) como secuestrador en la degradación y se obtuvo una disminución de 80% de la concentración después de 4 h de irradiación. El secuestrador de especie la catalasa y la benzoquinona alcanzan degradación solo de un 70 y 55%, respectivamente. Esto sugiere que el mecanismo de degradación se basa principalmente en generación de radicales

## DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA

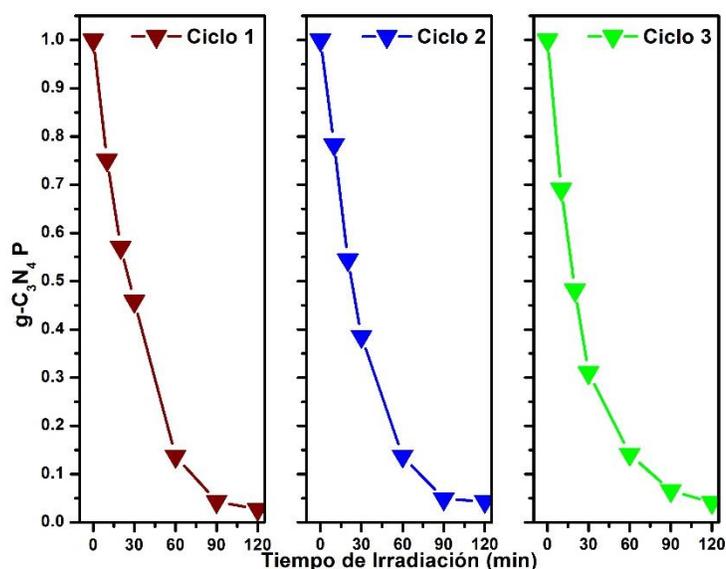
hidroperóxilos ( $\text{HO}_2\cdot$ ) a partir de la interacción de radicales superóxido. Los radicales hidroperóxilo interactúan entre sí para formar oxígeno molecular y peróxido de hidrógeno (reacción 4.7). Este último reacciona con electrones fotogenerados (reacción 4.8) lo cual produce  $\cdot\text{OH}$  y  $\text{OH}^-$  propiciando la oxidación de la molécula contaminante.



**Figura 4.7.** Degradación fotocatalítica del colorante naranja G (OG) en presencia de isopropanol, yoduro de potasio, benzoquinona y catalasa utilizando  $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{P}$ .

### 4.2.2 ESTABILIDAD DEL FOTOCATALIZADOR

Adicionalmente a la actividad fotocatalítica, la estabilidad de un fotocatalizador es otro aspecto importante al momento de definir sus aplicaciones prácticas, por lo cual se llevaron a cabo experimentos cíclicos evaluando la disminución en concentración de OG bajo irradiación de luz visible. Todos los procesos y parámetros se mantuvieron sin cambio durante las pruebas. En la figura 4.6 se muestran los resultados, observándose que el tiempo de vida media en cada uno de los casos es alrededor de 21 minutos además de que no se presenta fotocorrosión.



**Figura 4.8.** Pruebas de estabilidad en la degradación fotocatalítica del naranja G (OG) utilizando como fotocatalizador  $g-C_3N_4/P$ .

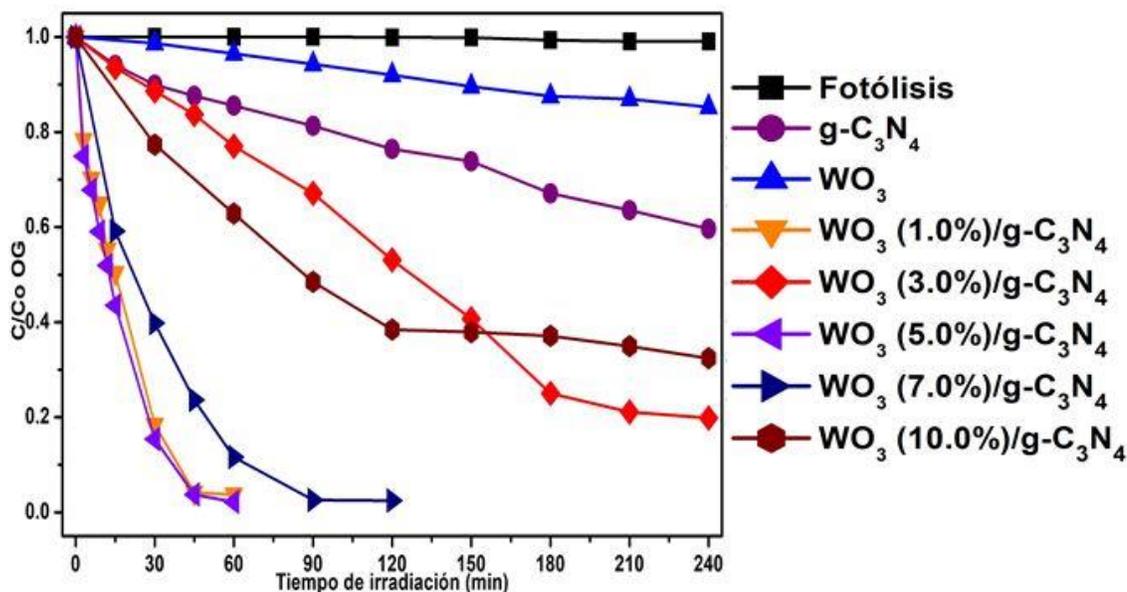
### 4.3. $WO_3/g-C_3N_4$

Se realizaron experimentaciones con el fin de probar la actividad fotocatalítica tanto de los compuestos puros ( $WO_3$  y  $g-C_3N_4$ ) como de los compósitos formados por éstos. El primer experimento que se realizó fue la fotólisis, proceso por el cual los compuestos absorben fotones y la energía que es liberada impulsa procesos de reducción-oxidación inducidos por la luz. Muchos compuestos como la N-nitrosodimetilamina NDMA (sustancia usada con fines de investigación) son posibles reducirlos sólo por fotólisis [95]. Con el fin de determinar el papel que desempeña la fotólisis en la degradación de los contaminantes usados en el presente trabajo, se prepararon soluciones acuosas tanto con el antibiótico ciprofloxacino (CIP) como con el colorante orgánico naranja G (OG), haciéndoles irradiar luz visible sin la presencia de un fotocatalizador, notándose que al transcurrir 4 horas de incidencia lumínica, la degradación por fotólisis de CIP alcanza 11.17% mientras que la degradación por fotólisis de OG tan solo es del 1.20% tal y como se aprecia en las figuras 4.9 y 4.11. Los

resultados anteriores muestran que los compuestos usados como modelos contaminantes no son propensos a degradarse por fotólisis bajo las condiciones experimentales empleadas en el presente trabajo.

### Naranja G (OG)

Al agregarse  $g-C_3N_4$  a un ensayo experimental en el que se encontraba presente el colorante orgánico naranja G (OG) la actividad fotocatalítica aumentó considerablemente llegando a 40% de degradación en 4 horas siendo superior al desempeño del  $WO_3$  el cual fue de tan solo 14% en el mismo tiempo. Los materiales híbridos  $WO_3/g-C_3N_4$ , al ser irradiados bajo luz visible, presentan un aumento en la degradación de OG siendo  $WO_3$  (5.0%)/ $g-C_3N_4$  el catalizador con mejor desempeño al usar las mismas condiciones experimentales descritas en la sección 2.7.2.

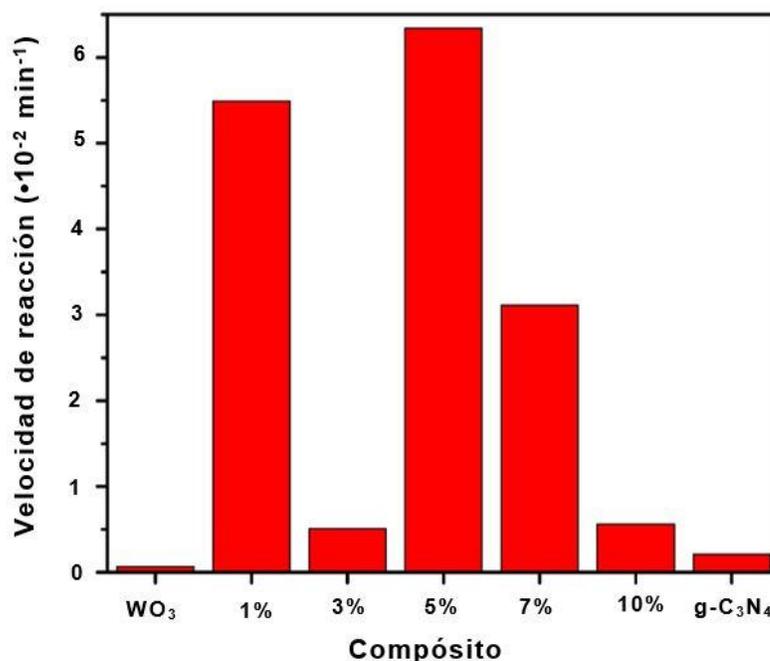


**Figura 4.9.** Degradación fotocatalítica del colorante naranja G (OG) en presencia de los catalizadores puros  $WO_3$  y  $g-C_3N_4$  y los compósitos  $WO_3/g-C_3N_4$ .

## DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA

Se puede observar (figura 4.9) que, para OG, todos los compuestos tienen mejor actividad fotocatalítica que los materiales  $\text{WO}_3$  y  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  puros y la fotólisis. Además, la cantidad de  $\text{WO}_3$  influye grandemente en el desempeño de los compósitos en forma no lineal conforme aumenta o disminuye. La actividad fotocatalítica al usar OG exhibe un máximo cuando la cantidad de  $\text{WO}_3$  es 5% del peso total del compuesto removiendo 98% de OG después de una hora de irradiación.

Con la finalidad de obtener la constante de velocidad de cada uno de los fotocatalizadores sintetizados, se empleó la ecuación 4.1 del modelo de Langmuir-Hinshelwood para ecuaciones de primer grado. En la figura 4.10 se presentan las velocidades de reacción de los materiales puros  $\text{WO}_3$  y  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , así como de los compósitos formados partiendo de ellos. En dicha figura se observa que el material  $\text{WO}_3$  (5.0%)/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$  tiene la mayor velocidad de reacción ( $6.34 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$ ) siendo 30 veces superior que la velocidad de reacción del  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  puro ( $2.1 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$ ).



**Figura 4.10.** Velocidad de reacción de  $\text{WO}_3$ ,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  y compósitos  $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ . Usando como modelo contaminante el colorante orgánico Naranja G (OG)

El tiempo de vida media describe la tasa de desintegración de un compuesto a la mitad su concentración inicial, se estimó por medio de la ecuación 4.2. Los resultados obtenidos para cada uno de los compósitos, así como de los semiconductores  $WO_3$  y  $g-C_3N_4$  puros se visualizan en la tabla 4.3, en donde se observa que el  $WO_3$  (5.0%)/ $g-C_3N_4$  tiene un tiempo de vida media 30 veces más reducido que el  $g-C_3N_4$ .

**Tabla 4.3.** Tiempo de vida media y velocidad de reacción de los compósitos  $WO_3/g-C_3N_4$ . Usando como modelo contaminante el colorante orgánico Naranja G (OG).

Muestra	Tiempo de vida media (min)	Velocidad de reacción ( $min^{-1}$ )	Coefficiente de co-relación
$WO_3$	990.21	0.0007	0.9903
$WO_3$ (1.0%)/ $g-C_3N_4$	12.62	0.0549	0.9959
$WO_3$ (3.0%)/ $g-C_3N_4$	135.91	0.0051	0.9815
$WO_3$ (5.0%)/ $g-C_3N_4$	10.93	0.0634	0.9969
$WO_3$ (7.0%)/ $g-C_3N_4$	22.28	0.0311	0.9920
$WO_3$ (10.0%)/ $g-C_3N_4$	123.77	0.0056	0.9506
$g-C_3N_4$	330.07	0.0021	0.9920

El contenido de  $WO_3$  influye directamente en el rendimiento fotocatalítico del  $g-C_3N_4$ . Cuando el porcentaje de  $WO_3$  es del 5% en peso del fotocatalizador compuesto  $WO_3/g-C_3N_4$  obtuvo un mayor rendimiento que la del  $g-C_3N_4$  y  $WO_3$  puro, lo que significa que la recombinación del par hueco-electrón fotogenerado en la superficie del catalizador fue menor que las fases puras.

## DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA

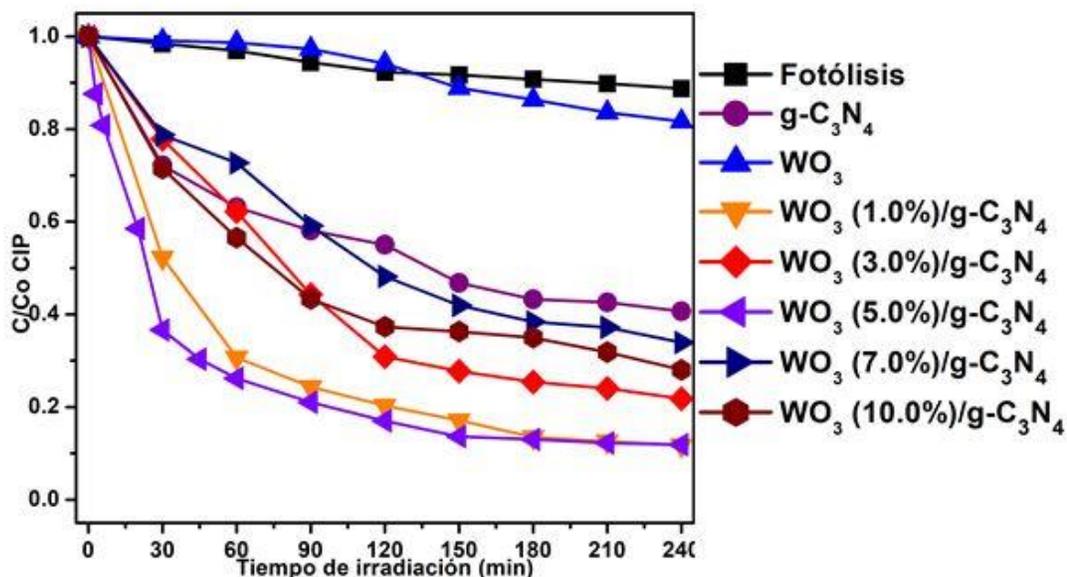
Para corroborar lo anterior, se calculó el valor tanto de la banda de valencia (BV) como de la banda de conducción (BC) de semiconductores por medio de la ecuación 4.3 y los valores obtenidos fueron 3.28 y 1.58 eV para  $\text{WO}_3$  y g- $\text{C}_3\text{N}_4$  respectivamente. Con la ecuación 4.4 se obtuvieron los valores de  $E_{\text{BC}}$  y los valores obtenidos fueron 0.70 y -1.22 eV para  $\text{WO}_3$  y g- $\text{C}_3\text{N}_4$  respectivamente. Los valores estimados  $E_{\text{BV}}$  y  $E_{\text{BC}}$  para  $\text{WO}_3$  y g- $\text{C}_3\text{N}_4$  concuerdan con los reportados en la literatura [96, 97, 98].

Una vez que los compósitos  $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$  son irradiados por luz UV-visible los semiconductores base son excitados y producen pares de electrón-hueco fotogenerados. Debido a que la banda de valencia del  $\text{WO}_3$  posee un potencial más positivo que la banda de valencia de g- $\text{C}_3\text{N}_4$  los huecos fotogenerados tienen a trasladarse hacia el g- $\text{C}_3\text{N}_4$ . Un fenómeno similar ocurre en la banda de conducción de los semiconductores presentes donde los electrones fotoexcitados en el g- $\text{C}_3\text{N}_4$  migran al  $\text{WO}_3$  como se representa en la figura 4.15. De ese modo, se logra una separación espacial efectiva de los portadores de carga fotogenerados y se reduce la probabilidad de recombinación de los electrones, produciendo un comportamiento fotocatalítico mejorado.

### Ciprofloxacino (CIP)

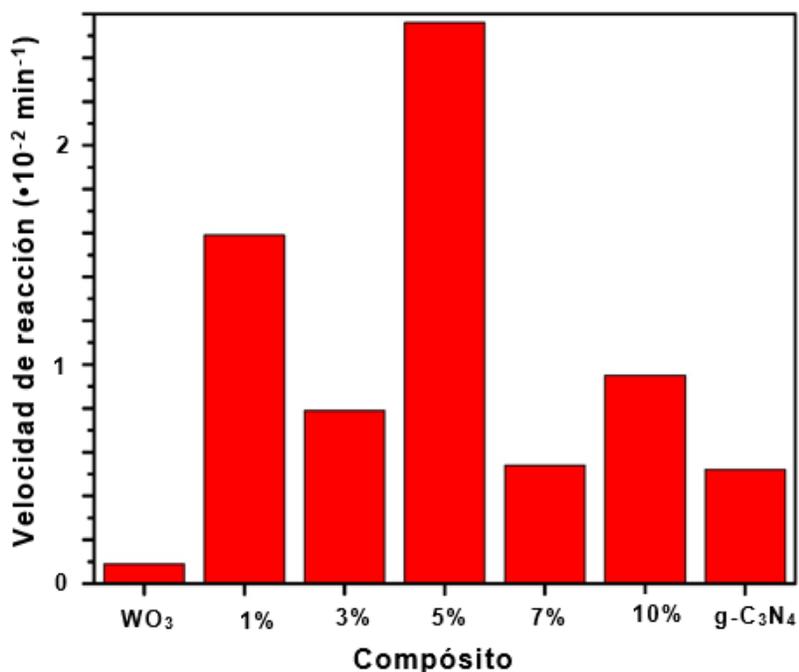
Al usar ciprofloxacino (CIP) como contaminante para evaluar la actividad fotocatalítica de los semiconductores  $\text{WO}_3$  y g- $\text{C}_3\text{N}_4$ , así como de los compósitos  $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$  se observa que el nitruro de carbono grafítico alcanza una degradación de 60% en un lapso de 4 horas mientras que en el mismo tiempo el  $\text{WO}_3$  puro degrada solamente 19%. Al evaluar los compósitos  $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$  a porcentajes en peso antes mencionados se registró un aumento en la actividad fotocatalítica como se muestra en la figura 4.11. Para el contaminante ciprofloxacino ocurrió una situación similar, el porcentaje en peso óptimo de  $\text{WO}_3$  fue 5%, el cual degrada 99.8% en 4 horas, y compósitos formados con

cantidades cercanas al punto óptimo exhibieron una actividad fotocatalítica oscilante al desempeño del fotocatalizador  $\text{WO}_3$  (5.0%)/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ .



**Figura 4.11.** Degradación fotocatalítica del fármaco ciprofloxacino (CIP) en presencia de los catalizadores puros  $\text{WO}_3$  y  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  y los compósitos  $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ .

Se obtuvieron las velocidades de reacción usando la ecuación 4.1 del modelo de Langmuir-Hinshelwood y los resultados se concentran en la figura 4.12 en la cual se puede apreciar que el compósito con mayor velocidad de reacción es el  $\text{WO}_3$  (5.0%)/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$  con  $8.7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  mientras que el  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  con velocidad de reacción de  $3.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  es 2 veces inferior que el  $\text{WO}_3$  (5.0%)/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ . Este fenómeno se puede explicar de la siguiente manera: Cuando el contenido de  $\text{WO}_3$  no es el óptimo (5.0%) el desempeño en su fotoactividad oscila de acuerdo con la cantidad de  $\text{WO}_3$  agregada, esto sucede para cantidades cercanas al valor óptimo, tanto mayores como menores.



**Figura 4.12.** Velocidad de reacción de WO<sub>3</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y compósitos WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Usando como modelo contaminante el fármaco ciprofloxacino (CIP)

El tiempo de vida media de la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados para la degradación de CIP se estimó usando la ecuación 4.2 para curvas de primer orden. Los resultados se muestran en la tabla 4.4 en donde puede apreciarse que el compósito WO<sub>3</sub> (5.0%)/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> cuenta con tiempo de vida media inferior a WO<sub>3</sub> y g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puros, siendo éstos 10 y 2 veces superiores, respectivamente.

**Tabla 4.4.** Tiempo de vida media y velocidad de reacción de los compósitos  $WO_3/g-C_3N_4$ . Usando como modelo contaminante el fármaco ciprofloxacino (CIP).

Muestra	Tiempo de vida media (min)	Velocidad de reacción ( $\text{min}^{-1}$ )	Coefficiente de co-relación
$WO_3$	770.16	0.0009	0.9451
$WO_3$ (1.0%)/ $g-C_3N_4$	43.59	0.0159	0.9622
$WO_3$ (3.0%)/ $g-C_3N_4$	87.74	0.0079	0.9879
$WO_3$ (5.0%)/ $g-C_3N_4$	27.08	0.0256	0.9849
$WO_3$ (7.0%)/ $g-C_3N_4$	128.36	0.0054	0.9868
$WO_3$ (10.0%)/ $g-C_3N_4$	72.96	0.0095	0.9897
$g-C_3N_4$	133.30	0.0052	0.9818

Para el contaminante ciprofloxacino (CIP), similar a lo que ocurre al degradar el colorante OG, la actividad fotocatalítica se ve favorecida al alcanzar el punto óptimo (5% en peso) de  $WO_3$  y a cantidades cercanas a este valor tanto superiores como inferiores, el desempeño de la fotorreacción decrece. Esto podría deberse a que en el compósito  $WO_3$  (5.0%)/ $g-C_3N_4$  la absorción de fotones se ve favorecida debido a que se pudiera presentar un mejor acoplamiento de las partículas entre sí de los dos semiconductores que componen el material promoviendo la migración de las cargas a su superficie.

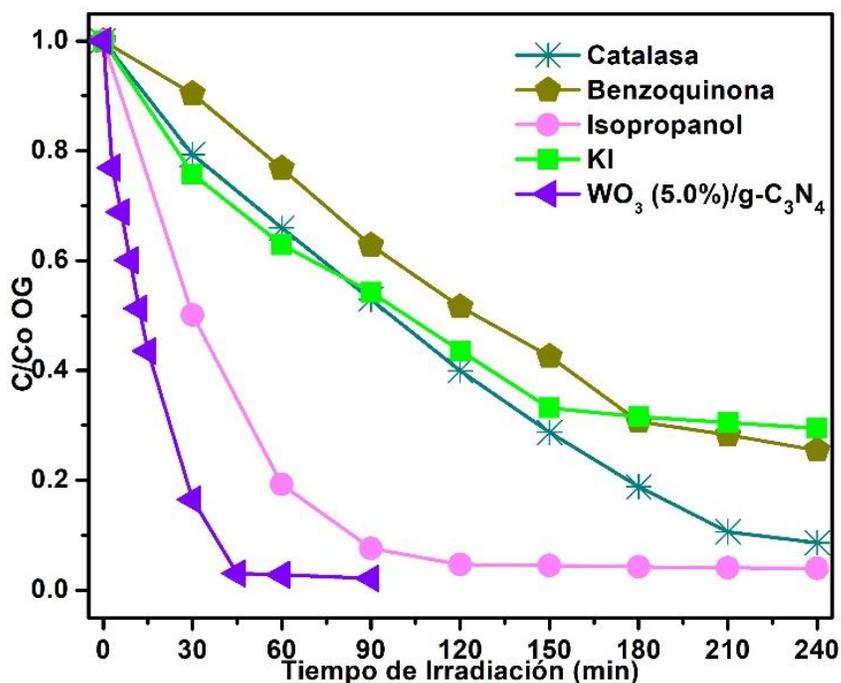
#### 4.3.1. MECANISMO DE DEGRADACIÓN

Ha sido ampliamente reportado que el radical superóxido ( $O_2^{\bullet-}$ ), el radical hidroxilo ( $\bullet OH$ ) y los huecos fotogenerados ( $h^+$ ) son las especies reactivas con mayor intervención para la oxidación fotocatalítica [99,100,101,102]. Con el fin de investigar el mecanismo

## DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA

fotocatalítico del compuesto  $\text{WO}_3$  (5.0%)/g- $\text{C}_3\text{N}_4$  debido a su destacado desempeño en la degradación de los contaminantes naranja G y ciprofloxacino, diferentes secuestradores fueron usados para explorar las especies reactivas en el proceso de fotocatálisis. Se agregaron secuestradores dentro de las reacciones experimentales para remover las especies reactivas correspondientes, de esta forma el desempeño de cada experimento con determinado secuestrador agregado puede dar información que ayude a comprender el mecanismo de degradación.

Para remover los huecos fotogenerados ( $\text{h}^+$ ) fue usado yoduro de potasio [103], benzoquinona fue usada para reducir el radical superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) [104], isopropanol para inhibir el radical hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ) [105] y catalasa fue usada como secuestradora de peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) [106], los resultados se muestran en las figuras 4.13 y 4.15.

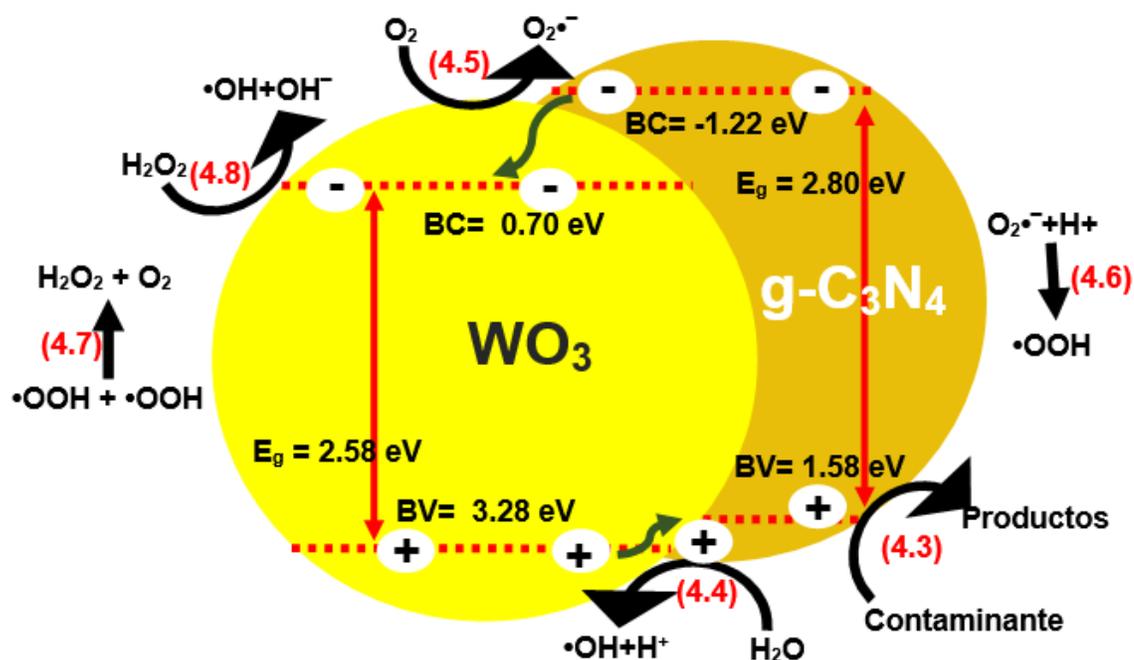


**Figura 4.13.** Degradación fotocatalítica del colorante naranja G (OG) en presencia de isopropanol, yoduro de potasio, benzoquinona y catalasa utilizando  $\text{WO}_3$  (5.0%)/g- $\text{C}_3\text{N}_4$ .

## DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA

La figura 4.13 muestra la eficiencia fotocatalítica del compuesto  $\text{WO}_3$  (5.0%)/g- $\text{C}_3\text{N}_4$  al degradar el colorante naranja G (OG) así como el efecto que producen los diferentes secuestradores de especies. Es sabido que la eficiencia del  $\text{WO}_3$  (5.0%)/g- $\text{C}_3\text{N}_4$  sobre el OG es de 100% sin secuestradores. Cuando fue agregado isopropanol a la reacción la eficiencia fotocatalítica prácticamente no mostró alteraciones significativas degradando el contaminante en un lapso de 2 horas mientras que cuando en la solución de reacción se agregó yoduro de potasio (KI), benzoquinona y catalasa la degradación fue de 71, 75 y 91 % respectivamente en un periodo de 4 horas.

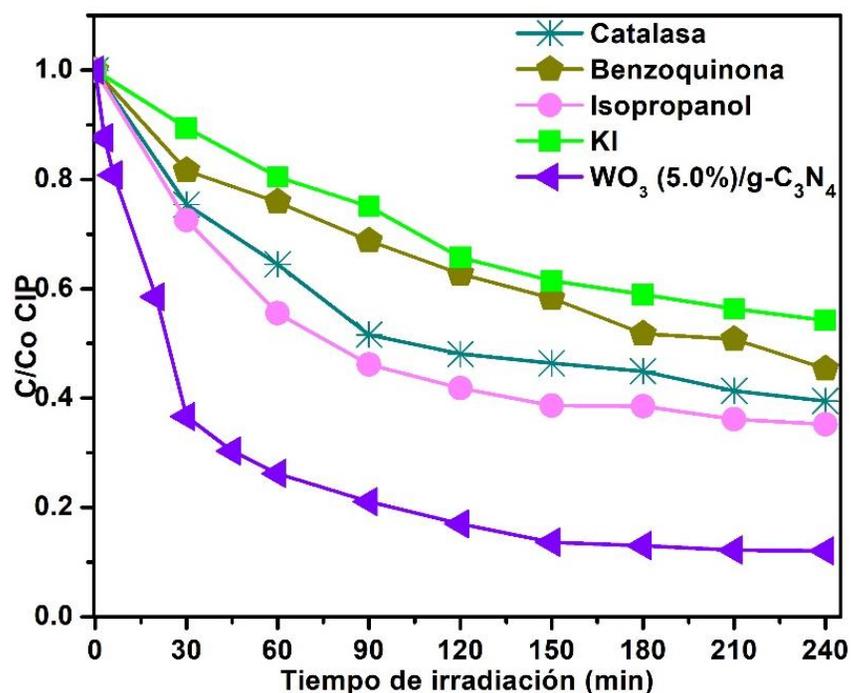
Es evidente, de acuerdo con los resultados obtenidos para el fotocatalizador  $\text{WO}_3$  (5.0%)/g- $\text{C}_3\text{N}_4$  y contaminante OG, que las especies reactivas que tienen una mayor intervención son los radicales superóxidos, así como la intervención de peróxido de hidrógeno. De acuerdo a los resultados anteriores, es posible proponer una ruta de degradación del contaminante que implica la intervención de los electrones fotogenerados que interaccionan con moléculas de oxígeno presentes en la superficie del catalizador (reacción 4.5) para la obtención de radicales superóxido. Estos radicales  $\text{O}_2^{\bullet-}$  reaccionan con átomos de hidrógeno (reacción 4.6) para la formación de radicales hidroperóxilos los cuales a su vez se acoplan (reacción 4.7) generando peróxido de hidrógeno y oxígeno molecular. El  $\text{H}_2\text{O}_2$  generado puede reaccionar con electrones fotogenerados y así formar radicales hidroxilo. El mecanismo de degradación propuesto se encuentra esquematizado en la figura 4.14.



**Figura 4.14.** Esquema de posible proceso fotocatalítico bajo irradiación de luz visible usando como catalizador  $\text{WO}_3$  (5.0%)/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ .

Al usar como contaminante el fármaco ciprofloxacino (CIP) y como fotocatalizador el compuesto  $\text{WO}_3$  (5.0%)/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (Figura 4.15) la degradación, sin usar secuestradores de especies, alcanza 88% en 4 horas. Cuando a la solución de reacción se agregó isopropanol la degradación decreció a 65% en 4 horas. Asimismo, cuando se realizaron los ensayos experimentales con yoduro de potasio (KI), benzoquinona o catalasa, la degradación se redujo a 45, 55 y 61 por ciento respectivamente en un periodo de 4 horas.

## DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA

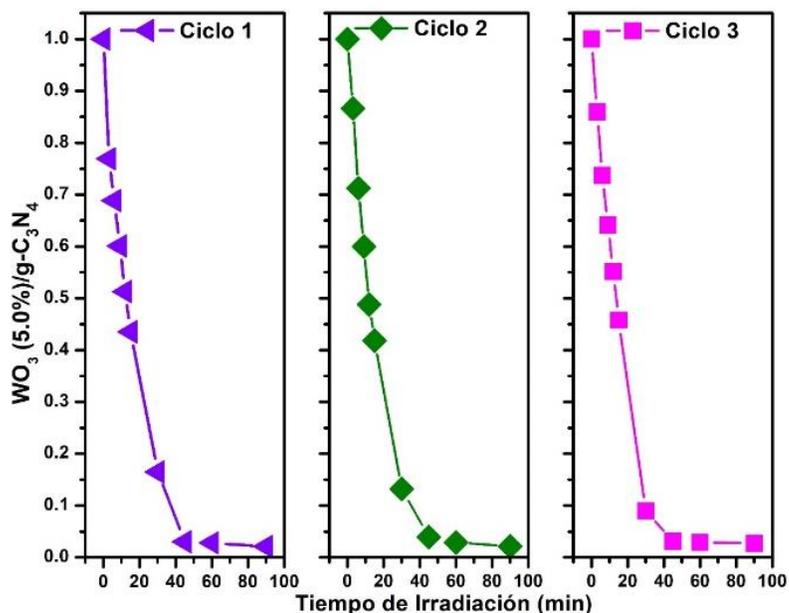


**Figura 4.15.** Degradación fotocatalítica del fármaco ciprofloxacino (CIP) en presencia de isopropanol, yoduro de potasio, benzoquinona y catalasa utilizando WO<sub>3</sub> (5.0%)/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Los resultados anteriores, esquematizados en la figura 4.14, indican que los huecos fotogenerados contribuyen en gran medida ya sea a través de oxidación directa del contaminante (reacción 4.3), al interactuar con moléculas de agua para generar radicales hidroxilo (reacción 4.4) o al producir oxígeno molecular (reacción 4.9). Cabe mencionar que los aniones superóxidos también intervienen en la reacción 4.9 y exhiben notable participación en la degradación del fármaco ciprofloxacino como se puede apreciar en la figura 4.15 al producir y propiciar el acoplamiento de radicales hidroperóxilo quienes a su vez generan peróxido de hidrógeno, especie reactiva que interviene en esta reacción de degradación.

### 4.3.2. ESTABILIDAD DEL FOTOCATALIZADOR

Con el fin de determinar la estabilidad del fotocatalizador  $\text{WO}_3$  (5.0%)/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$  al someterlo a sucesivos ciclos de uso, se realizaron experimentos de forma sucesiva usando como modelo contaminante el colorante naranja G (OG). En la figura 16 se muestran tres ciclos del fotocatalizador  $\text{WO}_3$  (5.0%)/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$  al ser evaluado en la degradación de OG, donde se observa que el material no presenta fotocorrosión, es decir, es un material estable que mantiene su eficiencia alcanzando un tiempo de vida media de 11 minutos.



**Figura 4.16.** Pruebas de estabilidad en la degradación fotocatalítica del naranja G (OG) utilizando como fotocatalizador  $\text{WO}_3$  (5.0%)/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ .

### 4.3.3. GRADO DE MINERALIZACIÓN

Para el caso de un colorante, la decoloración de la solución no indica algún parámetro de mineralización, situación similar sucede con contaminantes incoloros, donde el descenso de su concentración no indica su descomposición ni nos da indicios del grado

## DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA

de conversión de la molécula compleja del contaminante a CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y otras especies iónicas.

Con la finalidad de conocer el grado de mineralización alcanzado durante el proceso fotocatalítico, se procedió a la determinación del carbono orgánico total (TOC) utilizando como fotocatalizador el compósito WO<sub>3</sub> (5.0%)/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Para llevar a cabo la determinación del TOC se prepararon 200 ml de solución con contaminante a 10 ppm para ciprofloxacino (CIP) y 20 ppm para naranja G (OG). La relación fotocatalizador-solución utilizada fue de 1 mg de fotocatalizador por 1 mL de solución de contaminante, la dispersión fue irradiada durante 48 horas en constante agitación. Los resultados que se muestran en la tabla 4.5 corresponden al porcentaje de mineralización del contaminante al paso del tiempo. Se observa que el colorante naranja G presenta baja mineralización durante las primeras 24 horas para posteriormente incrementarse ampliamente. Esto indica un mayor grado de conversión de OG además de una mayor velocidad de reacción. El fármaco ciprofloxacino exhibe un comportamiento diferente. El mayor grado de mineralización se lleva a cabo dentro de las primeras 24 horas, estabilizándose el resto del experimento. Este fenómeno puede ser explicado por la formación de intermediarios en las reacciones iniciales, y su naturaleza recalcitrante frena el proceso de mineralización.

**Tabla 4.5.** Porcentaje de mineralización en la determinación de carbón orgánico total (TOC) usando como catalizador el compósito WO<sub>3</sub> (5.0%)/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

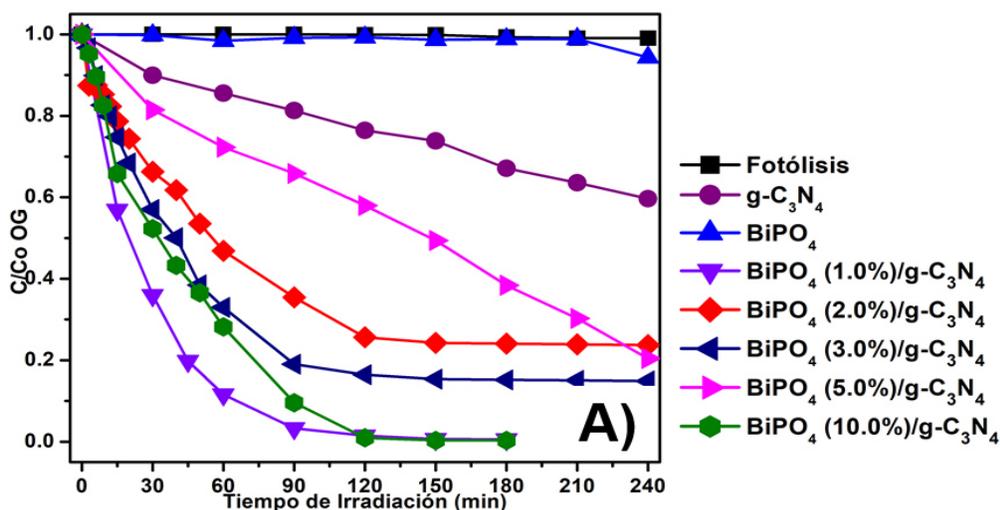
Contaminante	0 horas	4 horas	24 horas	48 horas
Naranja G (OG)	0.00%	2.96%	6.40%	67.62%
Ciprofloxacino (CIP)	0.00%	51.03%	52.27%	54.01%

#### 4.4. $\text{BiPO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$

El desempeño fotocatalítico tanto de los semiconductores puros  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  y  $\text{BiPO}_4$ , así como de los compósitos  $\text{BiPO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  fue evaluado mediante la degradación del colorante naranja G (OG) y del antibiótico ciprofloxacino (CIP) bajo irradiación de luz UV-visible y los resultados se muestran en las figuras 4.17 y 4.19.

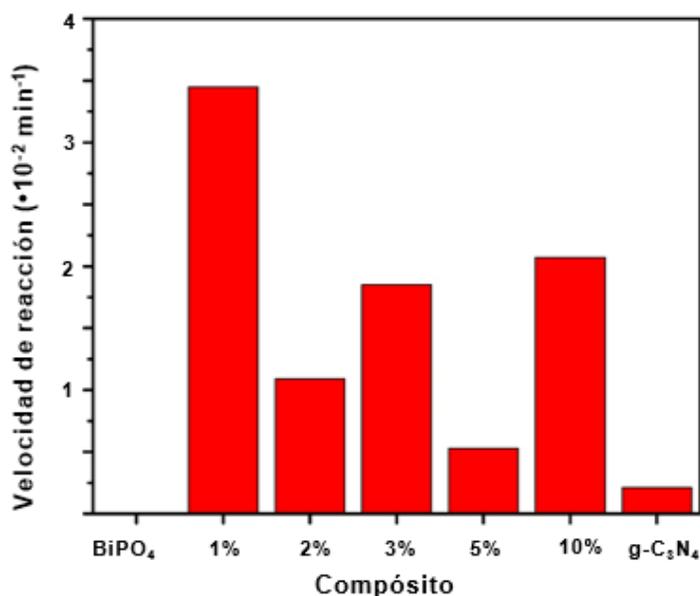
##### Naranja G (OG)

La actividad fotocatalítica del  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  evaluada al degradar naranja G (OG) alcanza, en 3 horas, una disminución de 33% de la concentración inicial mientras que el  $\text{BiPO}_4$  presentó degradación nula, esto probablemente debido a la falta de irradiación UV-B en las experimentaciones realizadas. Los compósitos híbridos  $\text{BiPO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ , al ser irradiados bajo luz visible, presentan un aumento en la degradación de OG siendo  $\text{BiPO}_4$  (1.0%)/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$  el catalizador con mejor desempeño al usar las mismas condiciones experimentales descritas en la sección 2.7.2. Se puede observar que cuando el porcentaje de  $\text{BiPO}_4$  no es el óptimo, el desempeño oscila de acuerdo con la cantidad de fosfato de bismuto agregada.



**Figura 4.17.** Degradación fotocatalítica del colorante naranja G (OG) en presencia de los catalizadores puros  $\text{BiPO}_4$  y  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  y los compósitos  $\text{BiPO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ .

Con el objetivo de obtener la constante de velocidad de la actividad fotocatalítica de cada material se empleó el modelo de Langmuir-Hinshelwood para ecuaciones de primer grado usando la ecuación 4.1. En la figura 4.18 se muestran las constantes de velocidad para la degradación de OG al usar  $\text{BiPO}_4$ ,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  y los compósitos preparados a partir de éstos, donde se observa que la velocidad de reacción aumenta a bajas cantidades de  $\text{BiPO}_4$  siendo el  $\text{BiPO}_4$  (1.0%)/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , con una velocidad de reacción de  $3.45 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , el material con mayor velocidad de reacción con un desempeño 16 veces superior que el  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  puro.



**Figura 4.18.** Velocidad de reacción de  $\text{BiPO}_4$ ,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  y compósitos  $\text{BiPO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ . Usando como modelo contaminante el colorante orgánico naranja G (OG)

Se estimó, por medio de la ecuación 4.2 para ecuaciones de primer grado, el tiempo de vida media de cada material sintetizado. Los resultados se concentran en la tabla 4.6, donde se observa que la degradación de (OG) empleando el compósito  $\text{BiPO}_4$

(1.0%)/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> como fotocatalizador obtiene un tiempo de vida media 16 veces inferior que si se usa como fotocatalizador g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puro.

Haciendo uso de la ecuación 4.3 fueron estimados los valores de E<sub>BV</sub> los cuales son 4.19 y 1.58 eV para BiPO<sub>4</sub> y g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> respetivamente. Para calcular los valores de E<sub>BC</sub> se usó la ecuación 4.4 y los valores obtenidos fueron 0.13 y -1.22 eV para BiPO<sub>4</sub> y g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> respectivamente. Los valores estimados E<sub>BV</sub> y E<sub>BC</sub> para BiPO<sub>4</sub> y g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> concuerdan con los reportados en la literatura [106, 107]. Esto ocasiona que ambos semiconductores se exciten al ser irradiados con luz UV-vis y generen pares fotogenerados de hueco-electrón. Como el VB de BiPO<sub>4</sub> se encuentra en una posición más alta que el VB de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, los huecos fotogenerados en el fosfato de bismuto se pueden transferir al g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Un fenómeno similar ocurre en la banda de conducción de ambos semiconductores, donde los electrones fotoexcitados en el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pueden migrar al BiPO<sub>4</sub>, tal y como se muestra en la Fig. 6. De este modo, se logra una separación efectiva de los portadores de carga fotogenerados y se reduce la recombinación de hueco-electrón, produciendo un comportamiento fotocatalítico mejorado.

**Tabla 4.6.** Tiempo de vida media y velocidad de reacción de los compósitos BiPO<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Usando como modelo contaminante el colorante orgánico naranja G (OG).

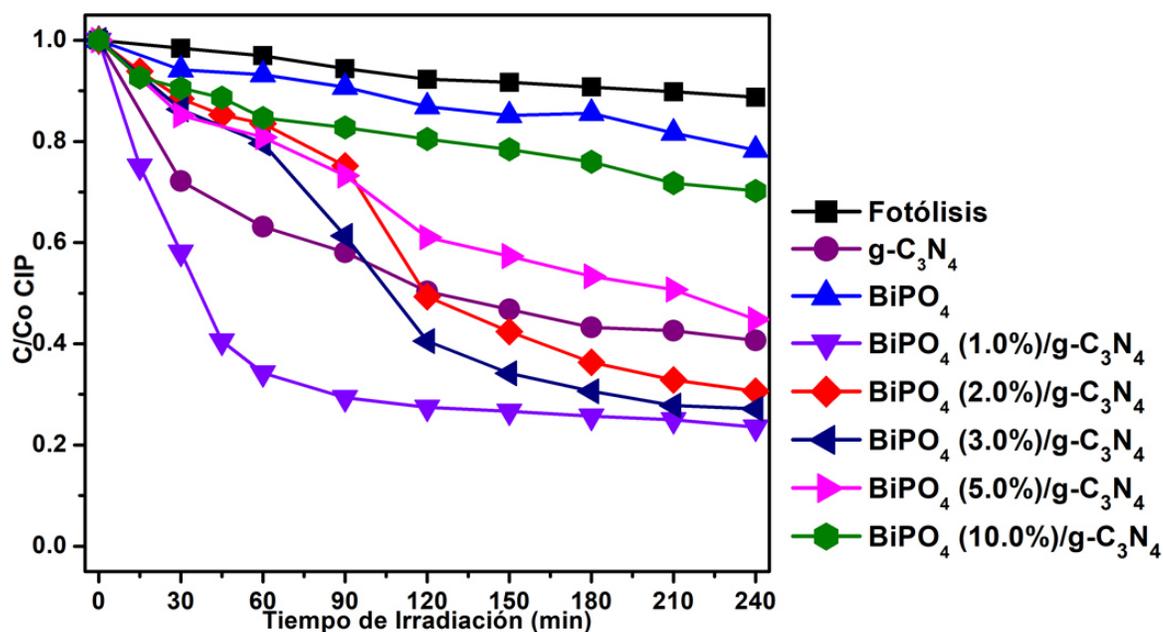
Muestra	Tiempo de vida media (min)	Velocidad de reacción (min <sup>-1</sup> )	Coefficiente de co-relación
BiPO <sub>4</sub>	12,224.82	0.000056	0.9256
BiPO <sub>4</sub> (1.0%)/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	20.03	0.0345	0.9960
BiPO <sub>4</sub> (2.0%)/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	63.59	0.0109	0.9956
BiPO <sub>4</sub> (3.0%)/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	37.47	0.0185	0.9983
BiPO <sub>4</sub> (5.0%)/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	130.78	0.0053	0.9750

## DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA

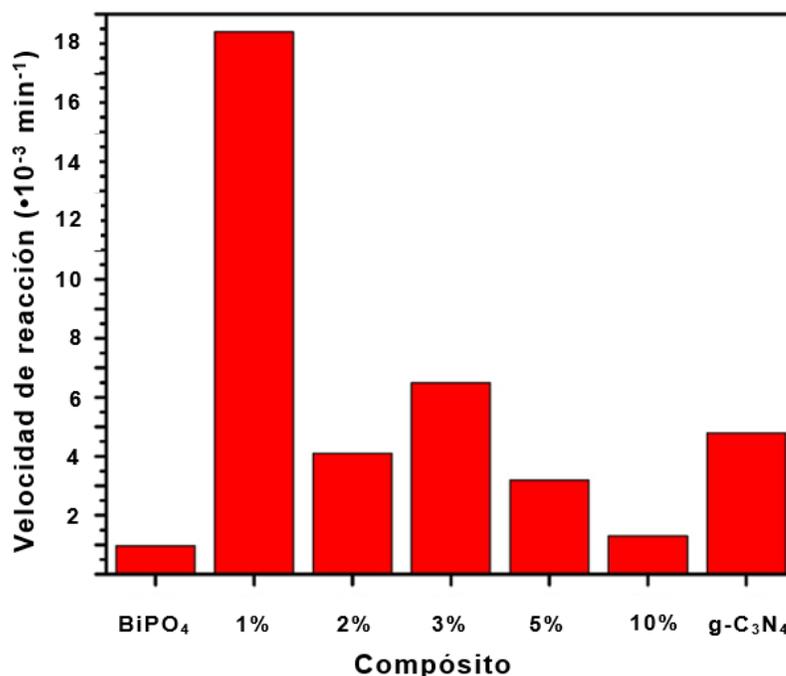
BiPO <sub>4</sub> (10.0%)/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	33.49	0.0207	0.9924
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	330.07	0.0021	0.9920

### Ciprofloxacino (CIP)

Al usar CIP como modelo contaminante, el semiconductor BiPO<sub>4</sub> mostró degradación de tan solo 22% en un lapso de 4 horas y en el mismo intervalo de tiempo el nitruro de carbono grafitico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) logró remover el 60% del contaminante CIP. Los compósitos formados por BiPO<sub>4</sub> y g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> provocaron un aumento en la degradación del CIP tal y como se ve en la figura 4.19, siendo el BiPO<sub>4</sub> (1.0%)/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> el fotocatalizador que obtuvo la más alta fotoactividad en la degradación empleando las condiciones experimentales establecidas en la sección 2.7.2.



**Figura 4.19.** Degradación fotocatalítica del fármaco ciprofloxacino (CIP) en presencia de los catalizadores puros WO<sub>3</sub> y g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y los compósitos WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.



**Figura 4.20.** Velocidad de reacción de BiPO<sub>4</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y compósitos BiPO<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Usando como modelo contaminante el fármaco ciprofloxacino (CIP).

Se obtuvieron las velocidades de reacción de cada muestra probada para lo cual se usó el modelo de Langmuir-Hinshelwood considerando ecuaciones de primer orden y aplicando la ecuación 4.1. En la figura 4.20 se muestran las velocidades de reacción para cada fotocatalizador sintetizado. Es evidente que el BiPO<sub>4</sub> (1.0%)/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, con una velocidad de reacción de  $7.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , es el material con mayor fotoactividad siendo 2 veces superior a g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y 7 veces superior a BiPO<sub>4</sub> puro, evidenciando su superioridad dentro de los compósitos fabricados. Con la ecuación 4.2 se obtuvo el tiempo de vida media de cada uno de los compósitos ensayados, los resultados se exhiben en la tabla 4.6, en la cual vemos con claridad que, con 2 veces menor respecto a g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, el compósito BiPO<sub>4</sub> (1.0%)/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tiene el tiempo de vida media más corto.

**Tabla 4.7.** Tiempo de vida media y velocidad de reacción de los compósitos BiPO<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Usando como modelo contaminante el fármaco ciprofloxacino (CIP).

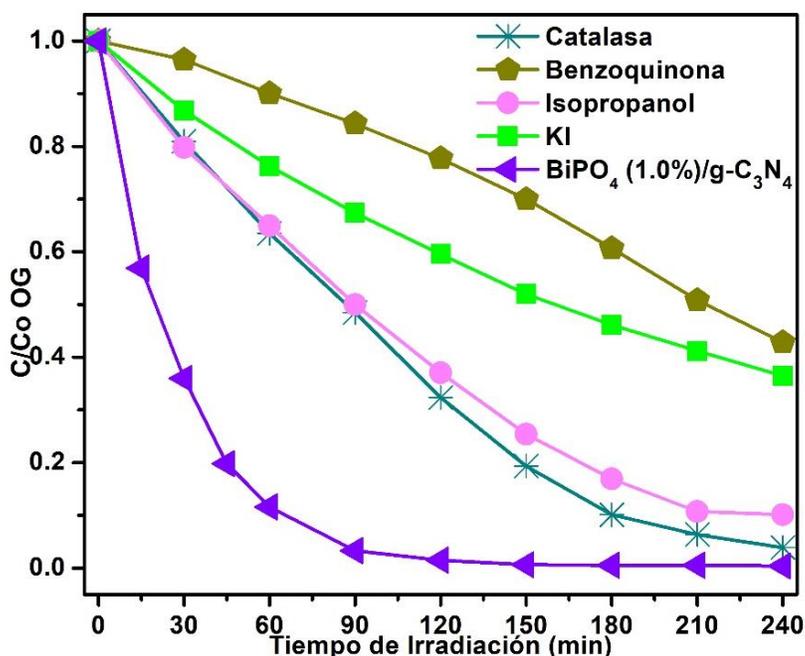
Muestra	Tiempo de vida media (min)	Velocidad de reacción (min <sup>-1</sup> )	Coefficiente de co-relación
BiPO <sub>4</sub>	714.58	0.00097	0.9256
BiPO <sub>4</sub> (1.0%)/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	37.67	0.0184	0.9915
BiPO <sub>4</sub> (2.0%)/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	123.06	0.0041	0.9956
BiPO <sub>4</sub> (3.0%)/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	106.64	0.0065	0.9983
BiPO <sub>4</sub> (5.0%)/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	216.61	0.0032	0.9750
BiPO <sub>4</sub> (10.0%)/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	533.19	0.0013	0.9924
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	144.41	0.0048	0.9320

El aumento en la actividad fotocatalítica de los compósitos BiPO<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> podría atribuirse a un efecto sinérgico en la deslocalización de los portadores de carga fotogenerados cuando ambos semiconductores están en una unión física cercana. El valor de la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC) en semiconductores puede ser calculado por medio de las ecuaciones empíricas 4.3 y 4.4.

Al igual como ocurrió utilizando como contaminante el Naranja G, la banda de valencia del BiPO<sub>4</sub> posee un potencial más positivo que la banda de valencia de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, los huecos fotogenerados tienden a trasladarse hacia el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Del mismo modo, los electrones fotoexcitados en el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> migran al BiPO<sub>4</sub> como se representa en la figura 4.22. De ese modo, se logra una separación espacial efectiva de los portadores de carga fotogenerados y se reduce la probabilidad de recombinación de los electrones, produciendo un comportamiento fotocatalítico mejorado.

## 4.4.1. MECANISMO DE DEGRADACIÓN

El compuesto  $\text{BiPO}_4$  (1.0%)/g- $\text{C}_3\text{N}_4$  mostró el mejor desempeño fotocatalítico respecto a los demás materiales sintetizados, lo cual llevó a investigar su posible mecanismo fotocatalítico. Los efectos de algunos secuestradores de especies reactivas en la degradación tanto del colorante naranja G (OG) como del fármaco ciprofloxacino (CIP) fueron examinados con el fin de proponer la ruta de oxidación de la molécula del contaminante. Como secuestrador de radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) se agregó isopropanol [107] en la solución de reacción, yoduro de potasio (KI) [108] se introdujo como secuestrador de huecos en la banda de valencia, catalasa [109] fue usada para monitorear el peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) y benzoquinona [110] para inhibir el radical superóxido ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) y así explorar el papel que desempeña el oxígeno disuelto en la solución.



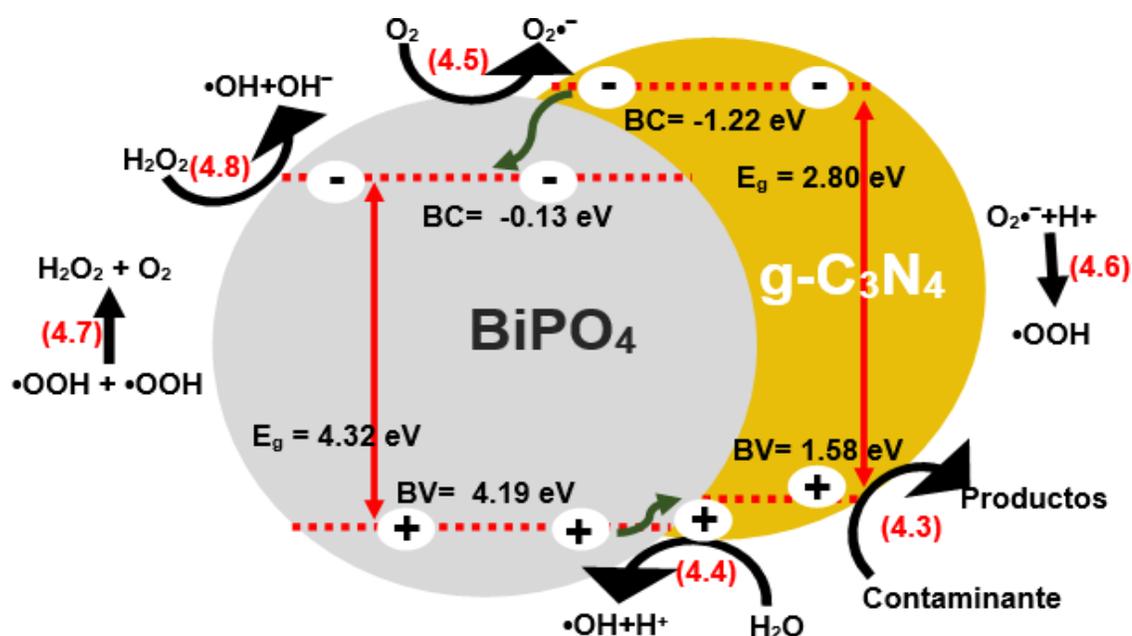
**Figura 4.21.** Degradación fotocatalítica del colorante orgánico naranja G (OG) en presencia de secuestradores de especies oxidantes utilizando  $\text{BiPO}_4$  (1.0%)/g- $\text{C}_3\text{N}_4$ .

## DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA

En la figura 4.21 se observa el efecto que tienen los diversos secuestradores de especies en la reacción de degradación en presencia del catalizador  $\text{BiPO}_4$  (1.0%)/g- $\text{C}_3\text{N}_4$  y como contaminante el colorante naranja G (OG). Al agregarse a la solución de reacción catalasa (reacción 4.8) e isopropanol (reacción 4.4), la degradación se vio muy poco modificada, decreciendo a un 95 y 91 por ciento respectivamente. Mediante la adición de yoduro de potasio (KI) se presentó una inhibición mayor en la degradación de OG, disminuyendo a 67 %, demostrando que los huecos fotogenerados tienen una participación importante en la degradación del naranja G (reacción 4.3).

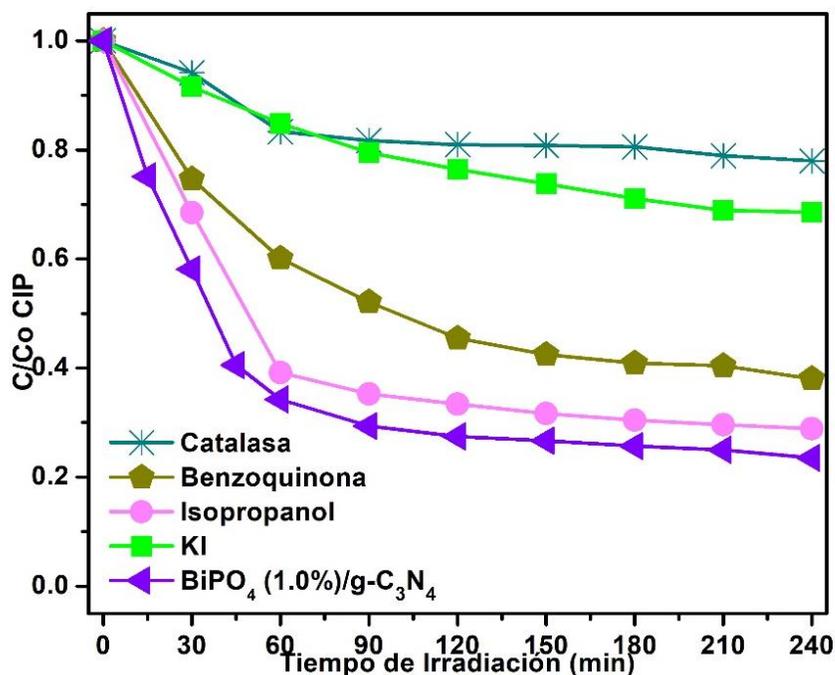
Sin embargo, la mayor inhibición se originó con la adición de benzoquinona en el experimento de degradación, lo que significa que el superóxido es la especie predominante en la degradación de naranja G. Donde, el anión superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) se produce por la reducción de las moléculas de oxígeno adsorbidas en la superficie del catalizador debido a los electrones fotogenerados. La participación de los superóxidos en los mecanismos de oxidación ha sido ampliamente reportada [111, 112] ya que promueven la generación de radicales hidroxilo, al reaccionar el superóxido con  $\text{H}^+$  (reacción 4.6) puede generar radicales hidroperóxilos, estos pueden producir peróxido de hidrógeno y oxígeno (reacción 4.7) para generar los radicales hidroxilos (reacción 4.8).

## DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA



**Figura 4.22.** Esquema de posible proceso fotocatalítico bajo irradiación de luz visible usando como catalizador BiPO<sub>4</sub> (1.0%)/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Para el fármaco ciprofloxacino como molécula contaminante los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.23 en donde se evidencia que el isopropanol, exhibe poca inhibición en la degradación con apenas 28 %. Un caso similar sucede al agregar benzoquinona, la cual disminuye solo a 61 % en la degradación en un periodo de 4 horas mostrando que los radicales superóxidos (reacción 4.5-4.6) no tienen gran influencia en la degradación del contaminante. La actividad fotocatalítica fue reducida hasta 32% al agregar yoduro de potasio evidenciando que se lleva a cabo en buena parte la oxidación directa entre h<sup>+</sup> y la molécula de contaminante (reacción 4.3). Al agregar catalasa a la reacción, la degradación decrece considerablemente hasta un 22 % lo cual, conforme a la reacción 4.8, hay una alta intervención de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para generar •OH y así contribuir con la oxidación de la molécula. Los resultados se esquematizan en la figura 4.22.



**Figura 4.23.** Degradación fotocatalítica del fármaco ciprofloxacino (CIP) en presencia de isopropanol, yoduro de potasio, benzoquinona y catalasa utilizando BiPO<sub>4</sub> (1.0%)/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

#### 4.4.3. GRADO DE MINERALIZACIÓN

Se obtuvo el grado de mineralización del compuesto BiPO<sub>4</sub> (1.0%)/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> debido a que es el material que mayor actividad fotocatalítica presentó. Se procedió a la determinación del carbono orgánico total (TOC) empleando como contaminante el colorante orgánico naranja G y el fármaco ciprofloxacino (CIP). Los resultados se muestran en la tabla 4.7. Para el colorante OG, el mayor grado de mineralización ocurre en las primeras 4 horas, posteriormente el TOC se estabiliza las siguientes horas del experimento. Este fenómeno puede ser explicado debido a la formación de intermediarios a partir de las reacciones iniciales y debido a su naturaleza recalcitrante es que el proceso de mineralización es detenido. Al obtener el grado de mineralización usando como contaminante CIP ocurre un comportamiento similar al anterior mencionado para OG, mostrando una mineralización libre a lo largo de todo el proceso.

## DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA

**Tabla 4.8.** *Porcentaje de mineralización en la determinación de carbon orgánico total (TOC) usando como catalizador el compósito BiPO<sub>4</sub> (1.0%)/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.*

<b>Contaminante</b>	<b>0 horas</b>	<b>4 horas</b>	<b>24 horas</b>
Naranja G (OG)	0.00%	47.89%	49.81%
Ciprofloxacino (CIP)	0.00%	12.56%	36.05%

## CAPITULO 5. CONCLUSIONES

De la presente investigación se logró obtener de manera exitosa el nitruro de carbono grafitico ( $g-C_3N_4$ ) a partir del tratamiento térmico de los precursores nitrogenados como la melamina y cianamida, así como la síntesis con agentes templantes.

De acuerdo con las pruebas fotocatalíticas, el material  $g-C_3N_4\_P$  mostró una alta actividad fotocatalítica en la degradación del fármaco ciprofloxacino (CIP) y el colorante orgánico naranja G (OG). Esto atribuido principalmente al área superficial de las partículas debido al uso de  $SiO_2$  favoreciendo el incremento de sitios activos.

En el análisis de las especies activas predominantes de la muestra  $g-C_3N_4\_P$ , la especie activa que interviene principalmente en la degradación de ciprofloxacino son los huecos fotogenerados mediante una oxidación directa del mismo. Por otra parte, los iones superóxidos son la especie activa que tiene un papel predominante y en la degradación del colorante naranja G ya que contribuyen de manera sustancial en el proceso fotoactivo mediante el mecanismo de fotoreducción del oxígeno.

Se sintetizó satisfactoriamente el  $WO_3$  usando como método de síntesis la cavitación hidrodinámica y los compuestos  $WO_3/g-C_3N_4$  a diferentes porcentajes en peso.

La muestra  $WO_3$  (5.0%)/ $g-C_3N_4$  exhibió el mayor comportamiento fotocatalítico en la degradación del fármaco CIP y del colorante OG bajo irradiación de luz solar simulada. Esto debido a un efecto sinérgico entre los semiconductores base, así como la fuerte interacción entre los materiales.

## CONCLUSIONES

Se determinó que la especie activa que mayormente intervienen en el proceso fotocatalítico en la degradación de ciprofloxacino utilizando como catalizador  $\text{WO}_3$  (5.0%)/g- $\text{C}_3\text{N}_4$  son los huecos fotogenerados mediante un posible mecanismo de interacción con moléculas de agua para la generación de radicales hidroxilo.

Se demostró la estabilidad de los semiconductores g- $\text{C}_3\text{N}_4$ -P y  $\text{WO}_3$  (5.0%)/g- $\text{C}_3\text{N}_4$ , concluyendo que ambos no presentan fotocorrosión durante la degradación de contaminantes orgánicos.

El semiconductor  $\text{BiPO}_4$  fue preparado satisfactoriamente mediante la ruta de síntesis de coprecipitación, así como los compuestos  $\text{BiPO}_4$ /g- $\text{C}_3\text{N}_4$  a diferentes porcentajes en peso del  $\text{BiPO}_4$ .

Los resultados de las cinéticas de degradación demostraron que el compuesto  $\text{BiPO}_4$  (1.0%)/g- $\text{C}_3\text{N}_4$  presentó la más alta actividad fotocatalítica en la degradación del fármaco ciprofloxacino (CIP) y el colorante naranja G (OG). Esto debido a un efecto sinérgico debido al posicionamiento de las bandas de los materiales, en el cual se genera una disminución de la recombinación de los pares hueco-electrón fotogenerados.

En las pruebas de seguimiento de especies activas en la degradación de ciprofloxacino en presencia de  $\text{BiPO}_4$  (1.0%)/g- $\text{C}_3\text{N}_4$ , se determinó que la especie predominante en la actividad fotocatalítica es el peróxido de hidrógeno lo cual indica que la degradación se lleva a cabo principalmente por su interacción con los electrones fotogenerados para la formación de radicales hidroxilo los cuales oxidan la molécula orgánica.

El grado de mineralización alcanzado para los tres sistemas estudiados ( $\text{WO}_3$ /g- $\text{C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{BiPO}_4$ /g- $\text{C}_3\text{N}_4$  y g- $\text{C}_3\text{N}_4$  poroso), así como la estabilidad de los fotocatalizadores ante sucesivos ciclos de uso y su insolubilidad en el medio de reacción son factores que

## **CONCLUSIONES**

justifican el ser considerados como fotocatalizadores con potencial aplicación en procesos de purificación de agua bajo luz solar simulada.

## CAPÍTULO 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [1] <http://www.un.org/esa/sustdev/sdissues/water/WWDR-spanish-129556s.pdf>, Informe de las Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos en el mundo. (2015).
- [2] [http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Publicaciones/Publicaciones/EAM\\_2014.pdf](http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Publicaciones/Publicaciones/EAM_2014.pdf), Estadísticas del agua en México, (2014).
- [3] Consejo consultivo del agua, A.C., Situación y contexto de la problemática del agua en México, (2017).
- [4] <http://www.beta.inegi.org.mx/temas/agua/>, Estadísticas del agua en México, (2016).
- [5] Petrovic Mira, Barcelo Damia, Gonzalez Susana, Analysis and Removal of Emerging Contaminants in Wastewater and Drinking Water, TrAC Trends in Analytical Chemistry 22 (2003) 685-696.
- [6] Eriksson, E., Christensen, N., Ejbye Schmidt, J. and Ledin, A., Potential priority pollutants in sewage sludge. Desalination, 226 (2008) 371-388.
- [7] Deblonde, T., Cossu-Leguille, C. and Hartemann, P., Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. International Journal of Hygiene and Environmental Health, 214 (2011) 442-448.
- [8] Soon, A.N. and Hameed, B.H., Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. Desalination 269 (2011) 1-294.

- [9] Saratale, R., Saratele, G., Chang, J. and Govindwarm S., Bacterial decolorization and degradation of Azo dyes: A review. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42 (2011) 138-157.
- [10] Haiming Zou, Wanzheng Ma, Yan Wang, A novel process of dye wastewater treatment by linking advanced chemical oxidation with biological oxidation, *Archives of Environmental Protection* 41 (2015) 33–39.
- [11] T. Wintgens, F. Salehi, R. Hochstrat, T. Melin, Emerging contaminants and treatment options in water recycling for indirect potable use, *Water science and technology*, 57 (2008) 99-107.
- [12] Tixier C, Singer HP, Oellers S, Müller SR., Occurrence and fate of carbamazepine, clofibric acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen, and naproxen in surface waters, *Environ Sci Technol.* 37 (2003) 1061-1068.
- [13] M. Nitschke L.V. Araújo S.G.V.A.O. Costa R.C. Pires A.E. Zeraik A.C.L.B. Fernandes D.M.G. Freire J. Contiero, Surfactin reduces the adhesion of food-borne pathogenic bacteria to solid surfaces, *Applied microbiology* 49 (2009) 241-247.
- [14] Sayyed Hossein Mirdamadian, Giti Emtiazi, Mohammad H. Golabi and Hossein Ghanavati, Biodegradation of Petroleum and Aromatic Hydrocarbons by Bacteria Isolated from Petroleum-Contaminated Soil, *Pet Environ Biotechno* 39 (2010) 2157-2189.
- [15] Yongqiang Yang, Li-Chang Yin, Yue Gong, Ping Niu, Jian-Qiang Wang, Lin Gu, Xingqiu Chen, Gang Liu, Lianzhou Wang, and Hui-Ming Cheng, An Unusual Strong Visible-Light Absorption Band in Red Anatase TiO<sub>2</sub> Photocatalyst Induced by Atomic Hydrogen-Occupied Oxygen Vacancies, *Adv. Mater.* 30 (2018), 1704479.

- [16] Vesselin Iliev, Dilyana Tomova, Lubima Bilyarska, Promoting the oxidative removal rate of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on gold-doped  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ /reduced graphene oxide photocatalysts under UV light irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 351 (2018) 67-77.
- [17] Juliana Ferreira de Brito, Francesco Tavella, Chiara Genovese, Claudio Ampelli, Maria Valnice Boldrin Zanoni, Gabriele Centi, Siglinda Perathoner, Role of CuO in the modification of the photocatalytic water splitting behavior of  $\text{TiO}_2$  nanotube thin films, *Applied Catalysis B*: 224 (2018) 136-145.
- [18] Liebig, J. V. About Some Nitrogen Compounds. *Ann. Pharm.* 10 (1834) 10.
- [19] Huang, H.; Yang, S., Vajtai, R.; Wang, X., Ajayan, P. M. Pt-Decorated 3D Architectures Built from Graphene and Graphitic Carbon Nitride Nanosheets as Efficient Methanol Oxidation Catalysts. *Adv. Mater.* 26 (2014) 5160–5165.
- [20] Goettmann, F., Fischer, A., Antonietti, M., Thomas, A. Metal-Free Catalysis of Sustainable Friedel-Crafts Reactions: Direct Activation of Benzene by Carbon Nitrides to Avoid the Use of Metal Chlorides and Halogenated Compounds. *Chem. Commun.* 194 (2006) 4530–4532.
- [21] Wang, X., Maeda, K., Thomas, A., Takanabe, K., Xin, G., Carlsson, J. M., Domen, K., Antonietti, M. A Metal-Free Polymeric Photocatalyst for Hydrogen Production from Water under Visible Light. *Nat. Mater.* 8 (2009) 76–80.
- [22] Wang, X., Chen, X., Thomas, A., Fu, X., Antonietti, M. Metal-Containing Carbon Nitride Compounds: A New Functional Organic–Metal Hybrid Material. *Adv. Mater.* 21 (2009) 1609–1612.

- [23] Teter, D. M., Hemley, R. J. Low-Compressibility Carbon Nitrides. *Science* 271 (1996) 53–55.
- [24] Zambon, A., Mouesca, J. M., Gheorghiu, C., Bayle, P. A., Pecaut, J., Claeys-Bruno, M., Gambarelli, S., Dubois, L. s-Heptazine Oligomers: Promising Structural Models for Graphitic Carbon Nitride. *Chem. Sci.* 7 (2016) 945–950.
- [25] Wee-Jun Ong, Lling-Ling Tan, Yun Hau Ng, Siek-Ting Yong, Siang-Piao Chai, Graphitic Carbon Nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer To Achieving Sustainability?, *Chem. Rev.* 116 (2016) 7159–7329.
- [26] Zheng, Y., Lin, L., Wang, B., Wang, X. Graphitic Carbon Nitride Polymers toward Sustainable Photoredox Catalysis. *Angew. Chem., Int.* 54 (2015) 12868–12884.
- [27] Wang, Y., Di, Y., Antonietti, M., Li, H., Chen, X., Wang, X. Excellent Visible-Light Photocatalysis of Fluorinated Polymeric Carbon Nitride Solids. *Chem. Mater.* 22 (2010) 5119–5121.
- [28] Quanlong Xu, Bicheng Zhu, Chuanjia Jiang, Bei Cheng, Jiaguo Yu, Constructing 2D/2D Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Direct Z-Scheme Photocatalysts with Enhanced H<sub>2</sub> Generation Performance, *RRI Solar* 2 (2018) 1800006.
- [29] Jianni Liu, Qiaohui Jia, Jinlin Long, Xuxu Wang, Ziwei Gao, Quan Gu, Amorphous NiO as co-catalyst for enhanced visible-light-driven hydrogen generation over g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, 222 (2018) 35-43.

- [30] Marianna Bellardita, Elisa I. García-López, Giuseppe Marci, Igor Krivtsov, José R. García, Leonardo Palmisano, Selective photocatalytic oxidation of aromatic alcohols in water by using P-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, *Applied Catalysis B: Environmental*, 220 (2018) 222-233.
- [31] Ma, J., Wang, C., He, H. Enhanced Photocatalytic Oxidation of NO over g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> under UV and Visible Light. *Appl. Catal., B* 184 (2016) 28–34.
- [32] Zhang, Z., Xu, M., Ho, W., Zhang, X., Yang, Z., Wang, X., Simultaneous Excitation of PdCl<sub>2</sub> Hybrid Mesoporous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Molecular/Solid-State Photocatalysts for Enhancing the Visible-Light-Induced Oxidative Removal of Nitrogen Oxides. *Appl. Catal., B* 184 (2016) 174–181.
- [33] Yu, Y., Zhou, Q., Wang, J. The Ultra-Rapid Synthesis of 2D Graphitic Carbon Nitride Nanosheets via Direct Microwave Heating for Field Emission. *Chem. Commun.* 52 (2016) 3396–3399.
- [34] Mo, Z., She, X., Li, Y., Liu, L., Huang, L., Chen, Z., Zhang, Q., Xu, H., Li, H. Synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> at Different Temperatures for Superior Visible/UV Photocatalytic Performance and Photoelectrochemical Sensing of MB Solution. *RSC Adv.* 5 (2015) 101552–101562.
- [35] Zhao, H., Dong, Y., Jiang, P., Miao, H., Wang, G., Zhang, J. In Situ Light-Assisted Preparation of MoS<sub>2</sub> on Graphitic C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanosheets for Enhanced Photocatalytic H<sub>2</sub> Production from Water. *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 7375–7381.
- [36] Wang, K., Li, Q., Liu, B., Cheng, B., Ho, W., Yu, J. Sulfur-Doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with enhanced photocatalytic CO<sub>2</sub>-Reduction performance. *Appl. Catal., B* 44 (2015) 176–177.

- [37] Kamat, P. V. Manipulation of Charge Transfer across Semiconductor Interface. A criterion that cannot be Ignored in photocatalyst design. *J. Phys. Chem. Lett.* 3 (2012) 663–672.
- [38] Xingkai Cui, Lin Tian, Xiaozhai Xian, Hua Tang, Xiaofei Yang, Solar photocatalytic water oxidation over  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  composite materials mediated by metallic Ag and graphene, *Applied surface science*, 430 (2018) 108-115.
- [39] Kang, M., & Kang, Y. Efficient Approaches on Photochemical  $\text{CO}_2$  Reduction to Alcohol by Solar Light with Functional Multi-layered Membrane Catalysts. *MRS Advances*, 126 (2018) 1-10.
- [40] Jiajia Feng, Dingke Zhang, Hongpeng Zhou, Mingyu Pi, Xiaodeng Wang, Shijian Chen, Coupling P Nanostructures with P-Doped  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  As Efficient Visible Light Photocatalysts for  $\text{H}_2$  Evolution and RhB Degradation, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 6 (2018) 6342-6349.
- [41] Na Guo, Ying Zeng, Haiyan Li, Xingjian Xu, Hongwen Yu, Xuerong Han, Novel mesoporous  $\text{TiO}_2@\text{g-C}_3\text{N}_4$  hollow core@shell heterojunction with enhanced photocatalytic activity for water treatment and  $\text{H}_2$  production under simulated sunlight, *Journal of hazardous materials*, 353 (2018) 80-88.
- [42] Amir Zada, Yang Qu, Sharafat Ali, Ning Sun, Hongwei Lu, Rui Yan, Xuliang Zhang, Liqiang Jing, Improved visible-light activities for degrading pollutants on  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  nanocomposites by decorating SPR Au nanoparticles and 2,4-dichlorophenol decomposition path, *Journal of Hazardous Materials*, 342 (2018) 715-723.

- [43] Gang Xiao, Shengnan Xu, Peifeng Li, Haijia Su, Visible-light-driven activity and synergistic mechanism of  $\text{TiO}_2$ @g- $\text{C}_3\text{N}_4$  heterostructured photocatalysts fabricated through a facile and green procedure for various toxic pollutants removal, *Nanotechnology* 29 (2018) 315601.
- [44] Li Y., Wang J., Yang Y., Zhang Y., He D., An Q., Cao G., Seed-Induced Growing Various  $\text{TiO}_2$  Nanostructures on g- $\text{C}_3\text{N}_4$  Nanosheets with Much Enhanced Photocatalytic Activity under Visible Light. *J. Hazard. Mater.* 292 (2015) 79–89.
- [45] Jiang Z., Zhu C., Wan W., Qian K., Xie J., Constructing Graphite-Like Carbon Nitride Modified Hierarchical Yolk-Shell  $\text{TiO}_2$  Spheres for Water Pollution Treatment and Hydrogen Production. *J. Mater. Chem.* 4 (2016) 1806–1818.
- [46] Lu D., Zhang G., Wan Z., Visible-Light-Driven g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{Ti}^{3+}$ - $\text{TiO}_2$  Photocatalyst Co-Exposed {0 0 1} and {1 0 1} Facets and its Enhanced Photocatalytic Activities for Organic Pollutant Degradation and Cr(VI) Reduction. *Appl. Surf. Sci.* 358 (2015) 223–230.
- [47] Chen H., Xie Y., Sun X., Lv M., Wu F., Zhang L., Li L., Xu X., Efficient Charge Separation Based on Type-II g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ -B Nanowire/Tube Heterostructure Photocatalysts. *Dalton Trans.* 44 (2015) 13030–13039.
- [48] Yaocheng Deng, Lin Tang, Chengyang Feng, Guangming Zeng, Jiajia Wang, Yaoyu Zhou, Yani Liu, Bo Peng, Haopeng Feng, Construction of plasmonic Ag modified phosphorous-doped ultrathin g- $\text{C}_3\text{N}_4$  nanosheets/ $\text{BiVO}_4$  photocatalyst with enhanced visible-near-infrared response ability for ciprofloxacin degradation, *Journal of hazardous materials*, 344 (2018) 758-769.

- [49] Bin Xue, Hai-Yun Jiang Tao Sun, Fang Mao, Chen-Chen Ma, Ji-Kui Wu, Microwave-assisted one-step rapid synthesis of ternary Ag/Ag<sub>2</sub>S/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction photocatalysts for improved visible-light induced photodegradation of organic pollutant, *Applied surface science*, 353 (2018) 557-563.
- [50] Zhao W., Wei Z., He H., Xu J., Li J., Yang S., Sun, C. Supporting 1-D AgVO<sub>3</sub> Nanoribbons on Single Layer 2-D Graphitic Carbon Nitride Ultrathin Nanosheets and Their Excellent Photocatalytic Activities. *Appl. Catal., A* 501 (2015) 74–82.
- [51] Liu X., Jin A., Jia Y., Jiang J., Hu N., Chen X. Facile Synthesis and Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity of Graphitic Carbon Nitride Decorated with Ultrafine Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles. *RSC Adv.* 5 (2015) 92033–92041.
- [52] Ming-hong Wu, Lin Li, Yuan-cheng Xue, Gang Xu, Liang Tang, Ning Liu, Wen-yuan Huang, Fabrication of ternary GO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> flower-like heterojunctions with enhanced photocatalytic activity for water remediation, *Applied catalysis B: Environmental*, 288 (2018) 103-112.
- [53] Guanghui Zhang, Tianyong Zhang, Bin Li, Shuang Jiang, Xia Zhang, Li Hai, Xingwei Chen, Wubin Wu, An ingenious strategy of preparing TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction photocatalyst: In situ growth of TiO<sub>2</sub> nanocrystals on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets via impregnation-calcination method, *Applied surface science*, 433 (2018) 963-974.
- [54] Bo Lin, Guidong Yang, Bolun Yang, Yuxin Zhao, Construction of novel three dimensionally ordered macroporous carbon nitride for highly efficient photocatalytic activity, *Applied Catalysis B: Environmental* 198 (2016) 276-285.

- [55] Qinghong Zhang, Lian Gao, Jingkun Guo, Effects of calcination on the photocatalytic properties of nanosized TiO<sub>2</sub> powders prepared by TiCl<sub>4</sub> hydrolysis, *Applied Catalysis B: Environmental* 26 (2000) 207–215.
- [56] Bindu, P., Sabu, T., Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-ray peak profile analysis, *J Theor Appl Phys* 8 (2014) 123-134.
- [57] D.B. Hernández-Uresti et al., Novel visible light-driven PbMoO<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> hybrid composite with enhanced photocatalytic performance, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 345 (2017) 21–26.
- [58] Jorge Ibanez, Omar Solorza, Enrique Gómez, Production of CdS Thin Films and Estimation of Their Band Gap Energy, *Journal of Chemical Education*, 68 (1991) 872-875.
- [59] Matthias Thommes, Katsumi Kaneko, Alexander V. Neimark, James P. Olivier, Francisco Rodriguez-Reinoso, Jean Rouquerol and Kenneth S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 41 (2015) 312-329.
- [60] M. Yates “Área superficial, textura y distribución porosa” *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*. (Eds) M. Faraldos, C. Goberna, Biblioteca de Ciencias-CSIC. Segunda Edición (2011) Capítulo 15.
- [61] Neimark A. V., Ravicovitch P. I., *Microporous and Mesoporous Materials*, 697 (2001) 44-45.
- [62] Weillie Zhou and Zhong Lin Wang, *Scanning microscopy for nanotechnology: techniques and applications*, New York, U.S.A., Springer (2007).

- [63] Atkins, P., De Paula, J., Atkins' Physical Chemistry, New York, U.S.A., W. H. Freeman and Company, (2013).
- [64] Chang, R., (2002), Química General, McGraww-Hill, 7° ed.
- [65] Avery, H. E., (1982), Basic reaction kinetics and mechanisms, The MacMillan Press.
- [66] Cyrine Ayed, Wei Huang, Run Li, Lucas Caire da Silva, Di Wang, Oksana Suraeva, Wahiba Najjar, and Kai A. I. Zhang, Conjugated Microporous Polymers with Immobilized TiO<sub>2</sub> Nanoparticles for Enhanced Visible Light Photocatalysis, Part. Part. Syst. Charact. 35 (2018) 170-234.
- [67] Libo Shi, Michael Layani, Xuan Cai, Hongli Zhaoa, Shlomo Magdassi, Minbo Lana, An inkjet printed Ag electrode fabricated on plastic substrate with a chemical sintering approach for the electrochemical sensing of hydrogen peroxide, Sensors and Actuators B 256 (2018) 938–945.
- [68] Erika Reisz a, Clemens von Sonntag, Agnes Tekle-Rottering, Sergej Naumov, Winfried Schmidt, Torsten C. Schmidt, Reaction of 2-propanol with ozone in aqueous media, Water Research 128 (2018) 171-182.
- [69] Xiaolang Chena, Huiqiang Zhanga, Dieqing Zhanga, Yingchun Miao, Guisheng Li, Controllable synthesis of mesoporous multi-shelled ZnO microspheres as efficient photocatalysts for NO oxidation, Applied Surface Science 435 (2018) 468–475.
- [70] Ivana Troppováa, Marcel Sihor, Martin Reli, Michal Ritz, Petr Praus, Kamila Kocí, Unconventionally prepared TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalysts for photocatalytic decomposition of nitrous oxide, Applied Surface Science 430 (2018) 335–347.

- [71] Zhifang Donga, Yan Wua, Natarajan Thirugnanamc, Gonglin Li, Double Z-scheme ZnO/ZnS/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ternary structure for efficient photocatalytic H<sub>2</sub> production, *Applied Surface Science* 430 (2018) 293–300
- [72] Shifu Chena, Yingfei Hub, Sugang Mengb, Xianliang Fub, Study on the separation mechanisms of photogenerated electrons and holes for composite photocatalysts g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-WO<sub>3</sub>, *Applied Catalysis B: Environmental* 150–151 (2014) 564–573.
- [73] Wang Yan, Hao Qiaoyan, Li Xiaona, Li Biao, Luo Jingjing, Hu Yiwei, Tang Kaikin, Preparation of a Li<sup>+</sup> intercalated organic derivative of the Ruddlesden Popper phase H<sub>2</sub>CaTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, *Journal of Alloys and compounds* 645 (2015) 24-28.
- [74] S. C. Yan, Z. S. Li, Z. G. Zou, Photodegradation Performance of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Fabricated by Directly Heating Melamine, *Langmuir*, 25 (2009), 10397–10401.
- [75] L. Cui, et al., Facile preparation of Z-scheme WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite photocatalyst with enhanced photocatalytic performance under visible light, *Appl. Surf. Sci.* (2016).
- [76] Lifeng Cui, Xiang Ding, Yangang Wang, Huancong Shi, Lihua Huang, Yuanhui Zuo, Shifei Kang, Facile preparation of Z-scheme WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite photocatalyst with enhanced photocatalytic performance under visible light, *Applied Surface Science* xxx (2016) xxx–xxx
- [77] Huang L, Xu H, Li Y, Li H, Cheng X, Xia J, Xu Y, Cai G, Visible-light-induced WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites with enhanced photocatalytic activity, *Dalton Trans* 42 (2013) 8606–8616.

- [78] Katsumata K, Motoyoshi R, Matsushita N, Okada K, Preparation of graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)/WO<sub>3</sub> composites and enhanced visible-light-driven photodegradation of acetaldehyde gas, *J Hazard Mater* 260 (2013) 475–482.
- [79] K.S.W. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Provisional). *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 2201-2218
- [80] Liying Huang, Hui Xu, Yeping Li, Huaming Li, Xiaonong Cheng, Jixiang Xia, Yuanguo Xua and Guobin Caia, Visible-light-induced WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites with enhanced photocatalytic activity, *Dalton Trans.*, 42 (2013) 8606–8616.
- [81] Jiaojiao Zheng, Fei Chang, Mingzhi Jiao, Quan Xu, Baoqing Deng, Xuefeng Hu, A visible-light-driven heterojuncted composite WO<sub>3</sub>/Bi<sub>12</sub>O<sub>17</sub>Cl<sub>2</sub>: Synthesis, characterization, and improved photocatalytic performance, *Journal of Colloid and Interface Science* 510 (2018) 20–31.
- [82] Hua Lv, Xinxin Wu, Yumin Liu, Peng Zhang, Yafei Cao, Hao Ren, Photoreactivity and mechanism of BiPO<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> heterojunction photocatalysts under simulant sunlight irradiation, *Ceramics International* (2018).
- [83] Qian Liang, Jie Jin, Changhai Liu, Song Xu, Chao Yao, Zhongyu Li1, A stable BiPO<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheet composite with highly enhanced visible light photocatalytic activity, *Mater Electron* 29 (2018) 2509–2516.
- [84] Zesheng Li, Siyuan Yang, Jianmin Zhou, Dehao Li, Xunfu Zhou, Chunyu Ge, Yueping Fang, Novel mesoporous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and BiPO<sub>4</sub> nanorods hybrid architectures and their

enhanced visible-light-driven photocatalytic performances, *Chemical Engineering Journal* 241 (2014) 344–351.

[85] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewsk, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603-619.

[86] Chengyin Liu, Hongwei Huang, Wen Cuib, Fan Dong, Yihe Zhanga, Band structure engineering and efficient charge transport in oxygen substituted g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for superior photocatalytic hydrogen evolution, *Applied Catalysis B: Environmental* 230 (2018) 115–124.

[87] Lin Tang, Chengyang Feng, Yaocheng Deng, Guangming Zeng, Jiajia Wang, Yani Liu, Haopeng Feng, Jingjing Wang, Enhanced photocatalytic activity of ternary Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/NaTaO<sub>3</sub> photocatalysts under wide spectrum light radiation: The high potential band protection mechanism, *Applied Catalysis B: Environmental* 230 (2018) 102–114.

[88] Yu Yu, Wei Yan, Xiaofang Wang, Pei Li, Wenyu Gao, Haihan Zou, Songmei Wu, and Kejian Ding, Surface Engineering for Extremely Enhanced Charge Separation and Photocatalytic Hydrogen Evolution on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, *Photocatalytic Water Splitting* 30 (2018) 1705060.

[89] Theodora Fotiou, Theodoros M. Triantis, Triantafyllos Kaloudis, Kevin E., Dionysios D, Anastasia H., Assessment of the roles of reactive oxygen species in the UV and visible light photocatalytic degradation of cyanotoxins and water taste and odor compounds using C-TiO<sub>2</sub>, *Water Research* 90 (2016) 52-61.

- [90] Akhanda Raj Upreti, Nirina Khadgi, Yi Li, Mechanistic investigation of visible light driven photocatalytic inactivation of *E. coli* by Ag-AgCl/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, *Environmental Science and Pollution Research* (2018) 1225-x.
- [91] Shen Zhao, Tao Guo, Xia Lia, Tongguang Xu, Bo Yang, Xu Zhao, Carbon nanotubes covalent combined with graphitic carbon nitride for photocatalytic hydrogen peroxide production under visible light, *Applied Catalysis B: Environmental* 224 (2018) 725–732.
- [92] S.R. Lingampalli, Mohd Monis Ayyub, Ganesan Magesh, C.N.R. Rao, Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> by employing ZnO/Ag<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>/CdS and related heterostructures, *Chemical Physics Letters* 691 (2018) 28–32.
- [93] Luc Huy Hoang, Nguyen Dang Phu, Heng Peng, Xiang-Bai Chen, High photocatalytic activity N-doped Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> nanoparticles using a two-step microwave-assisted and hydrothermal synthesis, *Journal of Alloys and Compounds* 744 (2018) 228-233.
- [94] Jing Cao, Bangde Luo, Haili Lin, Benyan Xu, Shifu Chen, Visible light photocatalytic activity enhancement and mechanism of AgBr/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> hybrids for degradation of methyl orange, *Journal of Hazardous Materials* 217–218 (2012) 107–115.
- [95] Mingizem Gashaw, Seid Kangwoo Cho, Changha Lee, Hyun-Mee Park, Seok Won Hong, Nitrite ion mitigates the formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) during chloramination of ranitidine, *Science of The Total Environment* 633 (2018) 352-359.
- [96] Yin Zhang, Yanfei Zhu, Wencai Zhou, Xueying Qiu, and Zhiyong Tang, Screening Commercial Semiconductors for Visible Light Driven Asymmetric Catalysis, *Asymmetric photocatalysts* 35 (2018) 1700280.

- [97] M.B. Tahir, G. Nabi, T. Iqbal, M. Sagir, M. Rafique, Role of MoSe<sub>2</sub> on nanostructures WO<sub>3</sub>-CNT performance for photocatalytic hydrogen evolution, *Ceramics international* 44 (2018) 6686-6690.
- [98] Longbo Jiang, Xingzhong Yuan, Guangming Zeng, Jie Lianga, Xiaohong Chen, In-situ synthesis of direct solid-state dual Z-scheme WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photocatalyst for the degradation of refractory pollutant, *Applied Catalysis B: Environmental* 227 (2018) 376-385.
- [99] Hongli Sun, Ho Yin Yip, Zhifeng Jiang, Liquan Ye, Irene M. C. Lo, Po Keung Wong, Facile synthesis of oxygen defective yolk-shell BiO<sub>2-x</sub> for visible-light-driven photocatalytic inactivation of Escherichia coli, *The Royal Society of Chemistry* 41 (2018) 312-328.
- [100] N. López, P. Marco, J. Giménez, S. Esplugas, Photocatalytic diphenhydramine degradation under different radiation sources: Kinetic studies and energetic comparison, *Applied Catalysis B: Environmental* 220 (2018) 497-505.
- [101] Jyh Ming Wu, Yu-Guang Sun, Wei-En Chang, Jyun-Ting Lee, Piezoelectricity induced water splitting and formation of hydroxyl radical from active edge sites of MoS<sub>2</sub> nanoflowers, *Nano Energy* 46 (2018) 372-382.
- [102] Sandeep S, K.L. Nagashree, T. Maiyalagan, G. Keerthiga, Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid - A comparative study in hydrothermal TiO<sub>2</sub> and commercial TiO<sub>2</sub>, *Applied Surface Science* xxx (2018) xxx-xxx.
- [103] Si Jin, Guohui Dong, Jianmin Luo, Fengyun Ma, Chuanyi Wang, Improved photocatalytic NO removal activity of SrTiO<sub>3</sub> by using SrCO<sub>3</sub> as a new co-catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental* 227 (2018) 24-34.

- [104] Firozeh Torki, Hossein Faghian, Visible Light Degradation of Naproxen by Enhanced Photocatalytic Activity of NiO and NiS, Scavenger Study and Focus on Catalyst Support and Magnetization.
- [105] Gemima Santos Arcanjo, Ann H. Munteer, Carlos Roberto Bellato, Laís Miguelina Marçal da Silva, Santos Henrique Brant Dias, Priscila Romana da Silva, Heterogeneous photocatalysis using TiO<sub>2</sub> modified with hydrotalcite and iron oxide under UV-visible irradiation for color and toxicity reduction in secondary textile mill effluent, *Journal of Environmental Management* 211 (2018) 154-163.
- [106] Jianhao Guo, Huixian Shi, Xiaobo Huang, Huifang Shi, Zhongfu An, AgCl/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>: A stable Ag-Based nanocomposite photocatalyst with enhanced photocatalytic activity for the degradation of parabens, *Journal of Colloid and Interface Science* 515 (2018) 10–17.
- [107] Lucian Alexandru Constantina, Ines Nitoi, Nicolae Ionut Cristea, Mirela Alina Constantin, Possible degradation pathways of triclosan from aqueous systems via TiO<sub>2</sub> assisted photocatalysis, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 58 (2018) 155–162.
- [108] Yonggang Xiang, Xuehao Zhang, Xuepeng Wang, Xing Ding, Dekang Huang, Hao Chen, Molecular structure design of conjugated microporous poly(dibenzo[b,d] thiophene 5,5-dioxide) for optimized photocatalytic NO removal, *Journal of Catalysis* 357 (2018) 188–194.
- [109] Jie Fu, George Z. Kyzas, Zhengqing Cai, Eleni A. Deliyanni, Wen Liu, Dongye Zhao, Photocatalytic degradation of phenanthrene by graphite oxide-TiO<sub>2</sub>-Sr (OH)<sub>2</sub>/SrCO<sub>3</sub> nanocomposite under solar irradiation: Effects of water quality parameters and predictive modeling, *Chemical Engineering Journal* 335 (2018) 290–300.

[110] Guochang Chen, Mingming Zhu, Xianwen Wei, Photocatalytic properties of attached BiOCl-(0 0 1) nanosheets onto AgBr colloidal spheres toward MO and RhB degradation under an LED irradiation, *Materials Letters* 212 (2018) 182–185.

[111] M. Aslam, M. Tariq Qamar, Shahid Ali, Ateeq Ur Rehman, M.T. Soomro, Ikram Ahmed, I.M.I. Ismail, A. Hameed, Evaluation of SnO<sub>2</sub> for sunlight photocatalytic decontamination of water, *Journal of environmental Management* 217 (2018) 805-814.

[112] Lina Ma, Guohong Wang, Chuanjia Jiang, Helin Bao, Qingchuan Xu, Synthesis of core-shell TiO<sub>2</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> hollow microspheres for efficient photocatalytic degradation of rhodamine B under visible light, *Applied surface science* 430 (2018) 263-272.