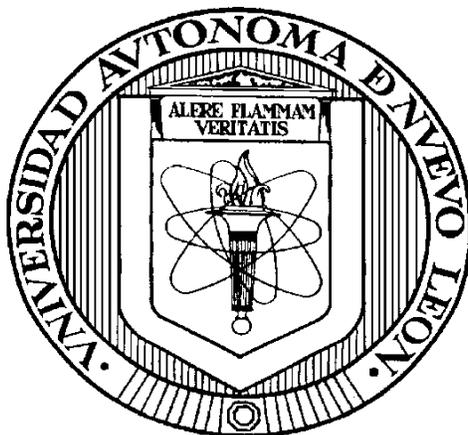


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**



**TESIS**

**DESARROLLO DE COMPOSITOS  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$  PARA SU  
EVALUACIÓN EN LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICAS DE  
CONTAMINANTES EMERGENTES Y EN LA PRODUCCIÓN DE  
HIDRÓGENO**

**POR  
JULIO CÉSAR VALLEJO MÁRQUEZ**

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA  
AMBIENTAL**

**MARZO, 2020**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL  
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**TESIS**

**DESARROLLO DE COMPOSITOS  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$  PARA SU EVALUACIÓN  
EN LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICAS DE CONTAMINANTES  
EMERGENTES Y EN LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO**

**POR  
JULIO CÉSAR VALLEJO MÁRQUEZ**

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

**DIRECTOR DE TESIS  
DANIEL SÁNCHEZ MARTÍNEZ**

**MARZO, 2020**

## Agradecimientos Institucionales

Al Instituto de Ingeniería Civil, de la Universidad Autónoma de Nuevo León, por darme la oportunidad de cursar la Maestría en Ciencias con orientación en Ingeniería Ambiental.

Al Departamento de Ecomateriales y Energía, del Instituto de Ingeniería Civil, así como al Laboratorio de Fotocatálisis de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí por facilitarme la infraestructura necesaria para el trabajo experimental de la presente investigación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el financiamiento otorgado a través de la beca No. 887718.

## Agradecimientos

A mis padres: **Edilia Márquez** y **Roberto Vallejo**, por los valores que aprendí de sus enseñanzas, por alentarme a seguir adelante superando los obstáculos que se me presentan. Les agradezco su amor, dedicación y trabajo han llevado mis estudios hasta este punto, por su dedicación hacia mi persona y su constante atención.

A mis hermanos: **Roberto** y **Paola Vallejo**, por su apoyo incondicional.

A mi director de tesis: **Dr. Daniel Sánchez Martínez**, por la dirección, asesoría y consejos en esta tesis.

A mis compañeros con los que inicie la maestría: **IME Anakaren Saldaña** e **Ing. Civ. Alejandro Barrón** por estar conmigo y hacer mi vida más alegre.

A los doctores y doctoras del departamento de Ecomateriales y Energía por los conocimientos que me compartieron durante la maestría y a la **Dra. Leticia Torres** por la oportunidad de trabajar en el departamento.

A los trabajadores del departamento de E y E: **Silvia López, Daniel Hernández, Francisco Gámez, José Ángel**, por el apoyo otorgado.

A todos mis compañeros y amigos de la maestría y del departamento por sus consejos apoyo

# ÍNDICE

Capítulo 1. Introducción.....	13
1.1 Generalidades: Problemas ambientales .....	13
1.1.1 Contaminantes emergentes.....	15
1.2 Plantas tratadoras de agua y tecnologías convencionales.....	17
1.3 Fuentes de Energía. ....	19
1.4 Procesos Avanzados de Oxidación.....	21
1.5 Fotocatálisis heterogénea para degradación y producción de hidrógeno .....	22
a). - <i>Nitruro de carbono grafitico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)</i> .....	24
b). - <i>Trióxido de tungsteno (WO<sub>3</sub>)</i> . ....	25
c). - <i>Oxido de Fierro magnético (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) o magnetita</i> .....	26
1.6 Planta Solar de Almería (PSA).....	27
1.7 Preparación de materiales semiconductores por radiación de Microondas.....	28
1.8 Antecedentes .....	29
1.9 Hipótesis.....	33
1.10 Objetivo general .....	33
1.11 Objetivos específicos.....	33
1.11.1 Actividades específicas .....	34
Capítulo 2. Experimentación.....	35
2.1 Nomenclatura de los materiales utilizados .....	35
2.2 Síntesis de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	36
2.3 Síntesis de WO <sub>3</sub> vía precipitación asistida por ultrasonido.....	37
2.4 Desarrollo de compositos de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /WO <sub>3</sub> .....	38
2.5 Desarrollo de compositos de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /WO <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	38
2.6 Caracterización de materiales.....	39
2.6.1 Caracterización por DRX.....	39
2.6.2 Propiedades ópticas.....	40
2.6.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB) .....	41
2.6.4 Análisis de área superficial por el método BET .....	41
2.6.5 Espectroscopia de infrarrojo .....	42
2.6.6 Espectroscopia de fotoluminiscencia.....	42
2.7 Metodología experimental para las pruebas de fotocatálisis .....	42
2.7.1 Curva de calibración .....	43

2.8 Determinación del grado de mineralización por análisis de Carbono Orgánico Total (TOC) .....	44
2.9 Pruebas de Reproducibilidad.....	44
2.10 Especies Oxidantes .....	44
2.11 Pruebas de producción de hidrógeno.....	45
Capítulo 3. Resultados .....	47
3.1 Caracterización de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	47
3.1.1 Difracción de rayos X.....	47
3.1.2 Microscopia Electrónico de Barrido .....	48
3.1.3 Análisis de área superficial por el método BET .....	48
3.1.4 Propiedades ópticas.....	49
3.1.5 Pruebas fotocatalíticas de degradación de fármacos.....	50
3.1.6 Pruebas fotocatalíticas para producción de hidrógeno .....	52
3.2 Caracterización de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> Exfoliado.....	53
3.2.1 Difracción de rayos X.....	53
3.2.2 Microscopio Electrónico de Barrido.....	54
3.2.3 Análisis de área superficial por el método BET .....	55
3.2.4 Propiedades ópticas.....	55
3.2.5 Pruebas fotocatalíticas en degradación de fármacos.....	56
3.2.6 Pruebas de estabilidad.....	58
3.2.7 Grado de mineralización.....	60
3.2.8 Mecanismo de degradación .....	61
3.2.9 Pruebas fotocatalíticas en producción de hidrógeno.....	63
3.3 Caracterización de WO <sub>3</sub> .....	65
3.3.1 Difracción de rayos X.....	65
3.3.2 Microscopia Electrónico de Barrido .....	66
3.3.3 Propiedades ópticas.....	67
3.3.4 Análisis de área superficial por el método BET .....	68
3.3.5 Pruebas fotocatalíticas en degradación de fármacos.....	68
3.4 Caracterización de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (magnetita).....	69
3.4.1 Difracción de rayos X.....	69
3.4.2 Microscopia Electrónico de Barrido (SEM) .....	70
3.5 Caracterización de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /WO <sub>3</sub> por Mezcla Física .....	71
3.5.1 Difracción de rayos X.....	71
3.5.2 Microscopia Electrónico de barrido.....	71
3.5.3 Propiedades ópticas.....	73
3.5.4 Análisis de área superficial por el método BET .....	74
3.5.5 Pruebas fotocatalíticas en degradación de fármacos.....	75
3.5.6 Pruebas fotocatalíticas para producción de hidrógeno .....	77
3.6 Caracterización de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /WO <sub>3</sub> in situ.....	80

3.6.1 Difracción de rayos X.....	80
3.6.2 Microscopio Electrónico de Barrido.....	81
3.6.3 Propiedades ópticas.....	83
3.6.4 Análisis de área superficial por el método BET .....	84
3.6.5 Pruebas fotocatalíticas de degradación de medicamentos .....	85
3.6.6 Pruebas de estabilidad.....	87
3.6.7 Grado de mineralización.....	89
3.6.8 Mecanismo de degradación .....	90
3.6.9 Pruebas fotocatalíticas en la producción de hidrógeno.....	92
3.7 Caracterización de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /WO <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> por Mezcla Física .....	93
3.7.1 Difracción de rayos X.....	94
3.7.2 Microscopía Electrónico de Barrido.....	94
3.7.3 Análisis de área superficial por el método BET .....	96
3.7.4 Pruebas fotocatalíticas en degradación de fármacos.....	96
3.7.5 Pruebas fotocatalíticas para producción de hidrógeno .....	98
3.8 Caracterización de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /WO <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> in situ.....	100
3.8.1 Difracción de rayos X.....	100
3.8.2 Microscopio Electrónico de Barrido.....	101
3.8.3 Análisis de área superficial por el método BET .....	103
3.8.4 Propiedades ópticas.....	104
3.8.5 Pruebas fotocatalíticas en degradación de fármacos.....	105
3.8.6 Pruebas de estabilidad.....	107
3.8.7 Grado de mineralización.....	109
3.8.8 Mecanismo de degradación .....	110
3.8.9 Pruebas fotocatalíticas en producción de hidrógeno.....	112
Conclusiones .....	115
Anexo I.....	116
Evaluación fotocatalítica en pruebas solares para degradación de medicamentos	116
Anexo II .....	121
Prueba fotocatalítica en degradación de Acetaminofén usando WO <sub>3</sub> sintetizado por MW más tratamiento térmico .....	121
Anexo III.....	123
<b>Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución</b> .....	123
Anexo IV .....	128
Tablas comparativas .....	128
Referencias.....	136

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.-</b> Distribución del agua en el planeta .....	14
<b>Figura 2.-</b> Esquema de una Planta Tratadora de Agua Residuales .....	18
<b>Figura 3.-</b> Energía consumida en el mundo en 2013 en Twh, así como el porcentaje sobre el total que representa cada una de ellas según el combustible de procedencia....	20
<b>Figura 4.-</b> Procesos avanzados de oxidación .....	22
<b>Figura 5.-</b> Esquema del proceso de foto-excitación sobre la superficie del semiconductor .....	23
<b>Figura 6.-</b> Estructura de tria-s-triazina del g- C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> [46] .....	25
<b>Figura 7.-</b> Esquema del Lazo de Detoxicación instalado en el PSA .....	27
<b>Figura 8.-</b> Colectores solares cilindro-parabólicos con seguimiento en dos ejes, modificados para tratamiento fotocatalítico de agua .....	28
<b>Figura 9.-</b> Espectro electromagnético .....	28
<b>Figura 10.-</b> Comparación de la distribución de la temperatura durante un calentamiento microondas y uno convencional.....	29
<b>Figura 11.-</b> Diagrama de estructura de bandas de las diferentes heterouniones. (a) Tipo I, (b) Tipo II y (c) Tipo III.....	31
<b>Figura 12.-</b> Patrón de difracción del g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> a partir de diferentes precursores .....	47
<b>Figura 13.-</b> Imágenes de SEM del g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> : a) Melamina, b) Cianamida y c) Tiourea ..	48
<b>Figura 14.-</b> Espectros de absorción UV-Vis del g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	49
<b>Figura 15.-</b> Prueba de degradación de Acetaminofén (15 ppm) por g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	50
<b>Figura 16.-</b> Espectros de Fotoluminiscencia de diferentes precursores de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	51
<b>Figura 17.-</b> Prueba de producción de hidrógeno con diferentes cantidades de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ..	52
<b>Figura 19.-</b> Patrón de difracción del g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> a). – policondensación, b). - Microondas y c). - Microondas más tratamiento térmico .....	54
<b>Figura 20.-</b> Imágenes de SEM del g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> : a) g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> por policondensación, b) g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> exfoliado por MW y c) g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> exfoliado por microondas más tratamiento térmico .....	54
<b>Figura 21.-</b> Espectros de absorción UV-Vis del g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	56
<b>Figura 22.-</b> Pruebas de degradación con g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> a) ACE 15 ppm y b) IBF 10 ppm.....	57
<b>Figura 23.-</b> Espectros de Fotoluminiscencia del g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	58
<b>Figura 24.-</b> Pruebas de estabilidad usando C3 (MW + ΔT) a) ACE y b) IBF .....	59
<b>Figura 25.-</b> Patrón de difracción de C3 (MW + ΔT) a) Antes de la reacción fotocatalítica, b) Recuperado de la reacción con ACE y c) Recuperado de la reacción de IBF .....	60
<b>Figura 26.-</b> Prueba de mineralización usando C3 (MW + ΔT) con Acetaminofén e Ibuprofeno .....	60

<b>Figura 27.-</b> Pruebas de secuestradores de especies en la degradación de a) ACE y b) IBF en ambos casos usando C3 (MW + ΔT) .....	62
<b>Figura 28.-</b> Mecanismo de degradación propuesto a partir de los secuestradores de especies con a) ACE y b) IBF usando en ambos casos el C3 (MW + ΔT) .....	63
<b>Figura 29.-</b> Prueba de producción de hidrógeno a) comparativa con diferentes precursores de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> y b) Prueba de reproducibilidad con C3 (MW + ΔT).....	64
<b>Figura 30.-</b> Patrón de difracción del WO <sub>3</sub> por precipitación asistido con ultrasonido...	65
<b>Figura 31.-</b> Micrografías de a) W-S60, b) W-S100 y c) W-S150 .....	66
<b>Figura 32.-</b> Espectros de absorción UV-Vis del WO <sub>3</sub> .....	67
<b>Figura 33.-</b> Prueba de degradación de Acetaminofén (15 ppm) por WO <sub>3</sub> .....	69
<b>Figura 34.-</b> Patrón de difracción de rayos-X del Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	70
<b>Figura 35.-</b> Micrografías de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	70
<b>Figura 36.-</b> Patrón de difracción de los compositos de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /WO <sub>3</sub> .....	71
<b>Figura 37.-</b> Micrografías de los compositos g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /WO <sub>3</sub> a) C3(99)/W(1), b) C3(95)/W(5), c) C3(90/10), d) C3(80)/W(20), e) C3(50)/W(50) y f) C3(20)/W(80).....	72
<b>Figura 38.-</b> Espectros de absorción UV-Vis de los materiales g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /WO <sub>3</sub> .....	74
<b>Figura 39.-</b> Prueba de degradación de ACE en presencia de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , WO <sub>3</sub> y g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /WO <sub>3</sub> .....	75
<b>Figura 40.-</b> Prueba de degradación de Ibuprofeno (10 ppm) en presencia de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , WO <sub>3</sub> y g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /WO <sub>3</sub> .....	76
<b>Figura 41.-</b> Sistema de acoplamiento de compositos g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /WO <sub>3</sub> a) C3(80)/W(20) y b) C3(95)/W(5).....	77
<b>Figura 42.-</b> Prueba de producción de hidrógeno con los compositos g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /WO <sub>3</sub> .....	78
<b>Figura 43.-</b> Sistema de acoplamiento de C3(50)/W(50) .....	79
<b>Figura 44.-</b> Espectros de Fotoluminiscencia de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> y C3(50)/W(50).....	80
<b>Figura 45.-</b> Patrón de difracción de los compositos de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /WO <sub>3</sub> por MF y MW + ΔT .....	81
<b>Figura 46.-</b> Micrografías de los compositos g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /WO <sub>3</sub> MW + ΔT a) C3(95)/W(5), b) C3(50)/W(50), c) Mapeo de C3(95)/W(5), y d) Mapeo de C3(50)/W(50).....	82
<b>Figura 47.-</b> Espectros de absorción UV-Vis de los materiales g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /WO <sub>3</sub> por MW + ΔT .....	83
<b>Figura 48.-</b> Pruebas de degradación con C3(95)/W(5) MW + ΔT a) Acetaminofén 15 ppm y b) Ibuprofeno 10 ppm .....	86
<b>Figura 49.-</b> a) Micrografía de C3(50)/W(50) MW + ΔT, b) Espectros de emisión por PL .....	87
<b>Figura 50.-</b> Pruebas de estabilidad usando C3(95)/W(5) MW + ΔT a) ACE y b) IBF .....	88

<b>Figura 51.-</b> Patrón de difracción de C3(95)/W(5) MW + ΔT a) Antes de la reacción fotocatalítica, b) Recuperado de la reacción con ACE y c) Recuperado de la reacción de IBF .....	89
<b>Figura 52.-</b> Prueba de mineralización usando C3(95)/W(5) MW + ΔT con ACE e IBF .....	90
<b>Figura 53.-</b> Pruebas de secuestradores de especies en la degradación de a) ACE y b) IBF usando C3(95)/W(5) MW + ΔT .....	91
<b>Figura 54.-</b> Mecanismo de degradación propuesto a partir de los secuestradores de especies con a) ACE y b) IBF usando C3(95)/W(5) (MW + ΔT).....	92
<b>Figura 55.-</b> Prueba de producción de hidrógeno de C3(50)/W(50) .....	93
<b>Figura 56.-</b> a) Micrografía de C3(50)/W(50) MW + ΔT, b) Espectros de emisión por PL .....	93
<b>Figura 57.-</b> Patrón de difracción de los compositos ternarios g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /WO <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	94
<b>Figura 58.-</b> Micrografías de los compositos g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /WO <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> : a) C3(95)/W(5)/Fe(25), b) Mapeo C3(95)/W(5)/Fe(25), c) C3(95)/W(5)/Fe(12), d) Mapeo C3(95)/W(5)/Fe(12), e) C3(95)/W(5)/Fe(6) y f) Mapeo C3(95)/W(5)/Fe(6).....	95
<b>Figura 59.-</b> Pruebas de degradación en presencia de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /WO <sub>3</sub> y de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /WO <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> a) Acetaminofén y b) Ibuprofeno.....	97
<b>Figura 60.-</b> Interacción de los compositos con magnetita a un campo magnético por 2 min: a) C3(95)/W(5)/Fe(25), b) C3(95)/W(5)/Fe(12) y c) C3(95)/W(5)/Fe(6).....	98
<b>Figura 61.-</b> Pruebas de degradación con Acetaminofén e Ibuprofeno en presencia Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	98
<b>Figura 62.-</b> Prueba de producción de hidrógeno con los compositos g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /WO <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	99
<b>Figura 63.-</b> Esquema de posible proceso fotocatalítico usando g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /WO <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ... 100	
<b>Figura 64.-</b> Patrón de difracción de los compositos de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /WO <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> por MF y MW + ΔT .....	101
<b>Figura 65.-</b> Micrografías de los compositos g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /WO <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> : a) C3(95)/W(5) MW + ΔT/Fe(6), b) Mapeo C3(95)/W(5) MW + ΔT /Fe(6), c) C3(50)/W(50) MW + ΔT /Fe(25) y d) Mapeo C3(50)/W(50) MW + ΔT /Fe(25) .....	102
<b>Figura 66.-</b> Espectros de absorción UV-Vis de los materiales g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /WO <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> por MW + ΔT .....	105
<b>Figura 67.-</b> Pruebas de degradación utilizando compositos binarios por MF y MW + ΔT, y ternarios por MF y MW + ΔT/Fe con a) ACE 15 ppm y b) IBF 10 ppm .....	106
<b>Figura 68.-</b> Pruebas de estabilidad usando C3(95)/W(5) MW + ΔT/Fe(6) a) Acetaminofén y b) Ibuprofeno .....	108
<b>Figura 69.-</b> Patrón de difracción de C3(95)/W(5) MW + ΔT/Fe a) Antes de la reacción fotocatalítica, b) Recuperado de la reacción con ACE y c) Recuperado de la reacción de IBF .....	109

<b>Figura 70.-</b> Prueba de mineralización usando C3(95)/W(5) MW + $\Delta T$ /Fe(6) con ACE e IBF .....	110
<b>Figura 71.-</b> Pruebas de secuestradores de especies en la degradación de a) ACE y b) IBF usando C3(95)/W(5) MW + $\Delta T$ /Fe(6) .....	111
<b>Figura 72.-</b> Mecanismo de degradación propuesto a partir de los secuestradores de especies usando C3(95)/W(5) MW + $\Delta T$ /Fe(6) con a) ACE y b) IBF .....	112
<b>Figura 73.-</b> a) Comparativa en la producción de hidrógeno entre compositos binarios y ternario y b) Espectro de emisión por PL.....	113
<b>Figura 74.-</b> Prueba de producción de hidrógeno a) Prueba de reproducibilidad y b) Imagen del material recuperado después de R2.....	114
<b>Figura 75.-</b> Pruebas de degradación de fármacos usando C3 (MW + $\Delta T$ ) en presencia de a) Acetaminofén y b) Ibuprofeno .....	117
<b>Figura 76.-</b> Pruebas de degradación de fármacos usando C3(95)/W(5) (MW + $\Delta T$ ) en presencia de a) Acetaminofén y b) Ibuprofeno .....	119
<b>Figura 77.-</b> Prueba de degradación de Acetaminofén usando C3(95)/W(5) (MW + $\Delta T$ )/Fe(6).....	120
<b>Figura 78.-</b> Prueba de degradación de Acetaminofén usando WO <sub>3</sub> por MW + $\Delta T$ .....	121
<b>Figura 79.-</b> Curva de calibración de HPLC para el ACE.....	123
<b>Figura 80.-</b> Análisis de ACE usando C3 MW + $\Delta T$ con a) Cromatograma HPLC, b) Prueba de degradación .....	124
<b>Figura 81.-</b> Análisis de ACE usando C3(95)/W(5) MW + $\Delta T$ con a) Cromatograma HPLC, b) Prueba de degradación.....	125
<b>Figura 82.-</b> Análisis de ACE usando C3(95)/W(5) MW + $\Delta T$ /Fe(6) con a) Cromatograma HPLC, b) Prueba de degradación.....	126

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.-</b> Clasificación de los Contaminantes emergentes.....	16
<b>Tabla 2.-</b> Concentración máxima de productos farmacéuticos en ríos .....	17
<b>Tabla 3.-</b> Resumen de investigaciones sobre compositos binarios y ternarios .....	32
<b>Tabla 4.-</b> Nomenclatura utilizada en el trabajo .....	35
<b>Tabla 5.-</b> Contaminantes utilizados en las pruebas fotocatalíticas con longitud de onda de máxima absorción y concentraciones utilizadas .....	44
<b>Tabla 6.-</b> Reactivos para la determinación de especies oxidantes.....	45
<b>Tabla 7.-</b> Área superficial del g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> con los diferentes precursores .....	49
<b>Tabla 8.-</b> Valores de la Energía de banda prohibida (Eg) del g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	49
<b>Tabla 9.-</b> Área superficial del g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	55
<b>Tabla 10.-</b> Valores de la Energía de banda prohibida (Eg) del g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> Exfoliados .....	56
Tabla 11.- Valores del tamaño de cristalito del WO <sub>3</sub> .....	66
Tabla 12.- Valores de la Energía de banda prohibida (Eg) del WO <sub>3</sub> .....	67
Tabla 13.- Área superficial del WO <sub>3</sub> preparado por precipitación asistido con ultrasonido.....	68
<b>Tabla 14.-</b> Datos obtenidos por EDS de los compositos g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /WO <sub>3</sub> por MF a) C3(99)/W(1), b) C3(95)/W(5), c) C3(90/10), d) C3(80)/W(20), e) C3(50)/W(50) y f) C3(20)/W(80).....	73
Tabla 15.- Valor de la Energía de banda prohibida (Eg) de los compositos g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /WO <sub>3</sub> .....	74
Tabla 16.- Área superficial de los compositos g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /WO <sub>3</sub> por mezcla física .....	75
<b>Tabla 17.-</b> Datos obtenidos por EDS de los compositos g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /WO <sub>3</sub> por MW + ΔT a) C3(95)/W(5) y b) C3(50)/W(50).....	83
Tabla 18.- Energía de banda prohibida (Eg) de los compositos g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /WO <sub>3</sub> por MW + ΔT .....	84
Tabla 19.- Área superficial de los compositos g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /WO <sub>3</sub> por MW + ΔT y g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /WO <sub>3</sub> por MF .....	84
<b>Tabla 20.-</b> Datos obtenidos por EDS de los compositos g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /WO <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> por MF a) C3(95)/W(5)/Fe(25), b) C3(95)/W(5)/Fe(12) y c) C3(95)/W(5)/Fe(6) .....	96
Tabla 21.- Área superficial de los compositos g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /WO <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> por mezcla física ...	96
<b>Tabla 22.-</b> Datos obtenidos por EDS de los compositos g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /WO <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> : a) C3(95)/W(5)MW + ΔT/Fe(6) y b) C3(50)/W(50) MW + ΔT/Fe(25) .....	103
Tabla 23.- Área superficial de los compositos g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /WO <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> por MF y g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /WO <sub>3</sub> MW + ΔT/Fe.....	104

Tabla 24.- Energía de banda prohibida ( $E_g$ ) de los compositos g- $C_3N_4/WO_3/Fe_3O_4$ por MW + $\Delta T$ .....	105
Tabla 25.- Cinética de degradación de fármacos usando C3 (MW + $\Delta T$ ) en presencia de a) Acetaminofén y b) Ibuprofeno .....	118
Tabla 26.- Datos recopilados de las pruebas fotocatalíticas de C3(95)/W(5) MW + $\Delta T$ con luz solar .....	119
Tabla 27.- Datos recopilados de las pruebas fotocatalíticas de C3(95)/W(5) MW + $\Delta T/Fe$ con luz solar .....	120
Tabla 28.- Ecuación para calcular el tiempo de vida media de la molécula ACE .....	122
Tabla 29.- Tiempo de vida media y velocidad de reacción del $WO_3$ sintetizado por precipitación asistido por ultrasonido usando la molécula de Acetaminofén. ....	122
<b>Tabla 30.-</b> Tabla comparativa de los resultados obtenidos en este proyecto con otros trabajos usando g- $C_3N_4$ en degradación de contaminantes .....	128
<b>Tabla 31.-</b> Tabla comparativa de los resultados obtenidos en este proyecto con otros trabajos usando g- $C_3N_4$ para producción de $H_2$ .....	129
<b>Tabla 32.-</b> Tabla comparativa de los resultados obtenidos en este proyecto con otros trabajos usando compositos de g- $C_3N_4/WO_3$ en degradación de contaminantes .....	131
<b>Tabla 33.-</b> Tabla comparativa de los resultados obtenidos en este proyecto con otros trabajos usando compositos de g- $C_3N_4/WO_3$ para producción de hidrógeno .....	133
<b>Tabla 34.-</b> Tabla comparativa de los resultados obtenidos en este proyecto con otros trabajos usando compositos de g- $C_3N_4/WO_3/Fe_3O_4$ en degradación de fármacos y producción de $H_2$ .....	135

# Capítulo 1. Introducción

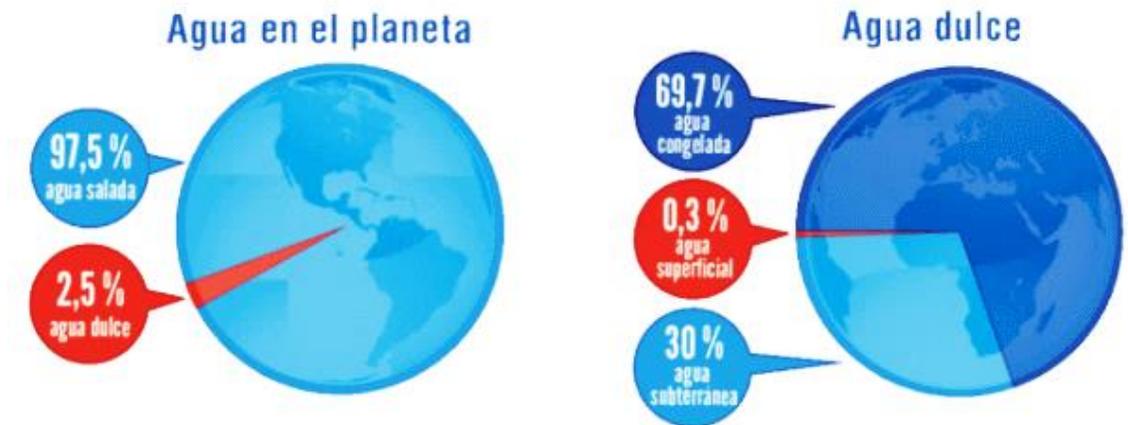
## 1.1 Generalidades: Problemas ambientales

El ser humano desde sus orígenes ha aprovechado los recursos naturales para su subsistencia y satisfacción de sus necesidades. Sin embargo, en los últimos doscientos años la especie humana ha modificado y afectado los ecosistemas del planeta rápida y extensamente. La era moderna ha traído beneficios al ser humano, por ejemplo: la erradicación de algunas enfermedades, mayor producción de alimento, acortar tiempos de traslados, entre otros, sin embargo, esto se ha revertido y lo podemos observar en los problemas ambientales que se observan hoy en día en el planeta [ 1],[ 2].

El uso desmedido de recursos a provocado que la humanidad se enfrenta a una crisis ecológica de gran magnitud, debido a las actividades realizadas por el ser humano que han provocado que se deteriore de manera gradual la biodiversidad que nos rodea. Existen diversos tipos de impactos ambientales, pero fundamentalmente se pueden mencionar los principales, que son:

- El aprovechamiento de recursos naturales ya sean renovables, tales como el aprovechamiento forestal o la pesca; o no renovables, tales como la extracción del petróleo o del carbón.
- Contaminación, ya que, todos los proyectos que producen algún residuo (peligroso o no), emiten gases a la atmósfera o vierten líquidos al ambiente.

Otros de los problemas ambientales causados por las actividades humanas son la contaminación del suelo, aire y agua, la reducción del recurso hídrico, la generación de residuos peligrosos y sustancias dañinas. De estos problemas el más preocupante es referente al agua, debido a que, del 100% del agua en el mundo, solo el 3% es apto para el consumo humano. Además, dos terceras partes del agua dulce se encuentra en zonas inaccesibles mientras que el resto se encuentra en reservas subterráneas y de manera superficial en ríos y lagos principalmente (Figura 1).



**Figura 1.-** Distribución del agua en el planeta [3]

En México, aproximadamente el 63% del agua utilizada procede de fuentes superficiales y el resto de los acuíferos, donde solamente el 30% de las aguas son usadas para actividades humanas reciben algún tratamiento [4]. La Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) calcula que el 52% del recurso hídrico superficial está altamente contaminado, el 39% moderadamente contaminado y el 9% es de calidad aceptable.

Según la información presentada por el Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI), en el año 2010 el 91% de la población tenía acceso a agua potable y el 89% contaba con instalaciones adecuadas para la eliminación de excretas; el 91% de las viviendas disponía de agua entubada y el 90% cuenta con sistema de drenaje. En cuanto a las descargas residuales, en el 2010 se registraron en el país 2,354 sitios de descarga donde no se les da ningún tratamiento, de los cuales el 54% se localiza en ríos y arroyos.

No es de extrañar entonces, que el suministro de agua limpia sea uno de los principales indicadores de salud, ya que casi la mitad de la población del mundo en desarrollo sufre de enfermedades asociadas con el suministro inadecuado de agua. No obstante, con frecuencia en la mayor parte del mundo, este recurso es tratado como un bien infinito. Sin embargo, aun cuando los suministros son suficientes o abundantes, están cada vez más expuestos a la contaminación [5].

La contaminación de agua es provocada por componentes químicos que usamos diariamente en diferentes ámbitos como son colorantes, solventes, metales pesados, plaguicidas, entre otros que son generados principalmente por fuentes industriales. Aunado a lo anterior, también existen reportes de contaminación de agua por productos farmacéuticos y sus derivados, hormonas (esteroides y anticonceptivos), productos de cuidado personal, aditivos y agentes industriales [6,7]. Los cuales están presentes tanto en aguas residuales tratadas como en el agua potable y se conocen como contaminantes emergentes.

### **1.1.1 Contaminantes emergentes**

Estos contaminantes son sustancias naturales o sintéticas que, plantean una preocupación que mantiene a menudo en la lista de prioridades de agencias reguladoras, debido a que causan un efecto negativo a largo plazo sobre la biodiversidad, los hábitats y el desarrollo de resistencias bacteriológicas. La Organización de las Naciones Unidas (ONU) estima que, con el aumento de la población, existirá una mayor demanda de productos químicos y, por lo tanto, la producción de contaminantes emergentes será mayor [8]. Estos contaminantes de naturaleza recalcitrante se clasifican de acuerdo con la Tabla 1. Uno de los tipos de contaminantes emergentes que más ha captado la atención son los productos farmacéuticos, ya que, restos de medicamentos se están encontrando en aguas residuales y otras corrientes superficiales. A lo largo de los años estos compuestos se han incorporado a los cuerpos de agua por diferentes medios, como pueden ser, desechos humanos, sobreuso de estos y la falta de recolección para su posterior tratamiento.

**Tabla 1.-** Clasificación de los Contaminantes emergentes [9]

<b>Clasificación</b>	<b>Ejemplos</b>
<b>Productos farmacéuticos</b>	Amoxicilina
Analgésicos	Ibuprofeno
Antibióticos	Acetaminofén
Esteroides y hormonas	Naproxeno
<b>Drogas ilícitas</b>	Anfetamina
	Cocaína
	Metanfetamina
<b>Productos del cuidado personal</b>	Perfumes
	Repelentes de insectos
<b>Aditivos industriales y subproductos</b>	Agentes quelantes
	Disolventes
<b>Aditivos alimentarios</b>	Ácido hexanoico

Analizando las subclasificaciones de los medicamentos, podemos encontrar a los analgésicos, considerados los de mayor automedicación, de los que destacan: el naproxeno, el ibuprofeno y el acetaminofén reportándose en los influentes y efluentes de plantas tratadoras de aguas. Estas drogas son comúnmente utilizadas en el tratamiento de inflamaciones y dolor y para aliviar la fiebre, y algunas veces son utilizadas para el tratamiento de largo plazo de enfermedades reumáticas [10]. También están los antiinflamatorios no esteroideos, conocidos por sus siglas AINE's. Su utilidad analgésica se extiende a migraña, dolor dental, muscular, cólico menstrual, renal y cáncer en etapas tempranas y avanzadas (en combinación con otros medicamentos), siendo una parte fundamental en la prescripción médica a nivel mundial.

Otro tipo de fármacos son los antibióticos, son los que probablemente suscitan mayor preocupación y estudio en los últimos años. Su consumo en los países de la Unión Europea se cifra en toneladas por año, y entre los más usados están la amoxicilina, el sulfametoxazol, y la ampicilina [11]. Entre los antibióticos que se han detectado en los cuerpos de agua están la tetraciclina, la ampicilina, la ciprofloxacina, entre otras más, dando como resultado que algunos fármacos están siendo considerados por la Agencia de Protección del Medio Ambiente en Estados Unidos (US EPA por sus siglas en inglés) como posibles candidatos a ser incluidos en la lista de los contaminantes orgánicos prioritarios en el agua potable (Ver tabla 2).

**Tabla 2.-** Concentración máxima de productos farmacéuticos en ríos [2]

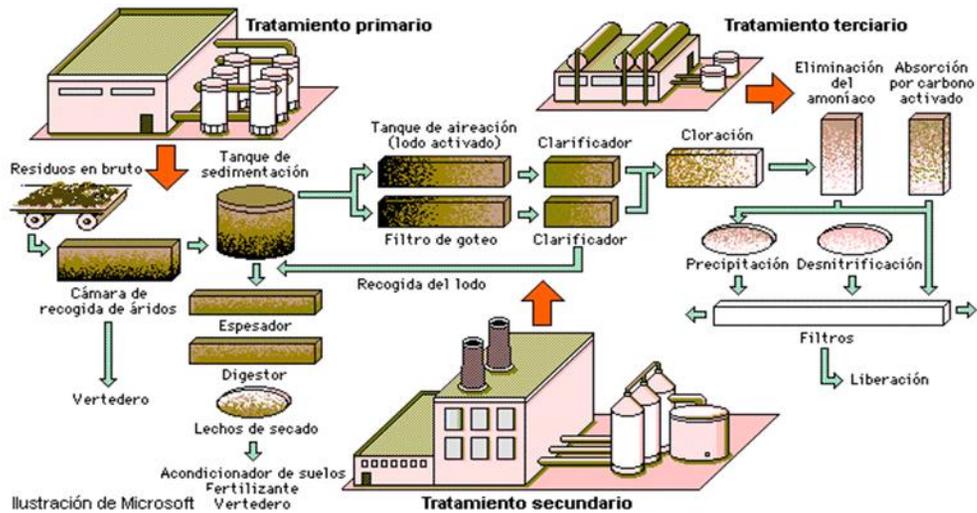
<b>Producto farmacéutico</b>	<b>Máxima concentración en ríos (ng/L)</b>
<b>Diclofenaco</b>	76
<b>Ibuprofeno</b>	38
<b>Naproxeno</b>	44
<b>Atenolol</b>	114
<b>Carbamazepina</b>	555

A pesar de que en los libros y artículos se habla de muchas técnicas en el tratamiento de aguas residuales en las Plantas Tratadoras de Aguas Residuales (PTAR) para la eliminación de contaminantes de naturaleza recalcitrante, la realidad resulta muy distinta.

## **1.2 Plantas tratadoras de agua y tecnologías convencionales**

La mayoría de las plantas de tratamiento de aguas residuales aplican los tratamientos convencionales; tratamiento primario, secundario y en raras ocasiones el terciario (Figura 2).

El tratamiento primario es donde se elimina todas aquellas sustancias susceptibles de ser separadas bien por sedimentación en el fondo del reactor (sólidos, coloides, etc.) o por situarse en la superficie (aceites o grasas). Además, se puede ajustar el valor del pH para que no interfiera en tratamientos posteriores.



**Figura 2.-** Esquema de una Planta Tratadora de Agua Residuales

El tratamiento secundario se emplea para eliminar la contaminación orgánica disuelta, la cual es costosa de eliminar por tratamientos físico-químicos. Consisten en la oxidación aerobia de la materia orgánica o su eliminación anaerobia en digestores cerrados. Ambos sistemas producen fangos en mayor o menor medida que, a su vez, deben ser tratados para su reducción, acondicionamiento y destino final el responsable de eliminar la materia orgánica biodegradable por medio de microorganismos.

Finalmente, el tratamiento terciario donde se utilizan técnicas destinadas a sustraer los contaminantes que no han podido ser eliminados en las fases de tratamiento anteriores, como son la filtración y la cloración.

Las técnicas que se aplican en los tratamientos terciarios de las plantas tratadoras dependerán mucho del uso posterior del agua ya depurada. Si nuestra intención es reutilizar el agua tratada se tienen dos opciones, tratar solo las aguas grises o tratar las aguas residuales. A las aguas tratadas para su reutilización se les denomina aguas “regeneradas” [13]. La denominada “agua gris” es aquella que proviene de duchas, lavabos, fregaderos y lavadoras. Su tratamiento es muy sencillo y habitualmente se utiliza para alimentar las cisternas de los inodoros [14], si y solo si, las aguas provienen del tratamiento de aguas grises y también pueden usarse para el riego. Debe tenerse cuidado para que no entre en contacto directo con seres humanos o animales. Si se emplea

intensivamente pueden lograr hacer el agua de nuevo apta para el abastecimiento de necesidades agrícolas industriales e incluso de potabilización [15]. La finalidad de estas operaciones es obtener unas aguas con las características adecuadas al uso que se les vaya a dar, por lo que la combinación y naturaleza exacta de los procesos varía en función tanto de las propiedades de las aguas de partida como de su destino final. Sin embargo, estos métodos son ineficientes en la eliminación de ciertos contaminantes, como son los productos farmacéuticos debido a las siguientes características:

- La gran estabilidad química para alcanzar un efecto terapéutico en los seres vivos [16],
- La hidrofobicidad haciendo a un compuesto químico ser insoluble y a no mezclarse con el agua a algún medio acuoso [17,18],
- La estructura química y la composición elemental de un compuesto llega a influenciar las tasas de remoción del agua residual durante el tratamiento [19,20].

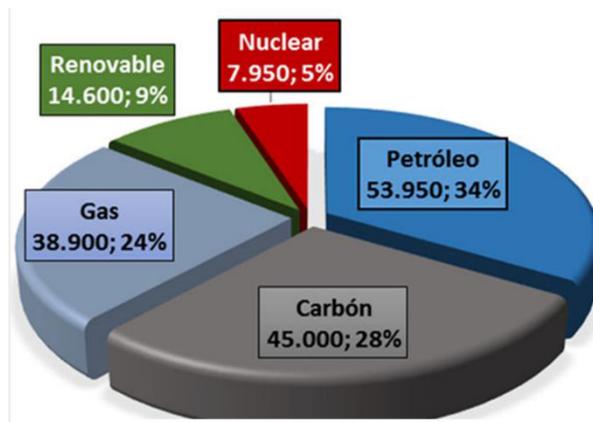
Por legislación en materia de aguas residuales en México, las principales normas mexicanas son las siguientes:

- ✓ NOM-001-ECOL-1996 y NOM-001-SEMARNAT-1996, ya que, establecen los criterios de calidad para las descargas de aguas residuales;
- ✓ NOM-067-ECOL-1994, donde se establece las características de las descargas de aguas residuales que provienen del drenaje municipal,
- ✓ NOM-003-SEMARNAT-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios al público.

Ninguna de las normas oficiales mexicanas en materia de aguas residuales establece criterios de calidad referente a los contaminantes emergentes, considerando a grupos de farmacéuticos, pesticidas, productos de cuidado personal, drogas ilícitas, etc.

### **1.3 Fuentes de Energía.**

El uso desmedido de los combustibles fósiles como recurso energético obteniendo como consecuencia un cambio climático debido a un calentamiento global producido, principalmente, por la emisión de gases de efecto invernadero. Sumando la característica de este tipo de recursos no renovable y, por tanto, agotable. Una de las respuestas a este problema es el uso de hidrógeno como vector energético [21,22]. La economía mundial es altamente dependiente de los recursos obtenidos de los hidrocarburos cuya producción tiende a disminuir en el tiempo.



**Figura 3.-** Energía consumida en el mundo en 2013 en Twh, así como el porcentaje sobre el total que representa cada una de ellas según el combustible de procedencia [23]

Los recursos energéticos, han tenido siempre una importancia central para el desarrollo de toda sociedad. Y conforme un país avanza en desarrollo, va incrementando sus necesidades energéticas. Por este motivo el consumo de energía va aumentando a la par del desarrollo, de tal forma que el abasto de energía es considerado una estrategia de seguridad nacional para muchos países [24].

Las propuestas de fuentes alternas de energía deben de considerar que estas sean amigables con el medio ambiente además de ser sustentable. Dentro de estas propuestas se encuentran el uso de hidrógeno como vector energético para satisfacer las necesidades energéticas. La generación de hidrógeno puede ser a partir de energías renovables, como la energía solar, también posee una elevada energía química con 142 MJ/Kg frente a 47 MJ/Kg de los Hidrocarburos y obtener como subproducto agua [25,26]. Es por ello la necesaria búsqueda de nuevos métodos más eficientes para tratar este problema. En los

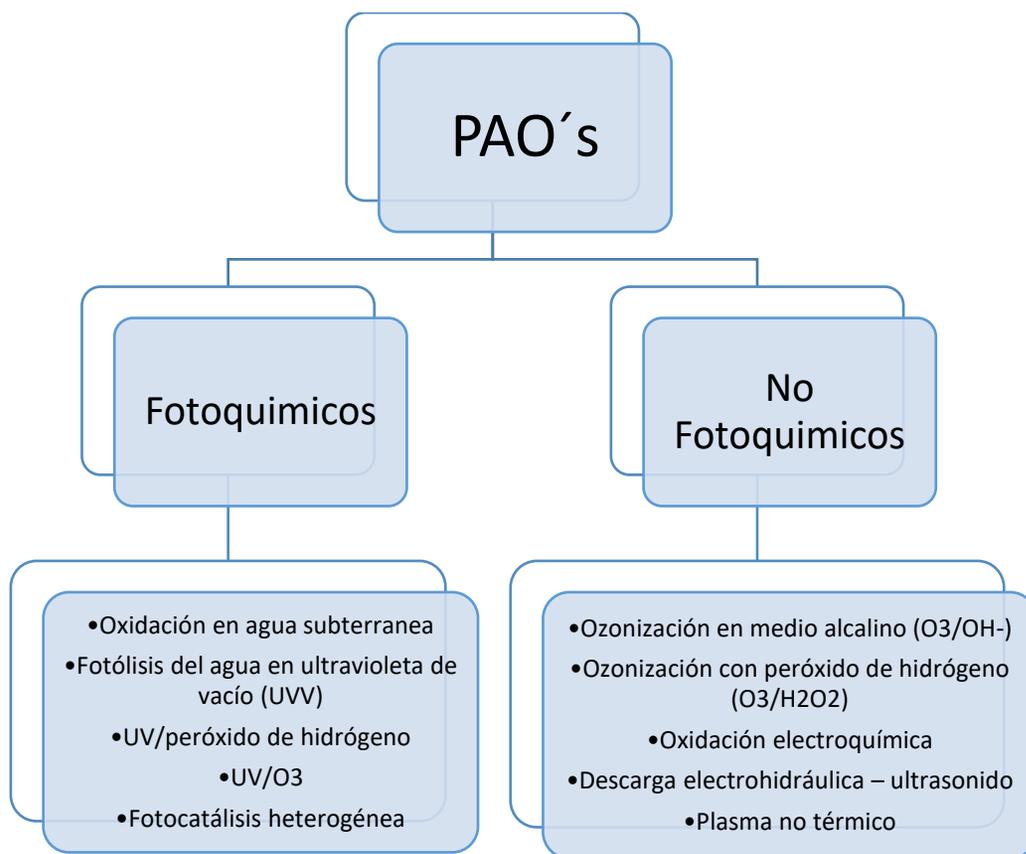
últimos 30 años, la investigación sobre la purificación del agua, y que puedan promover la electrolisis del agua liberando hidrógeno. Entre los que han destacado los tratamientos fisicoquímicos donde se emplea la luz solar, principalmente en presencia de materiales auxiliares oxidativos o fotocatalizadores.

#### **1.4 Procesos Avanzados de Oxidación**

Los procesos de oxidación avanzada, (POA's por sus siglas), son altamente eficientes en la depuración de aguas, aunque también pueden aplicarse a gases y a suelos. Estos procesos avanzados originan especies reactivas potentes, principalmente el radical hidroxilo, a través de la transformación de especies químicas o mediante la utilización de distintas formas de energía. Mediante el uso de los PAO's se pueden alcanzar grados de pureza más altos que los que se logran conseguir mediante métodos convencionales (cloración, oxidación térmica, ozonización) [27,28].

Los PAO's son clasificados como procesos no fotoquímicos y fotoquímicos (ver figura 4). Los procesos no fotoquímicos son lo que trabajan bajo ausencia de luz, los cuales originan especies reactivas potentes, principalmente el radical hidroxilo ( $\text{OH}\bullet$ ) a través de la transformación de especies químicas.

Por otro lado, los procesos fotoquímicos son los que requieren de una fuente de luz, los cuales presentan ciertas ventajas en el tratamiento de aguas y efluentes, ya que aumentan la velocidad de reacción en comparación con la misma técnica en ausencia de luz, ocasionando una reducción de costos, riesgos para la salud y problemas ambientales.



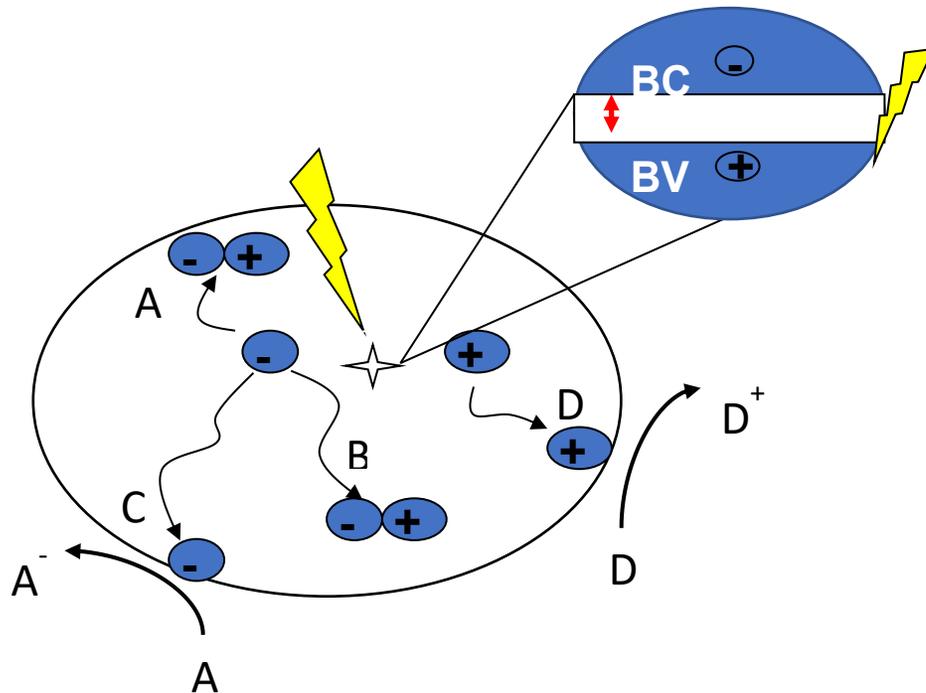
**Figura 4.-** Procesos avanzados de oxidación (procesos no fotoquímicos y fotoquímicos)

Dentro de los Procesos Avanzados de Oxidación, la fotocatalisis heterogénea ha llamado la atención como opción en la remoción de contaminantes emergentes durante el tratamiento de aguas residuales.

### **1.5 Fotocatálisis heterogénea para degradación y producción de hidrógeno**

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (por sus siglas en inglés IUPAC) define la fotocatalisis como: ‘Cambio en la velocidad de una reacción química o su iniciación bajo la acción de radiación ultravioleta, visible o infrarroja en presencia de una sustancia (el fotocatalizador) que absorbe la luz y participa en la transformación química de los reactivos’.

La fotocatalisis heterogénea es conocida como una tecnología verde para el tratamiento de todas las clases de contaminantes, especialmente para la remoción de contaminantes orgánicos con energía solar [29,30]. Como se puede apreciar en la Figura 5, la generación del par hueco-electrón puede ocurrir tanto en la superficie del semiconductor (A) como en el seno de la partícula (B), para las posteriores reacciones de reducción (C) y de oxidación (D).



**Figura 5.-** Esquema del proceso de foto-excitación sobre la superficie del semiconductor [31]

Este proceso muy relacionado con el ancho de energía prohibida (band gap) y de los potenciales redox de las especies adsorbidas sobre la superficie del semiconductor, ya que en una reacción redox se genera una especie que dona electrones, mientras que otra especie acepta los electrones transferidos. En consecuencia, se requiere que el potencial redox de la especie aceptor esté por debajo del potencial de la banda de conducción para aceptar un electrón, mientras que el potencial de la especie donante debe estar por sobre la banda de valencia del semiconductor, de manera de poder donar el electrón al hueco vacante [32].

Los semiconductores que se emplean para la fotocatalisis heterogénea tienen como característica [33]:

- 1.- Sus bandas de energía cumplan el mínimo requerimiento potencial para la mineralización de materia orgánica (2.4 eV) y/o reducción para la producción de H<sub>2</sub> (0 eV)
- 2.- Su activación debe de tener un nivel de longitud, desde luz visible hasta UV-cercano.
- 3.- Resistencia a la corrosión
- 4.- Baja toxicidad

Los materiales más utilizados como fotocatalizadores son comúnmente los óxidos metálicos los cuales representan una amplia clase de materiales semiconductores de interés, tales como TiO<sub>2</sub>, ZnO [34], WO<sub>3</sub> [35], Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> [36], BiVO<sub>4</sub> [37] y Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> [38]. El hidrógeno no se considera una fuente de energía como tal, sino, más bien como un vector energético, que al quemarse proporciona una mayor cantidad de energía, y al necesitar oxígeno para consumirse se obtiene como resultado calor y agua, haciéndolo atractivo como combustible.

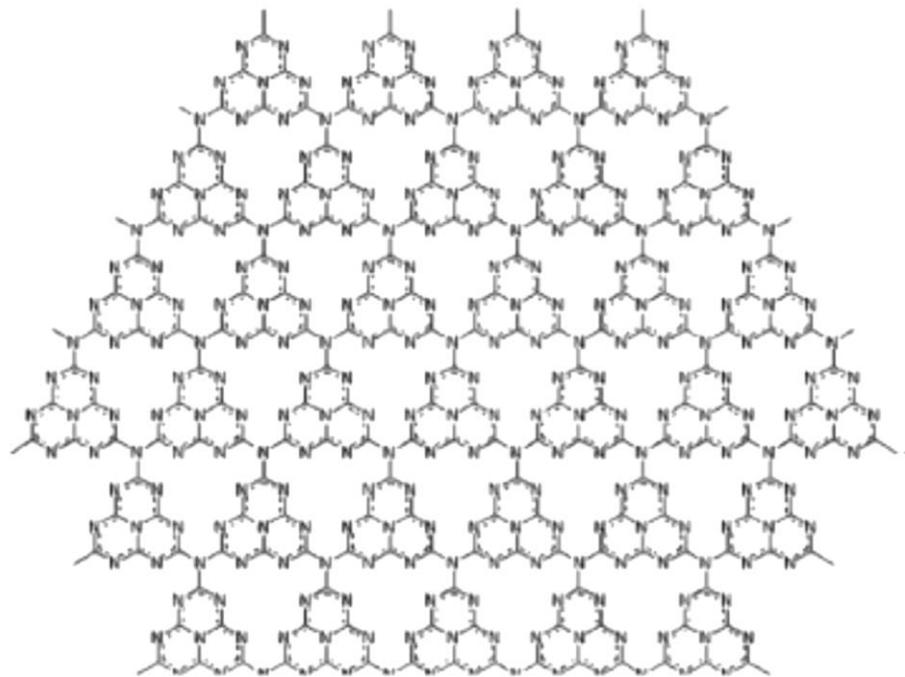
Algunos de los materiales utilizados en el ámbito de la fotocatalisis son:

***a). - Nitruro de carbono grafítico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>).***

Los materiales poliméricos de nitruro de carbono grafítico/grafénico (por simplicidad, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) han sido objeto de gran atención a nivel internacional, en los últimos 5 años, principalmente debido a sus similitudes con el grafeno. Son materiales formados únicamente por los elementos de carbono, nitrógeno y un contenido residual de hidrógeno. A diferencia del grafeno, el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> es un semiconductor banda prohibida (*band-gap*) intermedia y esta propiedad le confiere un enorme potencial como fotocatalizador y como catalizador químico para una amplia variedad de aplicaciones [39,40].

La estructura del g- C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> es tri-s-triazina (Figura 4) con puentes de Nitrógeno con numerosos defectos que facilitan la separación de cargas en la superficie del material, acelerando la producción de radicales. Los anillos de tri-s-triazina permiten que tenga una alta estabilidad a temperaturas de hasta 600°C [41].

El denominado g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> es el alótropo más estable del nitruro de carbono y ha sido objeto de gran atención en los últimos 5-6 años [42,43]. Debido a sus propiedades como: gran estabilidad térmica y comportamiento propio de un semiconductor de una banda prohibida. También debido a sus propiedades electrónicas y estructurales, el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> satisface todos los pre-requisitos para un fotocatalizador heterogéneo y, en especial, el de tener una estructura electrónica adecuada con un *band-gap* apropiado de 2.7 eV, lo cual lo hace factible de activarse bajo radiación de luz visible o luz solar [44,45].



**Figura 6.-** Estructura de tria-s-triazina del g- C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [46]

***b). - Trióxido de tungsteno (WO<sub>3</sub>).***

El trióxido de tungsteno (WO<sub>3</sub>) es un material semiconductor con una coloración verdosa y un band gap entre 2.5 a 2.8 eV [47]. Debido a esta propiedad física se ha considerado como un material prometedor para aplicaciones en fotocátalisis ya que tiene la capacidad de absorber luz visible del espectro de radiación solar. El WO<sub>3</sub> tiene una gran variedad de aplicaciones tecnológicas en las cuales puede ser empleado como material cromogénico [48], en ventanas inteligentes [49], en sensores de gases [50] y para la fotooxidación de agua [51]. El WO<sub>3</sub> presenta una estructura termodinámicamente estable

del tipo óxido de renio ( $\text{ReO}_3$ ) la cual puede ser descrita por un arreglo tridimensional de octaedros ( $\text{WO}_6$ ) distorsionados compartiendo todos sus vértices [52,53]. El óxido presenta el fenómeno de polimorfismo, reportándose en la literatura diferentes formas de estructuras cristalinas en función de su temperatura: cúbica, triclínica, monoclínica, ortorrómbica, hexagonal y tetragonal [54,55].

Por tal motivo, en este trabajo se eligió el  $\text{WO}_3$  como material fotocatalizador debido a su capacidad al poder absorber la luz visible. En este trabajo se utilizó el  $\text{WO}_3$  preparado por precipitación asistido por ultrasonido como fotocatalizador en la degradación de medicamentos bajo irradiación de luz visible.

***c). - Óxido de Hierro magnético ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) o magnetita.***

Las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  han sido durante mucho tiempo de interés científico y tecnológico debido a sus propiedades magnéticas, baja toxicidad y biocompatibilidad en entornos fisiológicos [56]. Uno de los propósitos de utilizar partículas magnéticas es para recubrirse con un material funcional tal como un metal noble, semiconductor u óxido apropiado aumentan sus propiedades físicas (óptica, actividad catalítica, eléctrica, magnética y térmica) de las partículas combinadas en comparación con las partículas por sí solas [57].

Otro uso que se le puede dar es en la recuperación rápida y eficiente de los fotocatalizadores durante la limpieza de aguas residuales. La separación magnética evita la aglomeración y la pérdida de catalizador, y, por ende, puede aumentar la reutilización catalítica [58]. Los materiales más ventajosos son los óxidos de hierro, que incluyen maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) y magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) [59]. Estos componentes magnéticos no solo mejoran la separación catalítica, sino que también pueden permitirse proporcionar una mejora sinérgica de la actividad fotocatalítica

Con el propósito de proporcionar la radiación solar para que funcione de manera considerable del fotocatalizador en un proceso de degradación, se han diseñado varias alternativas, que van desde el diseño de lámparas UV hasta el diseño de concentradores solares. Dentro de los cuales destaca la Planta Solar de Almería.

## 1.6 Planta Solar de Almería (PSA)

En 1991 surgió la segunda planta piloto de fotocatalisis en la plataforma solar de Almería, en España. Está construida con concentradores solares cilíndrico-parabólicos (CPC). Con el único precedente existente de la instalación de Sandia National Laboratories (USA) se abordó en las instalaciones de la PSA el diseño y construcción de un sistema similar que se denominó Lazo de Detoxificación (Figura 7).

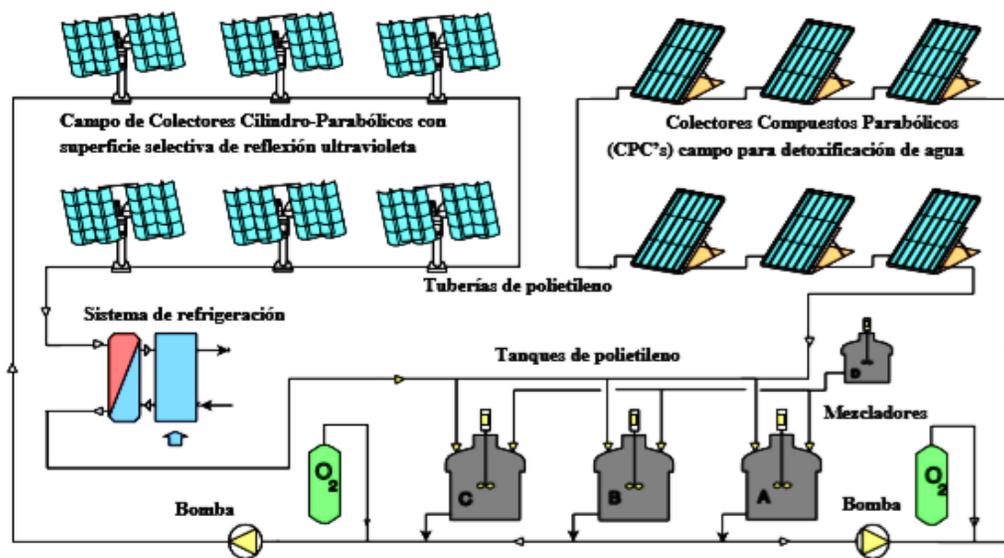


Figura 7.- Esquema del Lazo de Detoxificación instalado en el PSA [60]

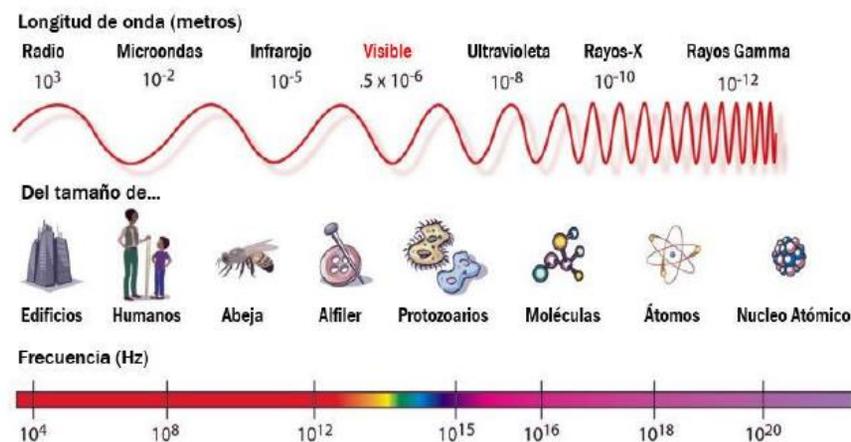
El Lazo de Detoxificación por objeto disponer de la infraestructura necesaria para demostrar la viabilidad tanto del proceso de fotocatalisis solar como de su posible aplicación a problemas industriales concretos. Compuesto por 12 colectores solares del tipo cilindro-parabólico con seguimiento solar en dos ejes (Figura 7), inicialmente diseñados para transformar la radiación solar en energía térmica hasta los 290°C y transformados para aplicaciones fotoquímicas.



**Figura 8.-** Colectores solares cilindro-parabólicos con seguimiento en dos ejes, modificados para tratamiento fotocatalítico de agua

## 1.7 Preparación de materiales semiconductores por radiación de Microondas

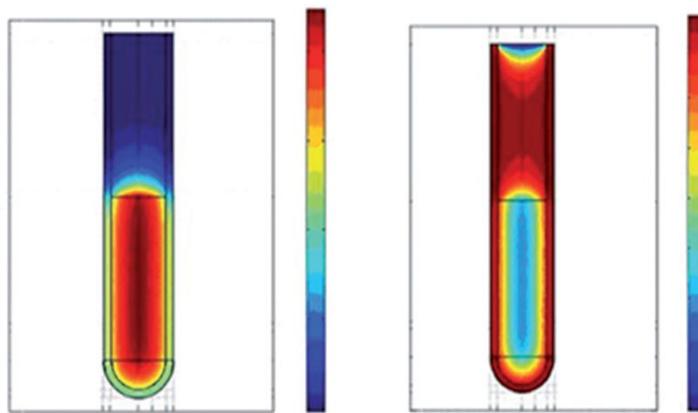
La región MW del espectro electromagnético (Figura 9), se encuentra entre las frecuencias infrarrojas y de radio utilizadas principalmente para las transmisiones del Radar y las longitudes de ondas restante en el rango de las telecomunicaciones. Todos los hornos MW domésticos y todos los reactores MW para síntesis química disponible comercialmente hoy en día operan a una frecuencia de 2,45 GHz [61,62].



**Figura 9.-** Espectro electromagnético

Las principales características del calentamiento por microondas son las siguientes:

- Radiación penetrante: En un tratamiento térmico convencional, la energía es transferida al material mediante conducción y convección. Sin embargo, en el caso del calentamiento por microondas, la energía se transfiere directamente al material mediante una interacción a nivel molecular con el campo electromagnético (Figura 8) [63].
- Calentamiento rápido: El empleo de microondas reduce significativamente el tiempo de procesamiento respecto a las síntesis convencionales, manteniendo las propiedades e incluso muchas veces mejorándolas [64,65].
- Calentamiento selectivo de los materiales: Las microondas se pueden emplear para efectuar un calentamiento selectivo, algo que no es posible en los tratamientos convencionales [66].



**Figura 10.-** Comparación de la distribución de la temperatura durante un calentamiento microondas y uno convencional

## 1.8 Antecedentes

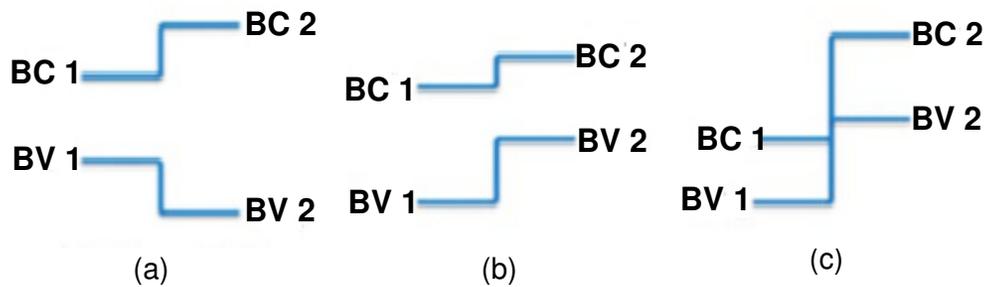
El material más utilizado en el área de la fotocatalisis es el  $\text{TiO}_2$ , esto se debe a que el semiconductor se activa con la radiación solar, específicamente con el UV-cercano, se consigue de manera comercial por su bajo costo, no se modifica su estructura física o química bajo radiación solar y además de ser utilizado en otros ámbitos, como los medicamentos alimentos, etc. Sin embargo, este fotocatalizador tiene 2 grandes desventajas las cuales son:

- I. Solo se puede activar en el UV-cercano, lo cual representa cerca del 5% de radiación solar que se recibe en la tierra mientras que el resto no se aprovecha.
- II. En medio acuoso es difícil de retirar, esto se debe a que es estado físico en un polvo muy fino, parecido al del talco.

Para reducir estas desventajas y a su vez mejorar la eficiencia fotocatalítica se propone el desarrollo de compositos, logrando esto último a partir de la mezcla de dos o más materiales para mejorar la transferencia de carga, ayudando con la disminución de la recombinación de cargas, así como, extender el rango de absorción.

De acuerdo con la ubicación de la energía de la banda prohibida y de los potenciales de la banda de valencia (BV) y de la banda de conducción (BC) de los semiconductores, la estructura electrónica en tres tipos (Figura 11).

- Tipo I: En estos casos el potencial de la BV como de la BC del semiconductor con una energía menor, este confinado dentro de la energía de banda prohibida del otro semiconductor. Cuando el material este expuesto a una irradiación de luz con una energía igual o mayor a las bandas prohibidas de ambos semiconductores, se lleva a cabo la generación del par hueco-electrón. Esto ocasiona que las cargas generadas se transfieran y acumulen solo se acumulen en uno de los materiales, ocasionando que no se observe una mejora en general en los procesos foto-inducidos [67].
- Tipo II: Para estos tipos de heterouniones, los potenciales de las bandas de valencia y conducción de ambos semiconductores se traslapan, formando una flexión en las bandas ocasionando la migración de los portadores de carga en direcciones opuestas [68].
- Tipo III: En este tipo de heterounión, la BV y la BC de uno de los semiconductores está por debajo del otro semiconductor. Debido a que no hay un contacto en las bandas de ambos materiales, la separación de los portadores de carga se hace individualmente en cada uno de ellos.



**Figura 11.-** Diagrama de estructura de bandas de las diferentes heterouniones. (a) Tipo I, (b) Tipo II y (c) Tipo III [69]

De acuerdo con la bibliografía de la tabla 3, se ha buscado tener mejores eficiencias en los procesos fotoinducidos, tanto en la degradación de contaminantes como en la producción de hidrógeno, y buscar modos para disminuir las desventajas que tiene el mejor fotocatalizador hasta el momento el  $\text{TiO}_2$ , ejemplo de ello son los trabajos realizados por Katsumata et all, en el 2013, trabajo que se acoplo el  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  con el óxido de tungsteno, obteniendo así un composito con mejor rendimiento que los materiales de partida en la degradación de acetaldehído en un 100% bajo luz solar simulada. Como justificación de la mejora fotocatalítica, es la dispersión de las nanopartículas del óxido de tungsteno sobre la superficie de las láminas de nitruro de carbono que favoreció la transferencia de cargas entre ambos materiales.

Otro ejemplo de la síntesis de compositos es el estudio de Yang et all, en el 2014, donde de nueva cuenta se utilizan los materiales de nitruro de carbono grafítico y el óxido de tungsteno, para formar un composito con una mejor estabilidad fotocatalítica, a su vez, obtener mejor rendimiento comparado los materiales alcanzando un 100% de eficiencia comparado con el nitruro solo con un 70%, en ambos casos en un tiempo de 2 horas. También ser uno de los pocos que en probar esta configuración en la producción de  $\text{H}_2$ , teniendo una mejora de hasta 2 veces con el composito comparado con el nitruro de que sintetizaron por policondensación.

También se ha estado buscando el acoplamiento de hasta tres materiales, como el caso de Lun et all, en el 2018, donde se obtuvo un composito binario al cual se acoplo partículas

de plata como un mediador para la transferencia de cargas, mejorando así la separación del par hueco-electrón. Esta mejora en la separación de cargas dio como resultado una gran mejora en la producción de hidrógeno, obteniendo 5 micromol/gr\*h con el nitruro de carbono por si solo y 1370 micromol/gr\*h con el composito sin la necesidad de introducir reactivos a la solución como son platino y EDTA.

**Tabla 3.-** Resumen de investigaciones sobre compositos binarios y ternarios

<b>Autor</b>	<b>Material</b>	<b>Explicación</b>	<b>Aplicación</b>
<b>2013 Katsumata, et al</b>	(g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> )/WO <sub>3</sub> Mezcla Física	Buena dispersión del WO <sub>3</sub> sobre la superficie del g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> favoreció una mejor separación de cargas	Degradación de acetaldehído y generación de CO <sub>2</sub>
<b>2014, Chen, et al</b>	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -WO <sub>3</sub> Molienda mecánica + tratamiento térmico	Generación de especies oxidantes como el superóxido	Fotocatálisis - Lámpara de Xe 500W MB 90% y BF 70%; 1 h
<b>2014 Yang, et al</b>	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /WO <sub>3</sub> Baño de ultrasonido Calcinación	Estabilidad catalítica en el composito por Hidrotermal	Fotocatálisis (RhB[10PPM] -lámpara de sodio 250W]; 70-100%; 2 hrs Producción de H <sub>2</sub> : 125-300 micromol/h
<b>2017, Piyong Zhang, et al</b>	Cu/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /ErB Mezcla física + tratamiento térmico	Mejor separación de cargas y vida útil de las mismas	Producción de H <sub>2</sub> - lámpara de Xe 300W 1873-3643 micromol/g*h

<b>2018, Lun Quian, et al</b>	$\text{CdS/Ag/g-C}_3\text{N}_4$	Se forma el esquema Z, teniendo a las nanopartículas de Ag como mediador de electrones para la separación y transferencia de cargas	Producción de $\text{H}_2$ – lampara de Xe 300W $885.3\text{-}1376$ micromol/gr*hr
-----------------------------------	---------------------------------	---	---

En este proyecto de tesis se plantea utilizar 3 materiales de diferente naturaleza ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) para la formación de un composito ternario para su evaluación en proceso foto-inducidos y a su vez que sea de fácil recuperación en medio acuoso

## 1.9 Hipótesis

La obtención de compositos ternarios de  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$  mediante mezcla física e in-situ por microondas incrementara sus propiedades fotocatalíticas para la degradación de contaminantes emergentes y producción de hidrógeno en medio acuoso a causa de una mejora en la transferencia de cargas.

## 1.10 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar nanopartículas de  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$  por diferentes métodos de síntesis para la evaluación de sus propiedades fotocatalíticas en la degradación de contaminantes emergentes para la limpieza del agua y en la producción de hidrógeno como fuente de energía alterna.

## 1.11 Objetivos específicos

- Obtener los compositos mediante mezcla física, así como, in-situ por radiación por microondas.
- Realizar pruebas de producción de hidrógeno y darles seguimiento mediante cromatografía de gases.
- Proponer un mecanismo de reacción mediante el seguimiento de las pruebas fotocatalíticas de degradación por medio del estudio con scavengers
- Obtener un material de fácil y rápida recuperación mediante sus propiedades magnéticas.

### 1.11.1 Actividades específicas

- Preparar polvos de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mediante la calcinación de diferentes precursores, como son la melamina, cianamida y tiourea.
- Sintetizar nanopartículas de WO<sub>3</sub> por las síntesis de precipitación y precipitación asistida por ultrasonido.
- Obtener Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> de manera comercial.
- Caracterizar las propiedades estructurales, ópticas, morfológicas y texturales de los materiales a través de las técnicas de difracción de rayos-X en polvo (DRX), espectroscopía de reflectancia difusa (DRS), microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis de área superficial (BET) mediante el método BET.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en la descomposición de contaminantes emergentes. Determinar la estabilidad del material con pruebas de reproducibilidad. Cuantificar el grado de mineralización.
- Determinar la posición de las bandas de valencia y conducción de los materiales utilizados para formar el composito.
- Evaluar la producción de hidrógeno
- Realizar pruebas con scavengers para conocer la o las especies que participan en mayor medida en la reacción fotocatalítica.

## Capítulo 2. Experimentación

### 2.1 Nomenclatura de los materiales utilizados

Se usaron diferentes condiciones de síntesis y relaciones en peso para obtener un mismo material y composito respectivamente, en la siguiente tabla se muestra las nomenclaturas que se utilizaron a lo largo del trabajo:

**Tabla 4.-** Nomenclatura utilizada en el trabajo

Material	Tratamiento del material	Tratamiento del Compósito	Relación en peso	Nomenclatura en el trabajo
<b>WO<sub>3</sub></b>	US a 60W	--	--	W-S60
	US a 100W	--	--	W-S100
	US a 150W	--	--	W-S150
<b>g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub></b>	Térmico	--	--	Melamina
		--	--	Cianamida
		--	--	Tiourea
	Exfoliación (MW)	--	--	C3 (MW)
	Doble exfoliación (MW + ΔT)	--	--	C3 (MW + ΔT)
<b>g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub></b>	--	Mezcla física	80/20	C3(80)/W(20)
			50/50	C3(50)/W(50)
			20/80	C3(20)/W(80)
			90/10	C3(90)/W(10)
			95/5	C3(95)/W(5)
			99/1	C3(99)/W(1)
<b>g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub></b>	--	In situ	95/5	C3(95)/W(5) MW + ΔT
			50/50	C3(50)/W(50) MW + ΔT
<b>g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	--	Mezcla física	95/5/25	C3(95)/W(5)/Fe(25)
			95/5/12	C3(95)/W(5)/Fe(12)
			95/5/6	C3(95)/W(5)/Fe(6)
<b>g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	--	In situ + Mezcla física	95/5/6	C3(95)/W(5) MW + ΔT/Fe(6)
			50/50/25	C3(50)/W(50) MW + ΔT/Fe(25)

## 2.2 Síntesis de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

### A. Policondensación:

Los polvos de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> fueron preparados a partir de tres precursores diferentes (melamina, cianamida y tiourea) mediante un tratamiento térmico a 550 °C durante un periodo de 4.5 horas. El procedimiento para preparar los materiales de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> fue el siguiente:

1. Se peso 3 gr de Melamina (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>, Sigma-Aldrich, 99%), el cual se colocó en un crisol de porcelana con una tapa del mismo material para evitar la evaporación del precursor. Luego el crisol fue introducido al horno eléctrico (marca thermolyne) donde se le dio un tratamiento térmico a 550 °C por 4.5 horas utilizando una rampa de calentamiento de 10°C/min. Posterior los polvos fueron enfriados en el horno y molidos en un mortero de ágata para homogenizarlos. La coloración de los polvos obtenidos fueron de coloración amarilla.
2. Se peso 4 gr de Tiourea (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, Sigma-Aldrich, 99%), el cual se colocó en un crisol de porcelana con una tapa del mismo material para evitar la evaporación del precursor. Luego el crisol fue introducido al horno eléctrico (marca thermolyne) donde se le dio un tratamiento térmico a 550 °C por 4.5 horas utilizando una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Posterior los polvos fueron enfriados en el horno y molidos en un mortero de ágata para homogenizarlos. La coloración de los polvos obtenidos fueron de coloración amarilla.
3. Se peso 5 gr de Cianamida liquida (Sigma-Aldrich, 99%), el cual se colocó en un crisol de porcelana para secarlo a 120 °C en una plancha de calentamiento. Después se utilizó una tapa del mismo material para evitar la evaporación del precursor. Luego el crisol fue introducido al horno eléctrico (marca thermolyne) donde se le dio un tratamiento térmico a 550 °C por 4.5 horas utilizando una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Posterior los polvos fueron enfriados en el horno y molidos en un mortero de ágata para homogenizarlos. La coloración de los polvos obtenidos fueron de coloración amarilla.

### B. Doble Exfoliación:

Con la finalidad de mejorar las propiedades fotocatalíticas del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se realizó una doble exfoliación del material. Primero el material fue obtenido por el método de policondensación como se describió en el inciso (a), posterior a esto 1 gr de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> fue colocado en un recipiente de teflón con 50 mL de agua destilada para realizar su exfoliación por radiación por microondas en un equipo CEM (con potencia de 300 W a una temperatura de 80 °C durante 30 min). Una vez obtenido el polvo se procedió a realizar la segunda exfoliación con el material que fue colocado en un crisol de porcelana con una tapa del mismo material, el cual fue introducido en un horno eléctrico thermolyne a 500 °C por 4 horas. Posterior a estos procesos el material fue homogenizado en un mortero de ágata y se obtuvo un material de color amarillo

### **2.3 Síntesis de WO<sub>3</sub> vía precipitación asistida por ultrasonido**

La síntesis del WO<sub>3</sub> se realizó mediante la técnica de precipitación asistido por ultrasonido de la siguiente manera: Primero se pesó 1.63 gr del paratungstato de amonio hidratado (H<sub>42</sub>N<sub>10</sub>O<sub>42</sub>W<sub>12</sub>.xH<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich, 99%) en una balanza analítica, posteriormente se preparó una solución de ácido nítrico (NH<sub>3</sub>, DEQ, 65.2%) al 10% v/v en un vaso de precipitado de 100 mL de la cual se tomó 10 mL, se adicionó el ácido por goteo haciendo uso de una pipeta de plástico de 3 mL, y se añadió a esta solución preparada los polvos de paratungstato de amonio hidratado. El vaso fue colocado junto con los polvos en una plancha de calentamiento a 80 °C y bajo agitación magnética a 200 RPM durante 30 min para generar un precipitado, el cual fue lavado en diferentes ocasiones con agua hasta tener un pH=3, luego se utilizó el etanol hasta neutralizar la solución a pH=7.

La suspensión resultante se colocó en un sonotrodo modelo UP200Ht a tres diferentes potencias: 60, 100 y 150 W, con el mismo tiempo de irradiación de 1 hora. Una vez concluido el tiempo, el material resultante se seca en una estufa eléctrica a 100 °C por 24 horas para finalmente calcinar los polvos en un horno eléctrico a 500 °C por 4 horas obteniendo como producto final el WO<sub>3</sub>.

## 2.4 Desarrollo de compositos de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>

- a) Mezcla física: la obtención de los compositos binarios de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> se realizó por medio de un mortero de ágata utilizando medio dispersante acetona a diferentes relaciones en peso de los materiales de partida (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y WO<sub>3</sub>) obtenidos, como se describió en los apartados 2.1 y 2.2. Las relaciones que se desarrollaron fueron las siguientes: 80/20, 50/50, 20/80, 90/10, 95/5 y 99/1 (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>).
- b) In-situ: se realizó la preparación de los compositos binarios de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> in-situ bajo radiación por microondas asistido por tratamiento térmico de la siguiente manera: Primero se preparó el WO<sub>3</sub> (para obtener 5% en peso) de acuerdo a la sección 2.2 hasta la parte en donde se neutraliza la solución, después se adiciono 1.2 gr de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (síntesis descrita en la sección 2.1) para obtener una relación 95/5 (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>), se siguieron los mismos pasos antes mencionados para una relación 50/50 (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>). Los materiales fueron adicionados en un vaso de teflón con 50 mL de que agua destilada, el cual fue introducido al equipo de microondas CEM bajo las siguientes condiciones 300 W y 80 °C durante 30 min. Terminado dicho proceso la solución fue transferida a un vaso de precipitado y se pasó a secar a 120 °C por 12 h en una parrilla de calentamiento. Finalmente, los polvos obtenidos fueron homogenizados en un mortero de ágata y tratados térmicamente a 500 °C por 4 h.

## 2.5 Desarrollo de compositos de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

- a) Mezcla física: la obtención de los compositos ternarios de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> se realizó por medio de un mortero de ágata utilizando medio dispersante acetona a diferentes relaciones en peso de los materiales de partida (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, WO<sub>3</sub> y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) obtenidos, como se describió en los apartados 2.1, 2.2 y de manera comercial respectivamente (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Sigma-Aldrich, 97%). Las relaciones que se desarrollaron fueron las siguientes: 95/5/6, 95/5/12 y 95/5/25 (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

b) In-situ + Mezcla física: se realizó la preparación de los compositos ternarios de  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$  de la siguiente manera: Primero se preparó el  $\text{WO}_3$  (para obtener 5% en peso) de acuerdo a la sección 2.2 hasta la parte en donde se neutraliza la solución, después se adiciono 1.2 gr de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (síntesis descrita en la sección 2.1) para obtener una relación 95/5 ( $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$ ), y los mismo para una relación 50/50 ( $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$ ). Los materiales fueron adicionados en un vaso de teflón con 50 mL de que agua destilada, el cual fue introducido al equipo de microondas CEM bajo las siguientes condiciones 300 W y 80 °C durante 30 min. Terminado dicho proceso la solución fue transferida a un vaso de precipitado y se pasó a secar a 120°C por 12 h en una parrilla de calentamiento. Luego, los polvos obtenidos fueron homogenizados en un mortero de ágata y tratados térmicamente a 500°C por 4 h. Por último, se añadió la magnetita a los materiales sintetizados anteriormente, para el caso de la relación 95/5 se adiciono 6 mg de Fe, muestran que a la relación 50/50 se agregó 25 mg, por medio de un mortero de ágata utilizando medio dispersante acetona para ambos casos

## 2.6 Caracterización de materiales

Todos los materiales preparados fueron caracterizados para determinar sus propiedades fisicoquímicas, mediante el uso de las siguientes técnicas de caracterización:

### 2.6.1 Caracterización por DRX

La caracterización estructural de las muestras se llevó a cabo mediante la técnica de Difracción de Rayos-X en polvo, que involucra el estudio de las características cristaloquímicas estructurales, como la identificación de las fases presentes en un compuesto, así como el tipo de estructura. Para este estudio se utilizó un difractómetro BRUKER D8 ADVANCED X-RAY con radiación de  $\text{Cu } k\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ), equipado con un detector Vantec de alta velocidad y filtros de Ni.

El estudio se realizó en un intervalo de  $2\theta$  de 10 a  $70^\circ$  con un tamaño de paso de  $0.02^\circ$  y un tiempo de 0.3 segundos por cada paso. El análisis se llevó a cabo colocando los materiales en un portamuestras de acrílico.

### 2.6.1.1 Tamaño del cristalito

Se determinó el tamaño del cristalito mediante la ecuación de Scherrer, se utilizó el difractograma obtenido por DRX. El diámetro medio de los cristalitos se relaciona con el ensanchamiento de los picos de difracción, por medio de la siguiente ecuación [70]:

$$d = \frac{k * \lambda}{\beta * \cos\theta}$$

Donde “k” es la constante de la cual generalmente es 0.9, “ $\lambda$ ” es la longitud de onda de la radiación empleada, “ $\theta$ ” es el ángulo de Bragg de la reflexión más intensa del patrón de difracción, “ $\beta$ ” es la anchura media del pico para la línea de difracción en el ángulo  $\theta$  (FWHM) y finalmente “d” es el tamaño medio del cristal.

### 2.6.2 Propiedades ópticas

Se determinó la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) utilizando el equipo Perkin Elmer Precisely Lambda 35 UV-Vis, con esfera de integración, con el propósito de estudiar las propiedades ópticas de las muestras, determinando el tipo de absorción que presentan los materiales al momento de incidir luz, el cual puede estar dentro del espectro ultravioleta, visible o infrarrojo.

El cálculo de la banda de energía prohibida se hizo mediante la ecuación de la energía, donde “h” representa la constante de Planck ( $6.63 \times 10^{-34}$  J-s); “c” representa la velocidad de la luz ( $3 \times 10^8$  m/s<sup>2</sup>); y “ $\lambda$ ” es la longitud de onda a la cual absorbe el fotocatalizador representado como [71]:

$$Eg = \frac{h * c}{\lambda}$$

Para obtener los espectros se colocó el material en un portamuestras cilíndrico, con una cavidad especial para evitar la pérdida de polvo durante la medición. Un extremo del cilindro cuenta con una cara de vidrio de sílice que no absorbe la radiación del espectro UV-Vis, permitiendo que el haz interactúe con la muestra. Las condiciones de operación que se utilizó para el análisis en función de la reflectancia de longitud de onda fueron en un intervalo de entre 200 y 800 nm

### **2.6.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB)**

Mediante el uso de este equipo se determinó la morfología de los materiales sintetizados y de manera indirecta el tamaño de partícula de cada uno de ellos. La técnica de MEB se utilizó un microscopio JEOL, modelo JSM-6490LV y un FEI Nova 200 NanoSEM. Para el análisis de dichas propiedades se usó una oblea de acero inoxidable como portamuestras, con una cinta de cobre donde se colocó el material a analizar. Después se retiró el exceso de polvo con aire comprimido, para hacer un proceso de recubrimiento con oro-paladio (Au-Pd), con la finalidad de tener muestras conductoras y obtener micrografías a diferentes magnificaciones, mediante el equipo Denton Vacuum Desk IV.

### **2.6.4 Análisis de área superficial por el método BET**

Determinar el área superficial de un material semiconductor juega un rol muy importante, ya que, en función del tamaño del área, puede ser útil o incluso indispensable para alcanzar una velocidad de reacción significativa. La determinación del área superficial de los materiales fue mediante fisisorción de N<sub>2</sub>, usando un analizador Japan Belsor mini II, por medio del método Brunauer-Emmett-Teller (BET), empleando celdas de 9 mm, donde los materiales fueron sometidos a una desgasificación por 5 h a 150°C para posteriormente realizar el análisis a -196°C.

### **2.6.5 Espectroscopia de infrarrojo**

La espectroscopia de infrarrojo ayuda a identificar trazas de contaminación en el material, interferencias o identificar fases que por medio de otras técnicas no se pueden observar. La técnica de espectroscopia de infrarrojo (IR) se emplea para la caracterización de un material, permitiendo identificar la presencia o ausencia de características dadas por la vibración molecular átomo-átomo en grupos moleculares específicos. El equipo que se utilizó para este análisis es de la marca perkinElmer (FT-IR/FIR) Spectrometer Frontier, con accesorio de ATR. El análisis de la muestra se realizó en forma de polvos, mediante una corrida de 16 barridos a una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  desde 650 hasta 400  $\text{nm}$ .

### **2.6.6 Espectroscopia de fotoluminiscencia**

La espectroscopia de fotoluminiscencia es una técnica no destructiva, que permite analizar la estructura electrónica de compuestos orgánicos e inorgánicos. En esencia, los materiales de estudio tienen un estado electrónico basal (estado de baja energía), y un estado electrónico de mayor energía. Con esta técnica la luz se dirige sobre la muestra, donde se absorbe y ocurre el proceso de foto-excitación. La foto-excitación hace que los electrones del material pasen a un estado de mayor energía, luego de ser excitados los electrones regresan a su estado basal emitiendo en el proceso un fotón. Debido a que los electrones regresan a diferentes niveles energéticos, los fotones emitidos tendrán diferentes niveles de energía.

La fluorescencia de emisión se analizó en un espectrofotómetro de fluorescencia (Agilent Cary Eclipse) a temperatura ambiente, a diferentes longitudes de onda, con el fin de estudiar los procesos de emisión, recombinación y transferencia de cargas, relacionando cambios en la intensidad de emisión con el tiempo de recombinación de las cargas.

## **2.7 Metodología experimental para las pruebas de fotocatalisis**

Las pruebas de fotocatalisis se realizaron mediante los siguientes pasos:

- 1.- Se preparó una disolución del contaminante emergente (200 mL) a la concentración de trabajo de cada medicamento, es decir para acetaminofén a 15 mg/L, e ibuprofeno a 10 mg/L.
- 2.-Se pesaron 200 mg del fotocatalizador, para posteriormente transferir el material a un vaso de precipitado.
- 3.- Se añadieron 100 mL de la disolución de la molécula orgánica en el vaso de precipitado que contenía el fotocatalizador y se puso en un baño de ultrasonido durante 1 minuto con el fin de romper aglomerados.
- 4.- Posteriormente se retiró del baño de ultrasonido la dispersión y fue transferida al reactor. Luego al vaso de precipitado se le agregaron los 100 mL restantes de la disolución del contaminante para arrastrar completamente el fotocatalizador al reactor.
- 5.- Se puso la dispersión en agitación durante una hora en oscuridad hasta alcanzar el equilibrio de adsorción/desorción.
6. Se encendió la lámpara de Xenón de 6000 K y el sistema de enfriamiento del reactor para mantener una temperatura constante de  $25^{\circ}\text{C} \pm 7$ . Una vez encendida la lámpara de Xenón se tomaron alícuotas de 7 mL en diferentes intervalos de tiempo durante 2 o 3 horas.
- 8.- Las alícuotas tomadas fueron centrifugadas durante 10 min a 4000 RPM con la finalidad de separar el fotocatalizador de la solución del contaminante.
- 9.- El líquido sobrenadante fue analizado por espectroscopía de UV-Vis a la longitud de onda de máxima absorción de cada molécula orgánica (ACE a 243 nm e IBF a 221 nm).

### **2.7.1 Curva de calibración**

La evolución de la degradación de los contaminantes orgánicos fue monitoreada empleando un espectrofotómetro de UV-Vis Perkin Elmer, Lambda 35 mediante curvas de calibración. Las curvas de calibración de los contaminantes se realizaron a partir de la preparación de soluciones con diferentes concentraciones conocidas de cada contaminante orgánico. Los contaminantes utilizados fueron compuestos farmacéuticos: un analgésico como Acetaminofén, y un antiinflamatorio como el Ibuprofeno. Los datos de cada contaminante se muestran en la tabla 5.

**Tabla 5.-** Contaminantes utilizados en las pruebas fotocatalíticas con longitud de onda de máxima absorción y concentraciones utilizadas

<i>Contaminantes</i>	<b>Longitud de onda de absorción máxima (nm)</b>	<b>Concentración en pruebas fotocatalíticas (mg. L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentración en análisis de TOC (mg. L<sup>-1</sup>)</b>
<i>Acetaminofén</i>	242	15	15
<i>Ibuprofeno</i>	221	10	10

## **2.8 Determinación del grado de mineralización por análisis de Carbono Orgánico Total (TOC)**

El análisis de Carbón Orgánico Total (TOC) es una técnica empleada para la determinación de la cantidad de carbono presente en una muestra líquida y está en función de las especies orgánicas que se encuentran en la solución.

Se monitoreó el grado de mineralización de los medicamentos mencionados anteriormente (Ibuprofeno y Acetaminofén), bajo las siguientes condiciones: flujo de entrada de aire de 150 mL/min, presión interna de 200 kPa y un volumen de al menos 8 mL de muestra. Las pruebas se realizarán en el mismo lapso que duran las reacciones y con la misma concentración de las pruebas fotocatalíticas.

## **2.9 Pruebas de Reproducibilidad**

Para determinar la estabilidad de los materiales y descartar procesos de foto-corrosión, se llevaron a cabo pruebas de reproducibilidad. El material se probó en ciclos sucesivos repitiendo 4 veces las mismas condiciones de la reacción, pero con el mismo material recuperándolo entre cada una de las pruebas.

## **2.10 Especies Oxidantes**

Con la finalidad de conocer las especies oxidantes involucradas en el proceso de fotocatalisis, se adicionaron diferentes reactivos para atrapar las especies generadas en dicho proceso, como:  $h^+$ ,  $OH^\bullet$ ,  $H_2O_2$  y  $O_2^-$ . Se siguió el procedimiento descrito en el apartado 2.7, con la diferencia que se adiciono los reactivos correspondientes para cada especie, de acuerdo a la tabla 6.

**Tabla 6.-** Reactivos para la determinación de especies oxidantes

Reactivo	Especie	Concentración	
		Acetaminofén (ACE)	Ibuprofeno (IBF)
EDTA	$h^+$	0.00001 mol/L	0.00001 mol/L
Isopropanol	$OH^\bullet$	0.019 mol/L	0.009 mol/L
Catalasa	$H_2O_2$	935 000 unidades/L	935 000 unidades/L
Benzoquinona	$O_2^-$	0.00004 mol/L	0.00004 mol/L

## 2.11 Pruebas de producción de hidrógeno

Para este propósito se utilizó un reactor Pyrex de borosilicato con capacidad de 250 mL con 3 orificios con punta de rosca (uno de ellos tiene conexión a un tanque de nitrógeno para purgar el sistema, otro está conectado a un manómetro para el monitoreo de la presión del proceso, y un tercero que va conectado al cromatógrafo de gases para la respectiva medición) y otro en medio, donde se colocó un tubo de cuarzo para introducir una lampara UV de 254 nm.

Las pruebas de producción de hidrógeno fueron monitoreadas por medio de cromatografía de gases, conectando en línea el reactor fotocatalítico mencionado anteriormente por el siguiente método:

1. Se dispersaron 0.05 gr de material en 200 mL de agua desionizada en el reactor junto con un agitador magnético en un baño de ultrasonido por 5 min.
2. Se conectaron las mangueras en los orificios correspondientes, a la toma de inyección de nitrógeno se dejó levemente abierto el tapón para evitar la

presurización del sistema al inyectarlo durante la purga del sistema por 30 min, con la finalidad de eliminar cualquier rastro de hidrógeno u oxígeno residual que se encuentre en el sistema. La tapa del reactor tiene una abertura donde se encuentra el tubo del cuarzo, en el cual sirve para colocar una lámpara de mercurio tipo pluma (254 nm de radiación y 440  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$  de potencia)

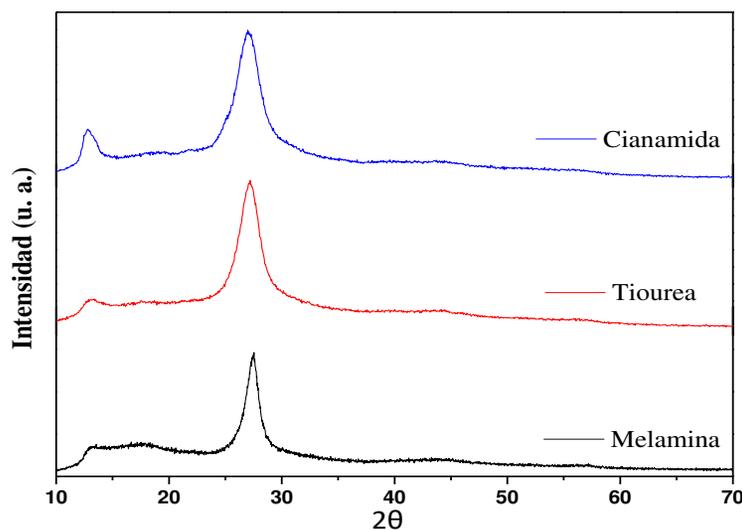
3. Una vez establecida la línea base, se cerró la llave de nitrógeno y se cerró herméticamente el reactor para encender la lámpara.
4. El muestreo se realizó cada 30 minutos durante 3 horas. La cuantificación de hidrógeno se determinó utilizando el valor del área bajo la curva, transformándolo a  $\mu\text{moles}$  de  $\text{H}_2$ , considerando el factor obtenido en la curva de calibración.
5. Para el análisis de producción de hidrógeno se utilizó un cromatógrafo de gases marca Shimadzu GC-2014 equipado con un detector de conductividad térmica.

## Capítulo 3. Resultados

### 3.1 Caracterización de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

#### 3.1.1 Difracción de rayos X

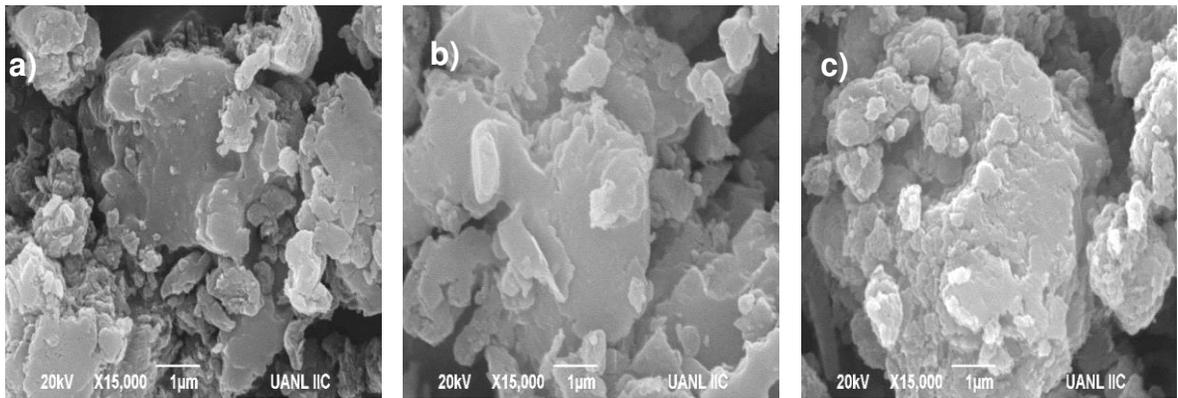
Se obtuvo el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a partir de 3 precursores distintos (Melamina, Cianamida líquido y Tiourea), todos mediante un tratamiento térmico a 550 °C durante 4.5 horas. Los polvos obtenidos presentaron una coloración amarillo. Para corroborar la formación del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mediante los 3 precursores de los que se partió para su obtención se realizó difracción de rayos-X (DRX), donde podemos observar en la figura 12 estos análisis. En esta figura se observaron dos reflexiones en el difractograma a 13° y 27° lo cual conforme a lo reportado en literatura son las dos reflexiones representativas que presenta el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, lo cual nos corrobora que logramos obtener el compuesto partiendo de 3 precursores distintos. La línea de difracción con menor intensidad observada a 13° corresponde al plano (100), correspondiente al empaquetamiento, mientras que la línea con mayor intensidad que se percibe a 27° identificado con el plano (002), que corresponde al apilamiento interplanar de largo alcance de los sistemas aromáticos.



**Figura 12.-** Patrón de difracción del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a partir de diferentes precursores

### 3.1.2 Microscopia Electrónico de Barrido

En la figura 13 se muestran las morfologías del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> obtenido al calcinar los diferentes precursores, en la figura 13 a) y 13 b) se puede observar que tanto para el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> obtenido a partir de melamina como de la cianamida presentan la misma morfología, es decir se observaron partículas en forma de láminas por encima de 1 μm, mientras que el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> obtenido por tiourea la morfología observada fueron también laminas pero de menor tamaño (Ver figura 13 c)). En general, podemos decir que la morfología del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a partir de los 3 precursores empleado para su formación son similares, decir una morfología de láminas más lisas y grandes para melamina y cianamida y láminas de menor longitud y rugosas para cuando fue empelada la tiourea.



**Figura 13.-** Imágenes de SEM del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: a) Melamina, b) Cianamida y c) Tiourea

### 3.1.3 Análisis de área superficial por el método BET

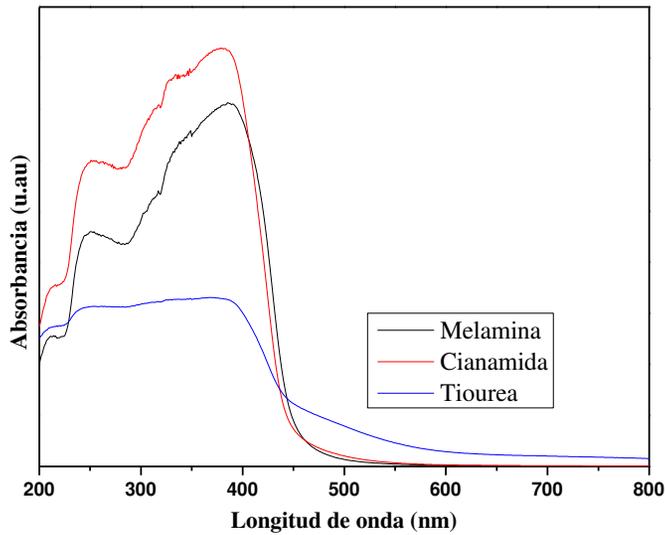
En cuanto a la determinación del área superficial, se puede observar en la tabla 7, el análisis de área superficial del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a partir de melamina, cianamida y tiourea, obteniendo un valor de área superficial de 25, 12 y 12 m<sup>2</sup>/g, respectivamente. Por lo tanto, podemos observar que la muestra que presentó la mayor área superficial fue la obtenida a partir del uso de melamina.

**Tabla 7.-** Área superficial del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> con los diferentes precursores

Material	Área Superficial BET (m <sup>2</sup> /g)
<b>g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Melamina)</b>	25
<b>g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Cianamida)</b>	12
<b>g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Tiourea)</b>	12

### 3.1.4 Propiedades ópticas

Los valores de la energía de banda prohibida (E<sub>g</sub>) del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se evaluaron mediante la técnica de espectroscopia de reflectancia difusa. Los espectros de absorción obtenidos se muestran en la figura 14.



**Figura 14.-** Espectros de absorción UV-Vis del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

A partir de los espectros de absorción, se utilizó la ecuación de la sección 2.6.2 para obtener el valor del E<sub>g</sub>. Los valores determinados se muestran en la tabla 8.

**Tabla 8.-** Valores de la Energía de banda prohibida (E<sub>g</sub>) del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Material	E <sub>g</sub> (eV)
<b>g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Melamina)</b>	2.7
<b>g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Cianamida)</b>	2.7
<b>g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Tiourea)</b>	2.5

La tabla 8 nos indica que, usando el precursor de melamina y cianamida obtuvimos el mismo valor del  $E_g$ , de 2.7 eV, por otro lado, al usar la tiourea se obtuvo un valor de 2.5 eV, estos valores nos indican que el  $g-C_3N_4$  tiene la capacidad de poder activarse fotocatalíticamente en la región del visible.

### 3.1.5 Pruebas fotocatalíticas de degradación de fármacos

Para identificar cuál de los tres precursores sintetizados tiene una mejor actividad fotocatalítica, se utilizó la molécula de Acetaminofén para emplearlo como modelo de contaminante, por ser ampliamente empelado por la sociedad y por lo tanto un contaminante que ha provocado serios problemas de contaminación del agua. En la figura 15 se muestran las pruebas de degradación de la molécula de acetaminofén. En dicha gráfica se observa que al usar la melamina como precursor del nitruro de carbono grafítico, se obtuvo una mejor respuesta en la degradación fotocatalítica del medicamento, al degradar el 68% de la molécula, por una diferencia de más del 15% en comparación con los precursores de Cianamida y Tiourea, alcanzando alrededor de un 52% de degradación.

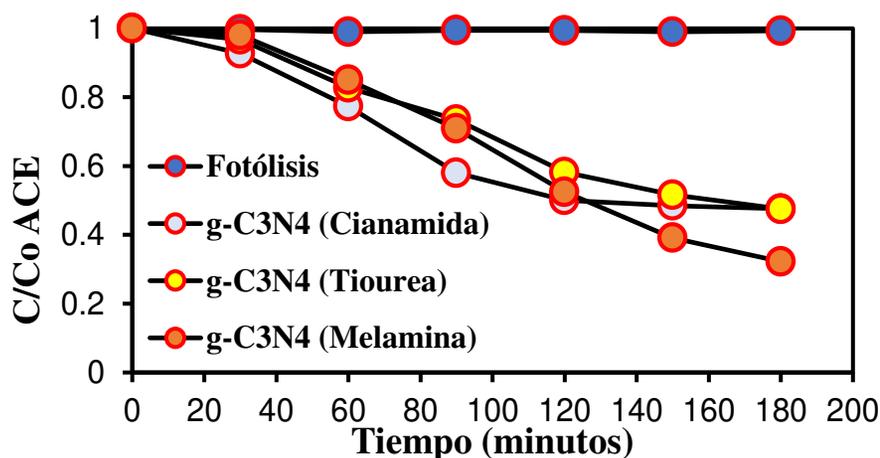


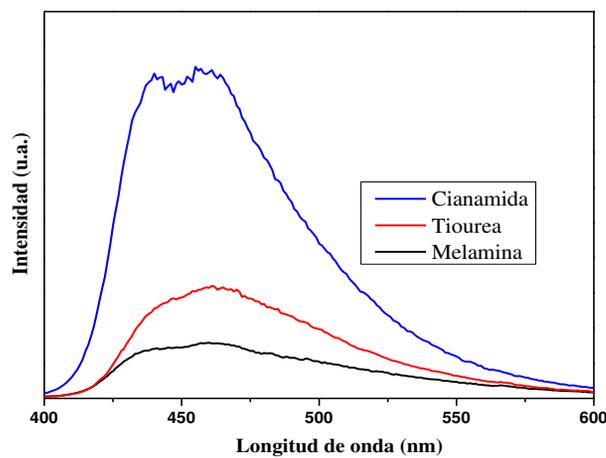
Figura 15.- Prueba de degradación de Acetaminofén (15 ppm) por  $g-C_3N_4$

Por lo tanto, la muestra de  $g-C_3N_4$  que presentó la mejor actividad fotocatalítica fue la obtenida a partir de melamina, es decir la muestra que presentó una mayor área superficial

Esto se puede justificar con la caracterización realizado por BET, en el que el área superficial del  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  utilizando melamina se obtuvo un área del  $25 \text{ m}^2/\text{g}$ , mientras que en los otros 2 precursores fue de  $12 \text{ m}^2/\text{g}$ , un incremento de más del doble.

Para complementar la caracterización del  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  y corroborar por otra técnica por que el obtenido por melamina es el que mostro la mejor actividad fotocatalítica, se usó la espectroscopia por fotoluminiscencia debido a que se pueden analizar tanto propiedades intrínsecas como extrínsecas, además de estudiar las propiedades ópticas y fotoquímicas de los semiconductores. Mediante el uso de esta técnica y para fines de este proyecto el análisis de fotoluminiscencia se empleó para proporcionar información sobre la eficiencia en la recombinación del par hueco-electrón, siendo la intensidad de la emisión el resultado de la recombinación de los mismo. En la literatura se hace referencia a que una disminución en la intensidad de emisión es indicativa de una separación más efectiva de las cargas generadas.

Se llevaron a cabo pruebas de fotoluminiscencia, para observar la recombinación de las cargas de los tres precursores utilizados para sintetizar el nitruro de carbono grafítico, a través de los espectros de fotoluminiscencia (Ver figura 16) utilizando una longitud de onda de excitación de  $360 \text{ nm}$  para realizar este análisis. Observando esta figura se aprecia que el espectro de la melamina es mucho menor que el de la cianamida, y Tiourea (melamina < tiourea < cianamida). Por lo tanto, usando la melamina como precursor del  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  en el tratamiento térmico, se puede inferir que, al tener una disminución en la



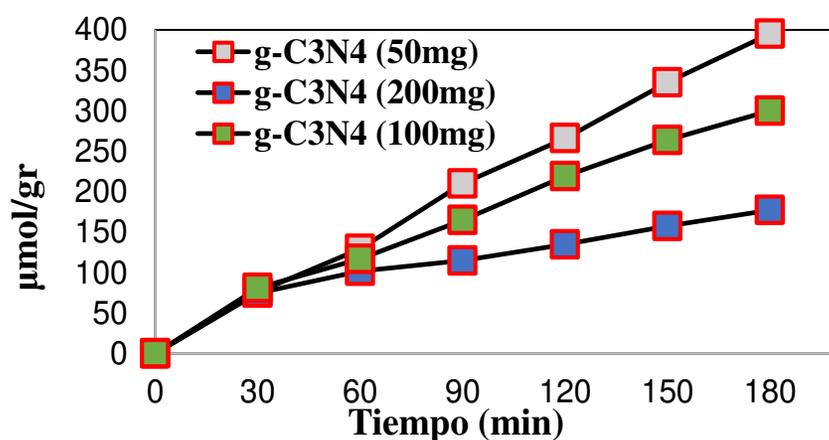
**Figura 16.-** Espectros de Fotoluminiscencia de diferentes precursores de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$

señal de fotoluminiscencia presenta menor recombinación de cargas y por lo tanto indirectamente mejor actividad fotocatalítica.

### 3.1.6 Pruebas fotocatalíticas para producción de hidrógeno

Las pruebas de producción de hidrógeno se realizaron con una lámpara UV de 254 nm, para evaluar el comportamiento del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Se realizaron diversas pruebas de producción de H<sub>2</sub>, la primera de ellas fue determinar la cantidad de material más adecuado para llevar a cabo estas pruebas.

En la figura 17 se muestran las pruebas fotocatalíticas variando la cantidad de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a lo largo de la prueba. De las 3 gráficas que se muestran en la figura, la que corresponde a 50 mg, llegando hasta 395 micromol/gr con 50 mg, 2.2 veces de producción comparado con utilizar 200 mg del mismo material en esta prueba. Con esta prueba preliminar se optó por utilizar 50 mg de material para las siguientes pruebas.



**Figura 17.-** Prueba de producción de hidrógeno con diferentes cantidades de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Una vez encontrado en las pruebas de producción de hidrógeno la cantidad de catalizador adecuado se procedió a evaluar la capacidad fotocatalítica del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> obtenido a partir de 3 precursores distintos, ahora comparando los tres precursores calcinados para determinar cuál de ellos es el mejor para la producción de hidrógeno, la figura 18 muestra la cinética de producción en donde se observa una tendencia similar a las pruebas de degradación, en donde el uso de la melamina como precursor del nitruro de carbono favorece la reacción fotocatalítica.

Al igual que en el caso de la degradación de fármacos, la actividad del precursor de melamina se debe a un área superficial mayor en comparación de los otros precursores utilizados, también a la baja recombinación de las cargas en el espectro de fotoluminiscencia.

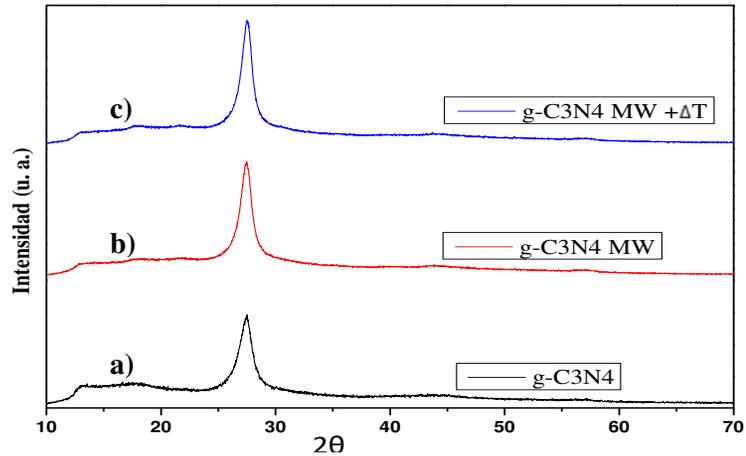
Por otro lado, se ha documentado en la literatura diferentes métodos para mejorar las propiedades fotocatalíticas del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, algunos de ellos son: térmica, ultrasonido, tratamiento con ácido, entre otros más. El que más ha llamado la atención es el de exfoliación térmica debido a .

Para este proyecto de tesis se optó por realizar una exfoliación y doble exfoliación por microondas y microondas tratamiento térmico, respectivamente del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> utilizando como precursor la melamina.

## **3.2 Caracterización de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Exfoliado**

### **3.2.1 Difracción de rayos X**

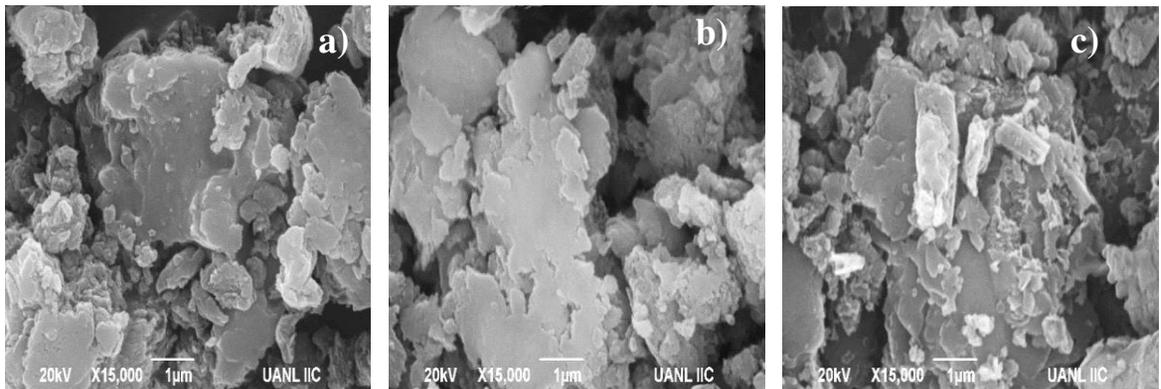
En el difractograma de la figura 19 se hace la comparación del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> con la exfoliación en una ocasión y doblemente exfoliado, donde se observa en todas las muestras las reflexiones características del nitruro de carbono, estos son:  $2\theta = 13^\circ$  y  $27^\circ$ , lo que nos da inicio a una posible reducción del tamaño de las capas interplanares durante la exfoliación del material por MW y MW +  $\Delta T$ .



**Figura 18.-** Patrón de difracción del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a). – policondensación, b). - Microondas y c). - Microondas más tratamiento térmico

### 3.2.2 Microscopio Electrónico de Barrido

Para observar la morfología del nitruro exfoliado se realizó la caracterización por MEB, en la figura 20 inciso a) se presentan las micrografías del nitruro de carbono grafítico obtenido por policondensación con la morfología de láminas grandes con tamaños de 1 μm hasta 5 μm, en el inciso b) con el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> exfoliado por MW se observa una morfología similar en el caso de la policondensación, con la diferencia de una separación entre las láminas producto de la exfoliación realizada, y en el inciso c) con la doble exfoliación del nitruro la forma de láminas desaparece para dar lugar a una morfología irregular, ya que, conforme se va exponiendo el material se van desprendiendo las láminas.



**Figura 19.-** Imágenes de SEM del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: a) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> por policondensación, b) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> exfoliado por MW y c) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> exfoliado por microondas más tratamiento térmico

### 3.2.3 Análisis de área superficial por el método BET

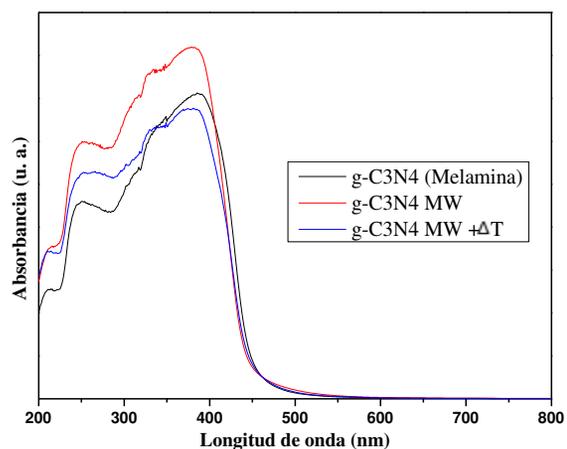
Para obtener el área superficial del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> exfoliados se empleó la técnica de fisisorción de nitrógeno. Los valores obtenidos mediante esta técnica se muestran en la tabla 9, donde se puede ver un aumento en el área superficial de casi el doble comparando la policondensación del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> con la doble exfoliación realizado al mismo material, el incremento del área superficial va de la mano con la morfología del material, debido a que el desprendimiento las láminas de nitruro de carbono provoca una mayor área de contacto en la superficie del semiconductor, propiciando el crecimiento del valor en el área superficial.

**Tabla 9.-** Área superficial del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

<b>Material</b>	<b>Área Superficial BET (m<sup>2</sup>/g)</b>
<b>g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Melamina)</b>	25
<b>g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> MW</b>	30
<b>g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> MW + ΔT</b>	43

### 3.2.4 Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas de los materiales exfoliados se realizaron por la espectroscopia de reflectancia difusa. Los resultados se muestran en la figura 21, de la cual podemos observar que las exfoliaciones realizadas al material no propician un cambio en la absorción de la luz.



**Figura 20.-** Espectros de absorción UV-Vis del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

A partir de los espectros de esta figura, se utilizó la ecuación de la sección 2.6.2 para obtener el valor del E<sub>g</sub> de los materiales sintetizados. Los valores se muestran en la tabla 10

**Tabla 10.-** Valores de la Energía de banda prohibida (E<sub>g</sub>) del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

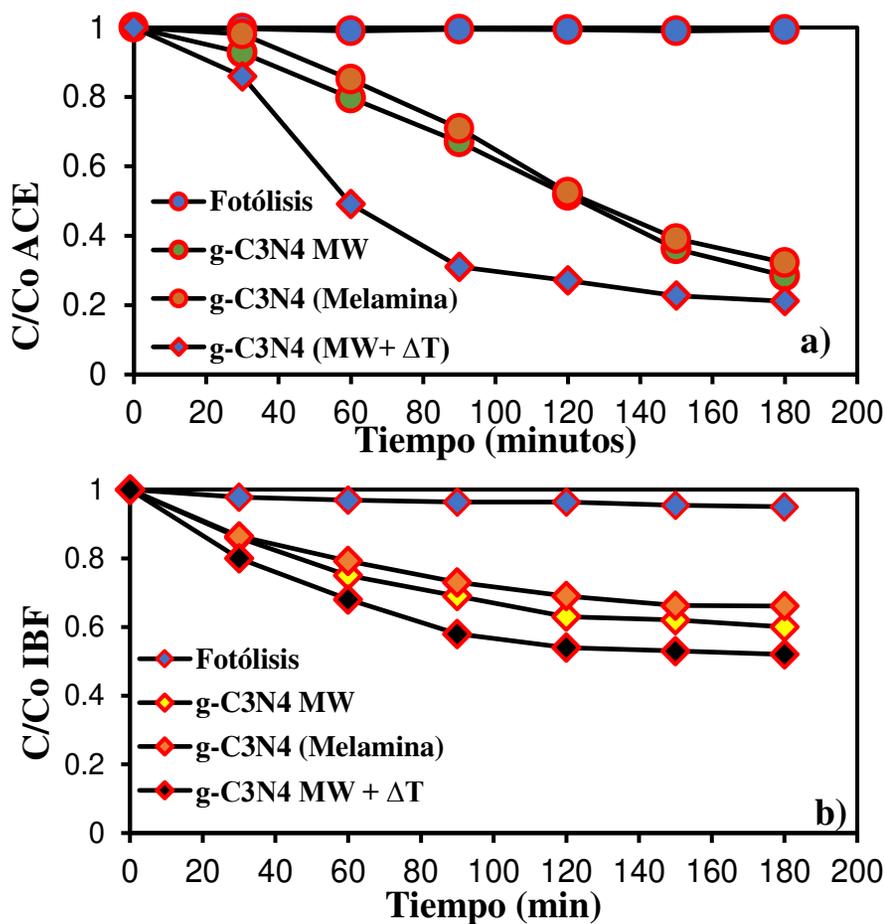
Material	E <sub>g</sub> (eV)
<b>g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Melamina)</b>	2.7
<b>g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> MW</b>	2.7
<b>g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> MW + ΔT</b>	2.7

La tabla anterior nos indica que el nitruro de carbono grafitico, presenta actividad fotocatalítica en el rango de luz visible del espectro electromagnético.

### 3.2.5 Pruebas fotocatalíticas en degradación de fármacos

Para evaluar la actividad fotocatalítica de las muestras exfoliadas de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se utilizó como modelo de contaminante el acetaminofén (Ver Figura 22 inciso a), con la finalidad observar un impacto de los tratamientos realizados al material. En el caso de efectuar una exfoliación por radiación de microondas no produce significativo en el material, en cambio al llevar a cabo la doble exfoliación podemos contemplar una mejora significativa de un 11% comparándolo con la g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> obtenido por melamina.

Continuando con las pruebas de degradación se realizaron pruebas con otro medicamento, con el Ibuprofeno (IBF), un antiinflamatorio muy utilizado para desinflamar golpes y/o dolores en el cuerpo, en la figura 22 inciso b, se puede apreciar de nueva cuenta una mejora en la degradación del fármaco de un 14% en 3 horas de reacción del material doblemente exfoliado en comparación con el nitruro de carbono sin exfoliar.

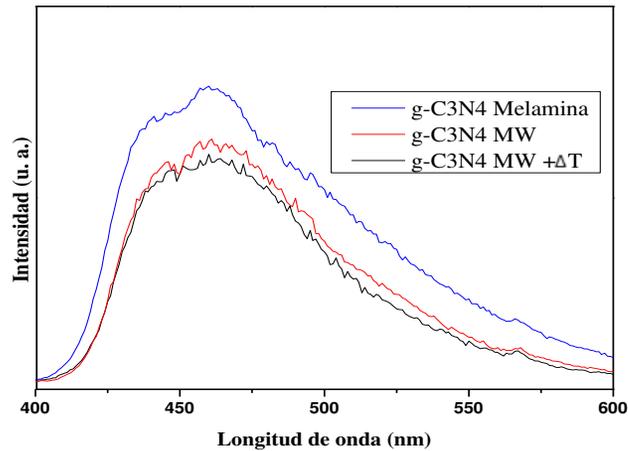


**Figura 21.-** Pruebas de degradación con g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a) ACE 15 ppm y b) IBF 10 ppm

La mejora en el desempeño fotocatalítico lo podemos conferir a la morfología del C3 (MW + ΔT), al desprenderse las láminas del nitruro aumentaron el área de contacto que propicio que el número de sitio activos creciera, también en el incremento del área superficial de casi el doble.

Además de los resultados de la morfología y del área superficial del material, se caracterizó por espectroscopia de fotoluminiscencia. En la figura 23 se muestran los espectros de PL de los materiales exfoliados, donde podemos advertir una disminución

en la emisión de fotoluminiscencia a medida que realizamos la exfoliación con MW y aun menor con la doble exfoliación del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.



**Figura 22.-** Espectros de Fotoluminiscencia del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

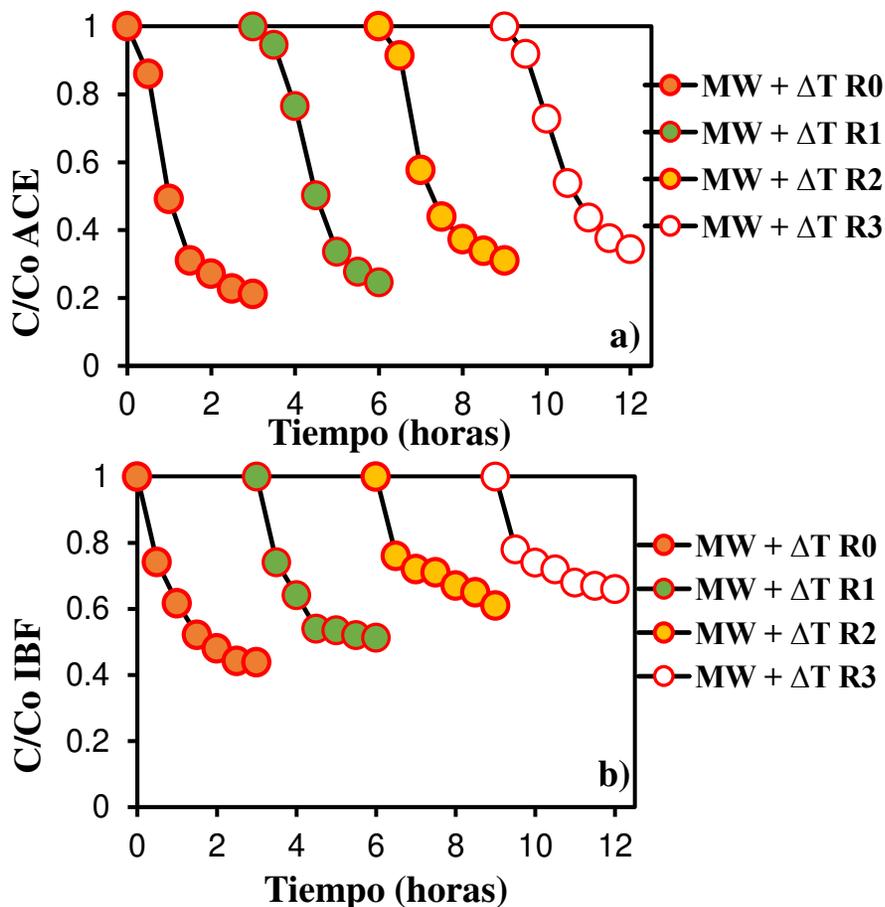
Con el resultado de los espectros podemos deducir que el material por doble exfoliación presenta una mayor actividad fotocatalítica al tener un espectro de emisión menor que los otros dos materiales, obteniendo una mejora en la degradación de contaminantes emergentes.

### 3.2.6 Pruebas de estabilidad

Dando seguimiento a las pruebas de degradación, se determinó la estabilidad del material con mayor rendimiento fotocatalítico, el C3 (MW + ΔT), al someterlo a sucesivos ciclos de uso, en la figura 24 se muestran dichas pruebas.

En el inciso a) de la figura 24, se aprecia una buena estabilidad por parte del material cuando se usa en la degradación de Acetaminofén, con una diferencia del 13% entre el primer y el último ciclo, de lo que podemos concluir es que no se presenta el fenómeno de fotocorrosión, siendo un punto positivo para su utilidad en descontaminación de aguas.

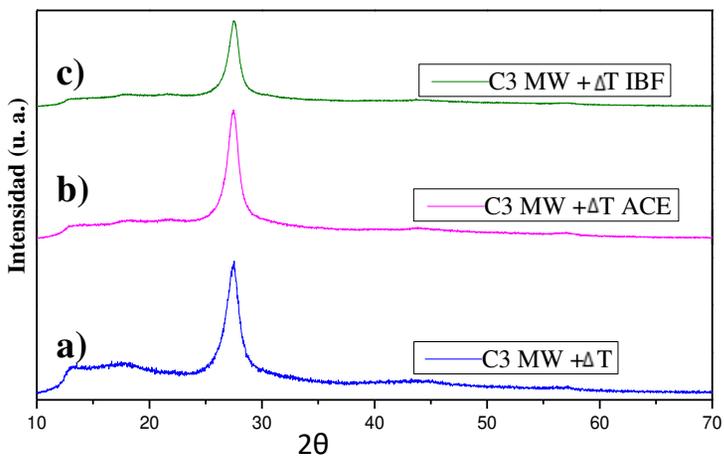
En el inciso b de la figura de arriba no se observa una estabilidad como en el caso de degradar Acetaminofén, presentando una diferencia del más de 20% entre la primera y la última prueba sucesiva, dándonos la información que en el caso de degradar Ibuprofeno se presenta el fenómeno de fotocorrosión, esto se puede deberse a que la molécula del antiinflamatorio se esté adhiriendo a la superficie del material, obstruyendo los sitios activos del nitruro de carbono grafítico, provocando una disminución de la actividad fotocatalítica.



**Figura 23.-** Pruebas de estabilidad usando C3 (MW + ΔT) a) ACE y b) IBF

Para corroborar este hecho se realizaron difracción de rayos-X a las muestras después de las pruebas de estabilidad tanto de ACE y de IBF, tal como se muestra en la figura 25 inciso b) y c) respectivamente. Analizando las reflexiones del material utilizado observamos en el caso de utilizarlo con ACE no se nota cambio significativo en las señales del nitruro de carbono en intensidad ni desplazamiento de los picos. En el caso de comparar el original con el recuperado de la reacción de IBF observamos una ligera

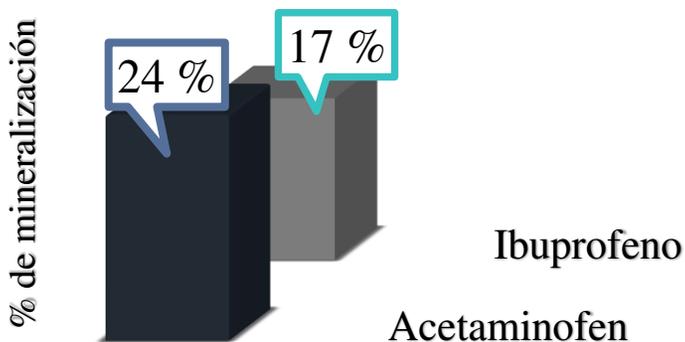
disminución en las intensidades de los picos y un ligero desplazamiento en la reflexión principal del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, pero no se nota un cambio significativo en la estructura del nitruro de carbono, concluyendo que el antiinflamatorio no se adhiere a la superficie del material durante los ciclos sucesivos.



**Figura 24.-** Patrón de difracción de C3 (MW + ΔT) a) Antes de la reacción fotocatalítica, b) Recuperado de la reacción con ACE y c) Recuperado de la reacción de IBF

### 3.2.7 Grado de mineralización

Con la finalidad de conocer el grado de mineralización alcanzado durante el proceso fotocatalítico, se procedió a la determinación del carbono orgánico total (TOC por sus siglas en inglés) utilizando la muestra de C3 (MW + ΔT) con los fármacos de ACE e IBF durante las 3 horas de reacción.



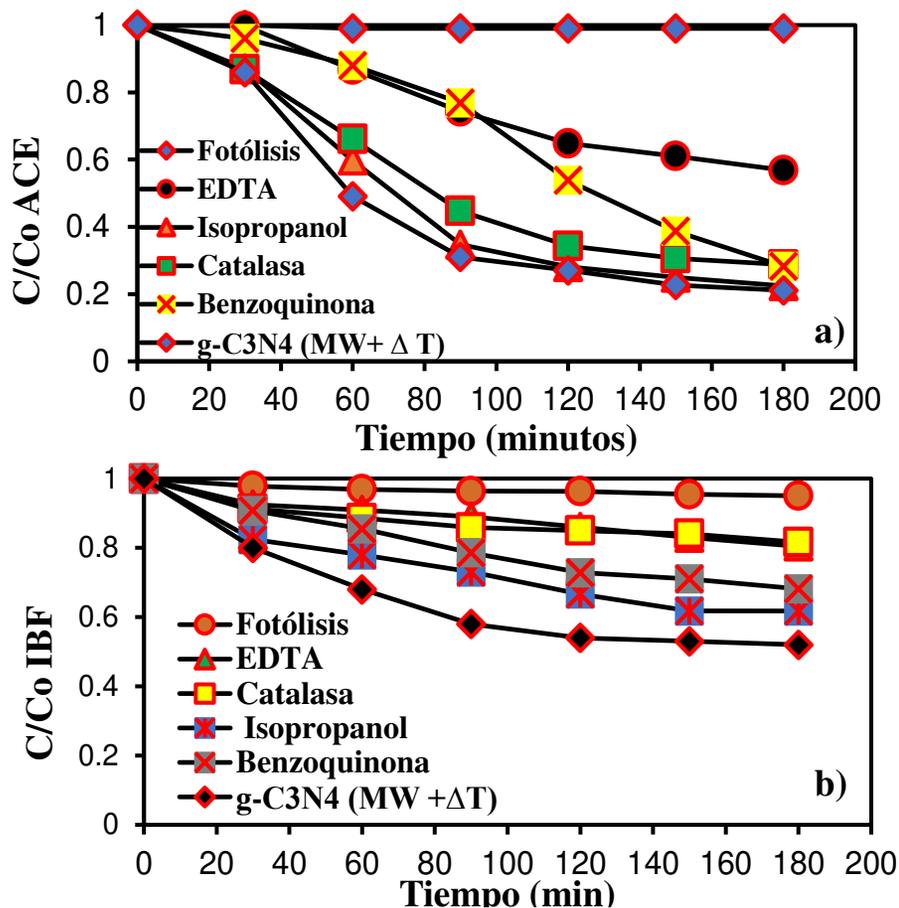
**Figura 25.-** Prueba de mineralización usando C3 (MW + ΔT) con Acetaminofén e Ibuprofeno

El procedimiento para llevar a cabo la prueba se siguió de acuerdo al apartado 2.7. Los resultados de la prueba se muestran en la figura 26, donde podemos apreciar una mayor conversión de la molécula de ACE durante la prueba en comparación con la molécula de IBF, esto se puede deducir de las pruebas de degradación donde la degradación de ACE es superior al de IBF, de este último podemos decir que se esté formando intermediarios y de naturaleza recalcitrante frenando el proceso de mineralización.

### **3.2.8 Mecanismo de degradación**

Con el propósito de conocer las especies oxidantes que intervienen en el proceso de degradación de los medicamentos usados en este proyecto, se procedió con los pasos descritos en el apartado 2.10, en el que adicionamos los secuestradores de especies a la solución del contaminante con el fotocatalizador.

En la Figura 27 inciso a) se observa el efecto que se produce la adición de los secuestradores de especies, en donde para el caso de ACE la adición del EDTA provoca una disminución en la cinética, dándonos información que los huecos son los responsables de la degradación de la molécula de ACE. Mientras tanto para el caso del IBF, en el inciso b), es la adición del EDTA y de la Catalasa los que frenan el proceso de degradación y, por ende, tanto los huecos como el peróxido  $H_2O_2$  son las especies que participan en mayor proporción en la degradación de la molécula.

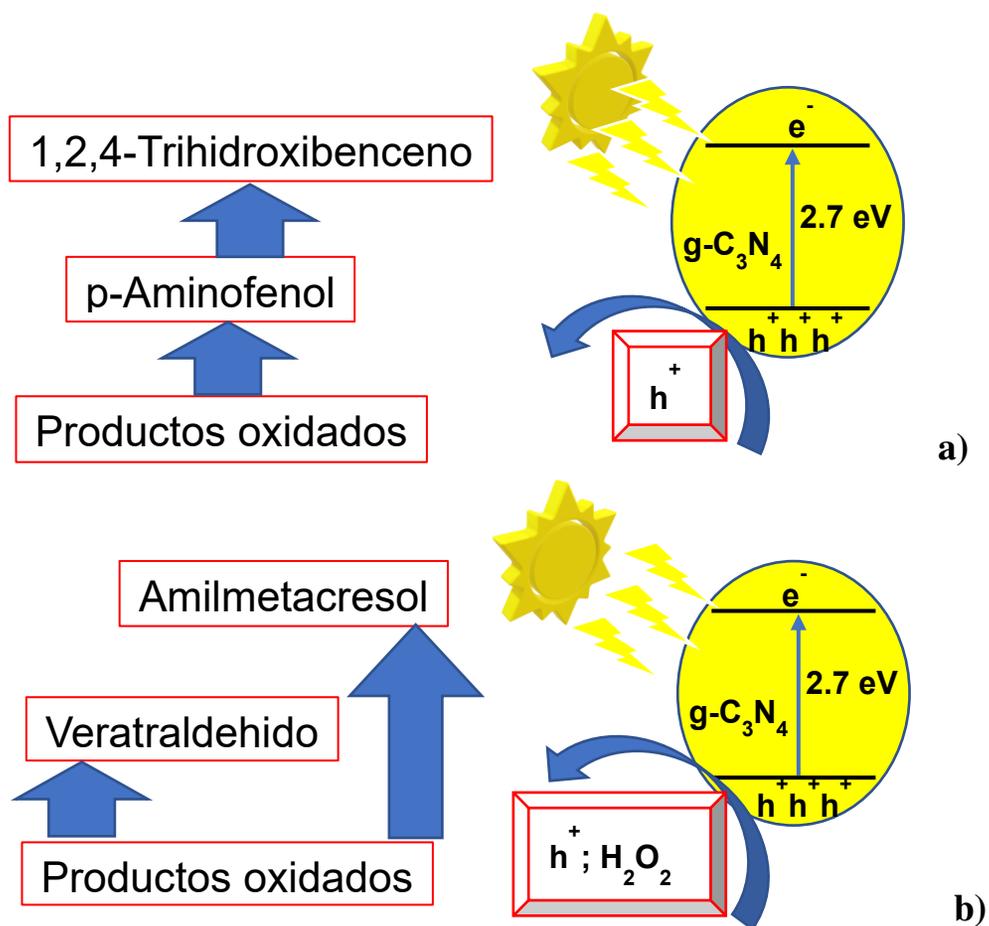


**Figura 26.- Pruebas de secuestradores de especies en la degradación de a) ACE y b) IBF en ambos casos usando C3 (MW + ΔT)**

Con la información obtenida de los secuestradores de especies con la molécula de ACE e IBF, proponemos los siguientes mecanismos que se describen en la figura 28. En el inciso a) se expone el posible mecanismo de degradación de ACE utilizando C3 (MW + ΔT), donde los huecos generados en la banda de valencia del material exfoliado en dos ocasiones, los cuales viajan hasta la superficie del material y son los encargados de formar ciertos productos oxidados, que de acuerdo a la literatura, el primer producto oxidado que se forma es el p-Aminofenol, el cual es peligroso para el medio ambiente acuático, mutagénico y nocivo para el ser humano. Después el siguiente es el 1,2,4-Trihidroxibenceno, que hasta el momento no se ha encontrado reportes que ocasionen algún mal al medio ambiente.

En la figura 28 inciso b) se muestra el posible mecanismo de degradación para el caso del IBF, utilizando el mejor material de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, las especies que participan son los huecos y

el peróxido de hidrógeno, los huecos generados en la banda de valencia del material al momento de encender la lampara de Xe viajan a la superficie del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> que reacciona con el medio acuoso formando así el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, el cual también participa en la degradación de la molécula del antiinflamatorio. Los posibles subproductos generados durante la reacción, pueden ser de acuerdo a la literatura son: Veratraldehido y Amilmetacresol.

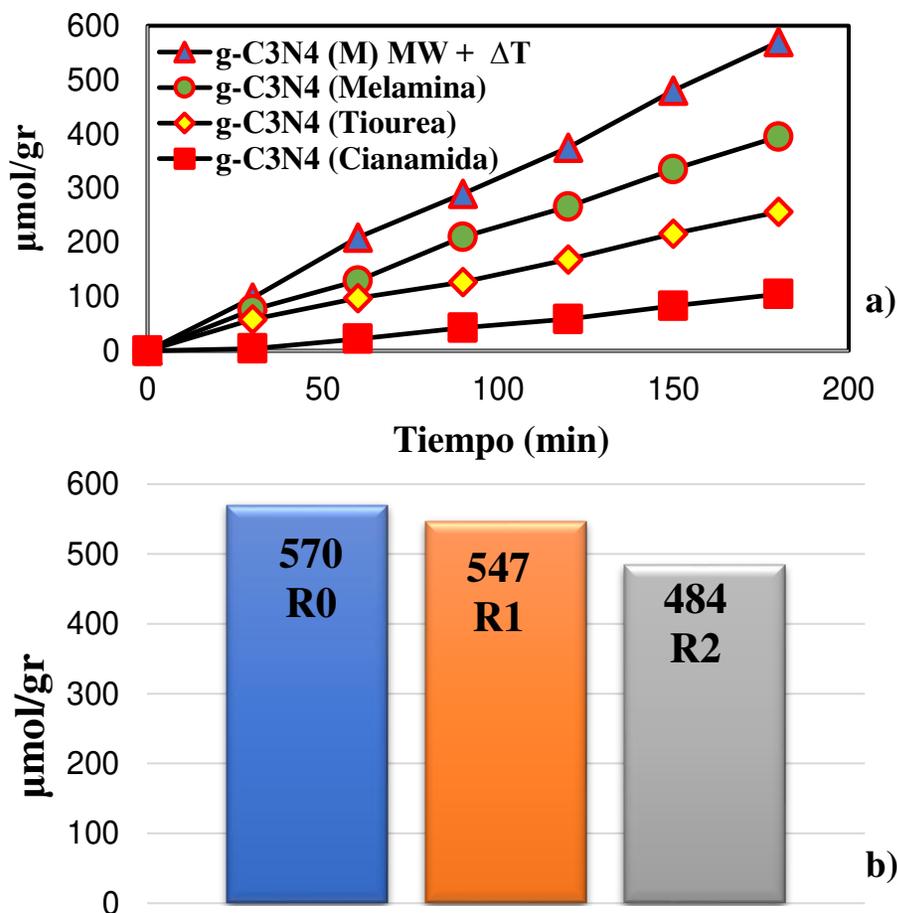


**Figura 27.-** Mecanismo de degradación propuesto a partir de los secuestradores de especies con a) ACE y b) IBF usando en ambos casos el C3 (MW + ΔT)

### 3.2.9 Pruebas fotocatalíticas en producción de hidrógeno

La evaluación en la producción de hidrógeno del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se realizó con ayuda de una lampara de mercurio tipo pluma (254 nm de radiación y 440 μW/cm<sup>2</sup> de potencia). El fotocatalizador se colocó en un reactor de 200 ml de agua desionizada con 50 mg del mismo, esto en base a la figura 29. En el inciso a) de la figura 29 se muestra la tasa de

producción de hidrógeno de los diferentes precursores que se usaron para obtener el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, a su vez se hace una comparativa con g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> con doble exfoliación. Como se contempla realizar exfoliaciones sucesivas al material se consiguió una mejora en su actividad fotocatalítica de producir hidrógeno, de 1.45 veces con la doble exfoliación del material, como se mencionó anteriormente en la degradación de contaminantes emergentes, atribuido principalmente a una mejora en la separación de cargas, el aumento en el área superficial y a la morfología del material.



**Figura 28.-** Prueba de producción de hidrógeno a) comparativa con diferentes precursores de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y b) Prueba de reproducibilidad con C3 (MW + ΔT)

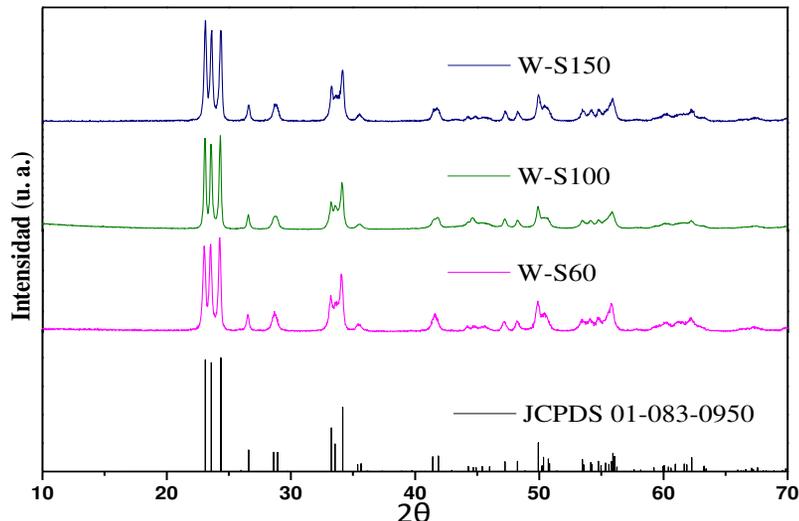
En la figura 29 inciso b) se llevó a cabo pruebas de reproducibilidad del mejor material en producción de hidrógeno; es decir el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> doblemente exfoliado, con la finalidad de observar si se presenta el fenómeno de fotocorrosión durante la reacción mediante ciclos sucesivos, los resultados de la prueba de estabilidad nos indica que este fenómeno de fotocorrosión no se presenta al momento de reutilizar el material hasta 3 veces

consecutivas debido a que la diferencia entre la primera y la última prueba es de solo el 15%, donde podemos determinar la factibilidad de reutilizar el material polimérico con la misma efectividad, con poca cantidad de material.

### 3.3 Caracterización de $\text{WO}_3$

#### 3.3.1 Difracción de rayos X

En este proyecto de tesis, se sintetizó el  $\text{WO}_3$  por precipitación asistido con ultrasonido a tres diferentes potencias: 60, 100 y 150 W de potencia (estas muestras se les describirá con la abreviación W-S60, W-S100 y W-S150 respectivamente). Los patrones de difracción se muestran en la figura 30, donde se observa que las diversas potencias utilizadas de  $\text{WO}_3$  cristalizaron en su fase monoclinica, de acuerdo con la tarjeta JCPDS 01-083-0950. Con el uso del ultrasonido se obtiene un material con alta cristalinidad.



**Figura 29.-** Patrón de difracción del  $\text{WO}_3$  por precipitación asistido con ultrasonido

En la figura 30, se determinó el tamaño de cristalito el cual se realizó mediante la selección de la línea de difracción de mayor intensidad, de la cual se el ancho a la altura media de esta línea de difracción y mencionar los demás valores que se obtienen y luego menciona para poder sustituirlos en la ecuación de Scherrer, de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 2.6.1.1, se puede conocer del valor del tamaño del cristalito que

tiene el material. En la tabla 11 se puede observar que el  $\text{WO}_3$  expuesto a 3 diferentes potencias con la sonda de ultrasonido, no presentan una diferencia significativa la muestra con tres diferentes potencias

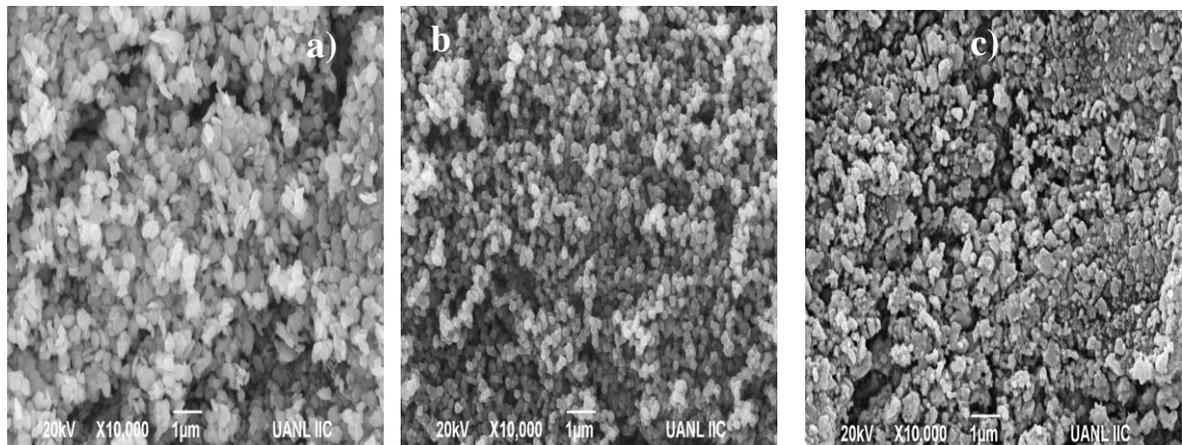
**Tabla 11.-** Valores del tamaño de cristalito del  $\text{WO}_3$

Material	Tamaño del cristalito(nm)
W-S60	36
W-S100	37
W-S150	38

### 3.3.2 Microscopia Electrónico de Barrido

Las muestras de  $\text{WO}_3$  se analizaron por Microscopia electrónico de barrido para conocer su morfología y que un tamaño estimado de las partículas de las tres muestras sintetizadas.

En la figura 31 se observan las micrografías tomadas.



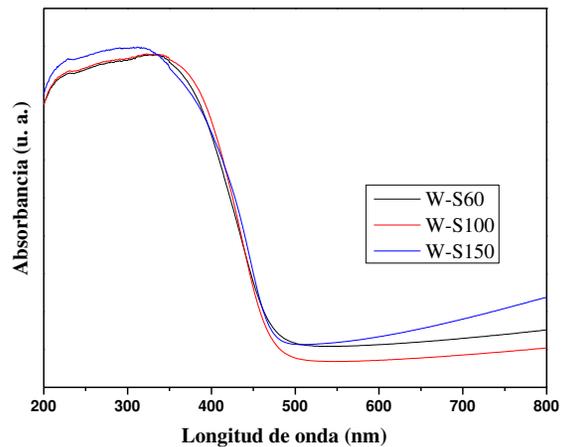
**Figura 30.-** Micrografías de a) W-S60, b) W-S100 y c) W-S150

Con las micrografías obtenidas por la técnica de Microscopia Electrónico de Barrido (o SEM por sus siglas en ingles), se observa de manera visual un cambio en la morfología de las nanopartículas del  $\text{WO}_3$  al igual que una disminución en el tamaño de partícula, usando una potencia de 60 W se obtuvieron tamaños de 280 nm, en la muestra con 100 W son de 160 nm y por último con 150 W fueron de 70 nm, esto se justifica que al momento de subir la potencia del ultrasonido las ondas de vibración que produce el equipo

van rompiendo y transformando la morfología, cambiando de la morfología de hojuelas en la muestra W-S60, a partículas de menor tamaño con una morfología de cubos muy pequeños en la muestra W-S100 y terminando en una morfología irregular en la muestra W-S150.

### 3.3.3 Propiedades ópticas

Se usó el análisis de espectroscopia de reflectancia difusa para obtener los espectros de absorción (Ver Figura 32), donde se observa que las muestras de  $WO_3$  presentan absorción dentro de la región de luz visible. De manera visual también se puede corroborar, debido a que las muestras presentan una coloración verdosa.



**Figura 31.-** Espectros de absorción UV-Vis del  $WO_3$

A partir de los espectros de absorción obtenidos de cada uno de los materiales preparados de  $WO_3$  y de acuerdo a lo descrito en la sección 2.6.2 se determinó el valor de  $E_g$ . Los valores se muestran en la tabla 12

Tabla 12.- Valores de la Energía de banda prohibida ( $E_g$ ) del  $WO_3$

Material	Energía de banda prohibida (eV)
W-S60	2.5
W-S100	2.5
W-S150	2.5

Por lo tanto, podemos mencionar que el efecto de la diferencia de la potencia empleada en la síntesis del WO<sub>3</sub> por ultrasonido no modifica el Eg, el cual fue para todos los casos 2.5 eV, pero nos dice indirectamente que el material puede ser activado en la región del visible

### 3.3.4 Análisis de área superficial por el método BET

Se determino el área superficial de las muestras con el análisis de fisisorción de nitrógeno utilizando el método BET. Como se observa en la tabla 13, los valores del área son menores a 10 m<sup>2</sup>/g, esto puede deberse a la técnica de síntesis empleado al momento de obtener el material.

**Tabla 13.-** Área superficial del WO<sub>3</sub> preparado por precipitación asistido con ultrasonido

<b>Material</b>	<b>Área superficial BET (m<sup>2</sup>/g)</b>
W-S60	6
W-S100	7
W-S150	8

### 3.3.5 Pruebas fotocatalíticas en degradación de fármacos

Para determinar cuál de las muestras seleccionar para formar el composito binario y ternario, se optó por escoger el mismo antibiótico que las pruebas de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> el Acetaminofén, bajo las mismas condiciones de concentración, fuente de irradiación y cantidad de material en todas las muestras.

En la figura 33 se muestra la cinética de degradación del contaminante problema, se observa un bajo porcentaje de degradación en comparación con otros trabajos donde el óxido de tungsteno se utiliza para la degradación de colorantes. De las tres diferentes potencias utilizadas en el ultrasonido, la que presento una mayor actividad fotocatalítica

fue con 150 W de potencia, esto se le puede adjudicar al tamaño de partícula que es menor comparado con las otras dos muestras.

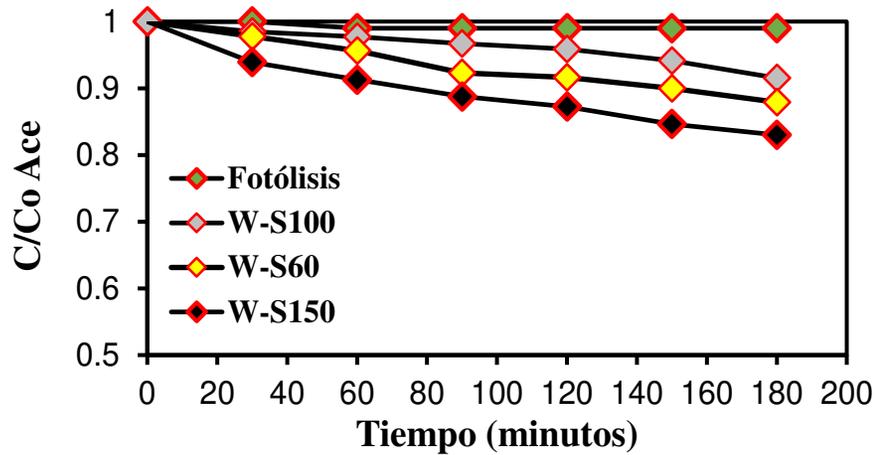
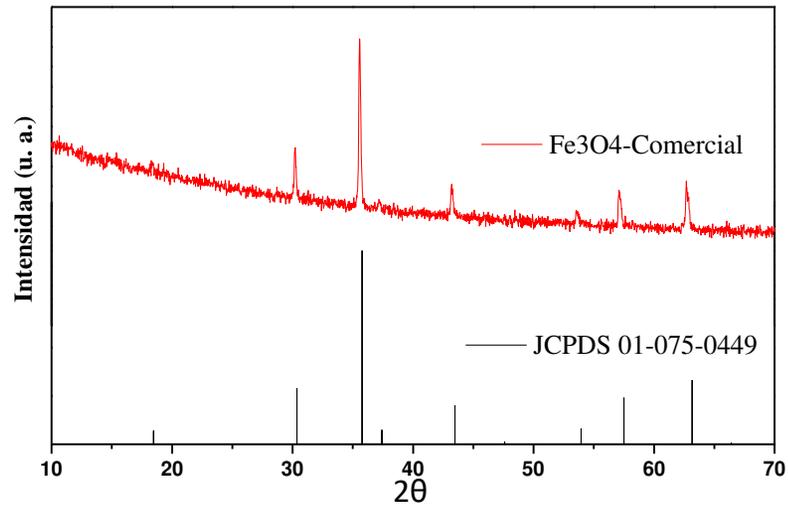


Figura 32.- Prueba de degradación de Acetaminofén (15 ppm) por  $WO_3$

### 3.4 Caracterización de $Fe_3O_4$ (magnetita)

#### 3.4.1 Difracción de rayos X

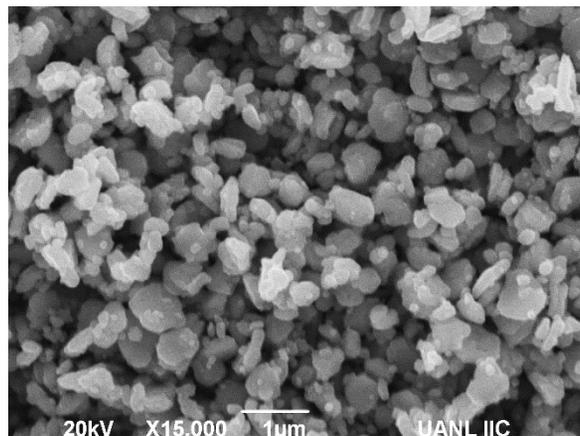
Se optó por obtener la magnetita de manera comercial, por lo que, se usó la difracción de rayos-X para corroborar que tenemos la fase magnetita. En la figura 34 se muestra el patrón de difracción de DRX de la magnetita del óxido de hierro ( $Fe_3O_4$ ), el cual se corrobora la fase de acuerdo a la tarjeta del JCPDS 01-075-0449, mostrando a su vez que el material cuenta con una alta cristalinidad.



**Figura 33.-** Patrón de difracción de rayos-X del  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

### 3.4.2 Microscopia Electrónico de Barrido (SEM)

El material de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en su fase magnetita se caracterizó por SEM para conocer la morfología del material. En la figura 35 se muestra la micrografía obtenida de la magnetita, lo que nos revela que el material magnético una morfología tipo hojuelas, con tamaño de partícula de  $0.3 \mu\text{m}$ .



**Figura 34.-** Micrografías de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Por lo tanto, en función de estos resultados se seleccionaron las mejores muestras para el desarrollo de los composites, es decir el  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  por policondensación a partir de

melamina, el óxido de tungsteno ( $\text{WO}_3$ ) sintetizado por precipitación asistido con ultrasonido a 150 W y el óxido de hierro comercial en su fase magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

### 3.5 Caracterización de $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$ por Mezcla Física

#### 3.5.1 Difracción de rayos X

La obtención del compuesto binario fue corroborada con el difractograma de la figura 36, donde es posible reconocer de manera visual los picos característicos de ambos materiales en las relaciones 80/20, 90/10, 95/5 y 99/1 en peso del nitruro de carbono y del óxido de tungsteno respectivamente. En las relaciones 50/50 y 20/80 ya no es posible corroborar la reflexión principal del nitruro, esto se debe a la naturaleza del nitruro de carbono, al ser un polímero su cristalinidad es baja en comparación con el óxido de tungsteno, y las reflexiones del primero se ven opacadas en el difractograma.

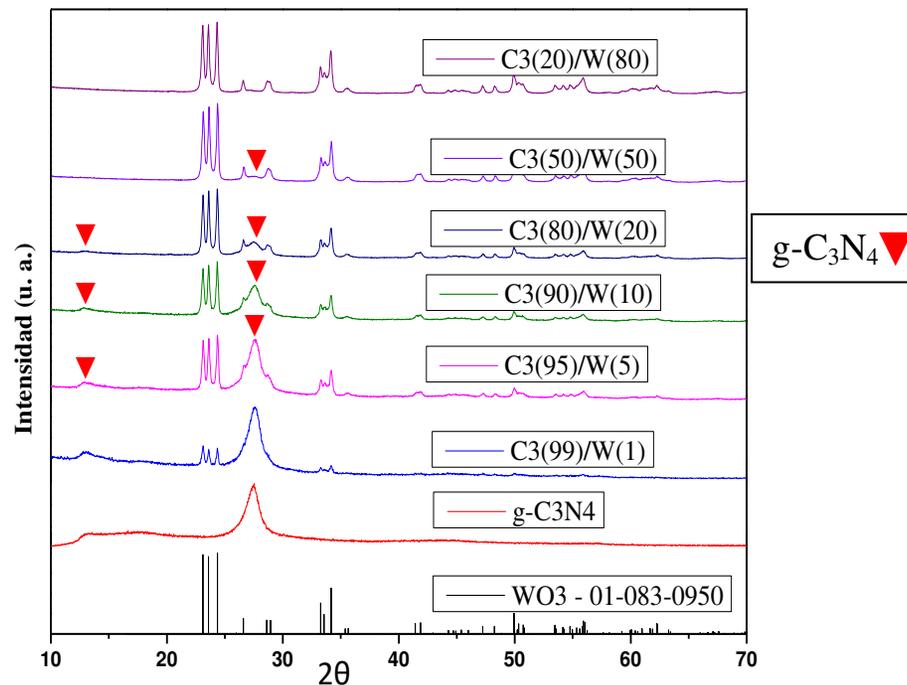
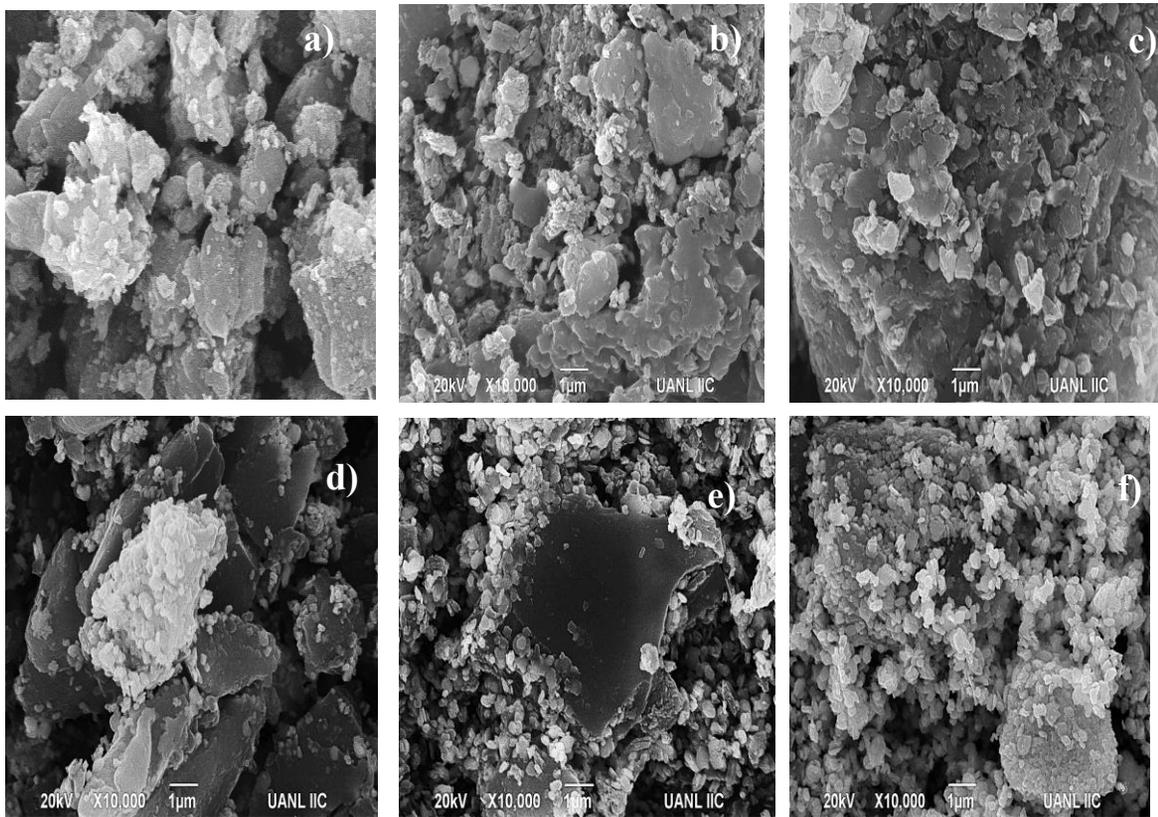


Figura 35.- Patrón de difracción de los composites de  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$

#### 3.5.2 Microscopia Electrónico de barrido

En la figura 37 se muestran las micrografías obtenidas por la técnica de MEB, se llega a observar un nulo cambio en la morfología de los materiales utilizados de partida, láminas de gran tamaño para el caso del nitruro de carbono y hojuelas pequeñas para el caso del óxido de tungsteno. También se llega a apreciar, como las partículas del  $WO_3$  cubren las láminas del  $g-C_3N_4$ , llegando a tal punto de recubrir por completos las láminas como se observa en la muestra C3(20)/W(80).



**Figura 36.-** Micrografías de los composites  $g-C_3N_4/WO_3$  a) C3(99)/W(1), b) C3(95)/W(5), c) C3(90/10), d) C3(80)/W(20), e) C3(50)/W(50) y f) C3(20)/W(80)

Con la finalidad corroborar la presencia de los materiales y la formación de los composites de manera proporcional, se realizaron análisis de EDS a las 6 muestras anteriores: C3(99)/W(1), C3(95)/W(5), C3(90/10), C3(80)/W(20), C3(50)/W(50) y C3(20)/W(80). En la tabla # se presentan los porcentajes en peso y atómico de los composites por mezcla física, se observa que a medida que incrementamos el porcentaje de  $WO_3$  a la mezcla va disminuyendo los porcentajes del mismo mientras que los del  $g-C_3N_4$

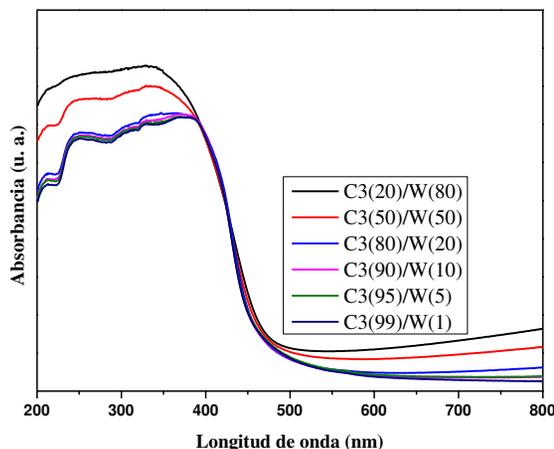
van aumentando. Además, se comprueba con los datos que obtuvimos del análisis como el porcentaje en peso y atómico es similar, sino igual, al valor teórico de las seis muestras. También utilizando el EDS (Ver tabla 15) nos ayudó a comprobar la presencia del nitruro de carbono grafítico, en aquellas muestras donde no aparecen las reflexiones del polímero, complementando la difracción de rayos-X de las muestras C3(50)/W(50) y C3(20)/W(80).

**Tabla 14.**- Datos obtenidos por EDS de los compositos g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> por MF a) C3(99)/W(1), b) C3(95)/W(5), c) C3(90/10), d) C3(80)/W(20), e) C3(50)/W(50) y f) C3(20)/W(80)

Elemento	Weight%	Atomic%	Comp%	Formula	Elemento	Weight%	Atomic%	Comp%	Formula
C	41.28	45.36	95.69	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	C	38.52	42.95	94.99	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
N	54.41	51.28			N	56.47	54.84		
O	4.06	3.35	4.31	WO <sub>3</sub>	O	1.49	1.26	5.01	WO <sub>3</sub>
W	0.25	0.02			W	3.52	0.26		
Totals	100.00			<b>a)</b>	Totals	100.00			<b>b)</b>
Elemento	Weight%	Atomic%	Comp%	Formula	Elemento	Weight%	Atomic%	Comp%	Formula
C	35.24	43.5	89.38	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	C	37.39	48.19	76.30	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
N	54.14	52.96			N	38.91	43.1		
O	3.38	2.92	10.62	WO <sub>3</sub>	O	7.4	7.29	23.7	WO <sub>3</sub>
W	7.24	0.34			W	16.3	1.4		
Totals	100.00			<b>c)</b>	Totals	100.00			<b>d)</b>
Elemento	Weight%	Atomic%	Comp%	Formula	Elemento	Weight%	Atomic%	Comp%	Formula
C	23.86	42.95	45.73	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	C	12.2	35.35	19.87	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
N	21.87	33.74			N	7.67	19.3		
O	13.6	18.5	54.27	WO <sub>3</sub>	O	15.14	32.84	80.13	WO <sub>3</sub>
W	40.67	4.8			W	64.99	12.49		
Totals	100.00			<b>e)</b>	Totals	100.00			<b>f)</b>

### 3.5.3 Propiedades ópticas

Los espectros de absorción UV-Vis correspondientes a los compositos utilizados en este trabajo se muestran en la figura 38, en donde los compositos obtenidos se activan en el rango de luz visible con una longitud de onda cercana a los 450 nm, dando un color verdoso o amarillo dependiendo de la cantidad de nitruro de carbono en peso.



**Figura 37.-** Espectros de absorción UV-Vis de los materiales g-

De la tabla 16 se muestra los valores de la energía de banda prohibida de los composites y de los materiales de partida, se puede observar que en las mezclas con mayor cantidad de nitruro el valor del  $E_g$  del composite es igual al del nitruro de carbono solo, lo mismo ocurre con los composites con mayor cantidad de óxido de tungsteno.

**Tabla 15.-** Valor de la Energía de banda prohibida ( $E_g$ ) de los composites g-  
 $C_3N_4/WO_3$

Material	Energía de banda prohibida (eV)
C3(20)/W(80)	2.6
C3(50)W(50)	2.6
C3(80)/W(20)	2.6
C3(90)/W(10)	2.7
C3(95)/W(5)	2.7
C3(99)/W(1)	2.7

### 3.5.4 Análisis de área superficial por el método BET

Se calculo el área superficial de los composites y se comparó con los materiales de partida, con la finalidad de observar cómo cambiaba el valor con respecto a las relaciones en peso utilizadas en este trabajo. En la tabla 17 se observa, a medida que la cantidad de óxido de tungsteno aumente respecto a la relación en peso, el área superficial va bajando

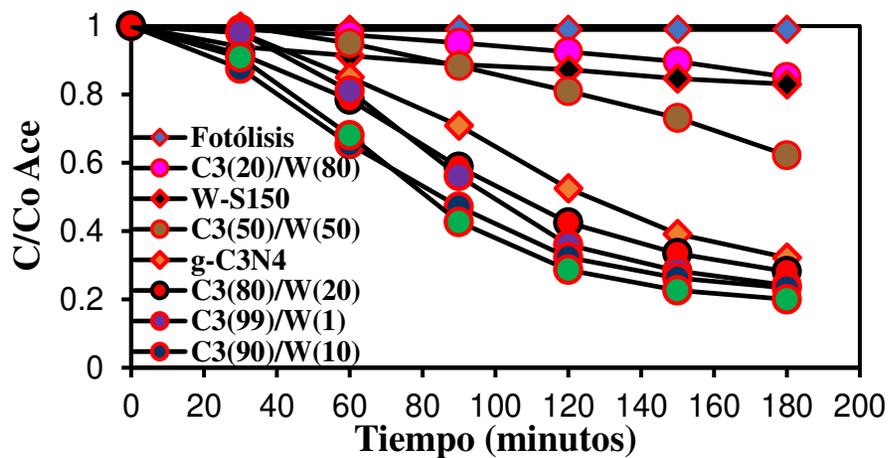
llegando hasta 9 m<sup>2</sup>/g, respecto de aquellas relaciones en donde predomina el nitruro de carbono gráfico, llegando a un punto máximo en la relación C3(95)/W(5) de 19 m<sup>2</sup>/g.

**Tabla 16.-** Área superficial de los compositos g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> por mezcla física

Material	Área Superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
C3(20)/W(80)	9
C3(50)W(50)	11
C3(80)/W(20)	13
C3(90)/W(10)	18
C3(95)/W(5)	19
C3(99)/W(1)	16

### 3.5.5 Pruebas fotocatalíticas en degradación de fármacos

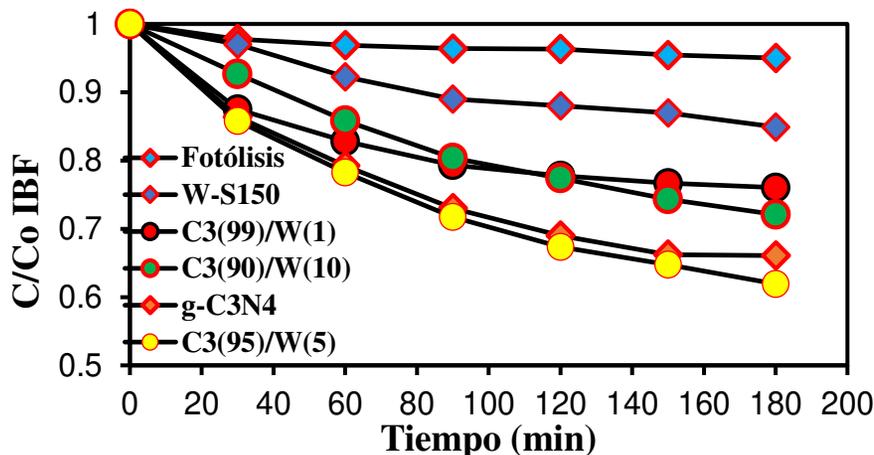
Para realizar una comparativa entre los compositos y los materiales de partida y averiguar cuál de los dos tiene una mejor actividad fotocatalítica, se utilizó la molécula de Acetaminofén. En la figura 39 se muestra la prueba de degradación del analgésico, donde se aprecia que la relación 95/5 de nitruro con óxido de tungsteno tiene una mejor actividad comparado con las demás muestras utilizadas.



**Figura 38.-** Prueba de degradación de ACE en presencia de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, WO<sub>3</sub> y g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>

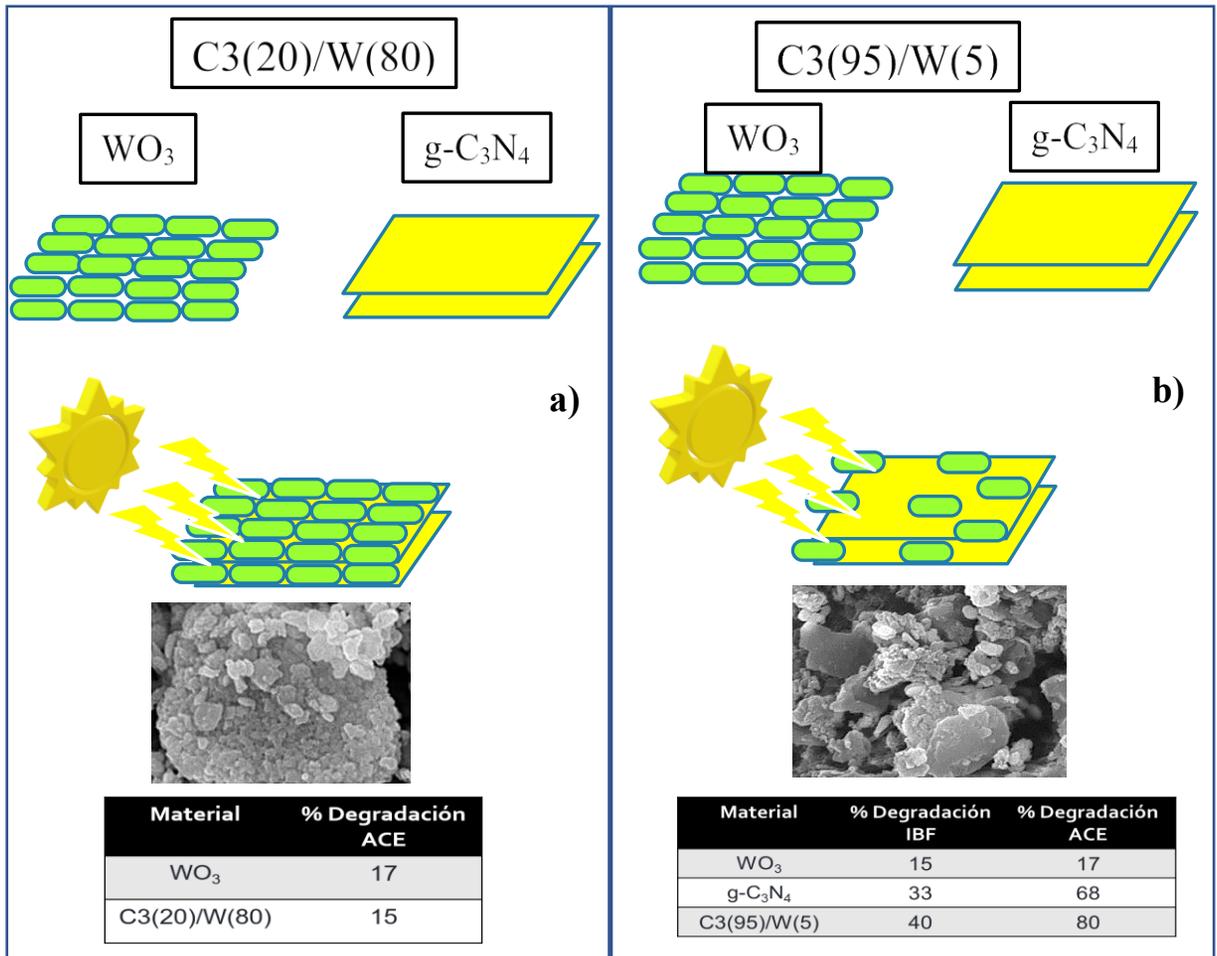
También se estuvo utilizando el Ibuprofeno como modelo contaminante a degradar, el desempeño obtenido a lo largo de tres horas de reacción se muestra en la figura #, en donde se escogió las tres relaciones con mejor actividad fotocatalítica en el caso de

degradar el Acetaminofén, junto con los materiales de partida para seguir observando la mejora de los compositos. En la figura 40 se observa una tendencia similar en el proceso de degradación, ya que, al aumentar la cantidad en peso del nitruro a la mezcla física se tiene una mejora en la degradación de medicamentos, sin embargo, esta mejora tiene un límite, que al igual que la cinética del analgésico es la relación 95/5 quien muestra una mejora en la degradación.



**Figura 39.-** Prueba de degradación de Ibuprofeno (10 ppm) en presencia de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, WO<sub>3</sub> y g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>

Una posible justificación de lo que puede estar sucediendo durante el proceso de fotocatalisis se muestra en la figura 41. En el sistema del inciso a) tenemos la muestra con 20% de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y 80% de WO<sub>3</sub>, al momento en que realizó la mezcla física de ambos materiales, las nanopartículas del oxido de tungsteno cubren en su totalidad a las láminas de nitruro de carbono, tal como se mencionó en el apartado 3.5.2, esto puede provocar que en el momento de encender la fuente de luz el WO<sub>3</sub> este absorbiendo todos los fotones evitando que estos lleguen al g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, lo podemos ver reflejado en los porcentajes de degradación entre el material por si solo con la muestra C3(20)/W(80). En el inciso b) sucede que las nanopartículas del WO<sub>3</sub>, al ser una proporción del 5% en peso, este no llegue a cubrir en su totalidad al nitruro permitiendo que el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> absorba los fotones provenientes de la fuente de luz, provocando una sinergia entre ambos materiales logrando un mejor resultado en la degradación del fármaco utilizado, en comparación con los materiales de partida.

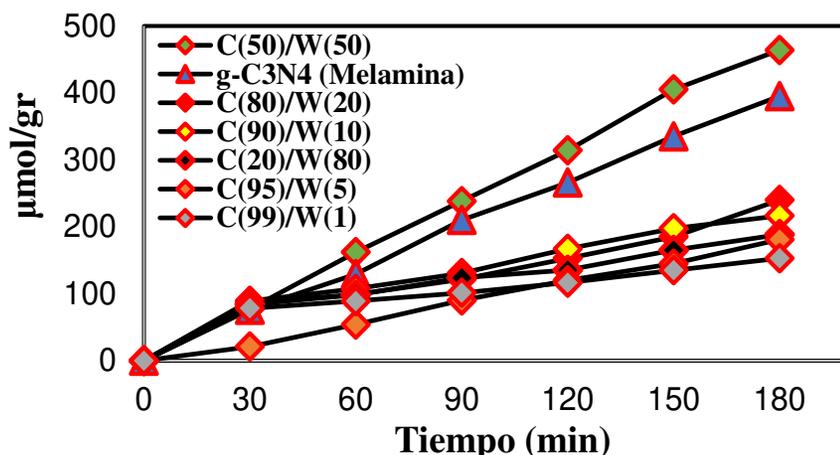


**Figura 40.-** Sistema de acoplamiento de composites g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> a) C3(80)/W(20) y b) C3(95)/W(5)

### 3.5.6 Pruebas fotocatalíticas para producción de hidrógeno

Las pruebas de producción de H<sub>2</sub> de los composites se realizaron tomando en cuenta los resultados de las figuras 17 y 18 del apartado 3.1.6, donde se prueban los diferentes precursores del nitruro de carbono grafítico y de la cantidad más favorable para esta prueba fotocatalítica es de 50 mg. Los resultados de la prueba se muestran en la siguiente figura, donde se puede apreciar que la pruebas de hidrógeno y degradación de contaminantes emergentes no sigue la misma tendencia, ya que, ahora la muestra que presenta una mejor respuesta es la C3(50)/W(50).

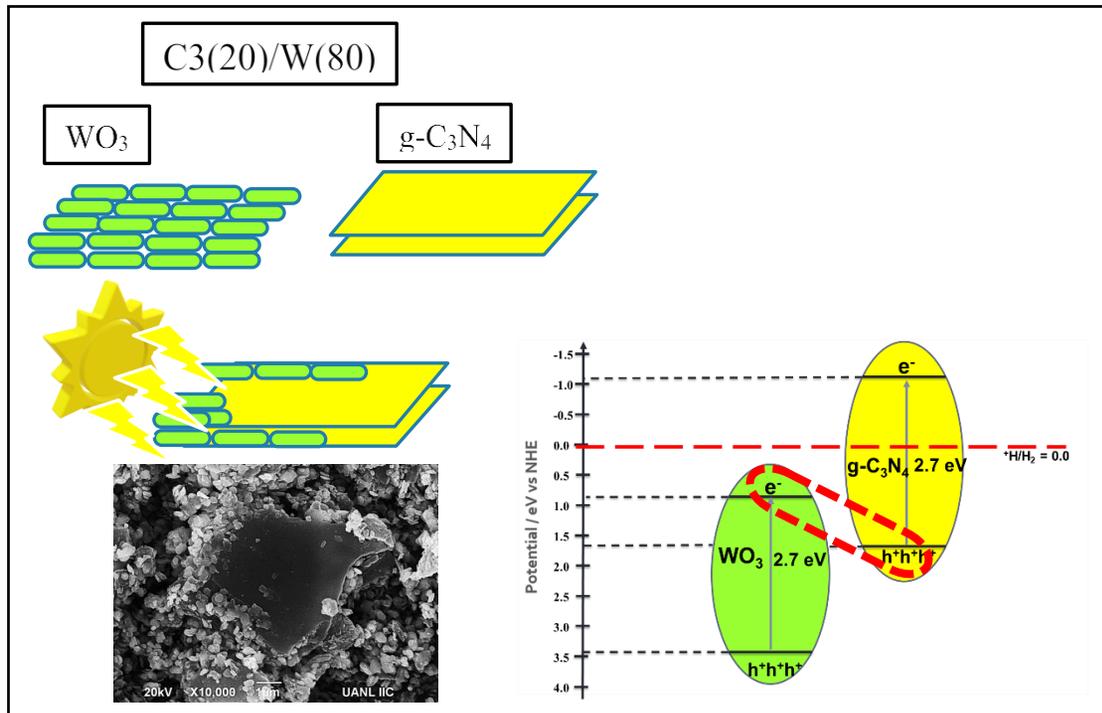
Analizando más afondo los resultados que obtuvimos, encontramos que la actividad resultante vario según la cantidad en peso del  $\text{WO}_3$  que se adiciono al composito binario. Con pequeñas cantidades de óxido de tungsteno la producción de hidrógeno disminuyo considerablemente hasta 2.6 veces en comparación con el nitruro por sí solo, esa diferencia va disminuyendo a medida que adicionamos mayor cantidad del wolframio, inclusive sobrepasa la tasa de producción del  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  al incorporar el 50% en peso de tungsteno, sin embargo, al agregar el 80% la producción de  $\text{H}_2$  vuelve a caer (Ver figura 42).



**Figura 41.-** Prueba de producción de hidrógeno con los compositos  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$

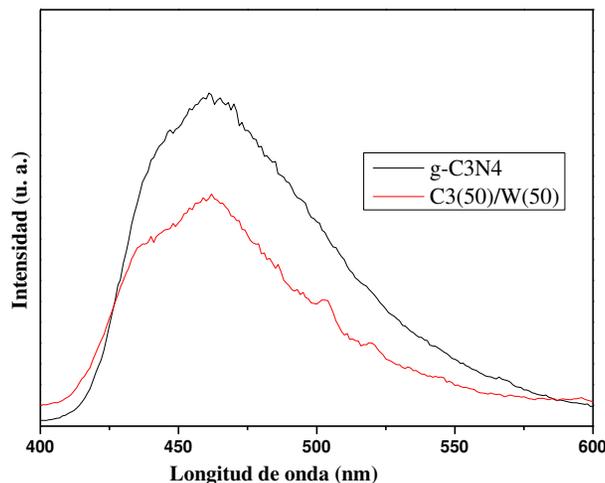
Lo que concluimos es que la muestra C3(50)/W(50) es la relación apropiada para obtener una actividad optima del composito binario, debido a las nanopartículas de  $\text{WO}_3$  se dispersan de tal manera que permite dejar al descubierto ciertas partes de las láminas del  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , tal y como se expone en las microfografías del apartado 3.5.2, provocando que al momento de encender la lampara irradie la superficie de ambos materiales permitiendo así que los fotones generen el par hueco-electrón del oxido de tungsteno, para posteriormente, los electrones que emigraron a la banda de conducción se sometan a una transferencia interfacial al recombinarse con los huecos fotogenerados en la banda de valencia del  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , ya por último, volviéndose a separar permitiendo a los electrones de la banda de conducción del  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  romper la molécula del agua para generar hidrógeno, formando un esquema Z entre el semiconductor y el polímero. Este proceso se ilustra en la figura 43.

De acuerdo a la literatura la formación de un esquema Z en un compuesto, la recombinación de cargas disminuye a comparación con los materiales de partida, es por ello que el material se caracterizó por fotoluminiscencia para comparar las señales de emisión de la muestra de nitruro de carbono grafítico y C3(50)/W(50).



**Figura 42.-** Sistema de acoplamiento de C3(50)/W(50)

En la figura 44 se presentan los resultados de la espectroscopia de fotoluminiscencia, encontramos que al momento de irradiar las muestras antes mencionadas a una irradiación de 254 nm la muestra del compuesto binario mostró una señal de menor intensidad que el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, deduciendo que el compuesto binario tiene una menor recombinación de cargas que el material de partida, lo que favorece la formación del esquema Z que a su vez nos proporcionó una mejora de 1.4 veces sin la necesidad de usar agente de sacrificios u otros agentes para mejorar la separación de cargas.

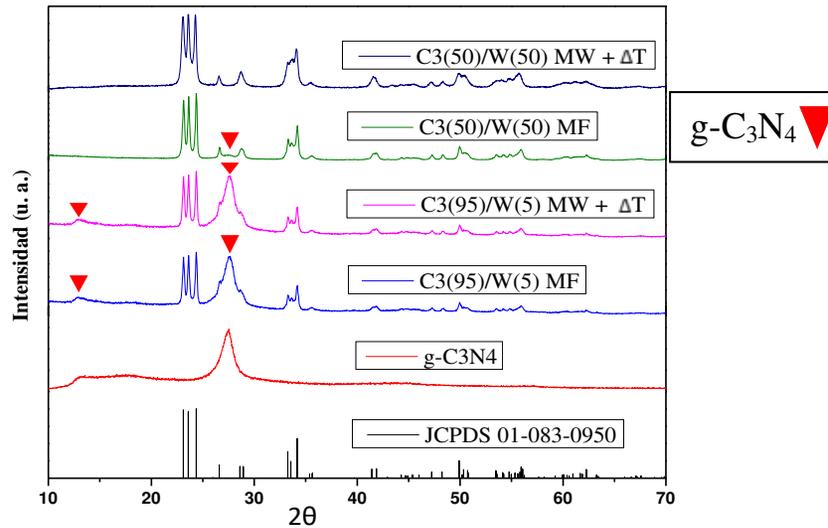


**Figura 43.-** Espectros de Fotoluminiscencia de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y C3(50)/W(50)

### 3.6 Caracterización de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> in situ

#### 3.6.1 Difracción de rayos X

En la figura 45 se observan los difractogramas de los composites binarios 95/5 y 50/50 que funcionaron mejor en los procesos fotoinducidos de degradación y producción de hidrógeno, respectivamente, obtenidos tanto por mezcla física y por in situ. Analizando los resultados de la figura de abajo, llegamos a la conclusión que el uso del microondas no afecta la estructura cristalina del WO<sub>3</sub> ni la estructura del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, además que los difractogramas son semejantes entre los métodos de obtención del composite. En la relación 95/5 de ambos métodos se llega a apreciar fácilmente las reflexiones del nitruro de carbono en 13° y 27° en 2θ, mientras que en la relación 50/50 no se llegan, esto se debe a la naturaleza del nitruro de tipo polímero.



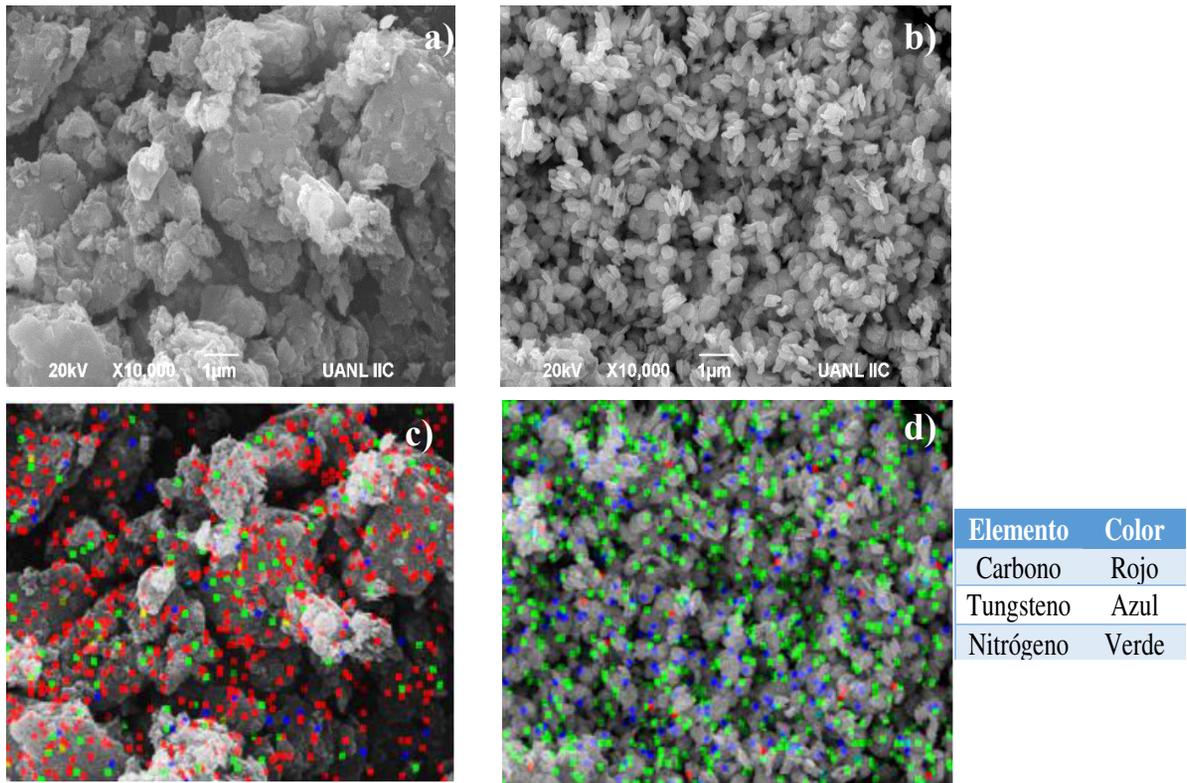
**Figura 44.-** Patrón de difracción de los composites de  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$  por MF y MW +

### 3.6.2 Microscopio Electrónico de Barrido

Las micrográficas de los composites binarios por microondas más tratamiento térmico se muestran en la figura 46, obtenerlos composites mediante in situ nos proporcionó una morfología parecida a la del nitruro de carbono grafítico por doble exfoliación, donde se observan láminas de menor tamaño y distribuidas, ocasionado por las exfoliaciones realizadas, en el caso de la relación 95/5 inciso a) de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  y de  $\text{WO}_3$ .

En el inciso b) de la figura 46, se nota como las nano hojuelas, morfología característica del oxido de tungsteno, están presentes de manera homogénea en dicha imagen llegando a cubrir totalmente al nitruro de carbono grafítico, haciendo difícil notar las láminas correspondientes al nitruro de carbono.

La caracterización por MEB se complementó con el análisis de mapeo de la imagen que se tomó, con la finalidad de corroborar la presencia del  $\text{WO}_3$  en la mezcla 95/5 y el  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  en la relación 50/50, dicho análisis se muestra en los incisos c) y d) respectivamente. Lo que podemos advertir en los mapeos de los composites es una distribución homogénea de los elementos de Carbono (rojo), Tungsteno (verde) de ambos composites sin alterar las morfologías de los materiales de partida.



**Figura 45.-** Micrografías de los composites  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$  MW +  $\Delta T$  a) C3(95)/W(5), b) C3(50)/W(50), c) Mapeo de C3(95)/W(5), y d) Mapeo de C3(50)/W(50)

También se llevó a cabo análisis por EDS, esto con la finalidad de corroborar que las relaciones se mantuvieron de manera proporcional al sintetizar de manera in situ las relaciones 95/5 y 50/50 de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  y de  $\text{WO}_3$ . En la tabla 18 se exponen los resultados del análisis que se realizaron en las muestras C3(95)/W(5) MW +  $\Delta T$  y C3(50)/W(50) MW +  $\Delta T$  en el inciso a) y b) respectivamente. En el inciso a) confirmamos, tanto en el porcentaje en peso y atómico, la relación en peso se mantiene con una pequeña diferencia respecto al valor teórico, esto se lo podemos adjudicar a la naturaleza del nitruro, debido a que en cada exfoliación que se realiza se volatiliza una cierta cantidad del material. Examinando los datos del inciso b) encontramos que la relación se pierde totalmente al comparar el valor experimental con el teórico, no obstante al analizar las micrografías por MEB contemplamos las nanopartículas del óxido de tungsteno envuelve totalmente a las láminas del nitruro de carbono grafítico, adicionando el hecho que la técnica de EDS solo

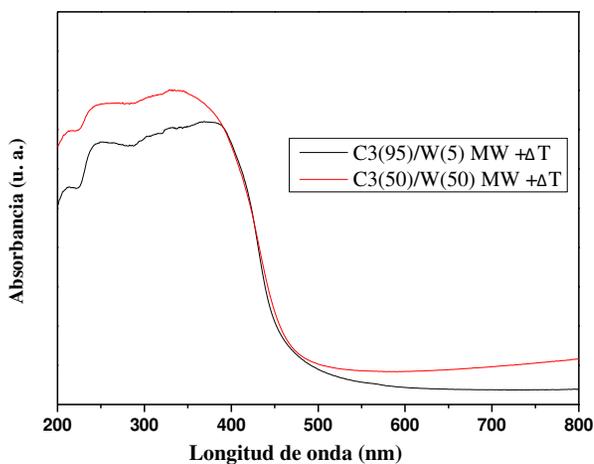
analiza la superficie del material, es de suponer que los valores correspondientes al W y al O sean superiores a los del C y N, respecto a los de la mezcla física.

**Tabla 17.-** Datos obtenidos por EDS de los composites g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> por MW + ΔT a) C3(95)/W(5) y b) C3(50)/W(50)

Elemento	Weight%	Atomic%	Comp%	Formula	Elemento	Weight%	Atomic%	Comp%	Formula
C	33.8	40.24	91.29	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	C	10.94	35.87	11.33	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
N	57.49	58.7			N	0.39	1.1		
O	2.33	0.6	8.71	WO <sub>3</sub>	O	19.59	48.22	88.67	WO <sub>3</sub>
W	6.38	0.46			W	69.08	14.8		
Totals	100.00			<b>a)</b>	Totals	100.00			<b>b)</b>

### 3.6.3 Propiedades ópticas

Se realizó la espectroscopia de reflectancia difusa se obtuvieron los espectros de absorción de los materiales sintetizados por MW + ΔT. En la figura 47 se presentan los espectros de los composites binarios, como se llega a observar los espectros de los composites presentan una tendencia igual que las muestras por mezcla física, en el que absorben luz en longitudes de onda del espectro visible, confiriéndoles un cierto color amarillo a las muestras, por lo que esperamos un comportamiento similar en los procesos fotoinducidos.



**Figura 46.-** Espectros de absorción UV-Vis de los materiales g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> por MW + ΔT

El hecho de no apreciar alguna diferencia entre los espectros de los materiales de MF y de MW + ΔT es algo bueno, ya que, demuestra que el uso de la radiación de microondas para la síntesis de materiales de comportamiento semiconductor no afecta en su capacidad

de absorción de la luz, que es una de las ventajas de usar esta técnica para la obtención de compositos.

**Tabla 18.-** Energía de banda prohibida ( $E_g$ ) de los compositos g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> por MW +  $\Delta T$

Material	Energía de banda prohibida (eV)
C3(95)/W(5) MW + $\Delta T$	2.7
C3(50)/W(50) MW + $\Delta T$	2.7

Con los espectros de la figura anterior se calculó la energía de banda prohibida de los materiales con el procedimiento del apartado 2.5.2. Los valores de la energía de banda prohibida se muestran en la tabla 19, en donde nos percatamos que ambos materiales se pueden activar en el rango de luz visible.

### 3.6.4 Análisis de área superficial por el método BET

Los resultados del análisis para obtener el área superficial se muestran en la tabla 20 de los materiales de partida el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y WO<sub>3</sub>, así como, los compositos binarios con mejor actividad para degradar fármacos en medio acuoso y en producción de hidrógeno, las muestras C3(95)/W(5) y C3(50)/W(50) respectivamente.

**Tabla 19.-** Área superficial de los compositos g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> por MW +  $\Delta T$  y g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> por MF

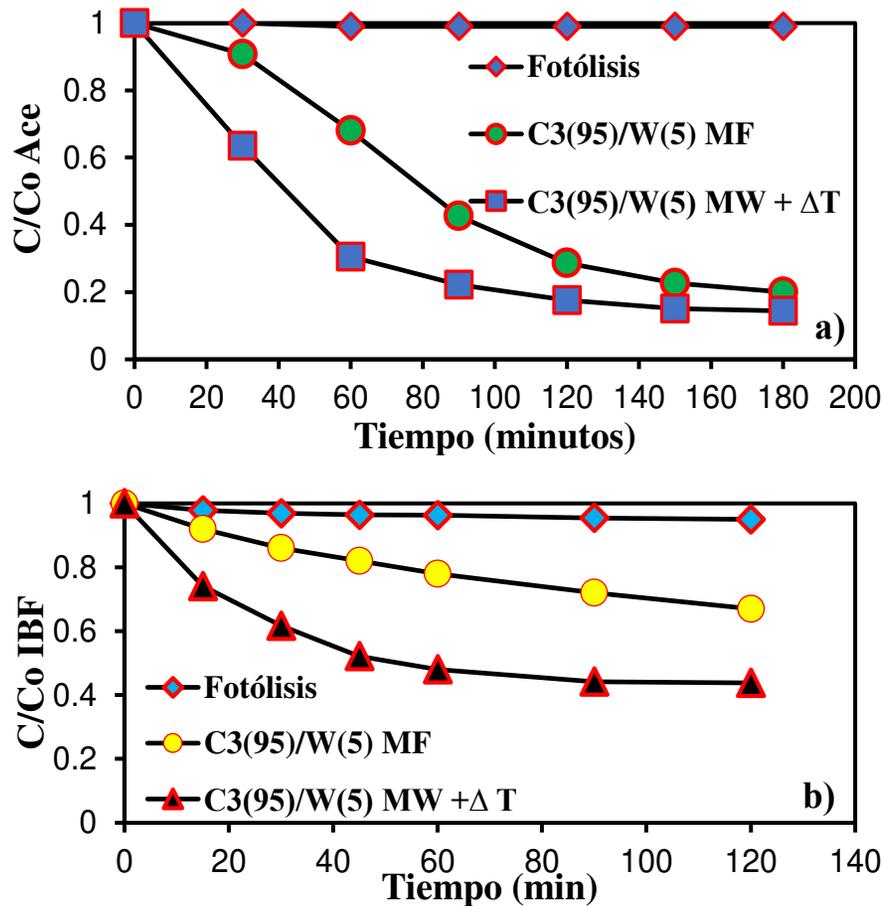
Material	Área Superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
C3(95)/W(5) MF	19
C3(95)W(5) in situ	51
C3(50)/W(50) MF	11
C3(50)/W(50) in situ	10

Como se puede apreciar, obtener los compositos por MW +  $\Delta T$  se obtiene un incremento en el área superficial comparando con sus homólogos al obtenerlos por mezcla física, llegando a tener un aumento de 2.7 veces, como en el caso de la relación 95/5. Como se

ha mencionado anteriormente, el realizar síntesis por microondas y exfoliaciones del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nos proporciona un aumento del área superficial.

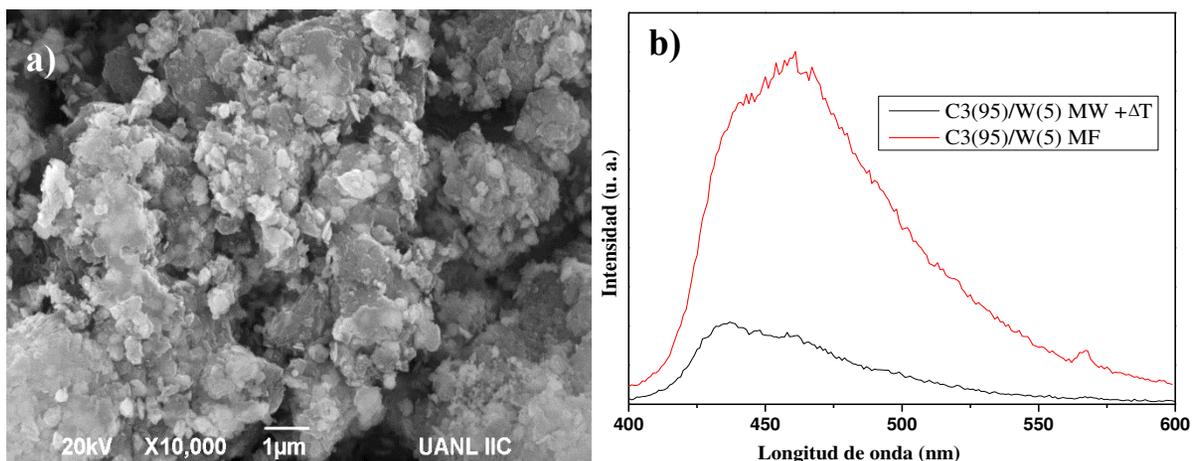
### **3.6.5 Pruebas fotocatalíticas de degradación de medicamentos**

Las pruebas de degradación de fármacos usando la muestra C3(95)/W(5) MW +  $\Delta T$ , se muestran en la figura 48. En el inciso a) se expone la degradación del ACE con la muestra obtenida por in situ, donde podemos apreciar un incremento en el porcentaje de degradación del 6% en comparación de la mezcla física. Continuando con el análisis de la gráfica del inciso a) notamos en la muestra de sintetizada por MW +  $\Delta T$  que entre 2 y 3 horas de reacción se contempla una diferencia de 4%, por lo tanto, se optó por reducir el tiempo de exposición a la luz simulada de las futuras pruebas a 2 horas de reacción, tiempo óptimo en el que degradamos poco más del 80% de la molécula. En el inciso b) de la figura 48 se compara la eficiencia fotocatalítica de la muestra C3(95)/W(5) MW +  $\Delta T$  y de C3(95)/W(5) MF, donde contemplamos el aumento del porcentaje de degradación de la primera muestra contra la segunda de hasta el 23% en un tiempo de 2 horas.



**Figura 47.-** Pruebas de degradación con C3(95)/W(5) MW + ΔT a) Acetaminofén 15 ppm y b) Ibuprofeno 10 ppm

La mejora en la actividad fotocatalítica del compuesto binario in situ se lo podemos conferir a tres cosas: una de ellas es el aumento del área superficial de 2.7 veces de la muestra por MW + ΔT en comparación por MF, la segunda es una disminución de la señal de fotoluminiscencia de la muestra sintetizada por in situ diciéndonos que el material tiene una baja recombinación de cargas (Ver figura 49 inciso a)) y por último la morfología del compuesto donde las láminas del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> están más expuestas, debido a la doble exfoliación que realizamos en la síntesis (Ver figura 49 inciso b)).

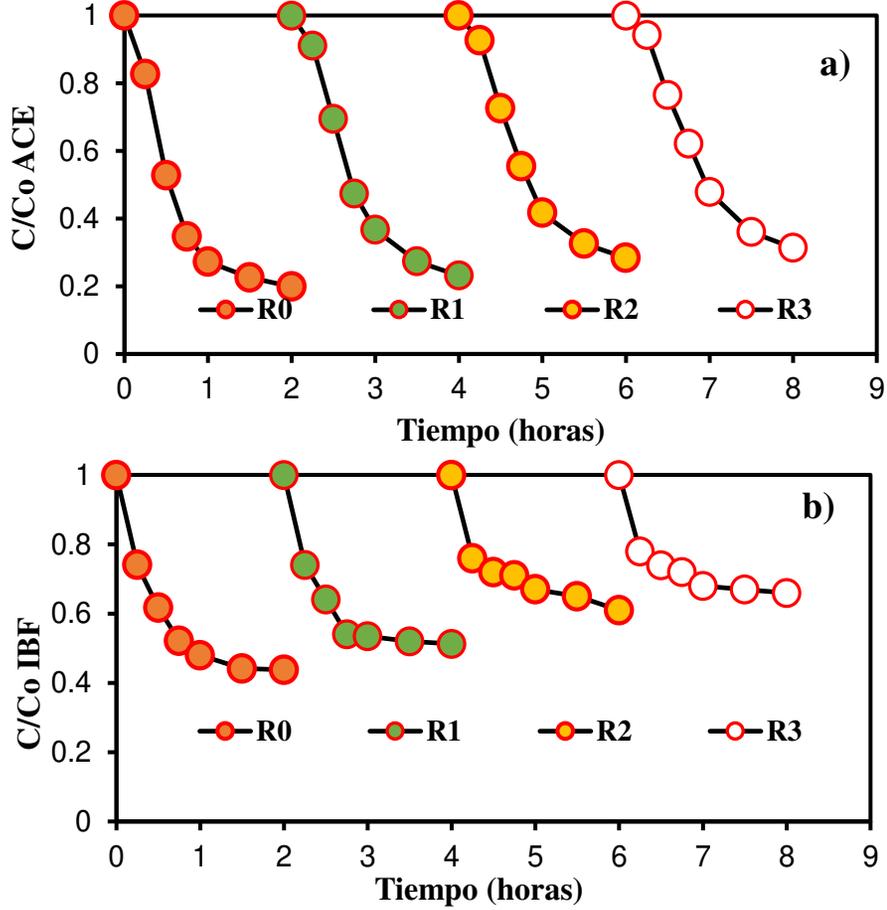


**Figura 48.** - a) Micrografía de C3(50)/W(50) MW +  $\Delta T$ , b) Espectros de emisión por PL

### 3.6.6 Pruebas de estabilidad

Se realizaron pruebas de estabilidad (Fig. 50) para complementar las reacciones de degradación de los fármacos utilizados como moléculas problema. En el inciso a) se muestra la prueba de estabilidad con la molécula de ACE usando el compuesto binario in situ, el porcentaje de degradación no sufrió grandes cambios en esta prueba, debido a que la diferencia entre la primera y la última prueba de ciclos sucesivos realizados con el analgésico es del 10%, lo que podemos concluir es que no presenta el fenómeno de fotocorrosión al momento de degradar el Acetaminofén, obteniendo un punto a favor para la descontaminación de aguas contaminadas con Acetaminofén.

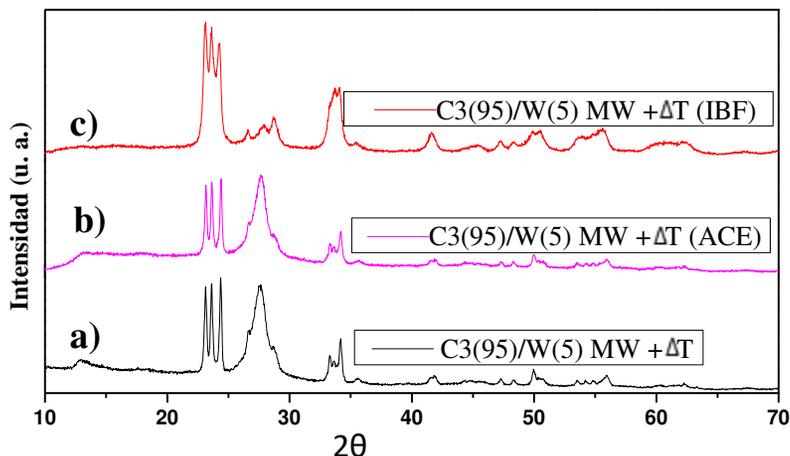
En el inciso b) observamos una tendencia a disminuir el porcentaje de degradación a medida que lo reutilizamos el material para degradar Ibuprofeno, llegando a tener un decremento del 20% al comparar la primera prueba con la última. Posiblemente se esté presentando el problema de la fotocorrosión del material al emplearlo en la descontaminación de aguas que contengan este antiinflamatorio, debido a una adhesión de la molécula a la superficie del compuesto binario obstruyendo sus sitios activos.



**Figura 49.-** Pruebas de estabilidad usando C3(95)/W(5) MW +  $\Delta T$  a) ACE y b) IBF

Se realizaron análisis de DRX a la muestra C3(95)/W(5) MW +  $\Delta T$  después del cuarto ciclo realizado en las pruebas de estabilidad de ACE e IBF, con la finalidad de corroborar el fenómeno de fotocorrosión en el material antes mencionado. En la Figura 51 inciso a) se muestra el patrón de difracción de la muestra C3(95)/W(5) MW +  $\Delta T$  antes de las pruebas, donde nos podemos percatar de las reflexiones principales del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, en 13° y 27° en 2 $\theta$ , y del WO<sub>3</sub>, las 3 señales entre 22° y 25° en 2 $\theta$ . En el inciso b), se presenta el resultado del análisis por DRX del compuesto binario después de la prueba de estabilidad con el Acetaminofén, mostrándonos que no se presenta ninguna diferencia significativa antes y después de la prueba, lo que nos da indicio que la fotocorrosión no se presenta en el material. En el inciso c) se expone el difractograma de la muestra del compuesto binario

después de recuperar la muestra en el cuarto ciclo, al comparar el inciso a) con el inciso c) nos encontramos con la diferencia en la disminución de las reflexiones del nitruro de carbono y una baja cristalinidad en las reflexiones del óxido de tungsteno.



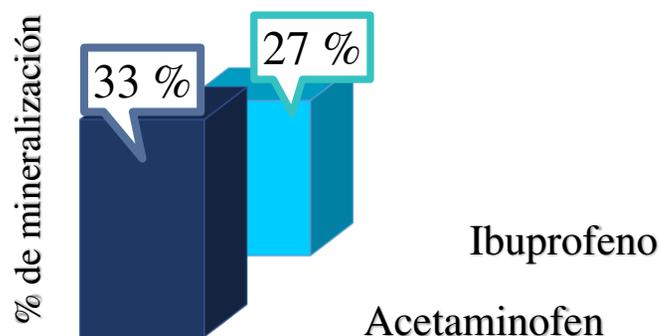
**Figura 50.-** Patrón de difracción de C3(95)/W(5) MW + ΔT a) Antes de la reacción fotocatalítica, b) Recuperado de la reacción con ACE y c) Recuperado de la reacción de IBF

En resumen, la disminución en la actividad fotocatalítica del C3(95)/W(5) MW + ΔT para degradar Ibuprofeno se debe a la presencia orgánica en la superficie del material y posiblemente a una mayor pérdida del fotocatalizador en comparación a la degradación de Acetaminofén.

### 3.6.7 Grado de mineralización

También se realizaron pruebas de grado de mineralización que se alcanzó al término de la reacción fotocatalítica del analgésico y del antiinflamatorio. La figura 52 muestra los resultados del análisis de Carbón Orgánico Total de los medicamentos antes mencionados, para el caso de ACE se alcanzó una mineralización del 33%, mientras que en el caso del IBF fue del 27% en ambos casos en el mismo periodo que duro la reacción, que fue de 2 horas.

Los resultados obtenidos muestran la factibilidad de utilizar el compuesto C3(95)/W(5) MW + ΔT para la conversión de las moléculas orgánicas a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en tiempos de reacción cortos.



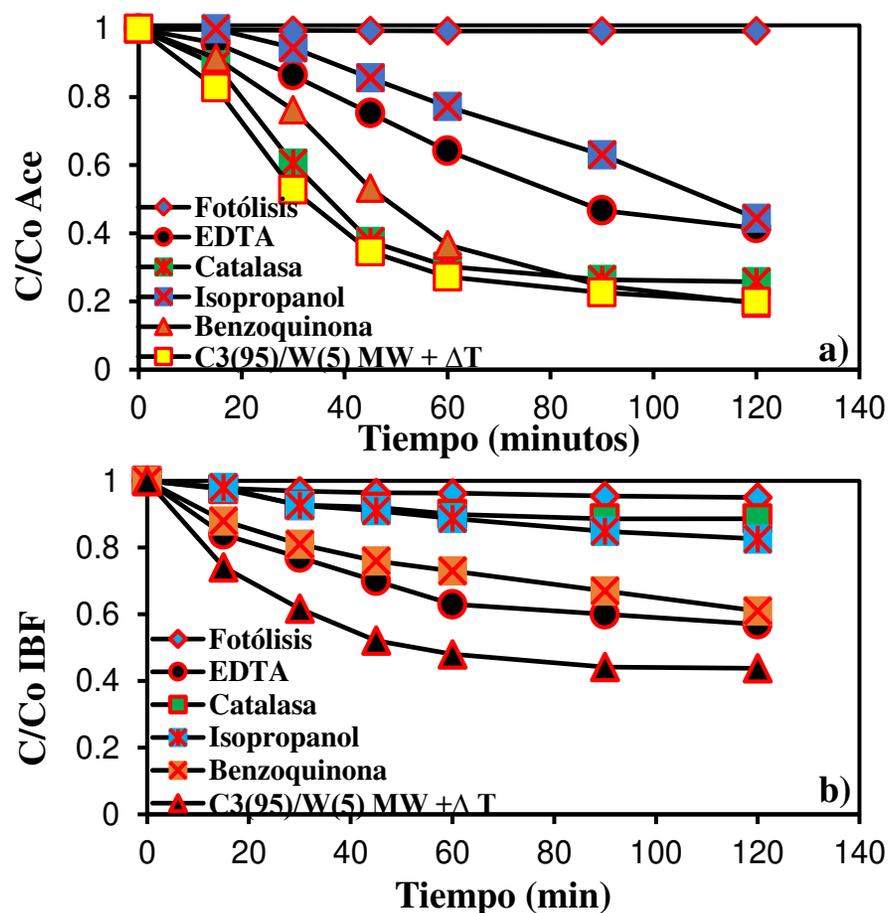
**Figura 51.-** Prueba de mineralización usando C3(95)/W(5) MW +  $\Delta T$  con ACE e

### 3.6.8 Mecanismo de degradación

Para conocer las especies oxidantes que participan durante la reacción de fotocátalisis, y así proponer un posible mecanismo de reacción, se realizaron pruebas con atrapadores de especies. El procedimiento que se siguió esta descrito en el apartado 2.10, en el que se sigue los pasos de una prueba normal y se le adiciona las cantidades necesarias de los diferentes scavengers.

En la figura 53 inciso a) se muestra la cinética de degradación de Acetaminofén, se observa que la adición de EDTA y de Isopropanol disminuyen el porcentaje de degradación en comparación con la muestra C3(95)/W(5) MW +  $\Delta T$  sin los atrapadores, por lo tanto los huecos ( $h^+$ ) y los OH son los encargados de descomponer la molécula de ACE.

En el inciso b) de la figura 53 se observa, que al adicionar el Isopropanol y la Catalasa frenan la reacción fotocatalítica en la degradación de IBF, por ende, son el peróxido de hidrogeno ( $H_2O_2$ ) y los OH los responsables de degradar la molécula de IBF.



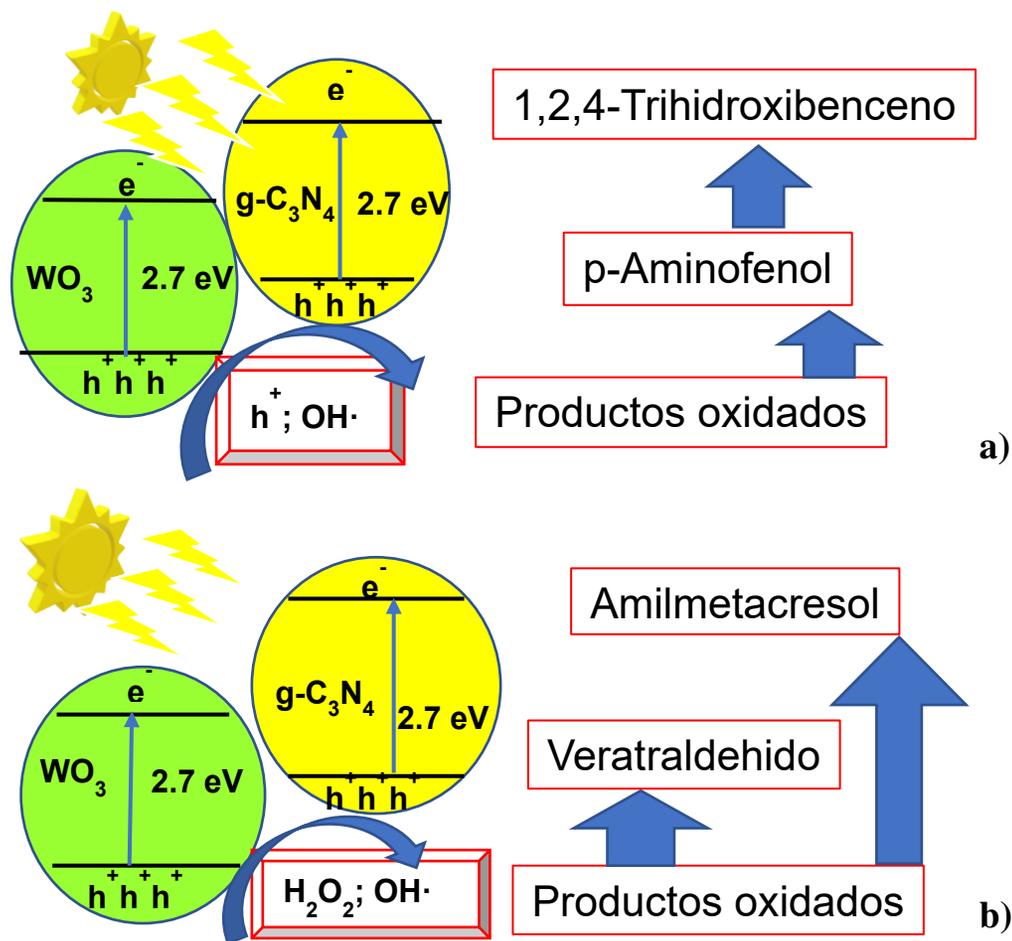
**Figura 52.-** Pruebas de secuestradores de especies en la degradación de a) ACE y b) IBF usando C3(95)/W(5) MW + ΔT

Con la información que obtuvimos de las pruebas de atrapadores de especies, proponemos los posibles mecanismos que se describen a continuación.

En la figura 54 inciso a) se propone el siguiente mecanismo para la degradación de Acetaminofén por fotocatalisis, en el que los huecos que son generados en la banda de valencia de los materiales, que no se llegan a recombinar viajan a la superficie del material e interaccionan con la molécula del agua para transformarla en OH, una especie química con alto poder de oxidación y transformar el ACE a ciertos productos oxidados, primero se genera el p-Aminofenol y después a 1,2,4-Trihidroxibenceno de acuerdo a la literatura.

En el inciso b) de la figura 54 se plantea el mecanismo de degradación de Ibuprofeno, donde las especies que participan son el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y los OH, quienes son los responsables de

generar algunos productos oxidados, como pueden ser el Veratraldehído y el Amilmetrasol de acuerdo a la literatura.



**Figura 53.-** Mecanismo de degradación propuesto a partir de los secuestradores de especies con a) ACE y b) IBF usando C3(95)/W(5) (MW +  $\Delta T$ )

### 3.6.9 Pruebas fotocatalíticas en la producción de hidrógeno

Con la finalidad de calcular la producción de hidrogeno del compuesto binario sintetizado por MW +  $\Delta T$ , se utilizó un cromatógrafo de gases con las mismas condiciones descritas en el apartado 2.11. En la figura 55 se expone la comparativa entre la muestra C3(50)/W(50) por MF y C3(50)/W(50) por MW +  $\Delta T$ , donde se observa una mejora en la producción de hidrógeno de 1.45 veces a favor del compuesto sintetizado por in situ.

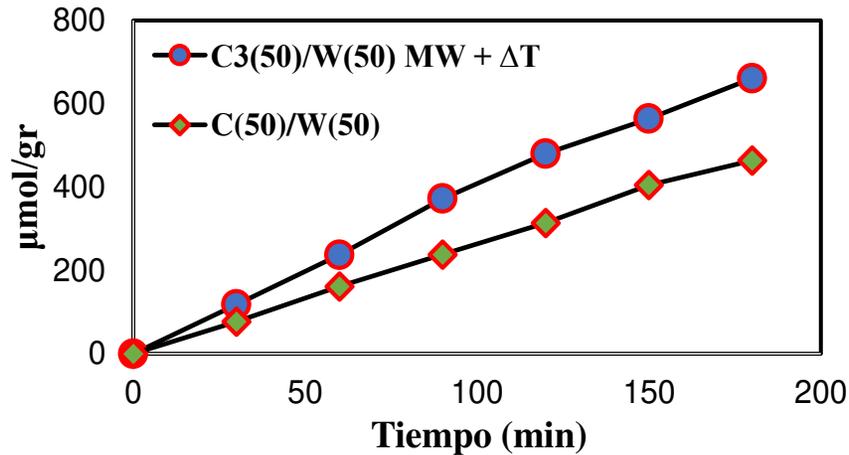


Figura 54.- Prueba de producción de hidrógeno de C3(50)/W(50)

Como ya se discutió en el apartado 3.5.6, tener una relación en peso de 50/50 de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y WO<sub>3</sub> nos proporciona una mejora en la separación de las cargas debido a la distribución de las nanopartículas del oxido de tungsteno sobre el nitruro de carbono (Ver figura 56 inciso a)), tal como se muestra en la figura #, provocando que ambos materiales participen en la prueba fotocatalítica al formarse un esquema Z, y con ayuda de los espectros de fotoluminiscencia nos encontramos con una disminución en los espectros de emisión del composito binario in situ, como observa en el inciso b) de la figura 56

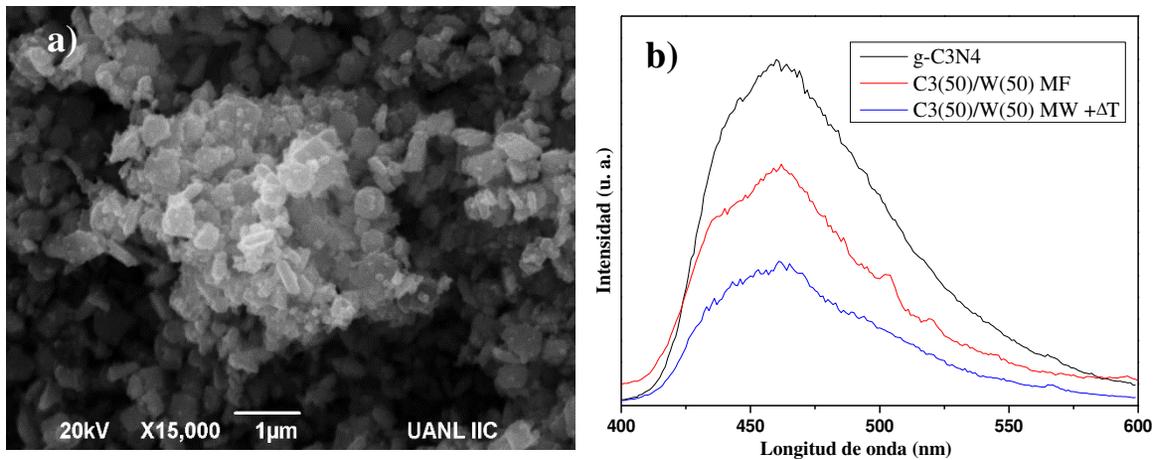
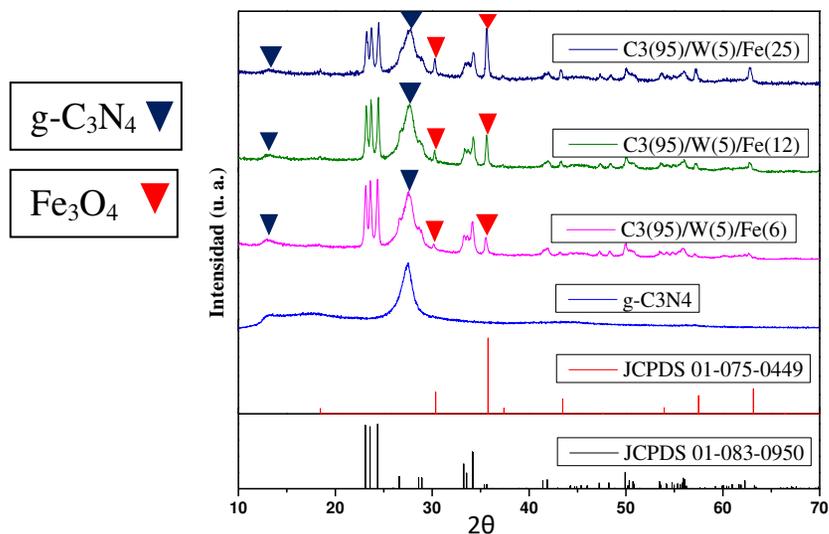


Figura 55.- a) Micrografía de C3(50)/W(50) MW +  $\Delta T$ , b) Espectros de emisión por PL

### 3.7 Caracterización de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> por Mezcla Física

### 3.7.1 Difracción de rayos X

Tomando como base las pruebas de degradación de medicamentos de los compositos binarios, se seleccionó la muestra C3(95)/W(5), ya que fue el composito que tuvo mayor actividad fotocatalítica y será esta la relación que se utilizará para la adición de la magnetita por mezcla física. En la figura 57 se muestra el patrón de difracción del composito ternario con diferentes cantidades de magnetita: 6, 12 y 25 miligramos. En el difractograma se observa las reflexiones principales del óxido de tungsteno, del nitruro de carbono y las más intensas de la magnetita, corroborando la presencia de los tres materiales en las mezclas.

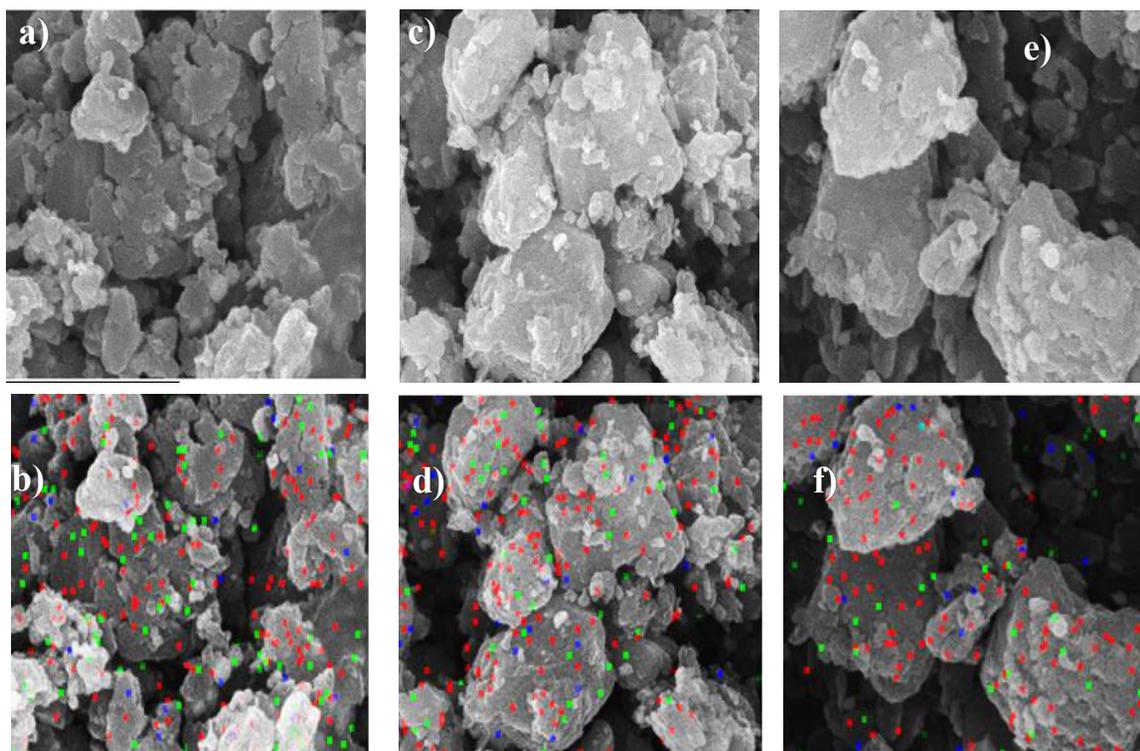


**Figura 56.-** Patrón de difracción de los compositos ternarios g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

### 3.7.2 Microscopia Electrónico de Barrido

La morfología y distribución del composito ternario se estudió por MEB (Ver figura 58). En las micrografías a), c) y e) se muestra la misma morfología que en la muestra sin magnetita, laminas grandes con un tamaño mayor a 1 μmetro y hojuelas pequeñas menores de 100 nm, las partículas irregulares de la magnetita no se aprecian de manera visual, es por ello que se realizó un mapeo de la zona donde se tomó la micrografía para corroborar la presencia de este último material. En las micrografías b), d) y f) se observa el mapeo de la zona en donde se corrobora la presencia del carbono en los puntos rojos, el tungsteno en color azul y la del hierro en verde. Los tres mapeos nos indican que a

medida que va aumentando la cantidad de magnetita adicionada a la mezcla va aumentando su presencia, tomando una tonalidad cada vez más oscura en las muestras.



**Figura 57.-** Micrografías de los compositos g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: a) C3(95)/W(5)/Fe(25), b) Mapeo C3(95)/W(5)/Fe(25), c) C3(95)/W(5)/Fe(12), d) Mapeo C3(95)/W(5)/Fe(12), e) C3(95)/W(5)/Fe(6) y f) Mapeo C3(95)/W(5)/Fe(6)

Las muestras con diferentes cantidades de magnetita se analizaron por EDS, con el propósito de confirmar que las relaciones a las cuales se prepararon los materiales se mantuvieran de manera proporcional. En la tabla 21 se presentan los resultados obtenidos del análisis que se realizaron a las muestras C3(95)/W(5)/Fe(25), b) C3(95)/W(5)/Fe(12) y c) C3(95)/W(5)/Fe(6) en los incisos a), b) y c) respectivamente. En todos los incisos corroboramos la presencia de los elementos que componen a los compositos, además muestran la misma tendencia en la que el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> es mayor que WO<sub>3</sub> y aún más grande que el Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, también que la relación experimental es muy cercana al teórico en los 3 casos.

**Tabla 20.-** Datos obtenidos por EDS de los compositos g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> por MF  
a) C3(95)/W(5)/Fe(25), b) C3(95)/W(5)/Fe(12) y c) C3(95)/W(5)/Fe(6)

Elemento	Weight%	Atomic%	Comp%	Formula	Elemento	Weight%	Atomic%	Comp%	Formula
C	40.12	44.68			C	38.56	44.83		
N	46.37	47.86	86.49	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	N	47.76	47.65	86.32	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
Fe	4.68	1.21	8.83	WO <sub>3</sub>	Fe	1.76	0.44	11.92	WO <sub>3</sub>
W	5.36	0.42	4.68	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	W	4.19	0.32	1.76	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
O	3.47	5.82			O	7.73	6.75		
Totals	100.00			<b>a)</b>	Totals	100.00			<b>b)</b>

Elemento	Weight%	Atomic%	Comp%	Formula
C	41.48	46.89		
N	50.96	49.49	92.44	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
Fe	0.66	0.16	6.9	WO <sub>3</sub>
W	3.14	0.23	0.66	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
O	3.76	3.21		
Totals	100.00			<b>c)</b>

### 3.7.3 Análisis de área superficial por el método BET

La determinación del área superficial de los compositos se calculó con el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET) por medio de la fisisorción de nitrógeno. En la tabla 22 se muestran los valores del área de los compositos ternarios y el binario para realizar una comparativa, y observamos una disminución del área superficial a medida que aumentamos la cantidad de magnetita a la mezcla, esto puede deberse a que el valor del área de la magnetita es menor que del composito binario (36 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>), y menor al del nitruro de carbono (18 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) que es el material de mayor proporción en la mezcla.

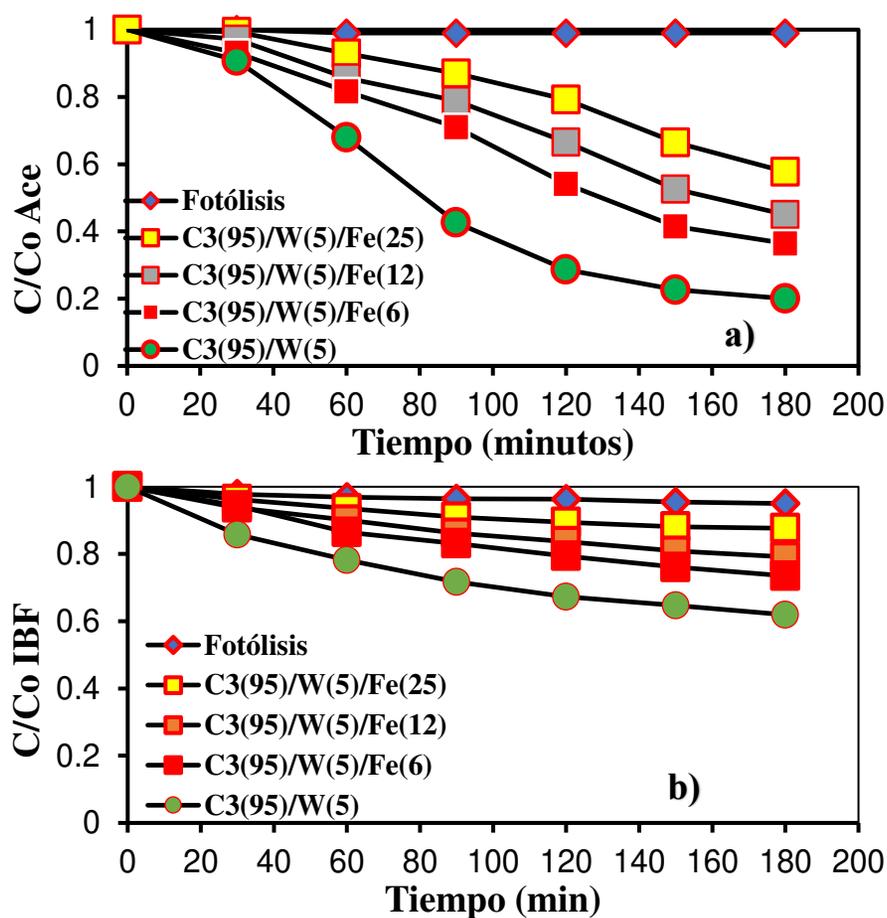
**Tabla 21.-** Área superficial de los compositos g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> por mezcla física

Material	Área Superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
C3(95)/W(5)	19
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	12
C3(95)/W(5)/Fe(6)	18
C3(95)/W(5)/Fe(12)	15
C3(95)/W(5)/Fe(25)	14

### 3.7.4 Pruebas fotocatalíticas en degradación de fármacos

Se realizaron pruebas fotocatalíticas de degradación de medicamentos, esto con el fin de probar una mejora en la actividad comparando el compuesto binario C3(95)/W(5) y los compósitos con diferentes cantidades de magnetita.

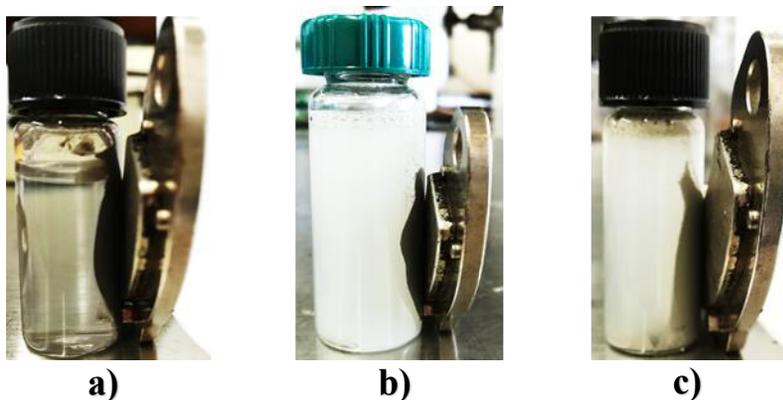
La figura 59 inciso a) e inciso b) se muestran las cinéticas de degradación de Acetaminofén e Ibuprofeno respectivamente, en ambas figuras se llega a observar una cierta disminución en el porcentaje de degradación de una manera progresiva, ya que, al aumentar la cantidad de magnetita en el compuesto el desempeño fotocatalítico va disminuyendo con ambos medicamentos.



**Figura 58.-** Pruebas de degradación en presencia de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> y de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a) Acetaminofén y b) Ibuprofeno

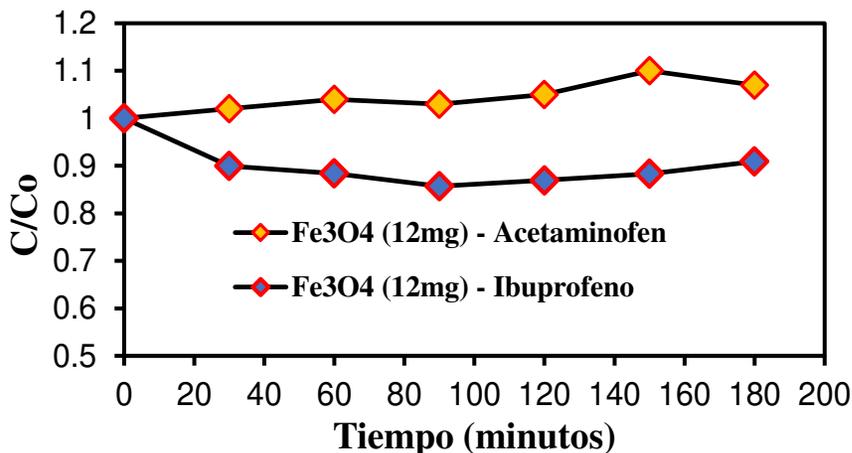
En el caso del analgésico, desde un 80% de degradación con la muestra C3(95)/W(5) hasta un 43% con la muestra C3(95)/W(5)/Fe(25) una diferencia del 53% en el mismo tiempo de reacción. Para el antiinflamatorio, la eficiencia fue de 40% de remoción del

Ibuprofeno con la relación 95/5 de nitruro de carbono con óxido de tungsteno y un 12% de degradación con la misma muestra C3(95)/W(5)/Fe(25). A pesar de presentar una ligera disminución en la actividad fotocatalítica, se obtiene el beneficio de poder recuperar el composito ternario con ayuda de un campo magnético (Ver figura 60).



**Figura 59.-** Interacción de los compositos con magnetita a un campo magnético por 2 min: a) C3(95)/W(5)/Fe(25), b) C3(95)/W(5)/Fe(12) y c) C3(95)/W(5)/Fe(6)

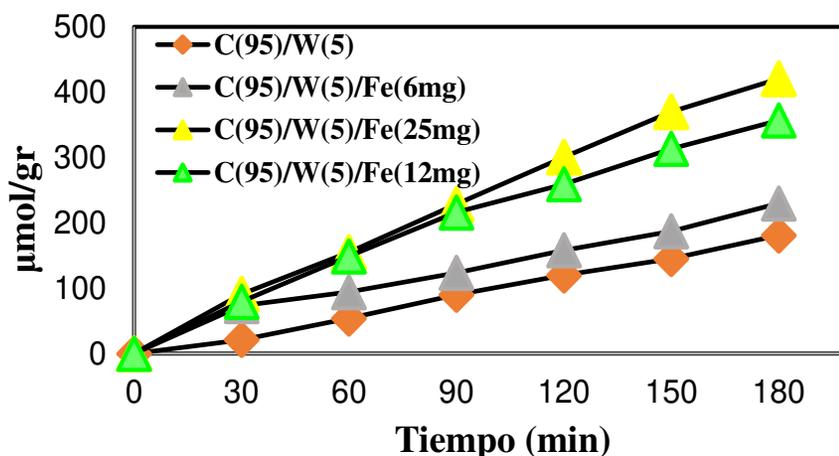
Para comprender mejor el posible comportamiento de la magnetita con los medicamentos seleccionados, se realizaron las mismas pruebas y condiciones, pero con la magnetita sola. En la figura 61 se muestra la cinética del  $Fe_3O_4$ , donde se observa que el material magnético se acompleja al momento de encender la fuente de luz con ambos medicamentos, formando otro tipo de compuestos diferentes a los de un inicio.



**Figura 60.-** Pruebas de degradación con Acetaminofén e Ibuprofeno en presencia  $Fe_3O_4$

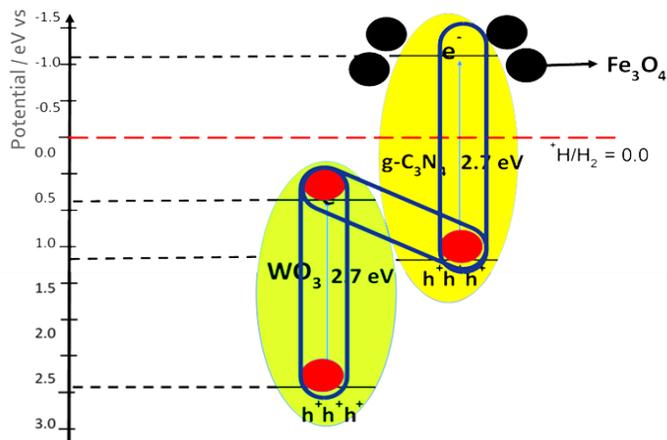
### 3.7.5 Pruebas fotocatalíticas para producción de hidrógeno

Al observar los resultados de las pruebas de degradación se procedió a utilizar los compositos ternarios para su evaluación en la producción de hidrógeno, se utilizó las mismas muestras que en el apartado 3.5.4. En la figura 62 se observa la cinética de producción de H<sub>2</sub>, en la gráfica se observa un comportamiento opuesto al de degradación. En esta prueba la adición de la magnetita favorece la reacción fotocatalítica, y a medida que aumenta la cantidad de magnetita aumenta la producción hasta 2.4 veces comparando al muestra sin magnetita y la muestra C3(95)/W(5)/Fe(25).



**Figura 61.-** Prueba de producción de hidrógeno con los compositos g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

El posible mecanismo que estuviera favoreciendo la reacción se muestra en la figura 63, donde se muestra la posición de bandas teórico del nitruro de carbono y óxido de tungsteno



**Figura 62.-** Esquema de posible proceso fotocatalítico usando g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

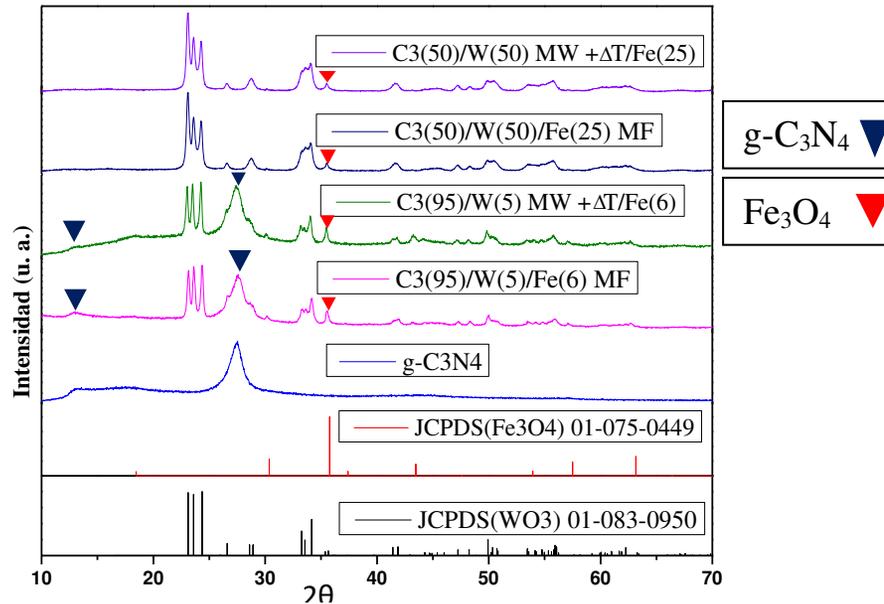
Con los resultados obtenidos, se eligieron las muestras C3(95)/W(5) y C3(50)/W(50) para continuar con la siguiente fase, que es sintetizar los compositos binarios por microondas asistido con tratamiento térmico, para después probarlos en la degradación de fármacos y producción de hidrógeno, respectivamente.

### 3.8 Caracterización de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in situ

#### 3.8.1 Difracción de rayos X

Los compositos ternarios se obtuvieron al sintetizar in situ el composito de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> g-por radiación de microondas más tratamiento térmico, después de ello se adicionó la magnetita con ayuda de mezcla física. Las relaciones que se eligieron fueron: 95/5 para posteriormente agregar 6 mg de magnetita para la degradación de medicamentos, y 50/50 con 25 mg de magnetita para la producción de hidrógeno.

En la figura 64 se muestran los difractogramas de los composites ternarios con las tarjetas de identificación del  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y el difractograma del  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , también se presentan las comparativas entre Mezcla física (MF) y MW +  $\Delta T$ .



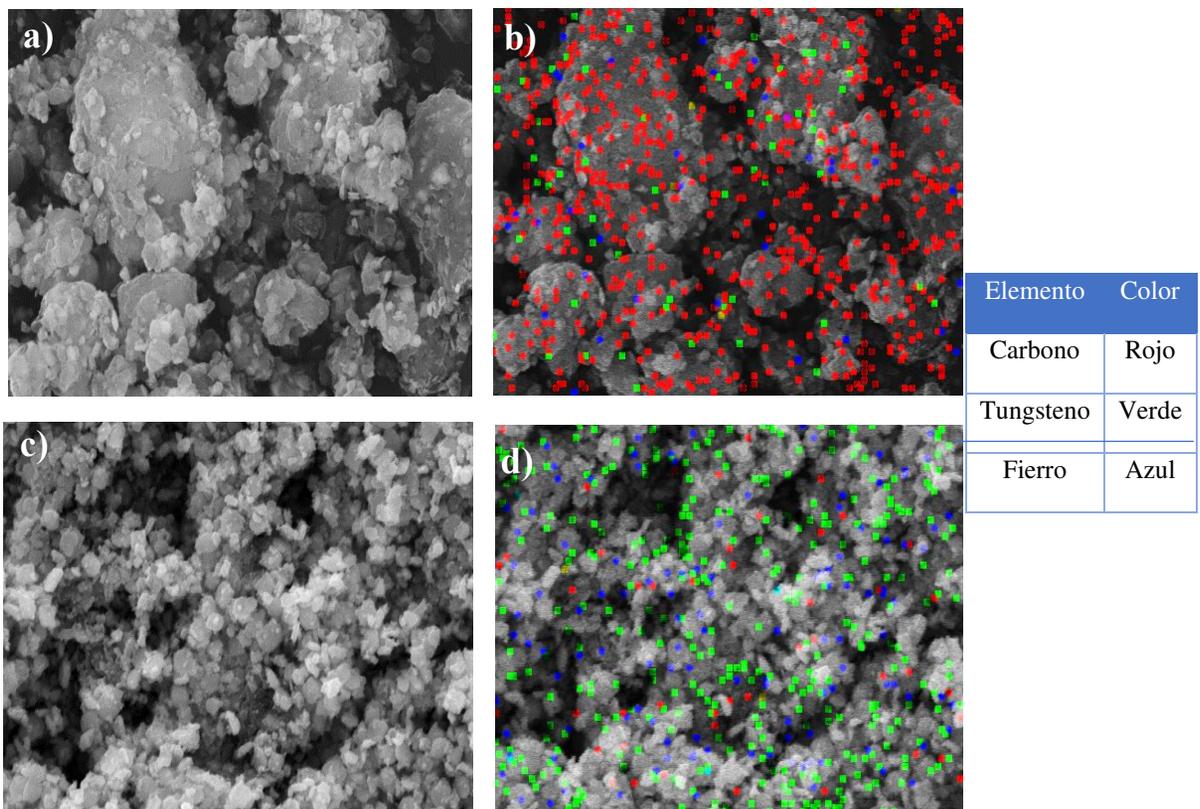
**Figura 63.-** Patrón de difracción de los composites de  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$  por MF y MW +  $\Delta T$

Observando de las muestras C3(95)/W(5)/Fe(6) encontramos las 2 únicas reflexiones del nitruro de carbono en  $13^\circ$  y  $27^\circ$  en  $2\theta$ , así como, las reflexiones del óxido de tungsteno entre  $23$  y  $25^\circ$  en  $2\theta$ , y por último la reflexión de la magnetita en  $2\theta = 36^\circ$ , estas señales corroboran la presencia de los materiales en el composite. Ahora estudiando las muestras C3(50)/W(50)/Fe(25), no se llega a apreciar los picos característicos del nitruro, si bien, esto no es de preocupación debido a la baja cristalinidad del polímero, por lo que, se buscaran otras técnicas para comprobar la presencia del nitruro de carbono grafítico, las reflexiones que si se aprecian son las del  $\text{WO}_3$  y del Hierro en los ángulos correspondientes de  $2\theta = 23^\circ$ - $25^\circ$  y  $36^\circ$  respectivamente.

### 3.8.2 Microscopio Electrónico de Barrido

La morfología de los composites ternario se realizó mediante la Microscopio electrónico de barrido. La figura 65 se presentan las micrográficas de las muestras: C3(95)/W(5) MW +  $\Delta T$  /Fe(6) y C3(50)/W(50) MW +  $\Delta T$  /Fe(25) en los incisos a) y c) respectivamente.

En el inciso a) se aprecia la morfología del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> de pequeñas laminas, una morfología que se esperaba por el método de síntesis utilizado y por las micrográficas de los apartados 3.2.2 y 3.6.2, también se observa pequeñas partículas que se han depositado en la superficie del nitruro de carbono, estas partículas pueden ser tanto del oxido de tungsteno como de la magnetita, este último se debe a la cantidad que se le adiciono a la mezcla. Para complementar la técnica de MEB se llevó a cabo un Mapeo a la imagen del inciso a) analizar la distribución de los principales elementos del composite ternario, donde podemos notar una buena distribución en la superficie del material con los elementos principales, que son el Carbono (rojo), Tungsteno (verde) y Fierro (azul).



**Figura 64.-** Micrográficas de los composites g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: a) C3(95)/W(5) MW +  $\Delta T$ /Fe(6), b) Mapeo C3(95)/W(5) MW +  $\Delta T$  /Fe(6), c) C3(50)/W(50) MW +  $\Delta T$  /Fe(25) y d) Mapeo C3(50)/W(50) MW +  $\Delta T$  /Fe(25)

La micrografía de la muestra con 25 mg de magnetita se expone en el inciso c) donde podemos contemplar partículas pequeñas, característico del  $WO_3$  y, están cubriendo de manera uniforme las láminas del g- $C_3N_4$ , de igual manera que el apartado 3.6.2 y que se debe al método de síntesis que se utilizó, tampoco se aprecia la morfología del  $Fe_3O_4$  se debe a la poca cantidad de Hierro que se le agrego a la mezcla. Además, se llevó a cabo el análisis por mapping a la muestra C3(50)/W(50) MW +  $\Delta T$  /Fe(25) para reafirmar la presencia del nitruro de carbono y de la magnetita en la mezcla; los puntos en color rojo constatan el carbono y los puntos de color verde reafirman la presencia del hierro, algo más que podemos decir es la buena distribución de los elementos en la superficie de la mezcla que se realizó.

Para examinar que el porcentaje de las relaciones en peso se mantuviera de manera proporcional en la obtención de los compositos ternarios, se llevó a cabo análisis por EDS a ambas muestras. Los resultados de los estudios se muestran en la siguiente tabla, en el inciso a) de la tabla 23 podemos advertir una similitud en los valores del composito ternario por mezcla física, por lo que, el método de síntesis no influyo de manera negativa en la relación en peso del material. El inciso b), el porcentaje del g- $C_3N_4$  y del  $WO_3$  es comparable con los valores del composito binario en la sección 3.6.2, a su vez el porcentaje que se detectó del Fe es semejante con el resultado en la sección 3.7.2, que también se le adiciono 25 mg al composito binario.

**Tabla 22.-** Datos obtenidos por EDS de los compositos g- $C_3N_4$ / $WO_3$ / $Fe_3O_4$ :  
a) C3(95)/W(5)MW +  $\Delta T$ /Fe(6) y b) C3(50)/W(50) MW +  $\Delta T$ /Fe(25)

Elemento	Weight%	Atomic%	Comp%	Formula	Elemento	Weight%	Atomic%	Comp%	Formula
C	47.46	52.93		g- $C_3N_4$	C	9.71	31.53		g- $C_3N_4$
N	44.84	42.88	92.3		N	1.8	4.9	11.51	
Fe	0.75	0.18	6.95	$WO_3$	Fe	3.2	2.26	85.29	$WO_3$
W	2.38	0.17	0.75	$Fe_3O_4$	W	66.08	14.16	3.2	$Fe_3O_4$
O	4.57	3.83			O	19.21	47.14		
Totals	100.00			<b>a)</b>	Totals	100.00			<b>b)</b>

### 3.8.3 Análisis de área superficial por el método BET

Para determinar el valor del área superficial de los compositos ternarios, se procedió a utilizar el análisis de fisorción. Analizando la tabla 27 nos encontramos con un aumento

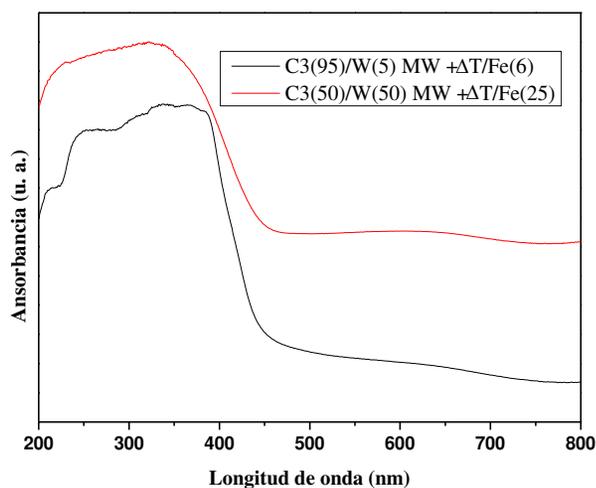
en el valor del área superficial en la muestra con 6 mg de magnetita de casi el doble, como se mencionó en el apartado 3.2.3, se debe a los tratamientos conjuntos del MW y del tratamiento térmico al composito. Mientras tanto, en los materiales donde se adicionó 25 mg de magnetita, los valores del análisis son similares, ocurre lo mismo que en los datos de la tabla # de la sección 3.6.4 y que a su vez está relacionado con la morfología del composito, que por el hecho de tener una morfología de hojuelas pequeñas se adquiere un área superficial baja, también hay que agregar que la adición de Fe a los compositos disminuye el valor del área superficial.

**Tabla 23.-** Área superficial de los compositos g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> por MF y g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>/MW + ΔT/Fe

Material	Área Superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
C3(95)/W(5)/Fe(6) MF	19
C3(95)/W(5)MW + ΔT/Fe(6)	35
C3(50)/W(50)/Fe(25) MF	6
C3(50)/W(50)MW + ΔT/Fe(25)	8

### 3.8.4 Propiedades ópticas

Se realizó el análisis por espectroscopia de reflectancia difusa para obtener los espectros de absorción de los compositos ternarios, y a partir de los espectros calcular el valor del Eg. En la figura 66 se exponen los espectros de las muestras C3(95)/W(5)MW + ΔT/Fe(6) y C3(50)/W(50) MW + ΔT/Fe(25). Analizando los espectros nos damos cuenta que la muestra con mayor cantidad de Fe muestra un desplazamiento hacia longitudes de onda de mayor absorbancia, característico de materiales de hierro, mientras tanto, en la muestra con 6 mg de magnetita el comportamiento es similar a las muestras de los compositos binarios de la sección 3.6.3



**Figura 65.-** Espectros de absorción UV-Vis de los materiales g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> por MW + ΔT

Con los espectros de la figura 66 se calculó la energía de banda prohibida de los materiales con el procedimiento del apartado 2.5.2. Los valores de la energía de banda prohibida se muestran en la tabla 25, en donde nos percatamos que ambos materiales se pueden activar en el rango de luz visible.

**Tabla 24.-** Energía de banda prohibida (E<sub>g</sub>) de los compositos g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> por MW + ΔT

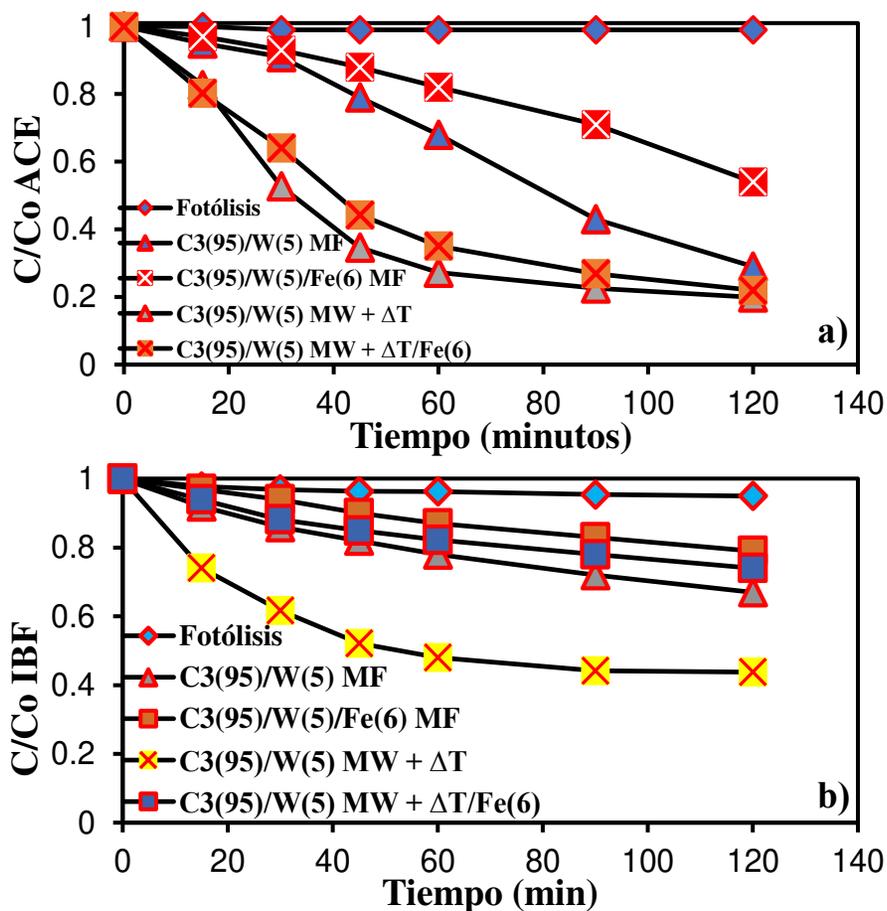
Material	Energía de banda prohibida (eV)
C3(95)/W(5) MW + ΔT/Fe(6)	2.7
C3(50)/W(50) MW + ΔT/Fe(25)	2.4

### 3.8.5 Pruebas fotocatalíticas en degradación de fármacos

La degradación por fotocatalisis de los medicamentos ACE e IBF utilizando los compositos binarios y ternarios se muestran en la figura #, con el propósito de comprobar si la adición de Fe al composito binario in situ provoca una disminución en la actividad fotocatalítica.

En la figura 67 inciso a) se observa que el porcentaje de degradación del analgésico, entre el composito binario y ternario por MF, tiene una diferencia significativa, como ya se

mencionó anterior mente se debe a la interacción entre el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y la molécula con la recuperación del material ternario; mientras tanto realizando la comparativa entre las muestras C3(95)/W(5) MW +  $\Delta T$  y C3(95)/W(5) MW +  $\Delta T/\text{Fe}(6)$  no sucede la misma tendencia, este resultado se lo podemos conferir al método de síntesis del material, el uso de la radiación de microondas sumado a un tratamiento térmico inhibe la interacción del Fe con la molécula problema, además de tener un material que se pueda recuperar del medio de reacción.



**Figura 66.-** Pruebas de degradación utilizando composites binarios por MF y MW +  $\Delta T$ , y ternarios por MF y MW +  $\Delta T/\text{Fe}$  con a) ACE 15 ppm y b) IBF 10 ppm

En el inciso b) de la figura 67 se presentan los resultados de la degradación del antiinflamatorio al utilizar los composites binario y ternario por MF, donde se obtiene una disminución en el porcentaje de degradación de la molécula por la reacción que se produce entre la magnetita y el IBF con la ventaja de la recuperación del material ternario;

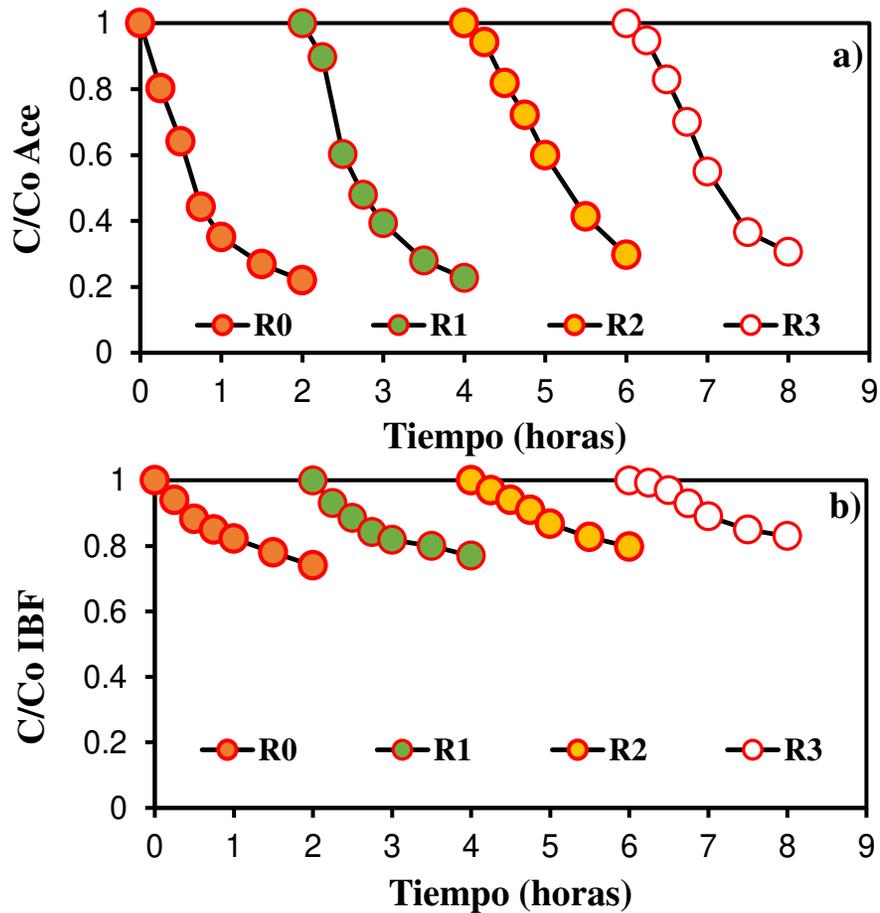
ahora analizando la tendencia entre las muestras de C3(95)/W(5) MW y de C3(95)/W(5) MW +  $\Delta T/Fe(6)$  nos encontramos con la misma tendencia, este problema se abordara más adelante en la sección 3.8.7.

### **3.8.6 Pruebas de estabilidad**

Con la finalidad de determinar la estabilidad del material, se realizaron pruebas sucesivas, en donde se recuperaba el material y se volvía utilizar con las mismas condiciones de concentración de la molécula problema. Dichas pruebas se muestran en la siguiente figura.

En el inciso a) de la figura 68 se observa como la actividad fotocatalítica se mantiene al probar ciclos sucesivos con la molécula de Acetaminofén, ya que, el porcentaje de degradación entre la primera y la cuarta prueba la diferencia es del 9%, además de degradar cerca del 100% el analgésico tenemos la ventaja de recuperar todo el material del medio de reacción una vez terminada las pruebas realizadas.

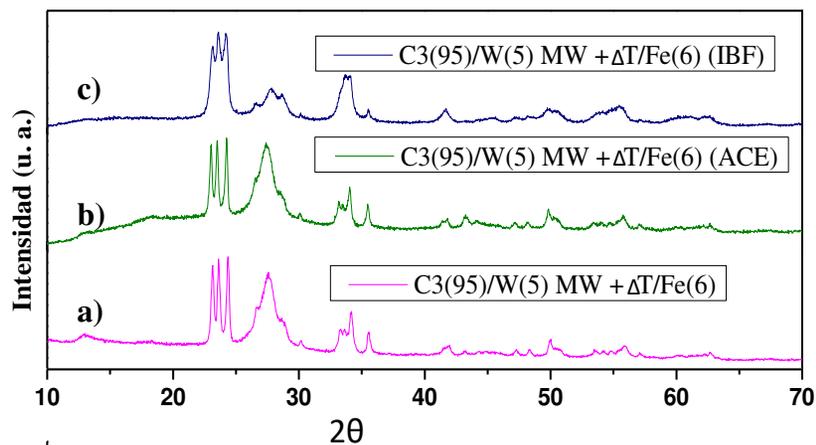
En el inciso b) notamos un descenso gradual en el porcentaje de degradación a medida que reutilizamos el composito ternario para degradar el IBF, de casi el 15% entre la primera y cuarta prueba sucesiva.



**Figura 67.-** Pruebas de estabilidad usando C3(95)/W(5) MW +  $\Delta T/Fe(6)$   
a) Acetaminofén y b) Ibuprofeno

Se hicieron análisis de DRX a la muestra C3(95)/W(5) MW +  $\Delta T/Fe(6)$  despuesta de la cuarta prueba utilizando para descontaminar el ACE e IBF, con el propósito de corroborar el fenómeno de fotocorrosión del material utilizado. En la Figura 69 inciso a) se muestra el patrón de difracción de la muestra C3(95)/W(5) MW +  $\Delta T/Fe(6)$  después de obtenerlo y sin probarlo en las pruebas de fotocatalisis, donde nos podemos percatar de las reflexiones principales del g- $C_3N_4$ , en  $13^\circ$  y  $27^\circ$  en  $2\theta$ , del  $WO_3$  las 3 señales entre  $22^\circ$  y  $25^\circ$  en  $2\theta$ , y por ultimo una pequeña reflexión en  $36^\circ$  correspondiente al  $Fe_3O_4$ . En el inciso b), se presenta el resultado del análisis por DRX del composito ternario después de la prueba de estabilidad con el Acetaminofén, mostrándonos que no se presenta ninguna diferencia significativa antes y después de la prueba, lo que nos da indicio que la fotocorrosión no se presenta en el material. En el inciso c) se expone el difractograma de la muestra del composito ternario después de recuperar la muestra en el cuarto ciclo de

degradación con IBF, al comparar el inciso a) con el inciso c) nos encontramos con la diferencia en la disminución de las reflexiones del nitruro de carbono, una baja cristalinidad en las reflexiones del óxido de tungsteno y de la magnetita.

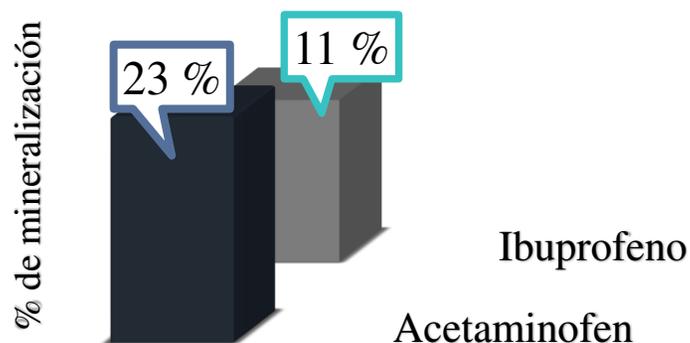


**Figura 68.**- Patrón de difracción de C3(95)/W(5) MW + ΔT/Fe(6) a) Antes de la reacción fotocatalítica, b) Recuperado de la reacción con ACE y c) Recuperado de la reacción de IBF

En resumen, la disminución en la actividad fotocatalítica del C3(95)/W(5) MW + ΔT/Fe(6) para degradar Ibuprofeno se debe a la presencia orgánica en la superficie del material y posiblemente a una mayor pérdida del fotocatalizador en comparación a la degradación de Acetaminofén

### 3.8.7 Grado de mineralización

Para averiguar el grado de mineralización que se logró al término de las pruebas de degradación, se procedió a analizar el carbón orgánico total. Los resultados obtenidos del análisis se observan en la figura 70. Comparando los resultados de la figura de abajo con los datos de la sección 3.6.7, nos percatamos que el compuesto ternario obtiene un porcentaje de mineralización menor, en comparación con el binario; para el ACE una reducción del 33 al 23%, para el IBF del 27 al 11%. No obstante, el tiempo que se le dio a las pruebas fotocatalíticas fue de 2 horas, en un tiempo corto, se logró un buen porcentaje de mineralización, además se obtiene una recuperación total del material fotocatalítico del medio de reacción



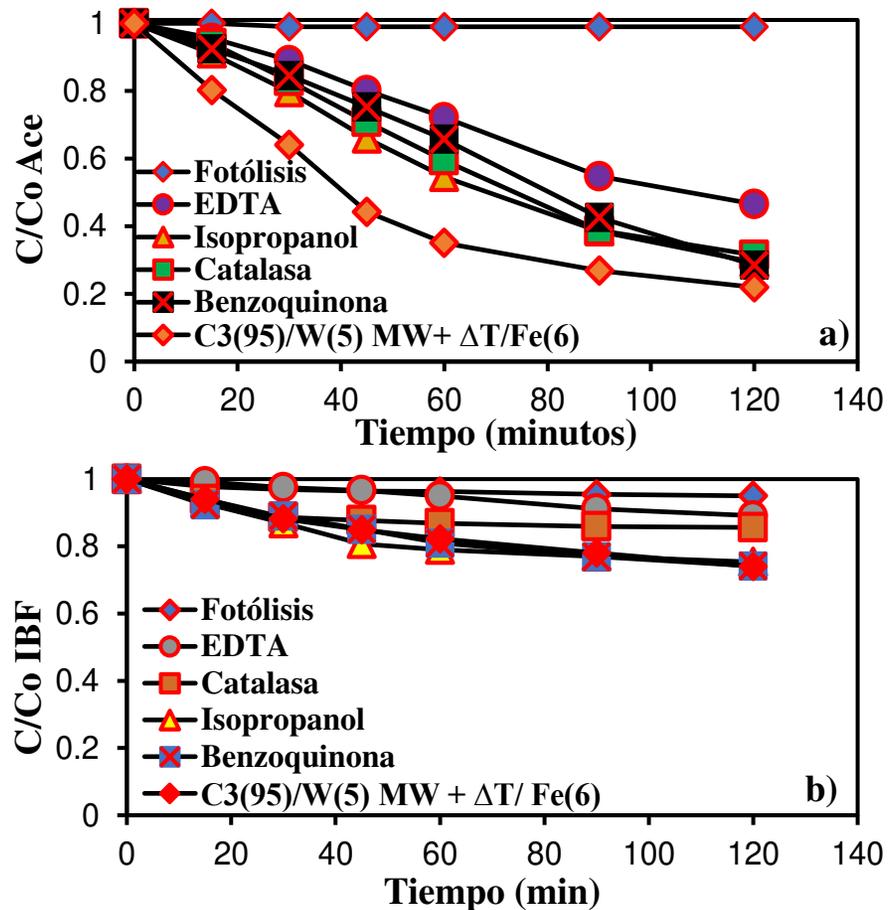
**Figura 69.-** Prueba de mineralización usando C3(95)/W(5) MW +  $\Delta$ T/Fe(6) con ACE e

### 3.8.8 Mecanismo de degradación

Con la finalidad de conocer las especies oxidantes que tienen parte en la degradación durante el proceso de fotocátalisis para la degradación de medicamentos, se siguió los pasos descritos en la sección 2.9, en donde solo se agregó las cantidades necesarias de los diferentes atrapadores de especies en la solución.

En la figura 71 inciso a) se presentan la cinética de degradación de la molécula de ACE con y sin los scavengers, analizando la gráfica nos encontramos que con agregar el EDTA a la solución la actividad fotocatalítica disminuye en comparación, si adicionamos los demás atrapadores, en consecuencia, los huecos que se generan en la reacción son los encargados de degradar el analgésico.

En el inciso b) de la figura 71 notamos que el agregar la Catalasa y el EDTA a la prueba retardan el proceso, obteniendo un porcentaje menor, en comparación sin incluir estos atrapadores, por ende, como el peróxido de hidrogeno como los huecos son los responsables de degradar el IBF.



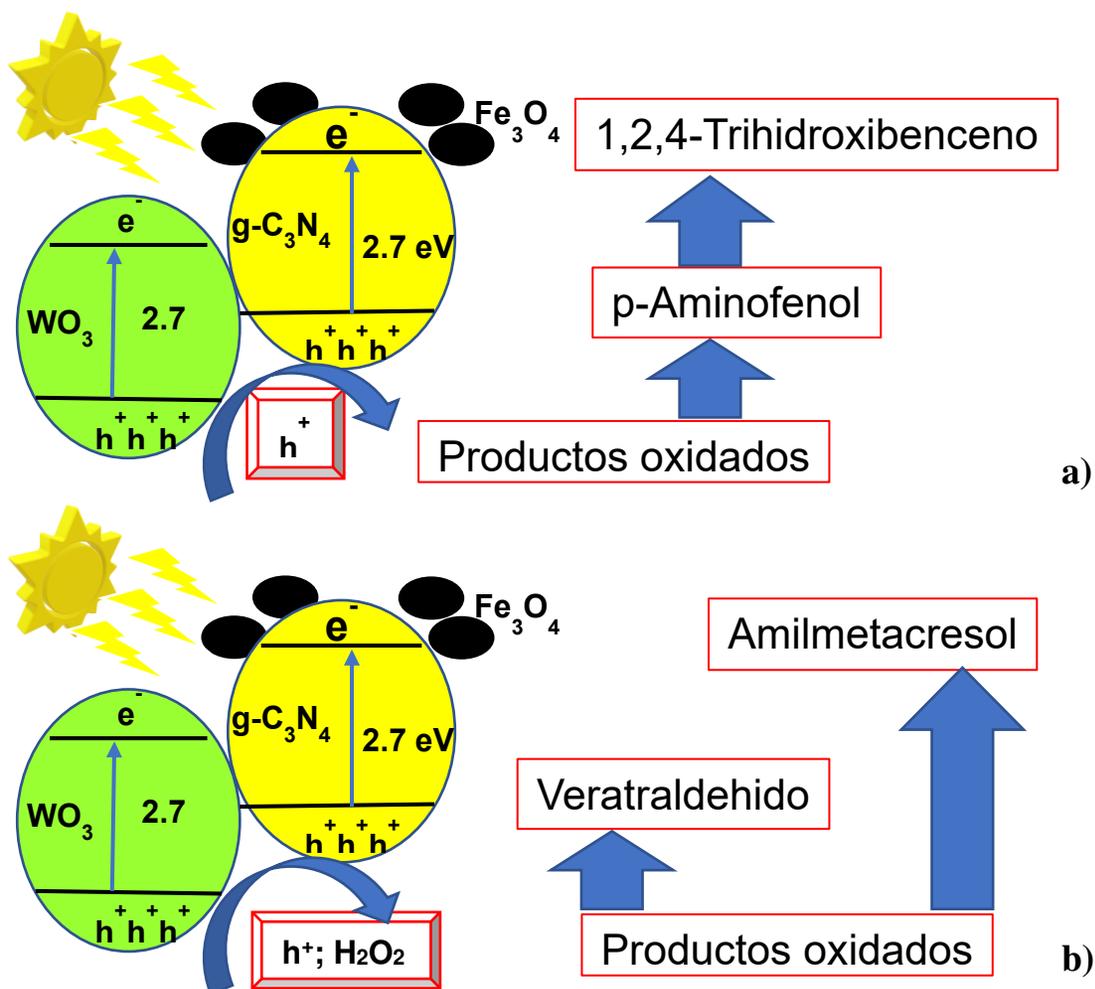
**Figura 70.-** Pruebas de secuestradores de especies en la degradación de a) ACE y b) IBF usando C3(95)/W(5) MW + ΔT/Fe(6)

Con la información de las gráficas anteriores proponemos los posibles mecanismos para la degradación de Acetaminofén e Ibuprofeno.

En la figura 72 inciso a) proponemos el siguiente mecanismo para la degradación de ACE, como se mencionó anteriormente los huecos son los encargados de degradar dicha molécula, los  $h^+$  son generados en la banda de valencia del  $WO_3$  y del  $g-C_3N_4$  que no se recombinaron con los  $e^-$ , viajan a la superficie del material, interaccionando con la

molécula problema, produciendo ciertos productos oxidados, primero se genera el p-Aminofenol y después a 1,2,4-Trihidroxibenceno de acuerdo a la literatura.

El inciso b) se propone el siguiente mecanismo para la degradación de IBF, donde los huecos de la banda de valencia del óxido de tungsteno y del nitruro de carbono viajan a la superficie del material para atacar a la molécula, también algunos de ellos interactúan con la molécula del agua para generar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, para formar ciertos productos oxidados, como pueden ser el Veratraldehído y el Amilmetacresol de acuerdo a la literatura

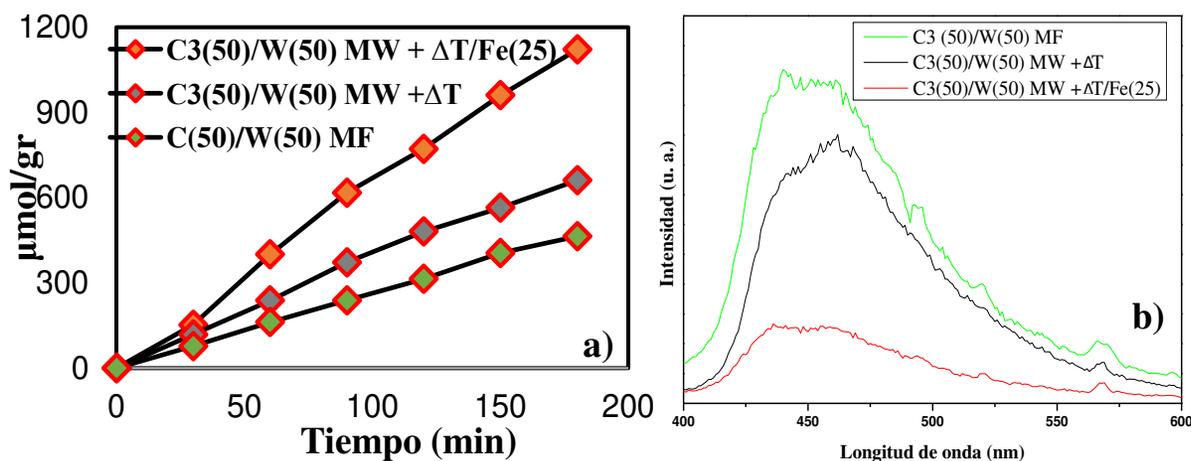


**Figura 71.-** Mecanismo de degradación propuesto a partir de los secuestradores de especies usando C3(95)/W(5) MW +  $\Delta T/\text{Fe}(6)$  con a) ACE y b) IBF

### 3.8.9 Pruebas fotocatalíticas en producción de hidrógeno

En la figura 73 se exponen los resultados de utilizar el compuesto ternario para la producción de hidrógeno, con las condiciones que se mencionaron en el apartado 2.10.

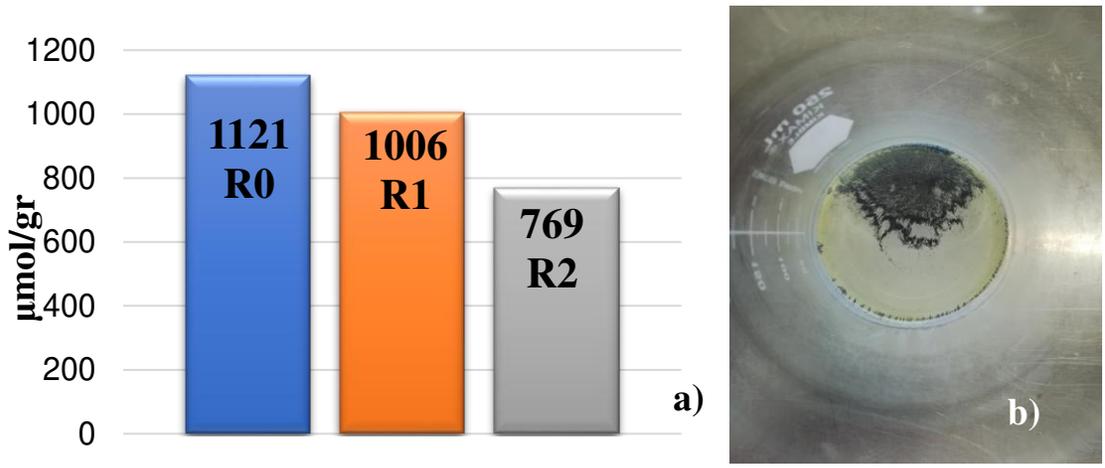
En el inciso a) de la figura 73 se muestra la comparativa entre el compuesto binario por MF y MW +  $\Delta T$ , obteniendo mejores resultados para el segundo método de obtención con una mejora de 1.45 veces, como se mencionó en el apartado 3.6.9 se debió a una mejora en la transferencia de cargas. A la figura 73 se agregó la producción de H<sub>2</sub> del compuesto C3(50)/W(50) MW +  $\Delta T$ /Fe(25), la cantidad de 25 mg se explica en la sección 3.7.5, que obtiene una producción aun mayor que la de los compositos binarios de hasta 1.7 veces en comparación del composito in situ. Esto se debe a la participación del Fe en la banda de conducción del nitruro de carbono, el cual facilita la transferencia de cargas con la formación de un esquema Z entre el óxido de tungsteno y el nitruro, esto lo inferimos a través de los espectros de fotoluminiscencia del inciso b) de la figura 73 en el que obtuvimos una menor señal en comparación de las muestras C3(50)/W(50) por MF e in situ.



**Figura 72.-** a) Comparativa en la producción de hidrógeno entre compositos binarios y ternario y b) Espectro de emisión por PL

Otras pruebas que se realizaron con el compuesto ternario fue la prueba de reproducibilidad, con la finalidad de examinar la estabilidad del material mediante ciclos sucesivos en la producción de hidrógeno, los resultados que se obtuvieron se muestran en la figura 74 inciso a). Entre la primera y el segunda ciclo sucesiva del material la diferencia es del 10%, de manera que la estabilidad del material se mantiene, sin embargo,

en el tercer ciclo la tasa decae hasta un 30% en comparación con la original, por ende el material no es estable en la producción de H<sub>2</sub>, esto se lo adjudicamos a la separación entre la magnetita del composito binario, tal como se muestra en la figura 74 inciso b), tenemos que recordar que obtuvimos la muestra C3(50)/W(50) MW + ΔT/Fe(25) partiendo de la síntesis in situ del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y del WO<sub>3</sub> para después adicionar, de manera mecánica, el Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



**Figura 73.-** Prueba de producción de hidrógeno a) Prueba de reproducibilidad y b) Imagen del material recuperado después de R2

## Conclusiones

La adición de diferentes cantidades en peso de  $\text{WO}_3$  para la formación del composito favorece las propiedades fotocatalíticas en la degradación de contaminantes emergentes (95/5) y producción de hidrógeno (50/50).

La obtención del material C3(95)/W(5) vía MW asistido con tratamiento térmico nos proporciona mejores resultados que el material con la misma relación por MF, tanto en degradación como en producción de hidrógeno.

El composito ternario C3(95)/W(5)/Fe(25) presentó mejores resultados en la producción de hidrógeno, debido a una mejora en la transferencia de cargas ocasionado con la adición de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Al desarrollar un composito ternario se logró obtener un material con buenas propiedades fotocatalíticas en degradación de contaminantes emergentes, así como de una fácil recuperación del medio acuoso mediante magnetismo debido a la adición del Fe.

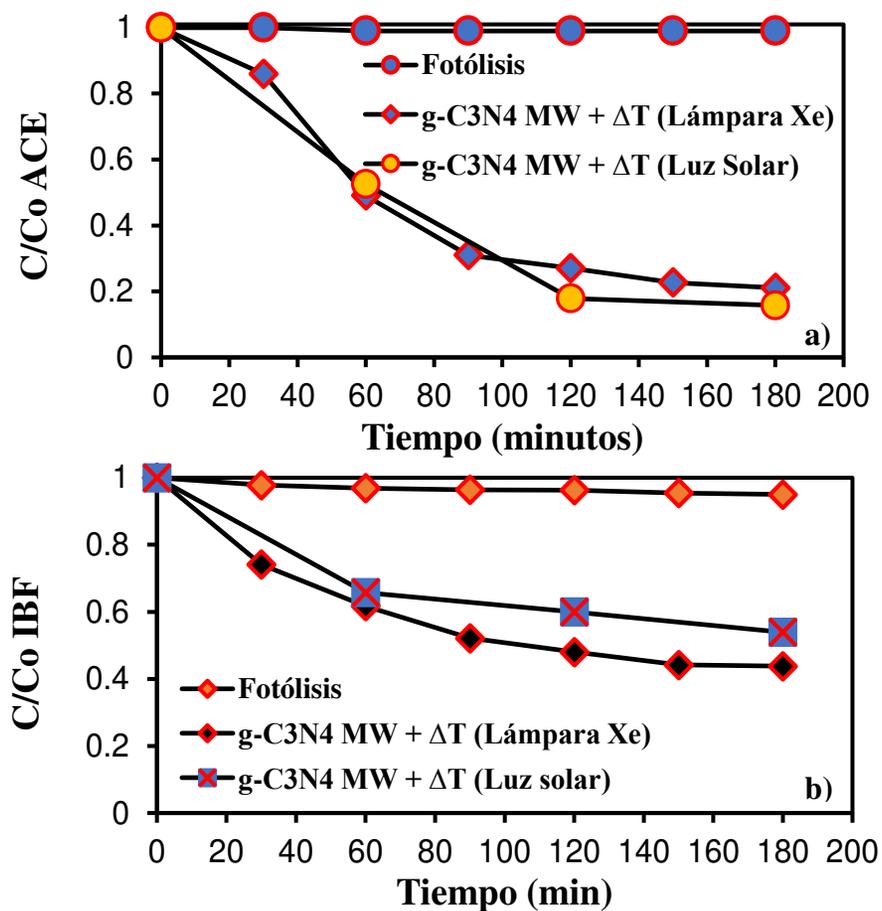
## Anexo I

### **Evaluación fotocatalítica en pruebas solares para degradación de medicamentos**

Para realizar las pruebas solares, se utilizaron los mejores materiales de cada sistema, el nitruro de carbono por doble exfoliación, el composito binario C3(95)/W(5) in situ por MW +  $\Delta T$ , el composito ternario C3(95)/W(5) MW +  $\Delta T$ /Fe(6) (Ver figura 75), un termómetro infrarrojo para medir la temperatura del reactor al momento de realizar el muestreo de la prueba y de un radiómetro con el fin de obtener una a medición de la radiación que estuvo incidiendo en el reactor al inicio y al final de la prueba, este último dato se corroboró con los reportes del SIMA de la calidad del aire y meteorología en los meses de julio y agosto del 2019, tiempo en él se realizaron los ensayos.

Para las pruebas se volvió a repetir la fotólisis de ambos medicamentos con los mismos tiempos, como lo realizamos en el laboratorio y el muestro de la prueba adicionado con el fotocatalizador se realizó cada hora por 3 horas, con las mismas relaciones, concentraciones de las soluciones y la evaluación de la degradación se realizó con ayuda de un espectrofotómetro de UV/Vis.

En la figura 75 se muestran las cinéticas de las pruebas fotocatalíticas a nivel laboratorio con ayuda de una lampara de Xenón y con luz solar para la degradación de ACE e IBF usando el material de nitruro de carbono grafítico por doble exfoliación. Con las gráficas anteriores podemos concluir que realizar las pruebas ya sea con una lampara para simular la radiación o usando directamente la radiación del sol, obtenemos eficiencias similares en la degradación de los contaminantes problema antes mencionados y en el mismo periodo de tiempo, viendo la gráfica de ACE se tiene una leve mejoría en la degradación de un 89% en laboratorio y un 94% con luz solar, para el caso del IBF no se observa la misma tendencia, para el antiinflamatorio paso de un 57% de degradación a nivel laboratorio disminuyo al 44% al utilizar la luz solar.



**Figura 74.-** Pruebas de degradación de fármacos usando C3 (MW + ΔT) en presencia de a) Acetaminofén y b) Ibuprofeno

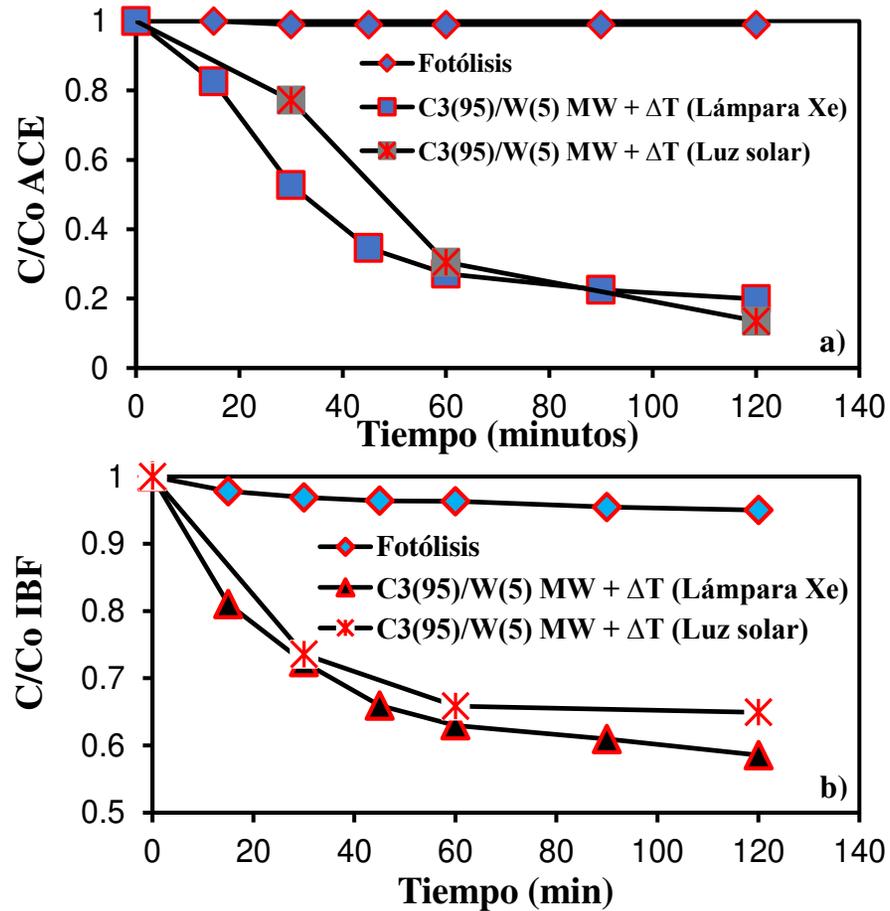
La tabla 26 muestra los cambios en la temperatura que se presentó en el reactor al momento de tomar muestra, también la hora en que se tomó la muestra y a su vez de la radiación que se detectó.

**Tabla 25.-** Cinética de degradación de fármacos usando C3 (MW +  $\Delta T$ ) en presencia de a) Acetaminofén y b) Ibuprofeno

<b>Fotólisis ACE</b>			<b>Fotólisis IBF</b>		
18/07/2019			22/07/2019		
Hora	Temperatura (°C)	Radiación (KW/m <sup>2</sup> )	Hora	Temperatura (°C)	Radiación (KW/m <sup>2</sup> )
10:00 (0)	32	0.8	9:50 (0)	30.4	0.78
11:00 (60)	36.8		10:50 (60)	35.5	
12:00 (120)	39.1		11:50 (120)	37.2	
1:00 (180)	42.5		12:50 (180)	38.6	
<b>C3 (MW + <math>\Delta T</math>) vs ACE</b>			<b>C3 (MW + <math>\Delta T</math>) vs IBF</b>		
05/08/2019			22/07/2019		
Hora	Temperatura (°C)	Radiación (KW/m <sup>2</sup> )	Hora	Temperatura (°C)	Radiación (KW/m <sup>2</sup> )
9:40 (0)	30.2	0.72	9:40 (0)	30.4	0.78
10:40 (60)	34.8		10:40 (60)	35.5	
11:40 (120)	36.7		11:40 (120)	37.2	
12:40 (180)	40.8		12:40 (180)	38.6	

Continuando con las pruebas solares, se utilizó el compuesto binario in situ con relación en peso de 95/5 de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y de WO<sub>3</sub> respectivamente, en la figura 76 se presentan las actividades fotocatalíticas del compuesto binario en la degradación de las moléculas orgánicas utilizadas en este proyecto.

Comparando la tendencia de la muestra C3(95)/W(5) MW +  $\Delta T$  y de C3 (MW +  $\Delta T$ ) vemos que es la misma, en donde al exponer los materiales a la luz solar obtenemos una mejora en la eficiencia fotocatalítica cercano al 4% en ambos casos, la misma tendencia se hace notar en los incisos b) de ambas figuras, ya que las eficiencias disminuyen para el caso de degradar IBF casi en 10% en ambos sistemas.



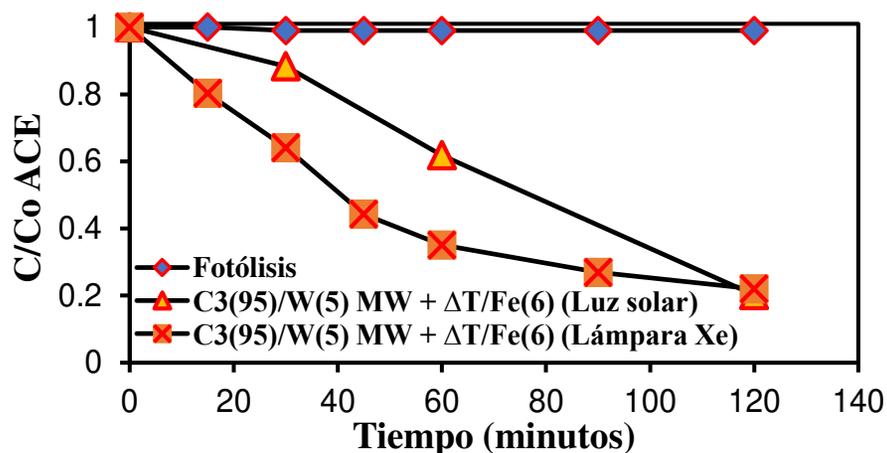
**Figura 75.-** Pruebas de degradación de fármacos usando C3(95)/W(5) (MW + ΔT) en presencia de a) Acetaminofén y b) Ibuprofeno

En la tabla 27 se muestran los datos recopilados durante las pruebas solares de los compositos binarios sintetizados por in situ.

**Tabla 26.-** Datos recopilados de las pruebas fotocatalíticas de C3(95)/W(5) MW + ΔT con luz solar

C3(95)/W(5) MW + ΔT vs ACE			C3(95)/W(5) MW + ΔT vs IBF		
17/07/2019			23/07/2019		
Hora	Temperatura (°C)	Radiación (KW/m <sup>2</sup> )	Hora	Temperatura (°C)	Radiación (KW/m <sup>2</sup> )
9:40 (0)	31.2	0.74	9:45 (0)	30.5	0.84
10:10 (30)	34.2		10:15 (30)	35.4	
10:40 (60)	36.1		10:45 (60)	36	
11:40 (120)	41		11:45 (120)	39.2	

También se utilizó el composito ternario con mejor actividad fotocatalítica en el laboratorio, la muestra que se le adicionó 6 miligramos de magnetita, en la figura 77 se muestra la comparativa de la muestra con magnetita en la degradación de Acetaminofén, solamente. La tendencia es la misma que su predecesora, el composito binario, con una mejoría del 2%.



**Figura 76.-** Prueba de degradación de Acetaminofén usando C3(95)/W(5) (MW + ΔT)/Fe(6)

En la tabla 28 se muestran los datos recopilados durante la reacción para degradar ACE con la temperatura y la radiación.

**Tabla 27.-** Datos recopilados de las pruebas fotocatalíticas de C3(95)/W(5) MW + ΔT/Fe con luz solar

C3(95)/W(5) MW + ΔT/Fe(6) vs ACE		
25/07/2019		
Hora	Temperatura (°C)	Radiación (KW/m <sup>2</sup> )
9:30 (0)	30.8	0.82
10:00 (30)	33.4	
10:30 (60)	35.2	
11:30 (120)	37.8	

Con las respuestas de los materiales utilizados en estas pruebas de exponerlos a la luz solar seguimos obteniendo buenos resultados en la degradación de contaminantes emergentes, por lo que, lo proponemos para el escalamiento de procesos fotoinducidos.

## Anexo II

### Prueba fotocatalítica en degradación de Acetaminofén usando $WO_3$ sintetizado por MW más tratamiento térmico

Con la finalidad de confirmar si la exposición a la radiación de microondas para después adicionar un tratamiento térmico al óxido de tungsteno proporciona una mejora en sus propiedades fotocatalíticas, se optó por obtener este material por este medio, con las mismas condiciones de exposición que el compuesto binario.

En la figura 78 se expone los resultados de la prueba fotocatalítica del  $WO_3$  vía precipitación asistido por ultrasonido y por microondas, de este modo se corrobora que el efecto de la radiación de microondas no afecta el desempeño fotocatalítico del óxido de tungsteno para la degradación de ACE.

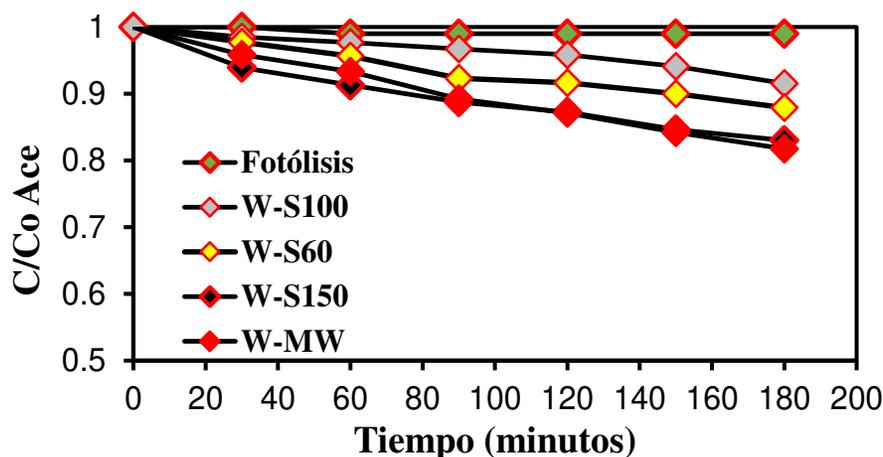


Figura 77.- Prueba de degradación de Acetaminofén usando  $WO_3$  por MW +  $\Delta T$

Para confirmar que la muestra W-S150 obtiene un porcentaje de degradación mayor a las otras muestras, se realizó el cálculo de tiempo de vida media de la molécula, el cual como su nombre lo dice, describe la tasa de desintegración a la mitad de su vida, para estos casos, la mitad de su concentración inicial. El tiempo de vida media de una reacción se calcula con los datos de la concentración inicial y el tiempo transcurrido (Ver tabla 29).

**Tabla 28.-** Ecuación para calcular el tiempo de vida media de la molécula ACE

	Orden Cero	Primer Orden	Segundo Orden
<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>	$[C] = [Co] - kt$	$[C] = [Co]e^{-kt}$	$-\frac{1}{C} = \frac{1}{Co} + kt$
<b>Tiempo de vida media (t1/2)</b>	$\frac{Co}{2k}$	$\frac{\ln(2)}{k}$	$\frac{1}{[Co]k}$

Analizando la cinética de degradación de la figura anterior, el decaimiento tiene concordancia con una velocidad de reacción de primer orden. Conociendo esta información se efectuó el cálculo de tiempo de vida media, que se muestra en la tabla 30.

**Tabla 29.-** Tiempo de vida media y velocidad de reacción del WO<sub>3</sub> sintetizado por precipitación asistido por ultrasonido usando la molécula de Acetaminofén.

<b>Muestra</b>	<b>Velocidad de reacción (min<sup>-1</sup>)</b>	<b>Tiempo de vida media (min)</b>
<b>W-S60</b>	0.0007	1732.86
<b>W-S100</b>	0.004	990.21
<b>W-S150</b>	0.001	693.14

Calculando el tiempo de vida media del analgésico con las muestras del WO<sub>3</sub>, encontramos que el valor más bajo corresponde a la muestra W-S150, por ende, él que degrada con mayor rapidez a la molécula problema.

## Anexo III

### Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución

La técnica de Cromatografía de líquidos de alta resolución CLAR (o HPLC por sus siglas en inglés) se escogió debido a la sensibilidad, la factibilidad para la separación de especies no volátiles y a su gran aplicación en la industria, ciencia y en la sociedad en general.

De manera general la técnica consiste en hacer pasar las muestras con la fase móvil, la cual va variando de acuerdo a la naturaleza de la sustancia a analizar, hasta la fase estacionaria, donde son detenidos de manera selectiva en una columna porosa, para su posterior análisis.

Para analizar las muestras de ACE por HPLC se utilizó una columna Agilent Technologies C-18 de 15 cm de longitud y 3.5  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro. Se utilizó una fase móvil compuesta por Acetonitrilo al 100%. Se usó un flujo de 1 mL/min y se ajustó el detector UV-Vis a 243 nm (es la longitud de onda del pico característico del ACE). Al finalizar el análisis se lavó la columna con una solución de metanol al 100% por 40 min.

Para determinar las concentraciones utilizadas para el Acetaminofén, se realizó una curva de calibración (Ver figura 79) a diferentes concentraciones, las cuales fueron: 1, 5, 10, 15 y 20 ppm. Obteniendo la ecuación para calcular la concentración del ACE.

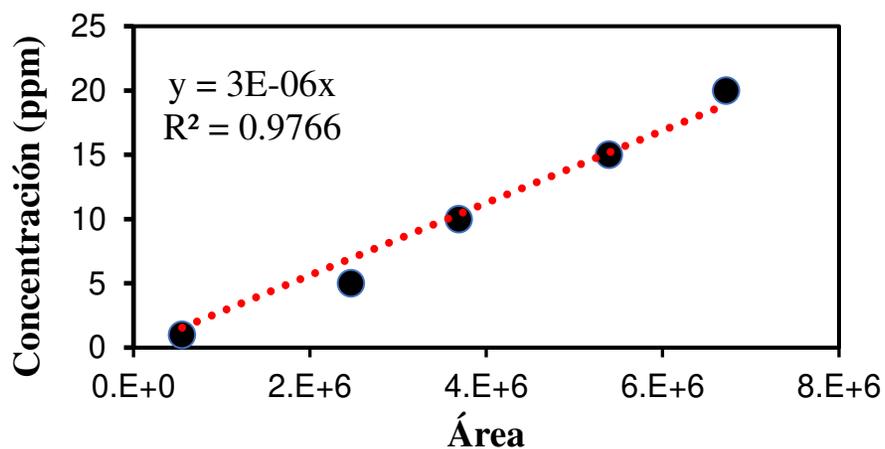
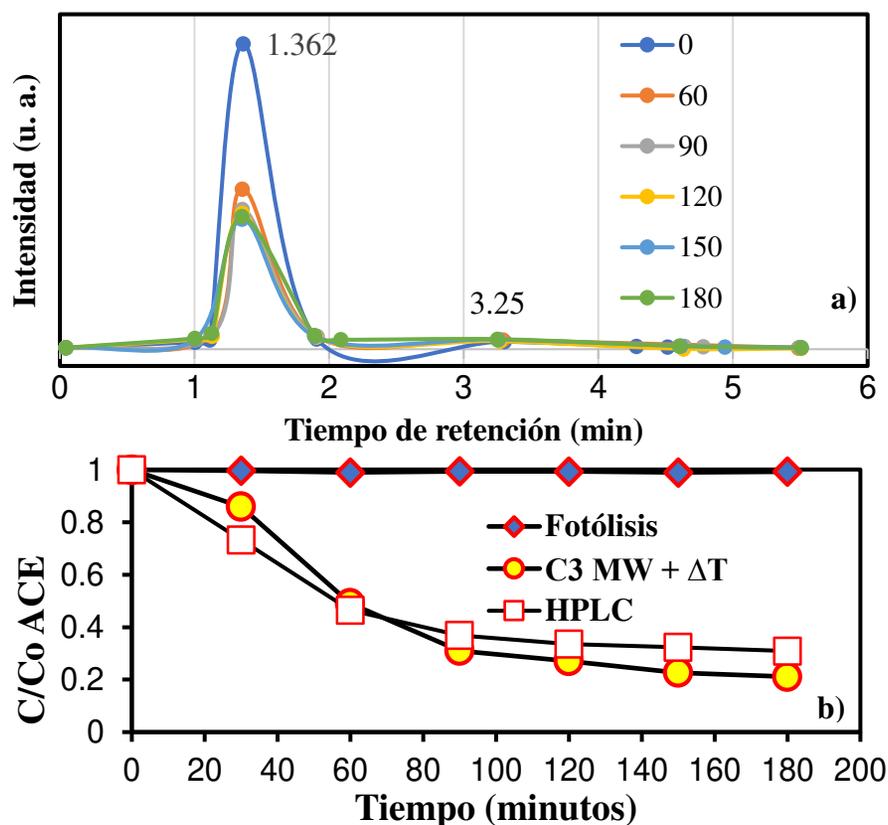


Figura 78.- Curva de calibración de HPLC para el ACE

El HPLC se usó para medir de una manera cuantitativa la disminución de la concentración de Acetaminofén. Para realizar los análisis por HPLC y tener una mejor comparativa con

los resultados de este trabajo, se utilizaron las mismas condiciones descritas en el apartado 2.6, utilizando los diferentes materiales que mejor funcionaron en la degradación de dicha molécula: C3 MW +  $\Delta T$ , C3(95)/W(5) MW +  $\Delta T$  y C3(95)/W(5) (MW +  $\Delta T$ )/Fe(6).

En la figura 80 se exponen los análisis realizados a la molécula de Acetaminofén usando la muestra C3 MW +  $\Delta T$ . En el inciso a), al graficar el tiempo de retención contra intensidad encontramos que a los 1.362 minutos es el tiempo de retención óptimo para que aparezca el pico del ACE, además se observa como el pico va disminuyendo conforme se analizan las muestras de acuerdo al tiempo en que se tomó para una prueba de fotocatalisis, al igual que en la sección 3.2.6. También se llega a notar otro pico a los 3.25 min de retención, este pico nos puede dar indicio a la formación de un posible intermediario durante la degradación, pero al ser tan pequeño es difícil de identificar.

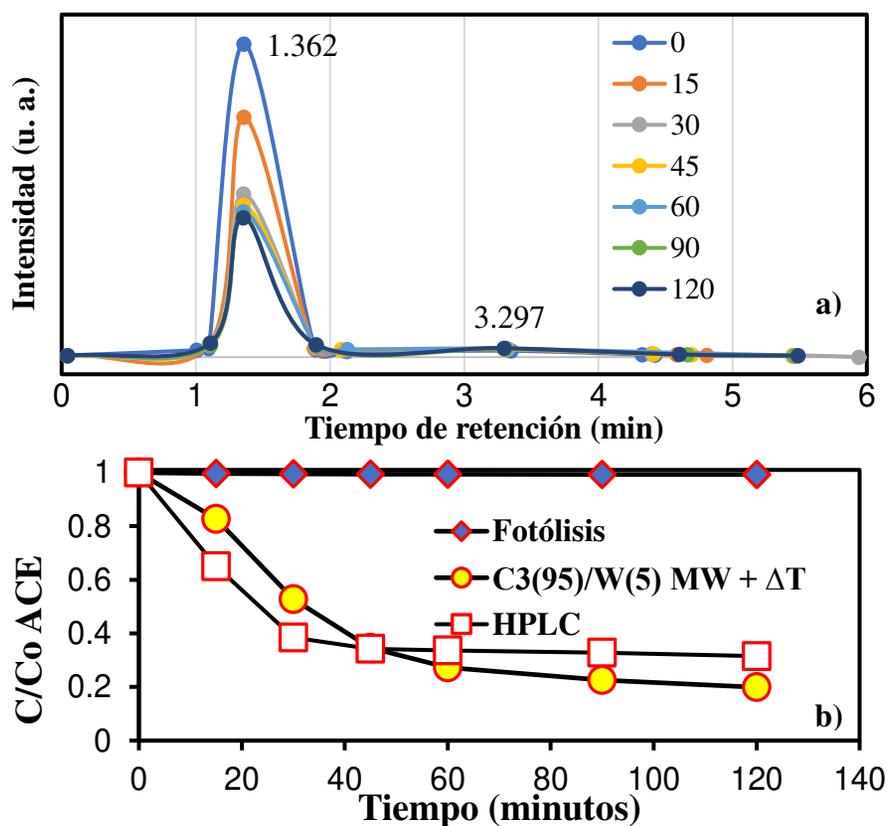


**Figura 79.-** Análisis de ACE usando C3 MW +  $\Delta T$  con a) Cromatograma HPLC, b) Prueba de degradación

En el inciso b) se muestra los datos de la medición de la degradación del Paracetamol por UV/Vis y por HPLC, en la comparativa que se realizó llegamos a observar una tendencia

similar entre ambas técnicas, una disminución gradual entre la muestra 0 y 90, a partir de la muestra de los 90 minutos la degradación es más lenta hasta llegar a los 180 min.

La figura 81 se presentan los análisis realizados con HPLC y UV/Vis en la degradación de Paracetamol con el composito binario C3(95)/W(5) MW +  $\Delta T$ . El cromatograma del inciso a) se observan como a los tiempos de retención de 1.362 y 3.297 minutos llega a apreciarse una señal detectada por el equipo, a los 1.362 min es el tiempo de retención para analizar la molécula de ACE, dicha señal va disminuyendo conforme pasa el tiempo llegando a estabilizarse después de la muestra tomada a los 30 min. La señal al minuto 3.297 se puede adjudicar a un intermediario generado por la reacción de fotocatalisis, sin embargo, al ser una señal muy pequeña, no se puede identificar con un subproducto generado.

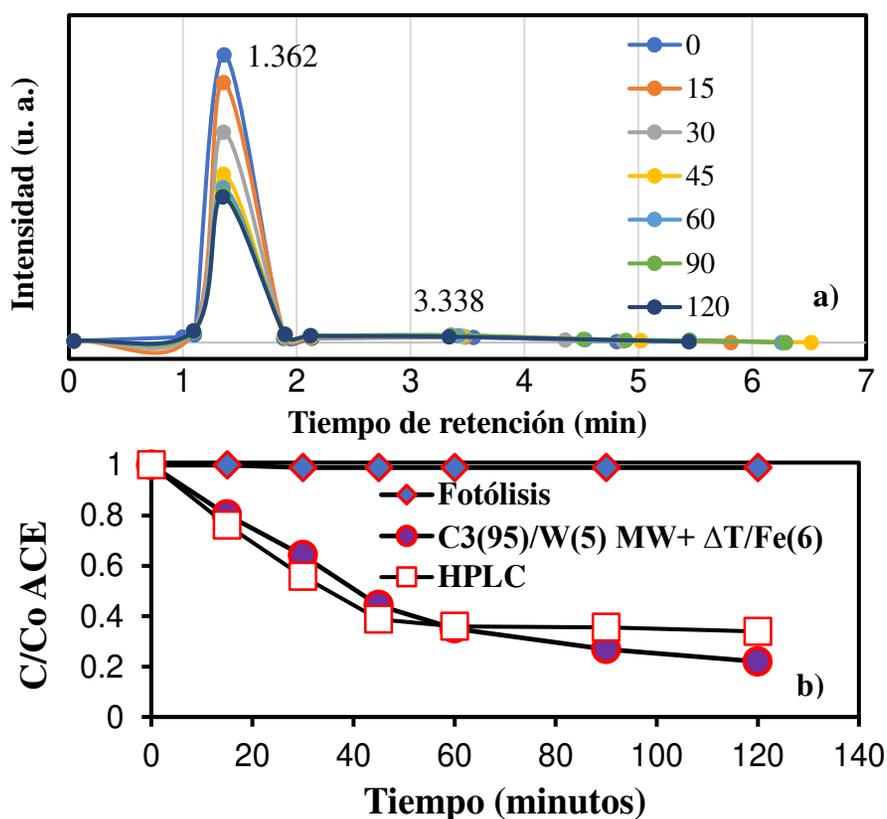


**Figura 80.-** Análisis de ACE usando C3(95)/W(5) MW +  $\Delta T$  con a) Cromatograma HPLC, b) Prueba de degradación

El inciso b) de la figura 81, se realizó una comparativa entre los datos de la medición por la técnica de UV/Vis y los del HPLC, donde encontramos una tendencia similar entre los

resultados de ambas técnicas, debido a que en ambos casos se presenta una disminución significativa de la molécula dentro de los 30 minutos de reacción, para después ir disminuyendo de una manera más lenta, además en el porcentaje de degradación de ambas técnicas es similar con una ligera diferencia del 12%.

En la figura 82 inciso a) se muestra el análisis obtenido por HPLC al utilizar el composito ternario en la degradación de Paracetamol. En el cromatograma aparece el mismo tiempo de retención característico del ACE a los 1.362 minutos, el cual va decreciendo de manera gradual entre los tiempos desde que se inició a muestrear hasta los 45 minutos de exposición a la luz solar simulada, después de los 45min se llega a apreciar una disminución en la velocidad de reacción.



**Figura 81.-** Análisis de ACE usando C3(95)/W(5) MW + ΔT/Fe(6) con  
a) Cromatograma HPLC, b) Prueba de degradación.

En el inciso b) de la figura 82 se realizó la comparativa entre la cinética de degradación por UV/Vis y la concentración calculada por el HPLC, en el que se observa la misma tendencia en ambas técnicas, donde al dejar pasar 45 minutos de exposición a la luz el

porcentaje de degradación empieza a disminuir y mantenerse de manera constante hasta terminar la reacción de 120 min, con una pequeña del 13% al termino de las pruebas.

Con la ayuda de los cromatogramas de las figuras anteriores, concluimos que se está degradando el fármaco de Acetaminofén, de manera rápida y constante durante la primera hora de reacción, al momento de pasar este tiempo la velocidad de disminuyendo para después mantenerse de una manera constante, llegando a ser necesario continuar con los estudios con la adición de aditamentos para mejorar el proceso de fotocátalisis.

## Anexo IV

### Tablas comparativas

En la tabla 31 se muestra una comparativa entre los resultados más destacados que obtuvimos con el nitruro de carbono grafítico y otros autores, cuyas condiciones y aplicaciones sean similares. De manera resumida, hasta la fecha ningún investigador se ha interesado por la degradación de fármacos, también utilizamos lámparas con menor potencia lo que se traduce en un consumo menor de energía, alcanzar porcentajes de degradación de hasta el 80% en tiempos muy cortos y por último darles seguimiento a los procesos fotocatalíticos con pruebas de estabilidad, mineralización y mecanismo de degradación

**Tabla 30.-** Tabla comparativa de los resultados obtenidos en este proyecto con otros trabajos usando g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en degradación de contaminantes

<u>Método de síntesis</u>	<u>Propiedades fisicoquímicas</u>	<u>Condiciones de la reacción</u>	<u>Aplicación</u>	<u>Justificación</u>
Policondensación (Melamina, Cianamida y Tiourea) *	Área superficial: 12 – 25 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> Morfología: Láminas grandes y pequeñas acopladas	Relación (solución: fotocatalizador) 1:1 lámpara Xe 35W	ACE: 68%; 3h IBF: 34%; 3h	Aumento en el área superficial
Exfoliación (MW + ΔT) *	Área superficial: 30 – 43 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> Morfología: separación de las láminas	Relación (solución: fotocatalizador) 1:1 lámpara Xe 35W	ACE: 80%; 3h IBF :47%; 3h Mineralización: ACE: 24%; 3h IBF. 17%; 3h Estabilidad, Mecanismo	Aumento en el área superficial en comparación con la mezcla física
2009, Yan, et al Policondensación (melamina)	Área superficial: 8 – 30 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Naranja de metilo [4 PPM] – Lámpara de Xe 300W	MO: 40 – 75%; 3h	Especies reactivas a partir de la reducción del O <sub>2</sub>

El símbolo \* indica el trabajo realizado en este proyecto

En la tabla 32 se presentan los resultados más representativos de las pruebas de producción de hidrógeno utilizando el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, además se hace una comparativa con los resultados del proyecto de tesis con los trabajos de otros autores. De manera resumida, nosotros obtenemos áreas superficiales más grandes, utilizamos menos cantidad de material, no adicionamos agentes de sacrificio a la reacción y sin el uso de otros agentes alcanzamos producciones competitivas y/o superiores a otros trabajos ya realizados con el semiconductor polimérico.

**Tabla 31.-** Tabla comparativa de los resultados obtenidos en este proyecto con otros trabajos usando g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para producción de H<sub>2</sub>

<u>Método de síntesis</u>	<u>Propiedades fisicoquímicas</u>	<u>Condiciones de la reacción</u>	<u>Aplicación</u>	<u>Justificación</u>
Policondensación (Melamina, Cianamida y Tiourea) * -	Área superficial: 12 – 25 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> Morfología: laminas grandes y pequeñas acopladas una encima de la otra	Relación (solución: fotocatalizador) 4:1 lampara Xe 35W	177 – 395 μmol/gr	Aumento del área superficial. Mejora en la separación de cargas
Exfoliación (MW + ΔT) * -	Área superficial: 30 – 43 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> Morfología: separación de las laminas	Relación (solución: fotocatalizador) 4:1 lampara Xe 35W	570 μmol/gr Mejora de 1.5 veces en comparación de policondensación. Estabilidad del material	Aumento del área superficial. Mejora en la separación de cargas
2014, Wang et al g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> Policondensación (Urea, Tiourea)	Área superficial: 7 – 11 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	(metanol 20% v, pH= 1.5, 4.5, 9.7, 12.4, 12.6, 13.5, 13.3[mejor]):	53 – 443 μmol/gr	Mejoramiento de separación de cargas y la vida útil del electrón. Un pH elevado para generación de radicales hidroxilos
2018, Fan, et al g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> Policondensación + Exfoliación con N <sub>2</sub>	Área superficial: 16 – 20 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	(10%v de TEOA + 3%wt de Pt – Lampara de Xe 300W)	185 – 277 μmol/gr	Gran área superficial + gran cantidad de sitios activos

El símbolo \* indica el trabajo realizado en este proyecto

En la tabla 33 se observa una tabla comparativa del composito binario de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> que realizamos y comparados con otros trabajos ya realizados.

Analizando la tabla de abajo encontramos muchas diferencias que favorecen nuestro trabajo, como es el caso de Chai et al, trabajo en el que ellos utilizaron una lámpara con una potencia casi 10 veces superior al que utilizamos, que fue de 300 W contra 35 W, lo que se traduce un consumo energético menor para las pruebas fotocatalíticas que hicimos, también en la aplicación de procesos fotoinducidos, debido a que se siguen probando con colorantes muy estudiados como la RhB con un 70% de decoloración en 2h mientras que nosotros exploramos en la degradación de fármacos, el ACE en 2h una degradación de 83% y mineralización del 33% para el IBF 6% de degradación y 27% de mineralización en 2 h.

Otro caso de estudio es el de Praus et al, donde ellos utilizan una mayor cantidad de material fotocatalizador, y a su vez adicionan a su sistema una bomba para burbujear O<sub>2</sub> facilitando la formación de especies químicas como el OH y el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> facilitan el proceso de degradación, llegando a degradar el fenol en un 100%. De las pruebas de atrapadores de especies que realizamos encontramos que las especies químicas que se forman son el OH y el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, de acuerdo al potencial de oxidación se encuentran entre las primeras cuatro, y nosotros formamos las especies químicas sin la necesidad de adicionar otra componente a nuestro sistema, lo que conlleva a un gasto menor de recursos y con resultados satisfactorios.

Examinando los trabajos de Praus y de Chai encontramos que no se ha buscado la síntesis del composito por in situ por radiación de microondas, por lo que estamos innovando en el ámbito de la síntesis de compositos, debido a que el uso de esta técnica proporciona una morfología más homogénea, una mejor unión entre los materiales y un aumento en el área superficial del composito, tal como lo observamos en la sección 3.6.

**Tabla 32.-** Tabla comparativa de los resultados obtenidos en este proyecto con otros trabajos usando compositos de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> en degradación de contaminantes

<u>Método de síntesis</u>	<u>Propiedades fisicoquímicas</u>	<u>Condiciones de la reacción</u>	<u>Aplicación</u>	<u>Justificación</u>
Mezcla física * —	Área superficial: 9 – 19 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> Morfología: las nanopartículas de WO <sub>3</sub> envuelven a las láminas de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Relación (solución: fotocatalizador) 1:1 lampara Xe 35W	ACE: 72%; 2h, IBF:33%; 2h.	Mejora en la transferencia de cargas
In situ MW + ΔT * —	Área superficial: 51 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> Morfología: Adherencia de las nanopartículas de WO <sub>3</sub> en las láminas de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Relación (solución: fotocatalizador) 1:1 lampara Xe 35W	ACE: 83% 2h; IBF: 66%; 2h; Mineralización: ACE 33%; 2h IBF 27%; 2h Estabilidad Mecanismo	Aumento en el área superficial. Mejor adherencia
In situ US + Calcinación Chai, et al. 2018	Área superficial: 12 – 28 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> Morfología: nanopartículas de WO <sub>3</sub> ancladas en la superficie de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Relación 1:1 lampara Xe 300W	RhB: 70%; 2h	Formación del esquema Z promoviendo la transferencia de cargas
Mezcla física + Calcinación Praus, et al, 2017	Área superficial: 41 – 94 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> Morfología: las nanopartículas de WO <sub>3</sub> se fijan en la superficie del g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Relación 1:2 4 LED de 416 nm Bomba para burbujear O2	Degradación de Fenol 100%; 2h	Defectos en la interfaz de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> con el WO <sub>3</sub> en la relación 1:2

El símbolo \* indica el trabajo realizado en este proyecto

En la tabla 34 se exponen los resultados obtenidos de los compositos binarios de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> utilizados para la producción de hidrógeno, y los resultados que se obtuvieron de otros trabajos usando los mismos compositos en la misma aplicación.

Analizando los resultados de Weilai et al, ellos obtuvieron tasas de producción entre 600 - 1,564  $\mu\text{mol/gr}$ , al igual que, usan agentes de sacrificio para ayudar en la separación de las cargas, también usan una mayor cantidad de fotocatalizador por prueba. Para las pruebas que nosotros realizamos obtuvimos una tasa de competitivo de 661  $\mu\text{mol/gr}$ , un valor no muy grande que el de Weilai et al, no obstante, no utilizamos agentes de sacrificios, por lo que, no encarecemos las pruebas al adicionar otros reactivos a la solución acuosa, además utilizamos una cantidad 8 veces menor de material.

Examinando el trabajo de Han et al, tasas de producción mucho mayor de hasta 5000  $\mu\text{mol/gr}$  con la ayuda de agentes de sacrificio y usando una lampara de Xe de 300 W. Mientras tanto obtuvimos una tasa 7.5 veces menor que Han et al, pero sin encarecer el proceso al adicionar agentes químicos para aumentar la tasa de producción, también utilizamos lámparas de menor potencia lo que ayuda a disminuir el costo del sistema.

**Tabla 33.-** Tabla comparativa de los resultados obtenidos en este proyecto con otros trabajos usando compositos de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> para producción de hidrógeno

<u>Método de síntesis</u>	<u>Propiedades fisicoquímicas</u>	<u>Condiciones de la reacción</u>	<u>Aplicación fotocatalítica</u>	<u>Justificación</u>
Mezcla física * -	Área superficial: 9 – 36 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> Morfología: las nanopartículas de WO <sub>3</sub> (hojuelas) envuelven a las láminas de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Relación (solución: fotocatalizador) 4:1 Lampara UV-254 nm	153 – 464 μmol/gr	--
MW + ΔT * -	Morfología:	Relación (solución: fotocatalizador) 4:1 Lampara UV-254 nm	MW + ΔT: 661 μmol/gr; aumento de 1.5 veces comparado con el de mezcla física	--
Mezcla física + ΔT 2017, Weilai et al	Área superficial: 23 – 34 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> Morfología: las nanopartículas de WO <sub>3</sub> (cubos) se depositan en las láminas de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Relación: 1:2 + TEOA + wt% Pt, Simulador solar	605 - 1.564 μmol/gr En pruebas de reproducibilidad no es estable	La interacción interfacial entre el WO <sub>3</sub> y el g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> proporciona una mejor vía para la transferencia de electrones
Hidrotermal + Calcinación 2018, Han, et al	Área superficial: 40-90 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> Morfología: Estructura en capas	Relación 1:1 + TEOA + wt% Pt, Lampara Xe de 300W	1500 – 5000 μmol/gr En pruebas de reproducibilidad es estable	Estructura en capas proporcionando mayor área superficial, mejorando la adsorción de la luz

El símbolo \* indica el trabajo realizado en este proyecto

En la tabla 35 se muestran los resultados que se lograron del composito ternario g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en la degradación de medicamentos y la producción de hidrógeno.

Para la degradación de Acetaminofén e Ibuprofeno el composito ternario por mezcla física presento una ligera disminución en la degradación de ambos medicamentos, pero con la ventaja de recuperar el material en su totalidad del medio de reacción, con exponerlo al campo magnético de un imán. Mientras tanto al utilizar el composito binario in situ y adicionarle la magnetita de manera física solo mantener su actividad fotocatalítica al degrada ACE comparándolo con el binario, pero en el caso del IBF no mantiene su actividad, no obstante, en ambos casos se recupera el material al 100% del medio acuoso donde se realizó la prueba de fotocatálisis.

En la producción de H<sub>2</sub> sucede lo opuesto, para el caso de utilizar g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> por mezcla física el hecho de adicionar magnetita al composito binario tuvimos una mejoría en la tasa de producción de alrededor de 2.4 veces comparando con el composito binario por mezcla física, con una relación 4:1 de solución-fotocatalizador. Utilizando el composito g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> in situ para adicionarle la mejor cantidad de magnetita la tasa de producción vuelve a incrementar 2 veces, debido a que la adición del fierro ayuda en la separación de las cargas al momento de encender la lampara UV de 254 nm.

**Tabla 34.-** Tabla comparativa de los resultados obtenidos en este proyecto con otros trabajos usando compositos de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en degradación de fármacos y producción de H<sub>2</sub>

<u>Método de síntesis</u>	<u>Propiedades fisicoquímicas</u>	<u>Condiciones de la reacción</u>	<u>Aplicación fotocatalítica</u>	<u>Justificación</u>
Mezcla física	Área superficial: 14 – 18 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Relación (solución: fotocatalizador) 1:1 lampara Xe 35W	<b><u>Degradación de contaminantes</u></b> ACE:64%; IBF:27%; 3h Recuperación del material	Mejora en la transferencia de cargas debido a la formación del esquema Z
		Relación 4:1 Lampara UV-254 nm	<b><u>Producción de H<sub>2</sub>:</u></b> El composito ternario mostro una mejora de 2 veces superior comparado con el composito binario	
(MW + ΔT) + Mezcla Física	Área superficial: 51 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Relación (solución: fotocatalizador) 1:1 lampara Xe 35W	<b><u>Degradación de contaminantes</u></b> ACE:78%; IBF:29%; 2h Recuperación del material Estabilidad	
		Relación 4:1 Lampara UV-254 nm	<b><u>Producción de H<sub>2</sub>:</u></b> Producción de 1121 μmol/gr El composito ternario mostro una mejora de 1.8 veces superior comparado con el composito binario	
<b>Sin reporte previo</b>				

## Referencias

- [1]. Fabiola Ordoñez Sánchez, La educación Ambiental ante la crisis del medio ambiente del planeta: Avances y retos en el marco de los acuerdos internacionales; Tesis para obtener el título de Licenciada en Pedagogía, 2013
- [2]. Selene Tripp Mercado, Diagnóstico participativo de problemas ambientales y estrategias para su solución en un contexto de periferia urbana y pobreza, en la localidad de Río Bello, Michoacán; Tesis para obtener el título de Licenciatura en Ciencias Ambientales, 2013.
- [3]. PNUMA. Perspectivas del Medio Ambiente Mundial. GEO4 medio ambiente para el desarrollo. PNUMA. Dinamarca. 2007.
- [4]. <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Publicaciones/Publicaciones7EAM2017.pdf> Estadísticas del agua en México 2014
- [5]. Azizullah, A., Khan Khattak, M. N. & Richtera, P., 2011. Water pollution in Pakistan and its impact on public health — A review. *Environment International*, 37(2), pp. 479–497.
- [6]. G.F. Craun, “Water Quality in Latin America: Balancing the Microbial and Chemical Risks in drinking Water disinfection”, ed. I. Argentina, P.A.H. Organization, and W.H. Organization, Washington, D.C.: ILSI Press, 1996
- [7]. Petrović M., Eljarrat E., López de Alda M.J., Barceló D. 2004. Endocrine disrupting compounds and other emerging contaminants in the environment: A survey on new monitoring strategies and occurrence data. *Analytical Bioanalytical Chemistry*. 378. 549-562
- [8]. Lamastra L. Balderacchi M. Trevisan M. (2016) Inclusion of emerging organic contaminants in groundwater monitoring plans. *MethodsX*. Italia. Pág 460
- [9]. Barceló D. 2003. Emerging pollutants in water analysis. *Trends in Analytical Chemistry*. 22:XIV-XVI

- [10]. Fent K, Weston A, y Caminada D. 2006. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology*, 76:122-159.
- [11]. Barceló D. y López M. 2012. Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes.
- [12]. American Chemical Society Series: Contaminants of Emerging Concern in the Environment: Ecological and Human Health Considerations (2010)
- [13]. <https://revistadigital.inesem.es/gestion-integrada/agua-regenerada/>  
revisada: abril 2019
- [14]. <https://www.aguasresiduales.info/revista/blog/aguas-grises-origen-composicion-y-tecnologias-para-su-reciclaje> revisada: enero 2019
- [15]. Tesis doctoral: Compuestos orgánicos como fotocatalizadores solares para la eliminación de contaminantes en medios acuosos: aplicaciones y estudios fotofísicos, 2014.
- [16] T. Heberer. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters*. 131 (2002) 5-17.
- [17]. Ilani T., Schulz E., Chefetz B. (2005). Interactions of organic compounds with wastewater dissolved organic matter: role of hydrophobic fractions. *Environ Qual* 34(2):552–562.
- [18]. Yu Z, Huang W (2005) Competitive sorption between 17 $\alpha$ -ethinyl estradiol and naphthalene/phenanthrene by sediments. *Environ Sci Technol* 39(13):4878–4885.
- [19]. Cirja M., Ivashechkin P., Schäffe A., Philippe y Corvini P.F.X. (2007). Factors affecting the removal of organic micropollutants from wastewater in conventional treatment plants (CTP) and membrane bioreactors (MBR). *Reviews in Environmental Science and Bio-Technology*. 10.1007/s11157-007-9121-8.
- [20]. Corvini P.F.X., Schäffer A., Schlosser D (2006) Microbial degradation of nonylphenol and other alkylphenols-our evolving view. *Appl Microb Biotechnol* 72(2):223–24.

- [21]. J. A. Botas, J. A. Calles, J. Dufour, G. San Miguel. “Producción y almacenamiento de hidrógeno”. La economía del hidrógeno – Una visión global sobre la revolución energética del siglo XXI 1 (2005).
- [22]. Anna Galin’ ska, Jerzy Walendziewski. “Photocatalytic Water Splitting over Pt-TiO<sub>2</sub> in the presence of Sacrificial Reagents”. Energy & Fuels 19 (2005) 1143-1147.
- [23]. BP Statistical review of world energy, 2014 revisada: mayo 2019.
- [24]. La crisis energética global, la posición de México en el mundo. The Global Energy Crisis, Mexico’s position in the World Julieta Evangelina Sánchez Cano
- [25]. Ministro d educación política social y deporte, gobierno de España. (2008). Fuentes de energía para el futuro. España. Pag 95
- [26]. Ramos Castellanos P. (2009). Cambio climático, un desafío a nuestro alcance. Dossier, España. Pag 83.
- [27]. Daniel Sánchez Martínez, “Síntesis y caracterización de nanopartículas de WO<sub>3</sub> para la evaluación de su actividad fotocatalítica en la degradación de contaminantes orgánicos por acción de luz visible” (Tesis Doctoral), 2010.
- [28]. A. Zapata. “Descontaminación de aguas biorrecalcitrantes mediante foto-fenton solar y oxidación biológica a escala industrial. Efecto de las variables del proceso fotocatalítico sobre la eficiencia del tratamiento combinado” Tesis para obtener el grado de Doctor en Ingeniería Química (2011).
- [29]. J. Tang, Z. Zou, and J. Ye, Efficient Photocatalytic Decomposition of Organic Contaminants over CaBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> under Visible-Light Irradiation, Angewandte Chemie, International Edition, 43, (2004), 4463 –4466.
- [30]. R. Vinu, G. Madras. “Environmental remediation by photocatalysis” Journal of the Indian Institute of Science 90:2 (2010) 189-230.
- [31]. LINSEBIGLER, A., LU, G. y YATES, J. 1995. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. Chemical Reviews, 95: 735-758.
- [32]. SIMONSEN, M. 2014. Heterogeneous Photocatalysis. Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water. pp. 135-170.

- [33]. Friedmann, D., Mendive, C., Bahnemann, D. "TiO<sub>2</sub> for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis. Applied Catalysis B", Environmental, (2010), 99, 398–406.
- [34]. S. Chan, T. Wu, J. Juan, C. Teh. "Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye waste-water", J. Chem. Technol. Biotechnol. 86 (2011) 1130-1158.
- [35]. A. Martínez-de la Cruz, D. Sánchez Martínez, E. López Cuéllar "Synthesis and characterization of WO<sub>3</sub> nanoparticles prepared by the precipitation method: Evaluation of photocatalytic activity under vis-irradiation" 2010.
- [36]. E. Luévano-Hipólito, Síntesis por Coprecipitación asistida con Ultrasonido de Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>, Caracterización y Evaluación de su Actividad Fotocatalítica; Tesis para obtener el Grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con especialidad en Materiales (2011).
- [37]. M. Shang, W. Wang, L. Zhou, S. Sun, W. Yin. "Nanosized BiVO<sub>4</sub> with high visible light-induced photocatalytic activity: Ultrasonic-assisted synthesis and protective effect of surfactant", J. Hazard. Mater. 172 (2009) 338–344.
- [38]. L. Wu, J. Bi, Z. Li, X. Wang, X. Fu. "Rapid preparation of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> photocatalyst with nanosheet morphology via microwave-assisted solvothermal synthesis", Catal. Today 131 (2008) 15–20.
- [39]. C. Zhou, J. Qian, J. Yan, X. Dong, B. Zhou, "A ternary photocatalyst of graphitic carbon nitride/cadmium sulfide/titania based on the electrostatic assembly using two-dimensional semiconductor nanosheets", J. Colloid Interf. Sci. 491 (2017) 367–374.
- [40]. Chengjie Song, High-performance for hydrogen evolution and pollutant degradation of reduced graphene oxide/two-phase g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction photocatalysts, Environmental Science and Pollution Research.
- [41]. Sangion A., Gramatica p. (2016). Pbt ASSESSMENT AND PRIORITIZATION of contaminants of emerging concern: Pharmaceuticals Environmental Research. Italia pag 2

- [42]. P. Martin Ramos, Nitruros de carbono grafénicos como catalizadores para la descomposición de agua y tóxicos ambientales; Tesis en opción de obtener el grado de Máster en Desarrollo Agroforestal (2012).
- [43]. Daming Ruan, Defects rich g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with mesoporous structure for efficient photocatalytic H<sub>2</sub> production under visible light irradiation, *Applied Catalysis B: Environmental* 238 (2018) 638–646.
- [44]. Yudong Li, In situ fabrication of hierarchically porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and understanding on its enhanced photocatalytic activity based on energy absorption, *Applied Catalysis B: Environmental* 236 (2018) 64–75.
- [45]. Zhengliang Zhao, Facile preparation of hollow-nanosphere based mesoporous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for highly enhanced visible-light-driven photocatalytic hydrogen evolution, *Applied Surface Science* 455 (2018) 591–598.
- [46]. Chengkong F., Enhanced photocatalytic performances of ultrafine g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets obtained by gaseous stripping with wet nitrogen, *Applied Surface Science* 427 (2018) 730–738
- [47]. Y. Wang, J. S. Zhang, X. C. Wang, M. Antonietti, and H. R. Li, *Angew. Chem.*, vol. 122, pp. 3428-3431, 2010.
- [48]. S. J. Hong, H. Jun, P. H. Borse, J. S. Lee, Size effects of WO<sub>3</sub> nanocrystals for photooxidation of water in particulate suspension and photoelectrochemical film systems, *international journal of hydrogen energy*, 34, (2009), 3234-3242
- [49]. T. Todorovski, M. Najdoski, The solution growth route and characterization of electrochromic tungsten oxide thin films, *Materials Research Bulletin*, 42, (2007), 2025-2031
- [50]. B. P. Jelle, G. Hagen, Performance of an electrochromic window based on polyaniline, prussian blue and tungsten oxide, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 58, (1999), 277–286
- [51]. D. S. Lee, S. D. Han, J. S. Hun, D. D. Lee, Nitrogen oxide-sensing characteristic of WO<sub>3</sub>-based nanocrystalline thick film gas sensor, *Sensors and Actuators B*, 60, (1999), 57–63.

- [52]. H. Wang, P. Xub, T. Wang, The preparation and properties study of photocatalytic nanocrystalline/nanoporous  $\text{WO}_3$  thin films, *Materials and Design*, 23, (2002), 331-336.
- [53]. H. Liu, T. Peng, D. Ke, Z. Peng, C. Yan, Preparation and photocatalytic activity of dysprosium doped tungsten trioxide nanoparticles, *Materials Chemistry and Physics*, 104, (2007), 377–383.
- [54]. Debasish Sarkar, et al, High Efficient Electrochromic  $\text{WO}_3$  Nanofibers, *Electrochimica Acta* 138, (2014),115-123.
- [55]. M.A.Majeed Khan, Enhancement of photocatalytic and electrochemical properties of hydrothermally synthesized  $\text{WO}_3$  nanoparticles via Ag loading, *Journal of Alloys and Compounds*, 743, (2018), 485-493
- [56]. W. Fan, W. Gao, C. Zhang, W.W. Tjiu, J.S. Pan, T.X. Liu, “Hybridization of graphene sheets and carbon-coated  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles as a synergistic adsorbent of organic dyes”. *J. Mater. Chem.* 22, 25108–25115 (2012).
- [57]. Rajib Ghosh Chaudhuri, Santanu Paria, “Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications”, *Chem. Rev.* 2012, 112, 2373–2433.
- [58]. K. Anandan, V. Rajendran, “Effects of Mn on the magnetic and optical properties and photocatalytic activities of NiO nanoparticles synthesized via the simple precipitation process”, *Mater. Sci. Eng. B* 199 (2015) 48–56.
- [59]. T. Hayat, M. Imtiaz, A. Alsaedi, F. Alzahrani, “Effects of homogeneous–heterogeneous reactions in flow of magnetite- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles by a rotating disk”, *J.Mol. Liq.* 216 (2016) 845–855.
- [60]. Blanco Gálvez Julian, Desarrollo de colectores solares sin concentración para aplicaciones fotoquímicas de degradación de contaminantes persistentes en agua. Tesis doctoral, 2002.
- [61]. S. Chandrasekaran, T. Basak, S. Ramanathan *J. Mater. Proc. Technol.* 2011, 211, 482–487.
- [62]. J. Prado-Gonjal, A. M. Arévalo-López, E. Morán, *Mat. Res Bull* 2011, 46, 222–230.

- [63]. S. Balaji, D. Mutharasu, N. S. Subramanian, K. Ramanathan, *Ionics* 2009, 15, 765–777
- [64]. S. Komarneni, H. Katsuki, *Pure Appl. Chem.* 2002, 9, 1537–1543.
- [65]. C. Parada, E. Morán, *Chem. Mat.* 2006, 18, 2719–2725.
- [66]: M. A. Herrero, J. M. Kremsner, C. O. Kappe, *J. Org. Chem.* 2008, 73, 36–47.
- [67]. Yordanov, G. G.; Synthesis of high-quality core–shell quantum dots of CdSe–CdS by means of gradual heating in liquid paraffin, *Colloid Polym Sci* (2008) 286:1097–1102
- [68]. Ivanov, S. A.; Type-II core/shell CdS/ZnSe nanocrystals: Synthesis, electronic structures, and spectroscopic properties, *Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 11708.
- [69]. Yajun Wang, Visible light driven type II heterostructures and their enhanced photocatalysis properties: a review, *Nanoscale*, 2013, 5, 8326.
- [70]. Rungjaroentawon N. (2012). Hydrogen production from water splitting under visible light irradiation using sensitized mesoporous-assembled TiO<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub> mixed oxide photocatalysts. *Hydrogen Energy. Tailandia.* Pag 11065
- [71]. De León Abarte I.D. (2014). Efecto de la L-lisina en las propiedades fisicoquímica y fotocatalíticas del Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizado via precipitación asistida