

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE UNA MEZCLA DE PRODUCTOS DE
CUIDADO PERSONAL EN MEDIO ACUOSO BAJO RADIACIÓN SOLAR
SIMULADA EMPLEANDO EL CATALIZADOR UiO-67/g-C₃N₄**

Por

Q.F.B. KARINA ISABEL BAUTISTA CANO

**Como requisito parcial para obtener el Grado de MAESTRÍA EN CIENCIAS
con Orientación en Química Analítica Ambiental**

Diciembre, 2022

**DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE UNA MEZCLA DE
PRODUCTOS DE CUIDADO PERSONAL EN MEDIO
ACUOSO BAJO RADIACIÓN SOLAR SIMULADA
EMPLEANDO EL CATALIZADOR UiO-67/g-C₃N₄**

Aprobación de la Tesis

Dra. Laura Hinojosa Reyes

Presidenta

Dra. María de Lourdes Maya Treviño

Secretaria

Dr. José Martín Rosas Castor

Vocal

Dra. María Elena Cantú Cárdenas

Subdirectora de Estudios de Posgrado

**DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE UNA MEZCLA DE
PRODUCTOS DE CUIDADO PERSONAL EN MEDIO
ACUOSO BAJO RADIACIÓN SOLAR SIMULADA
EMPLEANDO EL CATALIZADOR UiO-67/g-C₃N₄**

Revisión de Tesis

Dra. Laura Hinojosa Reyes

Directora de Tesis

Dr. Edgar Jocsan Ruiz Ruiz

Co - director de Tesis

Dr. Juan Manuel Alfaro Barbosa

Comité Tutorial

Dra. María de Lourdes Maya Treviño

Comité Tutorial

Dr. José Martín Rosas Castor

Comité Tutorial

RESUMEN

Q.F.B Karina Isabel Bautista Cano

Fecha de Graduación: diciembre 2022

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: **DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE UNA MEZCLA DE PRODUCTOS DE CUIDADO PERSONAL EN MEDIO ACUOSO BAJO RADIACIÓN SOLAR SIMULADA EMPLEANDO EL CATALIZADOR UiO-67/g-C₃N₄**

Número de páginas: 106

Candidato para el grado de Maestría en
Ciencias con orientación en Química
Analítica Ambiental

Área de Estudio: Química Analítica Ambiental

Propósito y Método del Estudio: El propósito del estudio es la evaluación de la actividad fotocatalítica de los nuevos composites UiO-67/g-C₃N₄ en la degradación y mineralización de una mezcla de productos de cuidado personal (metil prabeno (MeP), propil parabeno (PrP) y triclosán (TCS)) en medio acuoso bajo radiación solar simulada. La síntesis de los composites fue llevada a cabo por vía solvotermal a 80 °C por 24 h a diferentes proporciones en masa de UiO-67 con respecto al g-C₃N₄ (05:95, 10:90, 15:85, 20:80, 25:75 y 30:70 %). Los

materiales sintetizados fueron caracterizados fisicoquímica, óptica y fotoelectroquímicamente por difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), microscopia electrónica de barrido con espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (SEM-EDS), fisisorción de N₂, espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa (UV-Vis DRS), espectroscopia de fotoluminiscencia (PL), cronoamperometría, espectroscopia de impedancia electroquímica y análisis de Mott-Schottky. El seguimiento de los procesos de remoción y degradación fotocatalítica de los contaminantes fue llevado a cabo mediante HPLC-UV de fase reversa. En el caso de la evaluación de la remoción y mineralización de la mezcla de los contaminantes, fue determinado mediante el seguimiento del carbono orgánico total (COT) durante la reacción fotocatalítica. La caracterización del proceso de adsorción se realizó mediante el estudio de la cinética de adsorción, y capacidad de adsorción mediante el ajuste a los modelos de Langmuir y Freundlich. Por otro lado, se evaluó la toxicidad del efluente tratado por fotocátalisis mediante el porcentaje de inhibición de luminiscencia de la bacteria *Vibrio fischeri* al ser expuesta a los efluentes y se evaluó la reusabilidad del composito en 3 ciclos de reacción de degradación fotocatalítica. Por último, se llevaron a cabo los experimentos de captura de especies reactivas de oxígeno (ROS) y portadores de carga para determinar las especies que tienen mayor contribución en la degradación de los contaminantes y se realizó una propuesta de mecanismo de transferencia de cargas durante la evaluación de la actividad fotocatalítica del U67N 15:85.

Contribuciones y Conclusiones:

Los compositos U67Nx fueron sintetizados exitosamente vía solvotermal a 80 °C por 24h, dando como resultados materiales activos bajo radiación visible. La incorporación de UiO-67 en el g-C₃N₄ modificó notablemente las propiedades texturales de los compositos U67Nx incrementando el área superficial, disminuyendo el tamaño de poro, e incrementando el volumen de poro en comparación con g-C₃N₄. Además, la incorporación de la UiO-67 en g-C₃N₄ en el material U67N 15:85 promueve la transferencia de carga y retarda la recombinación de los pares electrón/hueco y consecuentemente aumenta la actividad fotocatalítica.

El U67N 15:85 fue el material que mostró la mayor actividad fotocatalítica en la degradación y mineralización de la mezcla de MeP y PrP bajo radiación solar simulada en comparación con los compositos y el g-C₃N₄. El material U67N 15:85 tiene una doble actividad para remover la mezcla de MeP y PrP mediante procesos de adsorción y degradación fotocatalítica. A pH 3 se observó que se favorece la actividad fotocatalítica al remover el 96.8 % de MeP, 92.5 % de PrP y 45.7 % de COT después de 300 kJ/m² (3 h) de energía acumulada. Por su parte, el proceso de adsorción de MeP y PrP en el U67N 15:85 sigue una cinética de pseudo-segundo orden y se ajusta al modelo de Freundlich en ambos casos, lo cual sugiere que el proceso de adsorción es controlado por el mecanismo de adsorción química y ocurre por adsorción multicapa de los contaminantes en una superficie heterogénea.

Se demostró que la principal especie oxidante que participa en la degradación de los contaminantes es el radical O₂^{•-}. Los efluentes generados al final de la

reacción son no tóxicos al generar el 9 % de inhibición de la bacteria *Vibrio fischeri* (NMX-AA-112-SCFI-2017)

El material U67N 15:85 mantiene su capacidad de degradar los contaminantes después de 3 ciclos de reuso, sin embargo, decrece progresivamente su capacidad de mineralizar.

Este estudio demostró que la incorporación de UiO-67 sobre g-C₃N₄ forma un material eficiente en la eliminación de la mezcla de MeP y PrP en medio acuoso por los procesos de adsorción y degradación fotocatalítica bajo radiación solar simulada.

FIRMA DE LA ALUMNA

FIRMA DE LA DIRECTORA DE TESIS

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT, CVU 1098651) por la Beca de Maestría otorgada para el desarrollo del proyecto titulado: Degradación fotocatalítica de una mezcla de productos de cuidado personal en medio acuoso bajo radiación solar simulada empleando el catalizador UiO-67/g-C₃N₄

A la Dra. Laura Hinojosa Reyes y al Dr. Edgar Jocsan Ruiz Ruiz directora y co-director de tesis por la orientación y el apoyo brindado a la investigación científica realizada en este proyecto desarrollado en Laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica de la Facultad de Ciencias Químicas UANL.

A la Dra. María de Lourdes Maya Treviño, el Dr. Juan Manuel Alfaro Barbosa y el Dr. José Martín Rosas Castor, por sus comentarios y sugerencias durante la realización del proyecto.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León y a la Facultad de Ciencias Químicas por las instalaciones y por permitirme desarrollarme profesionalmente.

A todo el personal del Laboratorio de fotocatalisis y electroquímica de la Facultad de Ciencias Químicas UANL.

Al Instituto Tecnológico de Monterrey campus Monterrey por permitirme realizar una estancia de investigación en su campus.

DEDICATORIA

A mi padre José Ernesto Bautista Torres y a mi madre María Isabel Cano Esquivel que siempre me han apoyado incondicionalmente. Les agradezco todo su esfuerzo, consejos y, sobre todo, el amor que me han brindado. Todos mis logros se los dedico a ustedes ya que sin ustedes no sería la persona que soy hoy en día.

A mis hermanas Perla y Brenda Bautista, dos de los pilares de mi vida que siempre me han apoyado y animado en todas mis decisiones. Les agradezco por ser mis consejeras y compañeras de vida.

A Jessica Antonio, una persona muy especial para mí que ha estado presente apoyándome tanto en mis buenos momentos como en los malos. La comprensión, ánimo y compañía que me has brindado es algo que siempre llevaré en mi memoria. Gracias por compartir conmigo esta nueva etapa de crecimiento profesional.

A mi asesora de tesis la Dra. Laura Hinojosa Reyes por su orientación y guía en la realización del proyecto. Además, le agradezco su paciencia y enseñanzas que me han llevado a crecer profesional y personalmente.

A mis compañeros y amigos del laboratorio de fotocatalisis y electroquímica ambiental: Michelle, Liliana, César, Pedro, Matheus, Yulissa, Diego, Ronaldo, Oziel, Jacinto, Brando, Marisol y Paola. Gracias a ellos mis días en el laboratorio fueron más amenos. Todos los momentos que pasamos juntos los guardaré y atesoraré en mi memoria.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Antecedentes.....	7
1.1.2. Empleo de la fotocatalisis heterogénea en la degradación del metil parabeno, propil parabeno y triclosán:	7
1.1.2. Empleo de la fotocatalisis heterogénea con catalizadores a base del composito UiO-66/g-C ₃ N ₄ para la oxidación de compuestos orgánicos y NO _x y para la reducción de Cr (VI);	11
1.1.3. Empleo de la fotocatalisis heterogénea con catalizadores a base de la UiO-67 para la degradación de contaminantes orgánicos:.....	15
1.2. Análisis crítico de la literatura	17
1.3. Aportación científica	19
1.4. Hipótesis	19
1.5. Objetivo general.....	20
1.6. Objetivos específicos	20
2. MARCO TEÓRICO.....	1
2.1. Procesos avanzados de oxidación	1
2.2. Fotocatalisis heterogénea.....	2
2.3. Semiconductores en fotocatalisis heterogénea	2
2.4. Redes metal-orgánicas (MOF).....	4
2.5. Adsorción.....	5
2.5.1. Cinética de adsorción.....	6
2.5.2. Capacidad de adsorción.....	8

2.6. Técnicas de caracterización de los materiales	10
2.6.1. Difracción de rayos X (DRX)	10
2.6.2. Microscopia electrónica de barrido – espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (SEM-EDS)	11
2.6.3. Fisisorción de nitrógeno	13
2.6.4. Espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa (UV-Vis DRS)	15
2.6.5. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) ..	17
2.6.6. Fotoluminiscencia (PL)	18
2.6.7. Espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS)	18
2.6.8. Cronoamperometría	19
2.6.9. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	20
2.6.10. Análisis de Mott-Schottky	21
2.6.11. Potencial zeta y punto de carga cero (PZC)	22
2.7. Técnicas instrumentales para el seguimiento de la remoción de contaminantes	23
2.7.1 Cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC)	23
2.7.2. Analizador de Carbono Orgánico Total (COT)	24
2.7.3. Toxicidad	25
3. METODOLOGÍA	26
3.1 Síntesis de materiales	26
3.1.1 Reactivos	26
3.1.2. Instrumentos y equipos	27
3.1.3. Síntesis de g-C ₃ N ₄	27

3.1.4. Síntesis de UiO-67	28
3.1.5. Síntesis por vía solvotermal de los UiO-67/ g-C ₃ N ₄	29
3.1.6. Caracterización de los materiales	30
3.2. Determinación de la actividad fotocatalítica.....	33
3.2.1 Método cromatográfico para la determinación de MeP, PrP y TCS ..	33
3.2.2 Evaluación de la actividad fotocatalítica (degradación y mineralización)	35
3.2.3. Evaluación del efecto del pH en la degradación de la mezcla de MeP, PrP y TCS	36
3.2.4. Experimentos control.....	37
3.2.5. Pruebas de captura de especies reactivas.....	38
3.2.6. Capacidad de adsorción.....	38
3.2.7. Isotermas de adsorción	38
3.2.8. Cinética de adsorción.....	39
3.2.9. Reusabilidad.....	39
3.2.10. Toxicidad.....	40
4.1. Caracterización de los materiales.....	41
4.1.1. Análisis termogravimétrico	41
4.1.2. Difracción de rayos X	43
4.1.3. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier.....	47
4.1.4. Microscopia electrónica de barrido con espectroscopia de rayos X de energía dispersiva	50
4.1.5. Espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS)	53
4.1.6. Fisisorción de N ₂	57

4.1.7. Caracterización de las propiedades ópticas	61
4.1.8. Caracterización fotoelectroquímica	65
4.2. Resultados de la evaluación de la actividad fotocatalítica de los materiales	67
4.3. Efecto del pH	72
4.4. Cinética de adsorción	75
4.5. Isotermas de adsorción	78
4.6. Experimentos control	80
4.7. Toxicidad	81
4.8. Reusabilidad.....	82
4.9. Experimentos de captura de especies reactivas de oxígeno (ROS) y portadores de carga.....	85
5. CONCLUSIONES	89
6. REFERENCIAS	91

Listado de figuras

Figura 1. a) Espectro UV-Vis y b) cromatograma del MeP, PrP y TCS.	34
Figura 2. Curvas de calibración del MeP, PrP y TCS.	35
Figura 3. Curva termogravimétrica de la UiO-67 y el U67N 15:85.	43
Figura 4. Difractogramas del g-C ₃ N ₄ exfoliado y sin exfoliar.	45
Figura 5. Difractogramas de los materiales sintetizados.	47
Figura 6. Espectros FT-IR de los materiales sintetizados.	49
Figura 7. Micrográficas SEM de los materiales sintetizados.	52
Figura 8. Espectros EDS de los materiales sintetizados.	53
Figura 9. Espectros XPS del g-C ₃ N ₄ , UiO-67 y U67N 15:85. a) espectros generales, y b) - e) espectros de alta resolución de las muestras.	56
Figura 10. Isotermas de adsorción – desorción de los materiales sintetizados.	59
Figura 11. Distribución del diámetro de poro de los materiales.	60
Figura 12. Propiedades ópticas de los materiales sintetizados: a) Espectros de reflectancia, b) gráfico de Kubelka – Munk y c) espectros de PL.	64
Figura 13. Análisis electroquímicos de los materiales. a) Fotocorriente, b) Gráfico de Nyquist, c) y d) Gráficos de Mott-Schottky.	67
Figura 14. Efecto de la cantidad de UiO-67 en el composito U67Nx durante la degradación de la mezcla de a) MeP, b) PrP y c) TCS y d) su mineralización. Cantidad de catalizador 1 g/L, MeP y PrP (5 mg/L) y TCS (10 mg/L) a pH 7. ...	72

Figura 15. Efecto del pH en la actividad fotocatalítica del U67N 15:85. 1 g/L de catalizador, 5 mg/L de MeP y PrP en mezcla.	74
Figura 16. Determinación del PZE del g-C ₃ N ₄ y U67N 15:85.	75
Figura 17. Cinética de adsorción del MeP y PrP utilizando como material el U67N 15:85 a 25 °C y pH 3: a) resultados experimentales, b) y c) pseudo primer orden, y d) pseudo segundo orden.	77
Figura 18. Isotermas de adsorción de a) MeP y b) PrP, y c) COT utilizando como material el U67N 15:85 a 25 °C y pH 3 en la mezcla de contaminantes.....	79
Figura 19. Experimentos control de fotólisis, adsorción, y comparación de la actividad fotocatalítica del U67N 15:85 vs g-C ₃ N ₄ . 1 g/L de catalizador, 5 mg/L de MeP y PrP en mezcla a pH 3.....	81
Figura 20. Evaluación de la toxicidad del efluente durante la degradación de MeP y PrP en mezcla utilizando el fotocatalizador U67N 15:85. t ₀ : tiempo inicial. AO: adsorción en oscuridad.....	82
Figura 21. Ciclos de reusabilidad del U67N 15:85. 1 g/L de catalizador, 5 mg/L de MeP y PrP en mezcla a pH 3.....	84
Figura 22. Difractogramas del U67N 15:85 inicial y después del reuso 3.....	84
Figura 23. Espectros FT-IR del U67N 15:85 inicial y después del reuso 3.....	85
Figura 24. Evaluación del efecto de los ROS y portadores de carga en la degradación del a) MeP y b) PrP. 1 g/L de catalizador, 5 mg/L de MeP y PrP en mezcla y pH 3.	86

Figura 25. Ilustración esquemática del mecanismo de transferencia de cargas durante la evaluación de la actividad fotocatalítica del U67N 15:85. 88

Listado de tablas

Tabla 1. Reactivos utilizados en el desarrollo experimental de la tesis.	26
Tabla 2. Instrumentos y equipos utilizados en el proyecto.....	27
Tabla 3. Parámetros analíticos del método cromatográfico.	35
Tabla 4. Resultados de tamaño de cristalito de los materiales.	46
Tabla 5. Propiedades texturales de los materiales.	61
Tabla 6. Resultados de E_g y longitud de onda calculada de los materiales sintetizados.....	65
Tabla 7. Resultados de modelos de cinética de adsorción.	77
Tabla 8. Parámetros de los isothermas de adsorción.	79

Listado de abreviaturas

(e⁻) electrón	FTO óxido de estaño dopado con flúor
(h⁺) hueco	g-C₃N₄ nitruro de carbono grafitico
·OH radical hidroxilo	GCN-NR nanovarillas de g-C ₃ N ₄
ADN ácido desoxirribonucleico	h hora
BC banda de conducción	H₂bpdc ácido bifenil – 4, 4' - dicarboxílico
BET Brunauer – Emmett – Teller	HPLC-UV cromatografía de líquidos de alta resolución con detector UV
BuP butil parabeno	Hz hertz
BV banda de valencia	IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry
CEC contaminantes de preocupación emergente	K_{ow} coeficiente de partición octanol – agua
CG-MS cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas	kV kilovoltio
CI carbono inorgánico	LED diodos de emisión de luz
COT carbono orgánico total	LNR nanovarillas de lignina
CT carbono total	LOD límite de detección
DMF N, N-dimetilformamida	LOQ límite de cuantificación
DRX difracción de rayos X	MeP metilparabeno
DSR desviación estándar relativa	MIL Matériaux de l'Institut Lavoisier
E_g energía de banda prohibida	ZIF Zeolite Imidazolate Framework
EIS espectroscopia de impedancia electroquímica	mM milimolar
ENH electrodo normal de hidrógeno	MOF red metal-orgánica
EtP etil parabeno	NDIR detector de infrarrojo no dispersivo
FH fotocatalisis heterogénea	nm nanómetro
FT-IR espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier	O₂^{·-} radical superóxido

PAO procesos avanzados de oxidación

PCP productos de cuidado personal

PL fotoluminiscencia

ppb partes por billón

PrP propilparabeno

PTAR plantas tratadoras de agua residual

PZC punto de carga cero

R² coeficiente de correlación

rGO óxido de grafeno reducido

ROS especies reactivas de oxígeno

RSD desviación estándar relativa

SEM-EDS microscopia electrónica de barrido – espectroscopia de rayos X de energía dispersiva

TCS triclosán

U67Nx UiO-67/ g-C₃N₄ a diferentes proporciones

UiO-66 Universitetet i Oslo 66

UiO-67 Universitetet i Oslo 67

US-EPA Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos

UV-Vis DRS UV-Vis con reflectancia difusa

V voltios

W watt

XPS espectroscopia de fotoemisión de rayos X

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad existen diversos productos de cuidado personal (PCP) clasificados principalmente en desinfectantes, fragancias, repelentes de insectos, conservantes y filtros UV.¹ Estos compuestos son utilizados ampliamente por la población en general para cubrir de manera efectiva las necesidades para las que fueron diseñados. Sin embargo, al ser desechados, son introducidos continuamente a los sistemas acuáticos, con el pasar del tiempo y el uso rutinario han llegado a representar un problema de contaminación del agua debido a que estos compuestos pueden ser no biodegradables.² La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (US-EPA) a clasificado a los PCP como contaminantes de preocupación emergente (CEC) debido a su potencial para causar efectos nocivos para la vida acuática.³

Dentro de los productos de cuidado personal, el triclosán (2,4,4'-tricloro-2'-hidroxi difenil éter, TCS) es uno de los agentes antimicrobianos más utilizado en diversas preparaciones: jabones, pastas de dientes, desodorantes, geles para afeitarse, entre otros. Sin embargo, a pesar de sus evidentes beneficios, el TCS es un compuesto recalcitrante que no se remueve completamente por métodos físicos, químicos y biológicos, convencionalmente utilizados en las plantas tratadoras de agua residual (PTAR). La ineficiente remoción del TCS se ve evidenciada en un estudio realizado en trece PTAR de Canadá donde se reporta la presencia de

TCS en influentes de 0.289 – 33.5 µg/L, la remoción fue de 42 – 100 % y su detección en los efluentes fue de 0.0103 – 1.39 µg/L.⁴ Además fue detectado 256.8 ng/L de TCS en el río de Olarias, Brasil.⁵ Inclusive se ha reportado su presencia en muestras de agua del río Tula, Hidalgo, México a 30 ng/L.⁶ Las estadísticas anuales de la detección de TCS en los ríos Nexapa, Atoyac y Zahuapan en México fueron de 0.00 – 6.27, 0.29 – 2.97 y 0.31 – 15.32 µg/L respectivamente.⁷

El triclosán presenta un bajo nivel de toxicidad para los humanos y otros mamíferos. No obstante, varios estudios describen que el triclosán presenta toxicidad aguda y crónica en especies acuáticas, como peces y algas, en el rango de 34.2 – 200 µg/L. Además, se ha reportado que este compuesto es un disruptor endócrino en animales debido a su similitud estructural con hormonas tiroideas como la tiroxina. El daño causado por la alteración de los sistemas tiroideos puede afectar el crecimiento y desarrollo normales de los seres humanos, especialmente, el desarrollo neuronal de los niños.⁸

Por otro lado, los parabenos o p-hidroxibenzoatos son ésteres del ácido p-hidroxibenzoico. Esta familia de compuestos contiene un grupo arilo o alquilo, este último difiere en la longitud de la cadena.¹ Estos compuestos son antimicrobianos usados en cosméticos, productos farmacéuticos, PCP, etc. Los parabenos que se usan con más frecuencia son bencil, butil, etil, isobutil, isopropil, metil y propil parabeno.² Sin embargo, debido a su efecto estrogénico y su presencia ubicua en los tejidos humanos, son sustancias de preocupación para la salud humana.⁹ Se ha reportado que los parabenos tienen la capacidad

de generar impactos adversos notables como daño al ácido desoxirribonucleico (ADN), actividad antiandrogénica, estrogenicidad, efectos citotóxicos y genotóxicos en linfocitos humanos, riesgo de cáncer en humanos, reacciones alérgicas y desórdenes reproductivos.¹⁰

Los parabenos han sido detectados en los influentes de PTAR, tal es el caso de PTAR de la India en las que se determinó la presencia de parabenos (metil, etil, propil, butil, heptil y bencil parabeno) a 0.131 – 0.92 µg/L.¹¹ Además, se ha evidenciado que las PTAR no son eficaces en la remoción completa de los parabenos, alcanzando porcentajes de remoción de MeP y PrP de 83.7 % para MeP y 84.7 % para PrP. Inclusive el MeP y PrP son los parabenos más frecuentemente identificados en agua superficial debido a su frecuente utilización en cosméticos.¹⁰ En los efluentes se han detectado de 4.4 – 41 ng/L de MeP y de 2.8 – 19.3 ng/L de PrP.¹¹ En el río Iguassu en Brasil, los parabenos detectados con mayor frecuencia y concentración fueron el MeP y PrP a 3.59 y 2.05 µg/L.⁵ En los sistemas acuáticos de Quintana Roo se determinó que la contaminación total por bloqueador solar de residentes y turistas en los últimos 12 años (2007-2019) fue de 2646.43 toneladas con un promedio de 229.76 ± 51.62 ton/año. Siendo el metil parabeno uno de los principales compuestos presentes en los bloqueadores solares. Se estima que la contaminación por protector solar del acuífero para los años de 2020 a 2025 será de 1718.82 toneladas.¹²

El MeP, PrP y TCS representan una problemática ambiental debido a que son microcontaminantes recalcitrantes, es decir que se encuentran en concentraciones muy pequeñas (µg/L - ng/L) y pueden no ser biodegradables por

lo que persisten en el medio ambiente. Hasta la fecha, los PCP no han sido regulados en efluentes de agua por organismos nacionales e internacionales. Por lo que la comunidad científica ante la problemática de la contaminación del agua por compuestos recalcitrantes ha desarrollado propuestas de degradación, entre ellas, se han descrito los procesos avanzados de oxidación (PAO), que se basan en la formación de especies oxidantes (principalmente los radicales hidroxilo, $\cdot\text{OH}$), que se pueden generar a presión y temperatura ambiente representando un costo operacional menor; por lo que son considerados como una alternativa viable de tratamiento. Los radicales $\cdot\text{OH}$ presentan un elevado potencial de oxidación ($E^0 = 2.8 \text{ V vs electrodo normal de hidrógeno (ENH)}$), son altamente eficientes y no son selectivos, permitiendo inclusive la mineralización completa de los contaminantes orgánicos.¹³

Dentro de los PAO, destaca la fotocatalisis heterogénea, que está basada en el uso de semiconductores como TiO_2 , CuO , ZnO y Fe_2O_3 .¹⁴ Los cuales son activados por fotones con un nivel energético $h\nu$ mayor o igual que la energía de banda prohibida (E_g) del semiconductor, lo que promueve los electrones de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), por cada electrón (e^-) promovido se produce un hueco (h^+) en la BV. Los e^- en la BC reducen el oxígeno presente en el medio y dan lugar al radical superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$, $E^0 = 0.9\text{-}1.0 \text{ V vs ENH}$) mientras que los huecos de la BV se difunden hasta la superficie del semiconductor y reaccionan con el agua adsorbida dando lugar a radicales $\cdot\text{OH}$ que participan en la degradación de compuestos orgánicos recalcitrantes.¹³

Uno de los semiconductores ampliamente utilizado es el TiO_2 debido a su abundancia, estabilidad química y toxicidad relativamente baja. El TiO_2 presenta un alto rendimiento fotocatalítico bajo irradiación UV ($E_g = 3.2 \text{ eV}$)¹³ por lo que para su activación con radiación solar se utiliza únicamente la fracción UV del espectro solar (~4 %). En la búsqueda de catalizadores activos en la región visible del espectro solar se ha descrito el uso del nitruro de carbón gráfico (g- C_3N_4). El g- C_3N_4 es el alótropo más estable del nitruro de carbono,¹⁵ consiste en capas de estructuras poliméricas π -conjugadas bidimensionales que tienen unidades de s-triazina o tri-s-triazina (s-heptazina) conectadas entre sí a través de las aminas terciarias. Su configuración plana similar al grafito con sistemas π -conjugados, permite el transporte de portadores de carga.¹⁶ Este catalizador es un semiconductor activo en la región visible ($E_g = \sim 2.7 \text{ eV}$),¹⁷ con área superficial específica de $\sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$,¹⁸ bajo costo, no tóxico,¹⁹ y estable térmicamente (hasta $600 \text{ }^\circ\text{C}$ en aire) y químicamente (ácidos, bases y disolventes orgánicos).¹⁵ Sin embargo, la aplicación práctica del g- C_3N_4 se ve limitada por su alta tasa de recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados, baja conductividad, y pequeña área superficial específica.²⁰

Las heteroestructuras basadas en g- C_3N_4 han demostrado ser una estrategia prometedora para mejorar la actividad fotocatalítica del g- C_3N_4 . El diseño de heteroestructuras permite extender la absorción de radiación y aumentar el área superficial específica y la densidad de sitios activos. Además el acoplamiento de co-catalizadores reduce el sobrepotencial de la reacción catalítica y mejora la separación de los pares electrón-hueco.¹⁸ Las propiedades del semiconductor de

g-C₃N₄ han sido modificadas mediante la incorporación de redes metal-orgánicas (MOF) debido a que tienen una gran área superficial y gran porosidad que permite el paso de los reactantes a través de los poros, de manera que hay un mayor número de centros activos accesibles,²¹ resuelve la problemática que tiene el g-C₃N₄ de su área superficial pequeña.

Las MOF basados en zirconio (IV) son reconocidos por su excepcional estabilidad química y térmica, ejemplos de estos son la red UiO-66 y UiO-67 pertenecientes al grupo UiO, diseñado a base de 12 clústeres de Zr₆O₈ conectados con ligandos ditópicos lineales.²²

La UiO-66 (ligando orgánico 1,4-benceno-dicarboxilato) ha sido ampliamente estudiada debido a que es la MOF-Zr más estable. Se ha demostrado que al formar una heterounión con el g-C₃N₄ es eficiente en la degradación de compuestos orgánicos bajo radiación visible. Sin embargo, la UiO-67 (ligando 4,4'-bifenil-dicarboxilato) aunque posee características como tamaño de poro y área superficial (3000 m²/g) más grandes que la UiO-66 (1187 m²/g), y además una estabilidad térmica de (450 °C) similar a la de UiO-66 (600 °C),²² no ha sido estudiada la heterounión con el g-C₃N₄. No obstante, se ha demostrado que su incorporación a otros materiales semiconductores como el CdS y rGO, forma compositos efectivos en la degradación de compuestos orgánicos bajo radiación solar simulada.²³

Por lo que en este proyecto de tesis se evaluó la actividad fotocatalítica del catalizador UiO-67/g-C₃N₄ para la degradación de una mezcla de productos de

cuidado personal (metil parabeno (MeP), propil parabeno (PrP) y triclosán (TCS)) en medio acuoso bajo radiación solar simulada.

1.1. Antecedentes

En los últimos años se ha evaluado la fotocatalisis heterogénea empleando diferentes catalizadores que han mostrado ser efectivos para la degradación de los PCP. Además, catalizadores a base de la MOF-Zr se han utilizado para la degradación de contaminantes orgánicos y reducción de Cr (VI) en disolución acuosa bajo irradiación solar simulada o visible, a continuación, se describe la aplicación de dichos catalizadores:

1.1.2. Empleo de la fotocatalisis heterogénea en la degradación del metil parabeno, propil parabeno y triclosán:

Xiao, *et al.* (2017) sintetizaron mediante el método de microondas una serie de fotocatalizadores $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ dopados con I, en diferentes proporciones molares I/Br (0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.7, 0.8, y 1). Se evaluó la degradación individual de cuatro parabenos (MeP, etil parabeno (EtP), PrP y butil parabeno (BuP)), cada uno con una concentración de 10 mg/L, y también se evaluó en una mezcla de MeP y PrP con proporción de concentración 1:3 (concentración total 10 mg/L). La degradación se realizó con 50 mg de catalizador en 50 mL de la disolución del analito o mezcla bajo radiación visible (lámpara de xenón 1000 W con filtro de corte de luz UV $\lambda > 420$ nm). Para estimar la actividad fotocatalítica de los catalizadores sintetizados se utilizó como modelo inicial al PrP. El material $\text{I}_{0.7}\text{-Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ ($E_g = 2.51$ eV y área superficial = $34.2 \text{ m}^2/\text{g}$) degradó mayor porcentaje del PrP (94.5 %) y alcanzó 64 % de mineralización en 60 min, y al prolongar el

tiempo de reacción a 120 min el porcentaje de mineralización aumentó a 80 %. Por otro lado, su actividad fotocatalítica en la degradación de MeP, EtP y BuP fue aproximadamente 9.5, 10.4 y 24.2 veces mayor que la del $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ en 60 min respectivamente. Además, presentó prácticamente las mismas eficiencias de degradación en mezcla (MeP y PrP) como en individual.²⁴

Arvaniti *et al.* (2020) sintetizaron g- C_3N_4 (área superficial de $33 \text{ m}^2/\text{g}$ y $E_g \sim 2.7 \text{ eV}$) vía calcinación de urea bajo flujo de argón ($150 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h y a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h) y evaluaron su actividad en la degradación de MeP en medio acuoso bajo radiación solar simulada (lámpara de xenón 100 W, intensidad incidente de $1.3 \times 10^{-4} \text{ einstein}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$). Se evaluó la degradación con diferente concentración de catalizador (50 - 500 mg/L) en 120 mL de una disolución de 500 $\mu\text{g}/\text{L}$ del MeP, también se evaluó la degradación con una concentración fija de catalizador (100 mg/L) y diferente concentración de MeP (125 - 1000 $\mu\text{g}/\text{L}$), además de la influencia del pH de degradación a 3, 6 y 9. Para la carga máxima de catalizador evaluada (500 mg/L) se degradó el 100 % de MeP (500 $\mu\text{g}/\text{L}$) en 90 min y se obtuvo el mismo resultado con 100 mg/L de catalizador y 125 $\mu\text{g}/\text{L}$ de MeP. Por otro lado, se observó que la tasa de degradación de MeP tiene una fuerte dependencia del pH. La degradación de MeP se favoreció a pH ácido, observando que en pH 3 se degrada casi la totalidad del MeP en disolución (500 $\mu\text{g}/\text{L}$) con 100 mg/L de g- C_3N_4 en 90 min.²⁵

Li *et al.* (2019) sintetizaron el catalizador Ag/ BiVO_4 /óxido de grafeno reducido (rGO) por vía solvotermal, primero se sintetizaron catalizadores BiVO_4/rGO con diferentes porcentajes en masa (1, 2.5, 5, y 10 %) y se evaluó su actividad

fotocatalítica en la degradación de triclosán bajo radiación solar simulada (lámpara Xe 300 W) para identificar el BiVO₄/rGO óptimo. Posteriormente, a este catalizador se le añadieron diferentes porcentajes molares de Ag (1, 2.5, 5, y 10 %) para sintetizar catalizadores Ag/BiVO₄/5 % rGO a los cuales también se les evaluó su actividad fotocatalítica en la degradación de triclosán, para lo cual se colocaron 50 mg de catalizador en 50 mL de la disolución de 0.001 mg/L de TCS. El catalizador 5 % Ag/BiVO₄/5 % rGO exhibió mayor actividad fotocatalítica degradando completamente el triclosán y mineralizando el 59.7 % en 100 min. Este catalizador presentó $E_g = 2.42$ eV y área superficial = 7.15 m²/g en comparación con el BiVO₄ puro, cuya $E_g = 2.47$ eV y área superficial = 3.27 m²/g.²⁶

Bariki *et al.* (2020) sintetizaron vía hidrotermal una serie de catalizadores UiO-66/CdIn₂S₄ con distintos porcentajes en masa de UiO-66 (10, 20, 30 y 40 %), para la degradación de triclosán (TCS) bajo luz visible (lámpara de xenón 150 W, filtro de corte $\lambda=420$ nm). Estos catalizadores son activos bajo luz visible ya que presentaron una E_g de 1.94 – 2.10 eV. La degradación se realizó con 50 mg de catalizador y 100 mL de la disolución de 10 mg/L de TCS. El catalizador 30UiO-66/CdIn₂S₄ exhibió la mayor eficiencia de degradación (> 92 %) del TCS a pH 7.1 en 3 h que fue 6 veces mayor que la del CdIn₂S₄ puro (15 %). Además, se obtuvo ~90 % de mineralización del TCS en 3 h con el composito.²⁷

Kirankumar *et al.* (2021) incorporaron nanovarillas de lignina (LNR) en nanovarillas de g-C₃N₄ (GCN-NR) para formar un composito LNR/GCN-NR para estudiar su actividad fotocatalítica en la degradación de triclosán en medio acuoso bajo radiación UV. La reacción de degradación se llevó a cabo utilizando

50 mg de catalizador en 50 mL de una solución de TCS a 10 mg/L empleando como fuente de radiación una lámpara de Xe de 125 W a 365 nm de longitud de onda. Los materiales de LNR, GCN-NR y LNR/GCN-NR exhibieron valores de E_g de 1.40, 2.83 y 2.60 eV respectivamente. El composito LNR/GCN-NR mostró mejor respuesta que los materiales individuales y degradó 99.90 % de TCS en 90 min en medio acuoso bajo radiación UV.²⁸

Fernandes et al. (2019) sintetizaron el catalizador g-C₃N₄ mediante calcinación de diaciandiamida a 550 °C con postratamiento térmico de exfoliación a 500 °C (GCN-500) para evaluar su actividad fotocatalítica en la degradación y mineralización de una mezcla de parabenos (MeP, EtP y PrP) en medio acuoso bajo radiación visible. El GCN-500 fue sintetizado a partir de una reacción de descomposición de diciandiamida a 550 °C, posteriormente fue exfoliado térmicamente a 500 °C e inmovilizada en anillos de vidrio mediante recubrimiento por inmersión. Los experimentos de degradación fotocatalítica fueron llevados a cabo utilizando 1 g/L de catalizador y 0.08 mM de cada parabeno bajo radiación por 2 h con diodos de emisión de luz (LED) con emisión a una máxima excitación de 417 nm. El GCN-500 exhibió un valor de E_g de 3.00 eV. El GCN-500 degradó completamente la mezcla de parabenos en 25 min y mineralizó ~ 80 % en 120 min bajo radiación visible.²⁹

1.1.2. Empleo de la fotocatalisis heterogénea con catalizadores a base del composito UiO-66/g-C₃N₄ para la oxidación de compuestos orgánicos y NOx y para la reducción de Cr (VI);

Zhang *et al.* (2018) sintetizaron catalizadores g-C₃N₄/UiO-66 con diferente porcentaje en masa de g-C₃N₄ (0.5, 1 y 3 %) para evaluar su actividad en la degradación de rodamina B en medio acuoso bajo radiación visible usando una lámpara de Xenón 500 W con filtro de corte a 420 nm ($420 \text{ nm} < \lambda < 760 \text{ nm}$). El g-C₃N₄ se sintetizó por calcinación de melamina (550°C, 4 h). La UiO-66 se sintetizó por el método solvotermal. Por otro lado, los catalizadores se sintetizaron mediante el método solvotermal en el que el g-C₃N₄ se dispersó en N, N-dimetilformamida (DMF) por 60 min en ultrasonido. Después la mezcla de ZrCl₄ y ácido tereftálico disueltos en DMF se añadió a la suspensión de g-C₃N₄. Posteriormente la mezcla se calentó en un reactor solvotermal a 120° C durante 24 h. La degradación se llevó a cabo con 20 mg del catalizador en 50 mL de la disolución de 10 mg/L de rodamina B. El catalizador con mejor actividad fotocatalítica fue el g-C₃N₄/UiO-66 con 1% de g-C₃N₄, degradando casi completamente la rodamina B en 360 min. Este catalizador presentó una E_g de 3.79 eV. Por otro lado, su área superficial específica fue de 1133 m²/g. Sin embargo, el CNUO-1 posee la tasa de recombinación más baja en comparación con los demás catalizadores sintetizados a diferentes porcentajes de g-C₃N₄, lo que podría haber favorecido la mejora del rendimiento fotocatalítico.³⁰

Zhang *et al.* (2018) sintetizaron mediante el método de calcinación el catalizador UiO-66/g-C₃N₄, para evaluar su eficiencia fotocatalítica en la degradación de azul

de metileno bajo radiación visible usando una lámpara de xenón de 350 W con filtro de corte UV a 420 nm (420 - 780 nm). La UiO-66 se sintetizó por el método solvotermal, mientras que las hojas de g-C₃N₄ se prepararon mediante calcinación de urea en un sistema semicerrado a 550 °C por 4 h. La heterounión se realizó con diferentes proporciones de UiO-66 y g-C₃N₄ (UiO-66: g-C₃N₄ = 2:10, 5:10, 10:10, 10:5 y 10:2). La síntesis de los compositos se llevó a cabo mezclando la UiO-66 y el g-C₃N₄ en un mortero y posteriormente la mezcla fue calcinada en una mufla a 350 °C durante 2 h en corriente de aire. La degradación se llevó a cabo con 50 mg de catalizador en 200 mL de la disolución de 10 mg/L de azul de metileno. El material que presentó mayor actividad fue el UiO-66/g-C₃N₄ 10:10 (área superficial = 384 m²/g, E_g de 2.58 eV), degradó el 100 % de azul de metileno (200 mL de 10 mg/L) con un porcentaje de mineralización del 72 % en 240 min. Este catalizador presentó una E_g = 2.92 eV la cual es cercana a la del g-C₃N₄ (2.87 eV). Todos los catalizadores presentaron mayor eficacia de degradación que el g-C₃N₄ y UiO-66 puros, por lo que queda en evidencia que la heterounión entre el g-C₃N₄ y UiO-66 incrementa la actividad fotocatalítica.¹⁷

Yi *et al.* (2019) prepararon mediante el método mecanoquímico una heterounión tipo esquema-Z de g-C₃N₄/UiO-66, para la reducción fotocatalítica de Cr (VI) bajo luz blanca usando una lámpara de xenón de 300 W. La reacción de reducción consistió en 500 mg/L de catalizador y 200 mL de una disolución de 10 mg/L de K₂Cr₂O₇ (basado en Cr (VI)). La UiO-66 se sintetizó por el método solvotermal, mientras que el g-C₃N₄ se sintetizó mediante pirólisis de urea a 500°C por 120 min; posteriormente, el g-C₃N₄ obtenido se exfolió en agua desionizada, mientras

que para sintetizar los catalizadores se mezclaron el g-C₃N₄ y UiO-66 con la ayuda de un molino de bolas. La matriz obtenida se calentó a 300 °C durante 120 min bajo atmósfera de N₂. De esta manera se sintetizaron catalizadores con distintas relaciones en masa y se identificaron como BGxUy donde BG corresponde al g-C₃N₄ y la U a UiO-66 (x: y: 50:50, 60:40, 70:30, 80:20 y 90:10). Los catalizadores BGxUy exhiben actividad en la región visible del espectro (E_g = 2.78 eV), cuentan con una gran área superficial y la formación de la heterounión permitió la reducción de la recombinación de los portadores de carga y la mejor transferencia de carga interfacial que el g-C₃N₄ y UiO-66 puros, mostrando mejor actividad fotocatalítica los compositos en la reducción de Cr (VI) que los materiales individuales. El catalizador BG60U40 (área superficial = 434 m²/g) exhibió la mayor actividad de reducción con 99 % de eficiencia en 40 min a pH 2.0.³¹

Zhou *et al.* (2021) evaluaron la actividad fotocatalítica del aerogel g-C₃N₄-NH₂-UiO-66-rGO en la degradación de NO bajo radiación visible empleando una lámpara de Xe de 300 W con filtro de corte a 400 nm. El g-C₃N₄ fue obtenido mediante un método de polimerización térmica de la urea (550 °C por 4 h y 500 °C por 2 h). La NH₂-UiO-66 y los compositos g-C₃N₄-NH₂-UiO-66 fueron sintetizados mediante método solvotermal a 120 °C por 24 h, usando como modulador ácido acético. Los compositos se prepararon con diferente proporción en masa de g-C₃N₄ con respecto a la NH₂-UiO-66 (10, 20, 30, 40 y 50 %) y fueron nombrados como #CN/NU6. Por otro lado, el aerogel g-C₃N₄-NH₂-UiO-66-rGO fue formado mediante un método simple en baño de agua hirviendo. La red UiO-

66, g-C₃N₄ y 2CN/NU6 presentaron valores de E_g de 2.86, 2.93 y 2.84 eV respectivamente. La reacción fotocatalítica fue llevada a cabo utilizando 100 mg del fotocatalizador y 600 ppb de NO. El composito g-C₃N₄-NH₂-UiO-66 20 % exhibió mejor actividad fotocatalítica en comparación con los demás compositos y el g-C₃N₄, degradando el 56.8 % de NO (~ 1.6 veces mayor que g-C₃N₄). El 2CN/UN6 fue seleccionado para ser utilizado como sustrato para examinar el efecto de los aerogeles en la degradación de NO. Con una proporción en peso de 80 % de 2CN/UN6 en el aerogel, se incrementó la remoción de NO a 65.4 % en 10 min.³²

Jiawen *et al.* (2021) sintetizaron el catalizador g-C₃N₄/NH₂-UiO-66 para evaluar la reducción y oxidación sinérgica de Cr (IV) y clorhidrato de tetraciclina (TC-HCl), respectivamente, utilizando radiación visible. El g-C₃N₄ fue sintetizado por calcinación de melamina a 500 °C, con posterior exfoliación en agua destilada mediante tratamiento en baño de ultrasonido por 8 h. La UiO-66 y g-C₃N₄/NH₂-UiO-66 fueron sintetizados mediante vía solvotermal a 120 °C por 48 h. Los compositos fueron sintetizados a diferente proporción en peso de g-C₃N₄ (10, 20 y 30 %) y fueron nombrados CU-x, donde x es la proporción en peso del composito. En la caracterización óptica de los materiales, se especificaron los valores de E_g del g-C₃N₄, NH₂-UiO-66 y CU-20 %, los cuales fueron 2.88, 2.91 y 2.84 eV, respectivamente. La reacción fotocatalítica se llevó a cabo utilizando 12.5 mg de catalizador y 20 mg/L de Cr (VI) a pH 2 utilizando como fuente de radiación una lámpara de Xe de 300 W con filtro de 420 nm. El CU 20 % exhibió la mayor actividad fotocatalítica en la reducción de Cr (VI) y oxidación de TC-HCl

a pH 2. Bajo las condiciones descritas, el CU 20 % redujo con efectividad el 100 % de Cr (VI) y removió el 48.1 % de TC-HCl en 90 min bajo radiación visible.³³

1.1.3. Empleo de la fotocatalisis heterogénea con catalizadores a base de la UiO-67 para la degradación de contaminantes orgánicos:

Navarro & Meyer (2017) sintetizaron por el método solvotermal UiO-67 dopado con un complejo de Ru, y acoplaron el proceso de intercambio post-sintético para obtener una mezcla de Zr/Ti. Se evaluó la actividad fotocatalítica de este material en la degradación de azul de metileno en disolución acuosa. Se enfocaron en las propiedades del material con un intercambio de 50 % de titanio (UiO-67-Ru-Ti50). Este contiene aproximadamente 5 % de Ru, tiene un área superficial de 1694 m²/g, una estabilidad térmica superior a 450 °C y absorción máxima a 615 nm. La degradación se llevó a cabo con 5 mg de catalizador en 5 mL de una disolución de concentración conocida de azul de metileno en un reactor fotoquímico irradiado bajo radiación UV (250 nm) y también bajo radiación visible (419.5 nm). Al comparar los resultados de la actividad entre los precursores (UiO-67, UiO-67-Ru y UiO-67-Ti) y el UiO-67-Ru-Ti50, se evidencia que este último exhibió una mejora en la degradación del azul de metileno bajo UV (casi el 25 %) y luz visible (casi el 80 %) en 200 min, ya que los materiales individuales mostraron actividad fotocatalítica reducida bajo UV (<10 %) y bajo luz visible (UiO-67-Ti ~30 % y los demás <20 %) en 200 min.³⁴

Zhang *et al.* (2020) investigaron la eficiencia del catalizador UiO67/CdS/rGO en la degradación fotocatalítica de ofloxacin. Para ello, se sintetizó una serie de catalizadores con diferentes relaciones en masa del óxido de grafeno (GO) (0.2,

0.5, 0.8 y 1) con respecto al UiO-67/CdS. La evaluación de actividad fotocatalítica de los catalizadores se llevaron a cabo en un reactor irradiado con luz solar simulada (lámpara de xenón de 300 W). La reacción de degradación consistió en 5 mg de catalizador en 100 mL de la disolución de 10 mg/L de ofloxacin. Como resultado, el UiO-67/CdS/rGO-1 ($E_g = 2.43$ eV y área superficial = 165.3 m²/g) tuvo la mayor eficiencia de degradación (93.4 %) de la disolución de 10 mg/L de ofloxacin en 30 min y del 100 % en 120 min bajo radiación solar simulada.²³

Cao *et al.* (2020) sintetizaron mediante el método solvotermal una serie de catalizadores Bi₅O₇I/UiO-67 para evaluar la eficiencia de degradación individual de 7 análogos de bisfenol A (bisfenol B, C, E, F, Z y AP) bajo luz solar simulada (lámpara de xenón de 800W, $\lambda > 290$ nm). El híbrido Bi₅O₇I/UiO-67 es un fotocatalizador de heterounión tipo-II con un alineamiento escalonado. La UiO-67 tuvo una E_g de 3.68 eV y el Bi₅O₇I de 2.57 eV. La actividad fotocatalítica de los materiales y sus precursores (UiO-67 y Bi₅O₇I) se evaluó en la degradación de bisfenol A. La reacción de degradación consistió en el catalizador y 40 mL de una disolución de 50 mg/L de bisfenol A o sus análogos. Como resultado, el catalizador 4:1-Bi₅O₇I/UiO-67 (área superficial específica BET de 62.77 m²/g) tuvo la mayor actividad al degradar el 100 % del bisfenol A con un porcentaje de mineralización de 54.0 % en 1 h y presentó una tasa de eliminación de bisfenol B, C y Z > 97 %, mientras que la de bisfenol E, F y AP fue del 75-89 % en 1 h.³⁵

Zhang *et al.* (2022) diseñaron un catalizador compuesto conformado por TiO₂ y la red UiO-67, para evaluar su desempeño fotocatalítica en la degradación de aflatoxina B1 (AFB1) en medio acuoso bajo radiación visible. La UiO-67 fue

sintetizada vía solvotermal a 120 °C por 24 h. La síntesis de TiO₂/UiO-67 fue llevada a cabo vía solvotermal in situ a 220 °C por 4 h con incorporación de la UiO-67 en proporción en masa de 2.5, 10 y 30 % con respecto al terbutil titanato. Los compositos fueron nombrados TXU donde X es la proporción en masa de la UiO-67. La síntesis del TiO₂ fue llevada a cabo a partir de terbutil titanato siguiendo la misma ruta de síntesis de los compositos, pero sin la incorporación de la UiO-67. La Eg de TiO₂, UiO-67 y T-10%U fueron de 3.18, 3.14 y 2.21 eV respectivamente. Los experimentos de degradación fueron llevados a cabo utilizando 10 mg del catalizador en 100 mL de una solución acuosa de AFB1 a 0.5 µg/mL bajo radiación visible utilizando como fuente una lámpara de Xe de alta presión de 300 W con filtro de corte UV ($\lambda > 420$ nm). El T-10%U presentó la mejor eficiencia de remoción del 98.8 % de AFB1 en 80 min bajo radiación visible en comparación con los demás compositos y el TiO₂.³⁶

1.2. Análisis crítico de la literatura

La degradación del triclosán se ha llevado a cabo con el empleo de algunos catalizadores activos bajo radiación visible y UV, entre ellos el 5 % Ag/BiVO₄/5 % rGO, el UiO-66/CdIn₂S₄ y LNR/GNR. Las concentraciones de TCS utilizadas fueron de 0.001 mg/L y 10 mg/L, logrando degradar del 59.7 – 99.90 % de TCS en tiempos que oscilan entre 1.5 h y 3 h. Mientras que la mineralización del TCS fue de 59.7 % en 100 min y 90 % en 3 h.

En el caso de los parabenos, se ha logrado degradar el MeP y PrP por individual y en mezcla con diversos catalizadores como el GCN-500, I_{0.7}-Bi₄O₅Br₂ y g-C₃N₄. De manera individual se reportó la degradación completa de 500 µg/L de MeP en

90 min y se degradó y mineralizó el 94.5 % y 80 % de 10 mg/L de PrP en 60 min y 120 min, respectivamente. La mezcla de MeP y PrP con concentración de 0.08 mM c/u se degradó completamente en 25 min y se mineralizó ~ 80 % en 120 min bajo radiación visible.

Por otro lado, la heterounión entre el g-C₃N₄ y redes de zirconio como la UiO-66 incrementa la actividad fotocatalítica en la degradación del azul de metileno bajo luz visible y reducción de Cr (VI) bajo luz solar simulada en medio acuoso en comparación con el g-C₃N₄ y UiO-66 puros. Los mejores resultados se obtuvieron con materiales de g-C₃N₄/UiO-66 con porcentaje de 50:50 para degradar azul de metileno, y 60:40 para reducir Cr (VI).

En cuanto a la UiO-67, se han sintetizado catalizadores como el TiO₂/UiO-67, UiO-67-Ru-Ti50, UiO-67/CdS/rGO y 4:1-Bi₅O₇I/UiO-67 para degradar bajo radiación visible o solar simulada AFB-1, azul de metileno, ofloxacina y bisfenol A y sus análogos, respectivamente. Se obtuvieron eficiencias de degradación del 75 - 100 % en tiempos entre 30 y 200 min. También se evidenció que la heterounión de la UiO-67 con TiO₂, CdS/rGO y Bi₅O₇I mejora la eficiencia de degradación con respecto a los semiconductores sin modificar.

De acuerdo con los antecedentes, hasta la fecha no se ha realizado la degradación en mezcla del MeP, PrP y TCS en medio acuoso. Además, no ha sido reportado el composito a base de g-C₃N₄ y UiO.67, sin embargo, si se ha demostrado que los compositos que contienen g-C₃N₄ o la UiO-67 son eficaces en la degradación y mineralización de contaminantes orgánicos recalcitrantes. Por lo cual, el composito UiO-67/g-C₃N₄ resulta ser un potencial candidato a ser

utilizado en FH por los beneficios que proporciona la incorporación de la MOF al g-C₃N₄, las cuales incluyen el incremento del área superficial y la disminución de la recombinación de los pares e^-/h^+ .

En el presente proyecto se sintetizaron por ruta solvotermal los catalizadores de UiO-67/g-C₃N₄ con diferentes porcentajes de incorporación de UiO-67: 05:95, 10:90, 15:85, 20:80, 25:85 y 30:70. La capacidad de adsorción y la actividad fotocatalítica bajo radiación solar simulada de los compositos se evaluó en la eliminación de la mezcla de triclosán, metil parabeno y propil parabeno en medio acuoso.

1.3. Aportación científica

Propuesta de tratamiento de degradación de una mezcla de productos de cuidado personal en medio acuoso mediante fotocatalisis heterogénea bajo radiación solar simulada empleando un nuevo material UiO-67/g-C₃N₄.

1.4. Hipótesis

La mezcla de productos de cuidado personal en medio acuoso se degrada completamente empleando el fotocatalizador UiO-67/g-C₃N₄ bajo radiación solar simulada en un tiempo ≤ 3 h.

1.5. Objetivo general

Degradar una mezcla de productos de cuidado personal en medio acuoso bajo radiación solar simulada utilizando el catalizador UiO-67/g-C₃N₄.

1.6. Objetivos específicos

1. Sintetizar el g-C₃N₄ por calcinación de melamina, y la UiO-67 y los catalizadores UiO-67/g-C₃N₄ por el método solvotermal.
2. Realizar la caracterización fisicoquímica del g-C₃N₄, la UiO-67 y de los compositos de UiO-67/g-C₃N₄
3. Implementar un método analítico para la determinación de la mezcla de metil parabeno, propil parabeno y triclosán por cromatografía de líquidos de alta resolución con detector de arreglo de diodos (HPLC-DAD).
4. Evaluar la actividad fotocatalítica de UiO-67/g-C₃N₄ en la degradación de la mezcla de triclosán, metil parabeno y propil parabeno bajo radiación solar simulada.
5. Evaluar la capacidad y cinética de adsorción del material UiO-67/g-C₃N₄.
6. Determinar la contribución de los procesos de fotólisis, adsorción y fotocatalisis en la degradación de la mezcla de PCP.
7. Evaluar la toxicidad del efluente durante la reacción fotocatalítica de la mezcla de PCP.
8. Evaluar la reusabilidad del catalizador UiO-67/g-C₃N₄ con mejor actividad fotocatalítica.

9. Evaluar las especies reactivas de oxígeno y los portadores de carga que contribuyen a la degradación de los contaminantes.
10. Proponer un mecanismo de transferencia de cargas durante la evaluación de la actividad fotocatalítica del composito U67N 15:85.

CAPÍTULO 2

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Procesos avanzados de oxidación

El agua es un recurso indispensable para la vida en el planeta. El ingreso de contaminantes de preocupación emergente (p. ej. PCP, pesticidas, fármacos, entre otros) en los cuerpos de agua representa una problemática ambiental a nivel mundial en la actualidad.³⁷ Con la finalidad de atenuar la problemática, se han desarrollado procesos de tratamiento, entre ellos: ultrafiltración, resinas intercambiadoras de iones, ósmosis inversa y los procesos avanzados de oxidación (PAO).³⁸ Los PAO son tecnologías alternativas a los métodos convencionales de tratamiento de agua, por su amplia aplicabilidad, alta rapidez y por la conversión casi completa de contaminantes recalcitrantes.³⁷ Estos procesos han tomado relevancia por acelerar la oxidación y en consecuencia la degradación de un amplio rango de contaminantes orgánicos recalcitrantes y biológicamente tóxicos en agua residual como compuestos aromáticos, pesticidas, entre otros. El mecanismo de degradación de los PAO se basa en la producción *in situ* de especies reactivas de oxígeno, principalmente $\cdot\text{OH}$. Estas especies reaccionan con los contaminantes para degradarlos a sustancias orgánicas estables y eventualmente mineralizarlos a compuestos inorgánicos como el agua, CO_2 y sales.

Las PAO incluyen técnicas como sonólisis, Fenton y sus variantes, fotocátalisis heterogénea (FH), entre otras.³⁸ Dentro de las PAO, la FH destaca por su

eficiencia en la degradación de compuestos orgánicos recalcitrantes en medio acuoso.^{39,40}

2.2. Fotocatálisis heterogénea

La FH es un proceso ecológicamente amigable que permite degradar contaminantes recalcitrantes en medio acuoso y contaminantes criterio en la atmósfera. Este proceso se basa en el uso de semiconductores sólidos, los cuales son activados al hacerles incidir fotones con energía mayor o igual que la E_g del material. La energía absorbida del fotón promueve los electrones de BV a la banda de conducción BC, generando h^+ en la BV. Este proceso genera reacciones redox en la superficie del semiconductor, las cuales dan lugar a las ROS: h^+ , $\cdot\text{OH}$, e^- y $\text{O}_2^{\cdot-}$ que son de vital importancia para acelerar las reacciones de degradación de los contaminantes adsorbidos en la superficie del semiconductor.⁴¹

2.3. Semiconductores en fotocatalisis heterogénea

Los materiales semiconductores son una parte fundamental de la reacción de fotocatalisis heterogénea. Las características y propiedades del material semiconductor son parámetros importantes que determinan su desempeño fotocatalítico y el tipo de reacciones que se pueden llevar a cabo en FH. Por lo que es de vital importancia seleccionar adecuadamente el semiconductor.

En primera instancia se debe considerar que el semiconductor debe tener una estructura cristalina. Debido a que la generación de pares e^-/h^+ por absorción de

radiación se lleva a cabo únicamente en estructuras con átomos espacialmente ordenados, en el que es posible que la radiación entre en resonancia.

Por otro lado, un semiconductor ideal para FH debe ser química y biológicamente inerte, fotocatalíticamente estable, fácil de fabricar y usar, capaz de catalizar reacciones con efectividad, barato e inocuo para el ambiente y a los seres vivos.

Además, otra característica de un semiconductor ideal es ser activo bajo radiación visible, debido a que la propiedad más atractiva de la FH es su capacidad de utilizar como fuente de energía la luz solar para la descontaminación del medio ambiente.⁴² La luz solar es una fuente de energía abundante y de bajo costo con aproximadamente un 5 % de UV, un 45 % de radiación visible y un 50 % de infrarrojo cercano.

En FH se utilizan convencionalmente óxidos metálicos como semiconductores activos bajo radiación UV, por ejemplo, el TiO_2 y ZnO ; sin embargo, estos semiconductores no utilizan eficientemente la energía que puede proporcionar la luz solar.

Para aprovechar la energía de radiación visible del espectro solar en FH, se ha propuesto el uso de catalizadores activos bajo radiación visible como el $\text{g-C}_3\text{N}_4$.

Sin embargo, la aplicación práctica del $\text{g-C}_3\text{N}_4$ se ve limitada por su alta tasa de recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados, baja conductividad, y pequeña área superficial específica.²⁰

Las heteroestructuras basadas en $\text{g-C}_3\text{N}_4$ han demostrado ser una estrategia prometedora para mejorar la actividad fotocatalítica del $\text{g-C}_3\text{N}_4$. El diseño de

heteroestructuras permite extender la absorción de radiación y aumentar el área superficial específica y la densidad de sitios activos. Además el acoplamiento de co-catalizadores reduce el sobrepotencial de la reacción catalítica y mejora la separación de los pares electrón - hueco.¹⁸ Las propiedades del semiconductor de g-C₃N₄ han sido modificadas mediante la incorporación de redes metal-orgánicas (MOF) y resuelve la problemática que tiene el g-C₃N₄ de su área superficial pequeña.

2.4. Redes metal-orgánicas (MOF)

Las MOF son estructuras porosas que consisten en ligantes orgánicos unidos a iones o clústeres metálicos. Poseen propiedades como gran área superficial y gran porosidad que permite el paso de los reactantes a través de los poros, de manera que hay un mayor número de centros activos accesibles.²¹ Las MOF han sido combinados con semiconductores para formar composites basados en MOF, cuyo objetivo es favorecer el contacto entre el contaminante y la superficie del catalizador, mejorar las propiedades texturales, morfológicas, ópticas y electrónicas del semiconductor con la finalidad de mejorar su desempeño fotocatalítico.⁴²

Los composites basados en las MOF han demostrado ser efectivos en la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos en medio acuoso. Las MOF más estudiadas son la MIL (Matériaux de l'Institut Lavoisier), UiO (Universitetet i Oslo) y ZIF (Zeolite Imidazolate Framework),⁴²

El grupo UiO se destaca por su excepcional estabilidad química y térmica, ejemplos de éstos son la red UiO-66 y UiO-67 pertenecientes al grupo UiO, diseñado a base de 12 clústeres de Zr_6O_8 conectados con ligandos ditópicos lineales.²²

La UiO-67 ha sido incorporada a otros materiales semiconductores, para formar compositos efectivos en la degradación de compuestos orgánicos bajo radiación solar simulada.²³

2.5. Adsorción

La adsorción es la transferencia de masa de las sustancias presentes en un líquido o gas a la superficie de un sólido adsorbente. La sustancia adsorbida sobre la superficie es llamada adsorbato, mientras que la superficie donde ocurre la adsorción es conocida como adsorbente.

Se han descrito tres pasos principales involucrados en proceso de adsorción de un compuesto a la superficie del adsorbente. El primer paso consiste en la transferencia de masa molecular de la solución a la superficie del adsorbente. El segundo paso consiste en la difusión molecular interna a los sitios de adsorción del adsorbente. En el tercer paso, involucra la finalización del proceso, en el que la adsorción ha sido completada.

La adsorción de los compuestos a la superficie del adsorbente puede ocurrir de dos maneras: por adsorción física (fisisorción), y sorción química (quimisorción). En la adsorción física la interacción entre el adsorbato y adsorbente se lleva a cabo por fuerzas débiles como las interacciones electrostáticas y las fuerzas de

Van der Waals y por lo general da lugar a una capa monomolecular (monocapa) en la superficie del adsorbente. Mientras que, en la sorción química la interacción es mediante enlaces químicos fuertes, como los enlaces covalentes formados entre la superficie y los compuestos adsorbidos, por lo que es más lenta que la adsorción física e implica la formación de capas múltiples gruesas en la superficie.⁴³

2.5.1. Cinética de adsorción

La cinética de adsorción es un parámetro importante para estimar el mecanismo de adsorción.⁴³ La cinética de adsorción controla la velocidad de adsorción la cual determina el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio del sistema adsorbato/adsorbente.⁴⁴ Se han descrito dos modelos para estudiar la cinética de adsorción: modelo de cinética de pseudo primer orden y pseudo segundo orden.

El modelo Lagergren de pseudo primer orden está basado en la suposición de que la velocidad de cambio de la captación de soluto con el tiempo es directamente proporcional a la diferencia entre la concentración de saturación y la cantidad de captación de sólidos con el tiempo, generalmente aplica durante la etapa inicial de un proceso de adsorción. Comúnmente la cinética sigue la ecuación del modelo de pseudo primer orden cuando la adsorción ocurre por difusión a través de la interfase.⁴⁴ El modelo está expresado en la siguiente ecuación:⁴⁵

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (1)$$

Donde:

- q_e es la concentración en el equilibrio del adsorbato en el adsorbente (mg/g),
- q_t es la capacidad de adsorción a un tiempo determinado (mg/g),
- k_1 es la constante de adsorción cinética de pseudo primer orden (min^{-1}), y
- t es el tiempo en min.

Por otro lado, el modelo de pseudo segundo orden está basado en la suposición de que el paso limitante de la velocidad es la sorción química o la quimisorción y predice el comportamiento en todo el rango de adsorción. En esta condición, la velocidad de adsorción depende de la capacidad de adsorción y no de la concentración de adsorbato.⁴⁴ El modelo es expresado en la siguiente ecuación:⁴⁵

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} \quad (2)$$

$$h_0 = k_2 \cdot q_e^2 \quad (3)$$

Donde:

- q_e es la concentración en el equilibrio del adsorbato en el adsorbente (mg/g),
- q_t es la capacidad de adsorción a un tiempo determinado (mg/g),
- k_2 es la constante de velocidad en el equilibrio del modelo de pseudo segundo orden (g/mg min),
- h_0 es la velocidad inicial de adsorción (mg/g min), y
- t es el tiempo en min.

2.5.2. Capacidad de adsorción

La afinidad de un adsorbente por un adsorbato puede ser cuantificada por la capacidad de adsorción en el equilibrio la cual es calculada mediante la siguiente ecuación:⁴⁵

$$q_e = \frac{V}{M}(C_0 - C_e) \quad (4)$$

Donde:

- q_e representa la capacidad de adsorción (mg/g),
- C_0 es la concentración inicial del adsorbato en la fase acuosa (mg/L),
- C_e es la concentración en el equilibrio del adsorbato en la fase acuosa (mg/L),
- M es la masa del adsorbente (g), y
- V es el volumen total de la fase acuosa utilizada en el experimento (L).

La capacidad de adsorción en el equilibrio del adsorbente puede ser descrito mediante los modelos de isoterma de Langmuir y Freundlich, entre otros.

a) Isoterma de Langmuir.

El modelo de isoterma de adsorción de Langmuir describe el equilibrio entre el adsorbato y el adsorbente, donde la adsorción del adsorbato se limita a una capa molecular en o antes de que se alcance una presión relativa de unidad.⁴⁵

Las principales asunciones del modelo son las siguientes:

- La adsorción ocurre en sitios de unión específicos que están localizados en la superficie del adsorbente.
- Todos los sitios de adsorción en la superficie del adsorbente son idénticos.
- La superficie del adsorbente se cubre con una monocapa de moléculas adsorbidas.
- No hay interacción entre las moléculas adsorbidas en la superficie adsorbente.

El modelo de isoterma de adsorción de Langmuir esta expresado en la siguiente ecuación: ⁴³

$$\frac{C_e}{q_m} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (5)$$

Donde:

- C_e es la concentración de las moléculas en el equilibrio (mg/L),
- q_m es la cantidad de moléculas adsorbidas en la superficie del adsorbente a determinado tiempo (mg/g),
- q_{max} es la capacidad de adsorción máxima (mg/g), y
- K_L es la constante de Langmuir (L/mg).

b) Isotherma de Freundlich

El modelo de isoterma de Freundlich es utilizado para la descripción de la adsorción multicapa y no lineal de moléculas en la superficie heterogénea.⁴⁴ Este modelo está expresado en la siguiente ecuación:⁴³

$$\log q_m = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6)$$

Donde:

- q_m representa la cantidad de moléculas del adsorbidas en la superficie del adsorbente a determinado tiempo (mg/L),
- C_e es la concentración en el equilibrio del adsorbato (mg/L),
- K_F es la constante de Freundlich (mg/g), indica la capacidad de adsorción del adsorbente hacia el adsorbato,
- n es el exponente de Freundlich, un indicador del grado de heterogeneidad de la superficie y describe la distribución de las moléculas adsorbidas en la superficie del adsorbente, y
- $1/n$ es la intensidad de adsorción.

La magnitud de $1/n$ están relacionadas con la intensidad de adsorción y la capacidad del sistema adsorbente/adsorbato. Los valores fraccionarios más altos de $1/n$ sugieren que el sistema tiene fuerzas de adsorción fuertes. Valores de n entre 1 y 10, indican una adsorción favorable.⁴⁵

2.6. Técnicas de caracterización de los materiales

2.6.1. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica instrumental para el análisis y determinación de la estructura cristalina de compuestos en estado sólido. Esta técnica se basa en el fenómeno físico de la difracción de los rayos X producido por la interacción entre una radiación incidente y la materia. La difracción es la dispersión elástica (sin pérdida de energía fotónica) de rayos X por los átomos que están en posiciones ordenadas. Este fenómeno sucede debido a las

propiedades ópticas que tiene la radiación al comportarse como una onda y a que las longitudes de onda de los rayos X duros (0.1 - 0.2 nm) son de magnitudes cercanas a las distancias interatómicas de los materiales cristalinos. La interpretación geométrica del fenómeno de difracción de rayos X (interferencia constructiva) en los planos de la red cristalina se describe con la ley de Bragg.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{ sen } \theta \quad (7)$$

Donde:

- n es el orden de difracción,
- λ la longitud de onda del haz incidente en nm,
- d_{hkl} es la distancia entre los planos reticulares de la red en nm, y
- θ el ángulo del haz difractado en grados.

Las direcciones y ángulos específicos en la que los rayos X difractados dependen de las distancias de los átomos en la red cristalina del material, de tal manera que se genera un patrón de difracción característico que permite la caracterización de los materiales.⁴⁶

2.6.2. Microscopia electrónica de barrido – espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (SEM-EDS)

La microscopia electrónica de barrido es una técnica que permite el análisis morfológico, topográfico y elemental de la superficie de un material en estado sólido o húmedo. Esta técnica se basa en la interacción de un haz de electrones primario con la superficie de la muestra. Cuando los electrones del haz primario inciden sobre una muestra, estos se difunden dentro de su superficie e

interactúan con los átomos. El volumen total de muestra afectado por el haz primario de electrones se conoce como volumen de interacción y su tamaño depende del número atómico de la muestra, la densidad de la muestra, la energía del haz y la densidad de corriente de la sonda. Estas interacciones generan señales correspondientes a la emisión de electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos X.

Los electrones secundarios son producidos a partir de los electrones de valencia emitidos, por dispersión inelástica, de los átomos que constituyen la muestra. Debido a que poseen baja energía (usualmente 50 eV) no todos los electrones secundarios logran salir de la muestra, únicamente aquellos producidos a poca profundidad (aproximadamente 5 – 50 nm) de la superficie logran salir y ser detectados. Por otro lado, los electrones retrodispersados son originalmente del haz primario, estos electrones son dispersados elásticamente en ángulos $> 90^\circ$ debido a la interacción de estos con el núcleo del átomo y salen de la muestra dando lugar al fenómeno de retrodispersión. Los rayos X se emiten de la muestra como resultado de la liberación de energía que se da cuando un átomo pasa del estado excitado a su estado basal. Cuando el haz primario de electrones interactúa con las capas internas de los átomos, los electrones son expulsados de sus orbitales, generan vacancias en el orbital y el átomo pasa a su estado excitado, al ser ocupada la vacancia por electrones de la capa externa el átomo regresa a su estado fundamental dando como resultado la emisión de energía en forma de fotón de rayos X con energía potencial igual a la diferencia entre los orbitales involucrados en la transición.

Las señales de los electrones secundarios, electrones retrodispersados y los rayos X al ser detectadas y procesadas permiten obtener distinta información de la muestra. Los electrones secundarios proporcionan información sobre la morfología y topografía de la muestra, mientras que los electrones retrodispersados brindan información sobre contraste composicional de las muestras multifásicas, por otro lado los rayos X permiten analizar la composición elemental de la muestra ya que los fotones de rayos X emitidos tienen una longitud de onda característica de cada elemento la cual es detectada y analizada mediante la técnica de espectroscopia de rayos X de energía dispersiva.⁴⁷

2.6.3. Fisisorción de nitrógeno

La fisisorción es un fenómeno que ocurre cuando un gas adsorbible (adsorbato) se pone en contacto con la superficie de un sólido (adsorbente). La adsorción es un proceso que se lleva a cabo cuando las moléculas del adsorbato penetran la lámina superficial y entra en la estructura del sólido, la contraparte de este proceso es la desorción en el cual la cantidad de adsorbato adsorbido disminuye progresivamente. Estos procesos son representados en conjunto en forma de curvas en los isothermas de adsorción – desorción. Los isothermas de adsorción – desorción se elaboran graficando la cantidad de adsorbida (preferentemente en mol/g) contra la presión relativa de equilibrio (p/p^0), donde p^0 es la presión de saturación del adsorbato puro a la temperatura operacional, o contra p , cuando la temperatura está por encima de la temperatura crítica del adsorbato. De acuerdo con la IUPAC, existen 4 tipos de isothermas de adsorción clasificados de acuerdo con la forma de las curvas de adsorción – desorción y la presencia de

histéresis. La histéresis de adsorción se presenta en el gráfico cuando las curvas de adsorción y desorción no coinciden. La IUPAC clasifica la histéresis de la isoterma en 6 tipos de acuerdo con su forma. La clasificación de los tipos de isotermas e histéresis brindan información sobre la estructura porosa del material.

Por otro lado, el análisis textural por fisisorción de nitrógeno permite determinar el diámetro, volumen del poro y tamaño de poro. Los poros pueden ser clasificados de acuerdo con su tamaño en:

- Macroporos: poros con diámetro mayor a 50 nm,
- Mesoporos: poros con diámetro de 2 a 50 nm, y
- Microporos: poros con diámetro menor a 2 nm.

El método de Brunauer – Emmett – Teller (BET) es el procedimiento más utilizado para el estudio del área superficial de materiales porosos. La aplicación del método BET involucra dos etapas. En la primera etapa es necesario transformar el isoterma de fisisorción en un gráfico BET y de éste derivar un valor de capacidad de monocapa BET, n_m . La ecuación lineal básica de BET es la siguiente:

$$\frac{p/p'}{n(1-p/p')} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} (p/p^0) \quad (8)$$

Donde

- n es la cantidad específica adsorbida a la presión relativa p/p^0 ,
- n_m es la capacidad de monocapa específica, y

- c es un parámetro del modelo, relacionado exponencialmente a la energía de adsorción de la monocapa.

La segunda etapa en la aplicación del método BET es el cálculo del área BET de la capacidad de monocapa. Para ello es necesario conocer el área promedio, σ_m (área transversal molecular), ocupada por las moléculas del adsorbato en la monocapa y aplicar la siguiente ecuación.

$$a_s(BET) = n_m \cdot L \cdot \sigma_m / m \quad (9)$$

Donde:

- a_s (BET) es el área específica BET del adsorbente, y
- m es la masa del adsorbente.

Por otro lado, el cálculo de la función de distribución del tamaño de poro $f(W)$ se basa en una solución de la ecuación de isoterma de adsorción general (GAI), que correlaciona la isoterma de adsorción experimental $N(p/p^0)$ con la serie de isotermas teóricas de adsorción o desorción $N(p/p^0, W)$. La ecuación GAI se encuentra expresada en la siguiente ecuación: ⁴⁸

$$N(p/p^0) = \int_{W_{min}}^{W_{max}} N(p/p^0, W) f(W) dW \quad (10)$$

2.6.4. Espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa (UV-Vis DRS)

La espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa (UV-Vis DRS) es una técnica que permite el cálculo de la E_g de los sólidos semiconductores. La E_g es la mínima energía que debe ser suministrada para promover a un electrón de BV a la banda de conducción (BC). La radiación ultravioleta y visible que incide sobre

la superficie del material puede interactuar con la materia en diferentes formas: puede ser absorbida, reflejada y dispersada. En cuanto a la reflexión de la luz, se han descrito dos formas: la reflectancia especular y la difusa. La reflectancia difusa ocurre cuando el haz incidente penetra la superficie de la muestra y es parcialmente absorbido, mientras que una fracción de los fotones son reemitidos (reflejados) a varios ángulos no incidentes. Un espectrómetro determina la cantidad de luz reflejada por la muestra a diferentes longitudes de onda y da como resultado un espectro de reflectancia difusa. A partir de la forma del espectro de reflectancia difusa es posible distinguir los diferentes tipos de transición por las elaboraciones matemáticas de Tauc:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (11)$$

Donde:

- α es el coeficiente de absorción,
- h es la constante de Planck,
- A es la constante de absorción,
- ν es la frecuencia de la luz,
- E_g es la energía de banda prohibida, y
- n está relacionada con el tipo de transiciones electrónicas.

El gráfico de la función de Kubelka-Munk ($[F(R_\infty)h\nu]^{1/n}$ vs $h\nu$) permite el cálculo de la E_g de los materiales semiconductores al señalar una línea tangente al punto de inflexión de la curva: el valor de $h\nu$ en el punto de intersección de la línea tangente con el eje de abscisa es el valor de E_g .⁴⁹

$$[F(R_\infty)hv]^{\frac{1}{n}} = A(hv - E_g) \quad (12)$$

2.6.5. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)

La radiación infrarroja comprende las longitudes de onda de 0.7-1.000 μm del espectro electromagnético, esta región se divide en infrarrojo cercano (0.7- 2.5 μm), medio (2.5 – 25 μm) y lejano (25-1,000 μm). La interacción entre la radiación infrarroja y la materia es la base de la espectroscopia de infrarrojo. La absorción de fotones de la región de infrarrojo en una molécula genera una transición a un estado vibracional de mayor energía dentro del estado electrónico en que se encuentre esa especie. Para que una molécula sea capaz de absorber radiación infrarroja es necesario que está presente enlaces con momento dipolar. La intensidad de la absorción tiene relación directa con la magnitud del momento dipolar, cuando mayor es el momento dipolar más intensa es la absorción.

El espectro infrarrojo es una representación gráfica de la intensidad de radiación infrarroja medida en función del número de ondas. El eje de las abscisas corresponde al número de onda, que comprende la región del infrarrojo medio (4000-400 cm^{-1}) de mayor a menor número de onda y el eje de las ordenadas representa generalmente al % transmitancia.

La espectroscopia infrarroja permite la identificación de la estructura química de una muestra, mediante la determinación de la frecuencia en la que aparecen bandas de absorción características de los grupos funcionales en el espectro de infrarrojo.⁴⁷

2.6.6. Fotoluminiscencia (PL)

La luminiscencia es un fenómeno que implica la absorción y emisión de luz, este fenómeno comprende la fluorescencia, fosforescencia y PL. PL es el término utilizado para describir la absorción y emisión de luz por un semiconductor y originada a partir de un proceso de absorción / emisión entre diferentes niveles electrónicos de energía. Al hacer incidir fotones sobre la superficie de un semiconductor este es fotoexcitado y el material entra en un estado electrónico mayor, con posterior liberación de energía retornando a su un estado de energía menor debido a que una parte de la energía de excitación es convertida en calor en el medio. PL es una herramienta efectiva utilizada en el campo de la fotocatalisis para el análisis de la estructura electrónica y propiedades fotoquímicas y ópticas de los materiales semiconductores, brindando información sobre las vacancias superficiales de oxígeno y defectos además de la eficiencia de la captura y transferencia de los portadores de carga.⁴⁹

2.6.7. Espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS)

La espectroscopia de fotoemisión de rayos X es una técnica de análisis elemental cualitativa que permite estudiar la superficie de los materiales. El análisis se hace sobre las capas más cercanas a la superficie (alrededor de 5 nm de profundidad). Esta técnica permite detectar todos los elementos con números atómicos mayores a 2. Una gran ventaja respecto a otras técnicas es que permite determinar el estado químico de los átomos que se encuentran en la muestra (por ejemplo, si los átomos de carbono están unidos a átomos de oxígeno, estado de oxidación, etc.).

Esta técnica se basa en la interacción de la energía con la materia, específicamente en el principio del efecto fotoeléctrico. Cuando se hace incidir fotones sobre la materia se pueden generar tres posibles fenómenos: 1) la no interacción 2) el *efecto Compton* y 3) la fotoemisión. Este último es el proceso base de la técnica XPS.

El proceso de fotoemisión se basa en que un fotón con energía superior a la energía de ligadura de los electrones en los átomos interacciona con un electrón del orbital atómico y con ello se da la transferencia total de la energía del fotón al electrón, por lo que el electrón posee la energía suficiente para vencer la energía de ligadura y obtiene energía cinética dando lugar a la emisión del fotoelectrón del átomo.

El fotoelectrón emitido llega al analizador del espectrómetro el cual mide la energía cinética del electrón. La energía cinética medida es función de la energía del fotón, la energía de ligadura del electrón y de la función de trabajo del espectrómetro.⁴⁷

2.6.8. Cronoamperometría

La cronoamperometría es una técnica de caracterización que permite obtener los valores de fotocorriente de un material, brindando información sobre el grado de separación de cargas en fotocatalizadores. Las mediciones son llevadas a cabo usualmente en una solución electrolítica, utilizando sales como Na₂SO₄, bajo irradiación UV, Vis o UV-Vis.⁴⁹

2.6.9. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

La técnica EIS es una medición dependiente de la frecuencia de la impedancia total (Z) en una interfaz electrodo/solución donde se aplica un voltaje alterno. La impedancia es la resistencia equivalente total correspondiente a la interfaz. La resistencia de la solución (R_s) y la resistencia total entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo (R_p) siguen la ley de Ohm.

La siguiente ecuación es empleada para calcular la impedancia total de la interfaz definida por el circuito equivalente.

$$Z = R_s + \frac{R_p}{1+(\omega C_{dl}R_p)^2} - j \frac{\omega C_{dl}R_p^2}{1+(\omega C_{dl}R_p)^2} \quad (13)$$

Donde:

- Z : impedancia total,
- R_s : resistencia electrolítica,
- R_p : Resistencia total entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo,
- ω : frecuencia angular, y
- C_{dl} : valor de capacitancia correspondiente a la interfaz.

La impedancia total consiste en dos componentes: la parte real, la cual se refiere a la resistencia al flujo de la corriente a través de la interfaz, mientras que la parte imaginaria se refiere a la acumulación de carga en el condensador, el cual depende de la frecuencia de la corriente alterna. La impedancia real (Z') e impedancia imaginaria (Z'') son graficadas una contra la otra para dar lugar a las

curvas de Nyquist, estos valores son obtenidos a partir de la ecuación del semicírculo: ⁴⁹

$$\left[Z' - \left(R_s + \frac{R_p}{2} \right) \right]^2 + (Z'')^2 = \left(\frac{R_p}{2} \right)^2 \quad (14)$$

Donde:

- Z' : impedancia real,
- Z'' : impedancia imaginaria,
- R_s : resistencia electrolítica, y
- R_p : Resistencia total entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo.

Las curvas de Nyquist brindan información sobre la tasa de migración de cargas en un material la cual está asociada con el radio de curvatura del gráfico. Se conoce que a mayor tasa de migración menor radio de la curvatura.⁵⁰ Esta técnica es ampliamente utilizada para la caracterización de semiconductores.

2.6.10. Análisis de Mott-Schottky

El análisis de Mott-Schottky permite determinar los cambios que ocurren en la interfaz electroquímica de un catalizador. La técnica consiste en aplicar una pequeña señal de potencial de excitación de corriente alterna a determinada frecuencia a una celda electroquímica. La capacitancia del electrodo de trabajo es medida en función de la polarización de corriente continua usando la relación:

$$C = 1/\omega Z_{im} \quad (15)$$

Donde:

- C : capacitancia del electrodo de trabajo,

- ω : frecuencia angular, y
- Z_{im} : parte imaginaria de la impedancia.

El gráfico de Mott-Schottky es obtenido a partir de representar la capacitancia contra el voltaje. A partir del gráfico de Mott-Schottky es posible obtener el potencial de banda plana del catalizador analizado. El valor del potencial de banda plana es obtenido mediante la pendiente del gráfico calculando el valor de x cuando $y = 0$. Si la pendiente es positiva el material analizado es un semiconductor tipo n.⁵¹

Para los semiconductores de tipo n, el potencial de BC está 0.2 V por encima del valor del potencial de banda plana. Por lo que el valor de BC de los materiales es el potencial de banda plana más 0.2 V. Por otro lado, el valor de BV es estimado a partir de la siguiente fórmula: $E_g = BV - BC$.⁵²

2.6.11. Potencial zeta y punto de carga cero (PZC)

El potencial zeta es el potencial eléctrico en la superficie de corte hidrodinámica de una partícula y se puede utilizar para predecir la interacción de repulsión o atracción entre la partícula y los iones. Este potencial es afectado por el pH de la solución y la fuerza iónica.⁵³

El potencial zeta es utilizado comúnmente para la cuantificación de la carga superficial de una partícula en solución.⁵³ Cuando se cuantifica el potencial zeta de las partículas de una muestra en solución a diferentes valores de pH es posible determinar el PZC del material. El valor del PZC es aquel valor de pH en el que el potencial zeta es igual a cero.⁵⁴

El PZC define el valor de pH en el cual la densidad superficial de cargas positivas es igual a la de cargas negativas,⁵⁵ es decir, en el cual la superficie de la partícula presenta carga cero.⁵⁶

En las ciencias ambientales, el PZC determina la facilidad con la que un sustrato puede adsorber iones potencialmente dañinos.⁵⁷ Además, este parámetro es de relevancia en el campo de fotocatalisis heterogénea para proponer una explicación a las interacciones electrostáticas que ocurren entre los contaminantes y el catalizador a distintos valores de pH.⁵⁴

2.7. Técnicas instrumentales para el seguimiento de la remoción de contaminantes

2.7.1 Cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC)

La cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) es una técnica analítica de separación en la que los componentes de una mezcla son distribuidos entre dos fases: la fase móvil y la fase estacionaria. La fase móvil consta de un solvente con diferentes polaridades o una mezcla de solventes en diferentes proporciones o buffer entre otras. Mientras que, la fase estacionaria consta de una columna cromatográfica, dependiendo del tipo de material del que este hecha se define el tipo de analitos que pueden ser separados.

En el caso de la cromatografía en fase reversa la columna cromatográfica está constituida por materiales que le confieren propiedades para separar compuestos orgánicos en base a su polaridad. En este sentido, la fase estacionaria es de naturaleza apolar, por lo general se utilizan columnas compuestas de Si-C₁₈,

mientras que la fase móvil se caracteriza por ser de polaridad moderadamente alta. Dando como resultado el orden de elución de la siguiente manera: aquellos analitos de carácter más apolar son los que se quedarán retenidos más tiempo en la fase estacionaria mientras las moléculas más polares serán los primeros en eluir.

Por otro lado, existen dos modos de elución para llevar a cabo un análisis del HPLC: isocrática y en gradiente.

Durante la elución isocrática la fuerza de elución no varía con el tiempo, en cambio en la elución por gradiente si se produce un cambio en la fuerza de elución, lo cual se logra mediante tres métodos:

1. Modificador orgánico.
2. Cambios de pH.
3. Cambios de temperatura en la fase móvil.

El gradiente con modificador orgánico es el más comúnmente aplicado. En este tipo de elución, el solvente orgánico contiene una fuerza de elución más alta, es decir, se agrega de manera programada en forma creciente ciertas proporciones al solvente con la menor fuerza de elución.⁵⁸

2.7.2. Analizador de Carbono Orgánico Total (COT)

La determinación del carbono orgánico total (COT), está basada en la oxidación catalítica a 680 °C de los compuestos con carbono orgánico e inorgánico presentes en la muestra.

El COT es calculado por la diferencia del carbono total (CT) y carbono inorgánico (CI). El carbono total (CT) es cuantificado a partir del CO₂ generado durante la calcinación a 680 °C, el cual es analizado en un detector de infrarrojo no dispersivo (NDIR). Por otro lado, el carbono inorgánico (CI), constituye generalmente el CO₂ disuelto, carbonatos y bicarbonatos presentes en la muestra, para su cuantificación se realiza la acidificación de la muestra con ácido fosfórico, lo cual genera CO₂ que posteriormente es analizado por el NDIR.⁵⁹

2.7.3. Toxicidad

De acuerdo con la NMX-AA-112-SCFI-2017, la prueba de toxicidad se basa en la medición de la luminiscencia emitida por una bacteria denominada *Vibrio fischeri*. La técnica consiste en exponer a la bacteria a muestras que contienen compuestos tóxicos por un periodo de 5 a 30 min. La luminiscencia tiende a disminuir en relación con la carga tóxica de la muestra problema. En este sentido, el decaimiento de la intensidad de la luminiscencia sucede como resultado de la afectación a los procesos metabólicos asociados con la respiración bacteriana.

CAPÍTULO 3

3. METODOLOGÍA

3.1 Síntesis de materiales

3.1.1 Reactivos

Los reactivos utilizados durante la síntesis de los materiales y las pruebas experimentales de este proyecto se describen en la Tabla 1.

Tabla 1. Reactivos utilizados en el desarrollo experimental de la tesis.

Reactivo (abreviación)	Marca	Pureza (%)
<i>Melamina</i>	Sigma - Aldrich	99
<i>ZrCl₄</i>	Sigma - Aldrich	≥ 99.5
<i>Ácido bifeníl – 4, 4' - dicarboxílico (H₂bpdc)</i>	Sigma - Aldrich	97
<i>Dimetilformamida (DMF)</i>	Sigma - Aldrich	≥ 99.8
<i>Ácido acético glacial</i>	Desarrollo de especialidades químicas, S.A. de C.V.	99.8
<i>Metanol</i>	CTR Scientific	99.89
<i>NH₄OH</i>	J.T. Baker	28.8
<i>HNO₃</i>	Jalmek	64
<i>MeP</i>	Sigma - Aldrich	≥ 99
<i>PrP</i>	Sigma - Aldrich	≥ 99
<i>TCS</i>	Sigma - Aldrich	≥ 99
<i>Acetonitrilo</i>	J.T. Baker	99.9
<i>Agua bidestilada</i>	Laboratorios Monterrey, S.A. de C.V.	NA
<i>Terbutanol</i>	Sigma - Aldrich	≥ 99.0
<i>L - ácido ascórbico</i>	Sigma - Aldrich	≥ 99.0
<i>Ácido oxálico</i>	Fermont	99.7

3.1.2. Instrumentos y equipos

Tabla 2. Instrumentos y equipos utilizados en el proyecto.

<i>Material</i>	<i>Marca / modelo</i>
<i>Vaso precipitado</i>	KIMAX
<i>Mufla</i>	Barnstead Thermolyne / 47900
<i>Ultrasonido</i>	Fisher Scientific / FS30H
<i>Centrífuga</i>	Thermo Scientific / SORVALL ST16
<i>Vasos de precipitado 250 mL</i>	KIMAX
<i>Pipeta serológica 10 mL</i>	Pyrex
<i>Micropipeta 1 mL</i>	Accumax / JL233260
<i>Ultrasonido</i>	Fisher Scientific / FS30H
<i>Balanza analítica</i>	PIONER OHAUS / PA2246
<i>Estufa para síntesis</i>	Thermo Scientific / HERATHERM OMH60-S
<i>Estufa de secado</i>	Quincy Lab / 30GC Lab Oven
<i>Tubos de plástico</i>	FALCON
<i>Detector de arreglo de diodos (DAD)</i>	Analytical Instrument Systems, Inc. / DT 1000CE
<i>Espectrofotómetro UV-Vis</i>	VARIAN / Cary 50
<i>Potenciómetro</i>	Thermo Scientific / Orion StaR A111
<i>Simulador solar</i>	ATLAS / Suntest XLS+
<i>Analizador de COT</i>	SHIMADZU / TOC - V _{CSH}
<i>Filtros de jeringa, RC membrane, 0.45 μm</i>	Phenex

3.1.3. Síntesis de g-C₃N₄

El g-C₃N₄ fue sintetizado mediante calcinación de la melamina con posterior exfoliación en agua bidestilada. En una cápsula se pesaron 8 g de melamina como precursor, la parte superior de la cápsula se cubrió con aluminio para

obtener un sistema semicerrado, posterior a esto el precursor se calcinó a 550 °C por 4 h³⁰ con rampa de calentamiento de 2 °C / min. El material calcinado fue suspendido en 80 mL de agua desionizada y sometido a tratamiento de exfoliación en ultrasonido por 3 h. Una vez finalizado el tratamiento de exfoliación el sólido fue separado por centrifugación a 8000 rpm por 15 min y secado a 80 °C por 12 h.³¹

3.1.4. Síntesis de UiO-67

La red UiO-67 fue sintetizada mediante un método solvotermal.³⁵ En un vaso de precipitado se pesaron 233 mg de ZrCl₄, se disolvieron en 16.5 mL de DMF y se añadieron 1.15 mL de ácido acético glacial, después de esto se realizó un tratamiento por ultrasonido durante 20 min, a la solución resultante se le denominó SR1. Además, en otro vaso de precipitado se pesaron 250 mg de H₂bpdcc, se disolvieron en 33 mL de DMF y se sometió a ultrasonido por 10 min, a la solución resultante se le denominó SR2. Posteriormente se mezclaron SR1 y SR2, y se sometió a ultrasonido por 10 min. Finalizado ese periodo, la mezcla se transfirió a un reactor de Teflón con recubrimiento de acero inoxidable, se selló y se mantuvo en una estufa a 80 °C por 24 h.³⁰ Después de que el reactor se enfrió a temperatura ambiente se transfirió la solución a un tubo de plástico y se centrifugó a 8000 rpm por 15 min para separar el sólido de la matriz de reacción. Al material sólido obtenido se le realizaron dos lavados con DMF y dos más con metanol.²³ Posteriormente el sólido lavado fue activado sumergiéndolo en 50 mL de metanol durante 2 días, transcurrido ese periodo se centrifugó a 8000 rpm por 15 min y se secó a 80°C por 12 h.³⁵

3.1.5. Síntesis por vía solvotermal de los UiO-67/ g-C₃N₄

Los catalizadores UiO-67/g-C₃N₄ fueron sintetizados a diferente porcentaje en peso de UiO-67: g-C₃N₄ a las proporciones de 05:95, 10:90, 15:85, 20:80, 25:75 y 30:70 y fueron nombrados como U67Nx donde x representa la proporción del composito. En un vaso de precipitado se pesó la cantidad de g-C₃N₄ calculada para obtener la proporción deseada y se disolvió en 10 mL de DMF y se sonicó por 1 h, a la suspensión resultante se le denominó SuR. Por otro lado, en un vaso de precipitado se pesaron 233 mg de ZrCl₄, se disolvieron en 16.5 mL de DMF y se añadieron 1.15 mL de ácido acético glacial, después de esto se realizó un tratamiento por ultrasonido durante 20 min, a la solución resultante se le denominó SR1. Además, en otro vaso de precipitado se pesaron 250 mg de H₂bpdc, se disolvieron en 23 mL de DMF y se sometió a ultrasonido por 10 min, a la solución resultante se le denominó SR2. Posteriormente se mezclaron SR1 y SR2, y se sometió a ultrasonido por 10 min. Después se incorporó SuR en la mezcla de anterior y se sonicó por 30 min. Finalizado ese periodo, la mezcla se transfirió a un reactor de Teflón con recubrimiento de acero inoxidable y se sometió a tratamiento solvotermal a 80 °C por 24 h. Después de que el reactor se enfriara a temperatura ambiente se transfirió la solución a un tubo de plástico y se centrifugó a 8000 rpm por 15 min para separar el sólido de la matriz de reacción. Al material sólido obtenido se le realizaron dos lavados con DMF y dos más con metanol. Posteriormente el sólido lavado fue activado sumergiéndolo en 50 mL de metanol durante 2 días, transcurrido ese periodo se centrifugó a 8000 rpm por 15 min, se secó a 80°C por 24 h y se calcinó a 350 °C por 4 h.

3.1.6. Caracterización de los materiales

Una vez sintetizados los materiales fueron caracterizadas sus propiedades texturales, estructurales, ópticas y electroquímicas.

La termoestabilidad de UiO-67 (Zr) se determinó en un analizador termogravimétrico (TGA, SDT Q600 V20.9), para ello, se pesaron 13.985 mg de muestra y posteriormente fueron analizadas en un rango de temperatura de 25 a 800 °C a 10.00 °C/min en atmósfera de nitrógeno.

Las estructuras cristalinas fueron analizadas en un difractómetro de rayos X (Bruker AXS, D2 Phaser) con un ánodo de Cu ($\text{Cu } \alpha \lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) como fuente de radiación. Para el análisis se emplearon 0.05 mg de muestra en polvo y el análisis se realizó en el rango de $5^\circ - 90^\circ 2\theta$ con velocidad de barrido de $0.05^\circ/\text{s}$.

Los grupos funcionales se identificaron mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier en un equipo Shimadzu, IRAffinity-1. Para el análisis se pesó y homogeneizó 1 mg de la muestra en 99 mg de KBr en un mortero y posteriormente la medición fue llevada en el rango del infrarrojo medio de 4000 a 400 cm^{-1} .

La morfología y composición elemental se analizaron empleando un microscopio electrónico de barrido (SEM, JEOL JSM 6701F) y un espectroscopio de rayos X de energía dispersiva (EDS, INCA x-act, Oxford Instruments), respectivamente. Para su análisis, 1 mg de la muestra fue dispersado en 3 mL de etanol mediante 15 min de ultrasonido, posteriormente la muestra dispersada fue soportada en aluminio repujado y analizada en SEM en modo de imagen de electrones

secundarios con voltaje de aceleración de 8.0 kV y magnificación de 50,000X. El contenido elemental de la muestra fue determinado mediante escaneo de 0 – 20 keV.

Los estados electrónicos superficiales de las muestras se analizaron mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X en un espectrómetro XPS K-Alpha (Thermo Fischer Scientific) utilizando una fuente de radiación monocromática Al-K α , 1486.6 eV. Todas las energías de enlace se calibraron al pico de carbono principal (C1s) a 284.6 eV.

Los isothermas de adsorción - desorción de N₂ se obtuvieron en un analizador Micromeritics, TriStar II Plus. Antes del análisis, se pesaron 0.12 g de la muestra y se desgasificó al vacío a 150°C por 12 h. El área de superficial específica se calculó mediante el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), mientras que el tamaño y la distribución promedio de los poros fueron calculados mediante el método de Barret - Joyner - Halenda (BJH).

El punto de carga cero es un parámetro que permite definir la interacción electroestática que ocurre entre el catalizador y los contaminantes a determinado valor de pH. Para determinar el punto de carga cero se preparó una suspensión de 2,500 mg/L del U67N 15:85, la cual fue sonicada por 15 min en baño de ultrasonido, después se agitó durante 20 min y se ajustó a pH 3. Siguiendo el procedimiento descrito anteriormente se prepararon suspensiones de U67N 15:85 y se ajustaron a pH 4 – 7. Posteriormente se coloraron en agitación por 12 h y se midió nuevamente el pH de las suspensiones y posteriormente fueron

examinadas en un analizador de potencial zeta (NanoBrook 90Plus PALS, Brookhaven Instruments).

Las propiedades de absorción óptica de los materiales fueron analizadas en un espectroscopio de reflectancia difusa UV-vis (UV-DRS, Perkin Elmer, Lambda 365) con accesorio de doble haz y esfera de integración (TFS-Praying Mantis). Para el análisis, se utilizaron 0.1 g de muestra para obtener el espectro UV-Vis en un rango de longitud de onda de 200 a 800 nm a una velocidad de barrido de 300 nm/min. Los datos obtenidos se procesaron utilizando la función de Kubelka Munk (ecuación 12) para calcular el valor de E_g de los materiales.

Los espectros de fotoluminiscencia (PL) de los materiales en polvo fueron obtenidos en un espectrómetro de luminiscencia Perkin Elmer Precisely, LS 55a una longitud de onda de excitación de 325 nm. Los análisis de respuesta de fotocorriente, espectroscopia de impedancia electroquímica y Mott-Schottky se realizaron mediante un analizador electroquímico (BioLogic Science Instruments, SP-150) utilizando 3 electrodos: contra electrodo de platino (Metrohm), electrodo de referencia Ag/AgCl 3 M (Metrohm) y el electrodo de trabajo, una solución electrolítica 0.5 M de Na_2SO_4 y como fuente de radiación una lámpara de Xe de 300 W (CEAULIGHT, CEL-HXF300-(T3)). El electrodo de trabajo se preparó dispersando 10 mg de muestra en 800 μL de etanol y 200 μL de NafionTM en ultrasonido por 30 min. Posteriormente 50 μL de la dispersión resultante se depositaron en vidrio FTO y a continuación se secó a temperatura ambiente, para finalizar la muestra fue depositada dos veces más siguiendo el proceso descrito anteriormente.

3.2. Determinación de la actividad fotocatalítica

3.2.1 Método cromatográfico para la determinación de MeP, PrP y TCS

Se implementó un método cromatográfico de fase reversa acoplado con un detector de arreglo de diodos para el seguimiento de la degradación de la mezcla de MeP, PrP y TCS. En el método se empleó una columna C-18 (Phenomenex 5 μm C-18, 250 x 4.6 mm) y fase móvil de acetonitrilo - agua con elución en gradiente de 60:40 a 100:0 % v/v^{25,60} con flujo de 1 mL/min y el volumen de muestra de 100 μL . Se obtuvo el espectro UV-Vis de los contaminantes para conocer su longitud de onda máxima a la cual serán detectados los analitos. La longitud de onda máxima de MeP y PrP fue a 257 nm, mientras que el TCS presentó mayor absorción a 200 nm (Fig. 1a). Se construyó una curva de calibración con estándares en mezcla de MeP, PrP y TCS a 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, y 10 mg/L c/u (Fig. 2) y se midieron por el método implementado, los datos obtenidos fueron procesados para obtener los parámetros analíticos del método (Tabla 3) (límite de detección (LOD), límite de cuantificación (LOQ) y desviación estándar relativa (RSD)).

Por otro lado, también se demostró la linealidad de las curvas de calibración, para ello se realizó el análisis de ANOVA de la regresión lineal con límite de confianza de 0.05. En la Tabla 3 se presentaron los resultados de F crítica y F calculada del análisis ANOVA. Se observa que en todos los casos la F calculada es mayor que la F crítica, por lo tanto, se demostró una correlación significativa entre las variables X e Y para las curvas de calibración del MeP, PrP y TCS.

El cromatograma de la Fig. 1b corresponde a la separación de la mezcla de MeP, PrP y TCS (10 mg/L c/u), en la Fig. 1 se observan picos definidos con buena resolución. El orden de elución de los contaminantes fue acorde a su polaridad, siendo el menos apolar el que eluye primero, es decir, el MeP a 5 min seguido del PrP a 7 min y por último el TCS a 11 min.

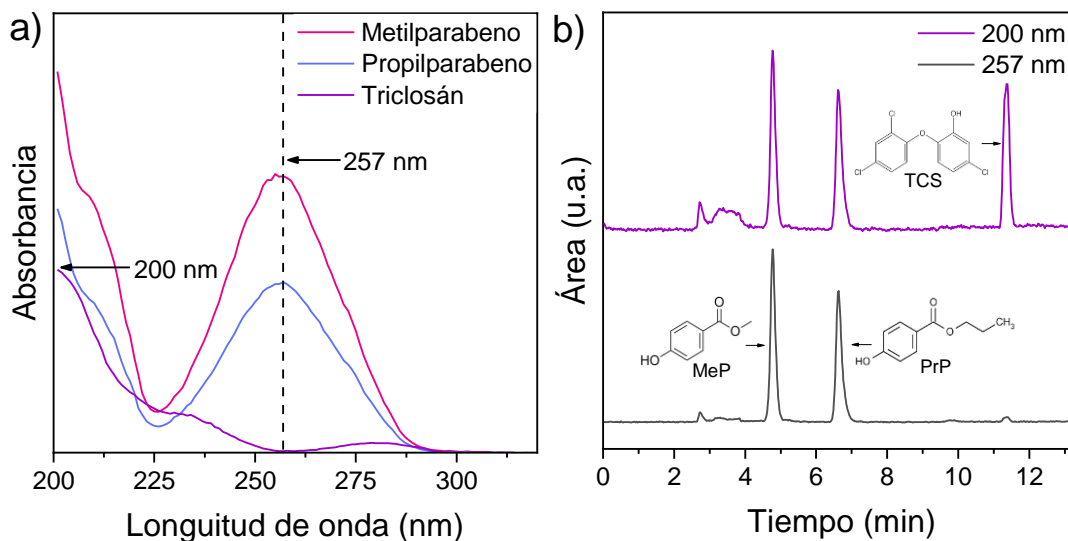
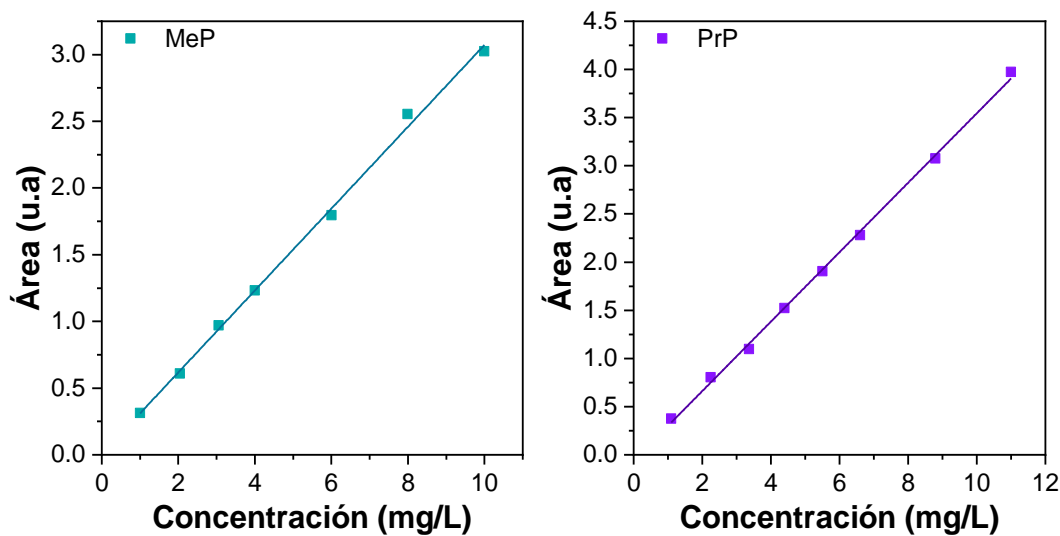


Figura 1. a) Espectro UV-Vis y b) cromatograma del MeP, PrP y TCS.



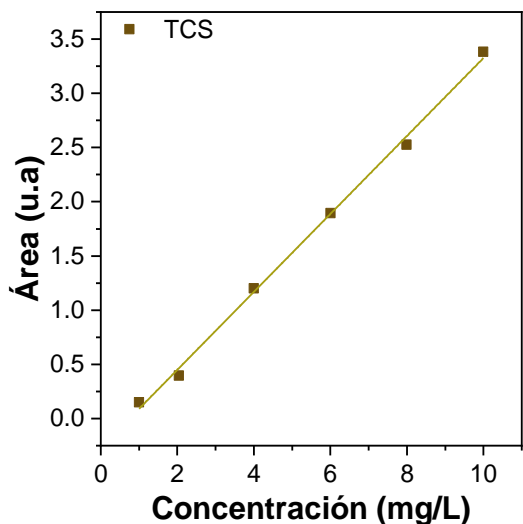


Figura 2. Curvas de calibración del MeP, PrP y TCS.

Tabla 3. Parámetros analíticos del método cromatográfico.								
PCP	Rango de trabajo (mg/L)	Ecuación de la recta	R ²	LOD (mg/L)	LOQ (mg/L)	DSR (%)	ANOVA	
							F cal	F crí
MeP	1 – 10	$y = 0.3069x + 0.004$	0.9975	0.01	0.03	0.3 (1 mg/L) 4.9 (10 mg/L)	1984.0	1.1×10^{-07}
PrP	1 – 10	$y = 0.3604x - 0.0592$	0.9985	0.04	0.13	1.2 (1 mg/L) 3.7 (10 mg/L)	3974.1	1.1×10^{-09}
TCS	1 – 10	$y = 0.3596x - 0.2697$	0.9976	0.05	0.18	4.5 (1 mg/L) 3.0 (10 mg/L)	1644.4	2.2×10^{-06}

3.2.2 Evaluación de la actividad fotocatalítica (degradación y mineralización)

Se evaluó la actividad fotocatalítica del g-C₃N₄ y los catalizadores U67Nx en la degradación y mineralización de la mezcla de MeP, PrP y TCS en medio acuoso bajo radiación solar simulada (lámpara Xe 300-800 nm. ATLAS / Suntest XLS+)

hasta 300 kJ/m² (3 h) de energía acumulada. Para la reacción, en un vaso de precipitado se añadió 1 g/L del catalizador en 200 mL de una mezcla constituida por 5 mg/L de MeP y PrP, y 10 mg/L de TCS y ajustada previamente a pH 7 con NH₄OH 1 %. Antes de iniciar la reacción de degradación fotocatalítica, a la suspensión obtenida se le añadió un agitador magnético, se cubrió con plástico la parte superior del vaso de precipitado con la finalidad de prevenir la contaminación por compuestos orgánicos presentes en el ambiente y se mantuvo en agitación constante. Posteriormente se sometió a un periodo en oscuridad de 30 min para alcanzar el equilibrio de adsorción – desorción de los contaminantes en el catalizador.¹⁷ Transcurrido ese periodo, se encendió la lámpara de Xe del simulador solar, durante la reacción fueron tomados 15 mL de muestra cada 100 kJ/m² de energía acumulada hasta 300 kJ/m² (3 h) y se filtraron antes de ser analizados por HPLC-DAD y analizador de COT.

3.2.3. Evaluación del efecto del pH en la degradación de la mezcla de MeP, PrP y TCS

Se evaluó el efecto del pH en la degradación fotocatalítica utilizando como catalizador el composito U67Nx que exhibió la mayor respuesta en los experimentos de evaluación de actividad fotocatalítica descritos previamente. La evaluación del efecto del pH se llevó a cabo siguiendo las mismas condiciones descritas en la sección 3.2.2. Donde, el pH de la mezcla de contaminantes fue ajustado a pH 3, 5 y 7 con HNO₃ al 1 % v/v y NH₄OH 1 % v/v. Los valores de pH a evaluar fueron seleccionados principalmente por el punto de carga cero (PZC) de los compositos. El PZC de los compositos, se estima que se encuentra

alrededor de 5 de acuerdo con los valores reportados de PZC del $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (4.5)²⁵ y la UiO-67 (6.1)⁶¹, tomando en cuenta que los compositos presentan mayor proporción de $g\text{-C}_3\text{N}_4$. En este sentido, se decidió realizar la evaluación a pH ácido (pH 3) donde la superficie del catalizador se encuentre cargado positivamente y se podría favorecer la interacción con los contaminantes. Por otro lado, se decidió evaluar el comportamiento de la reacción fotocatalítica a pH neutro el cual es un pH similar al de efluentes. Además, se incluyó la evaluación de la reacción de degradación a pH 5.

3.2.4. Experimentos control

Las pruebas control realizadas consistieron en una prueba de fotólisis, adsorción y fotocatalisis heterogénea. Estas se realizaron siguiendo el mismo procedimiento experimental de la sección 3.2.2 con el mejor pH al que se favoreció la actividad fotocatalítica. En la prueba de fotólisis se evaluó el grado de degradación del MeP, PrP y TCS por el efecto de la radiación solar simulada, para ello la mezcla de contaminantes es sometida a esta radiación sin uso del catalizador. Por otro lado, en la prueba de adsorción se evaluó el tiempo en el que el catalizador U67Nx con mejor actividad fotocatalítica alcanza el equilibrio adsorción – desorción, para ello es necesario realizar la reacción sin el empleo de la lámpara de Xe. Además, en las pruebas de fotocatalisis se compara la actividad fotocatalítica del composito U67Nx con la mejor actividad fotocatalítica contra la del $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

3.2.5. Pruebas de captura de especies reactivas.

La participación de las especies reactivas de oxígeno (ROS) en el proceso de degradación fotocatalítica del MeP y PrP fueron evaluadas haciendo uso de reactivos secuestrantes. Para ello se añadieron el ácido oxálico, ter-butanol y ácido ascórbico como secuestradores de los huecos (h^+), radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$)⁶² y radicales superóxidos ($\text{O}_2^{\cdot-}$)⁶³, respectivamente, en la reacción fotocatalítica en relación molar de 1:100 contaminante/agente secuestrante.⁶²

3.2.6. Capacidad de adsorción

La capacidad de adsorción de U67N 15:85 se evaluó en condiciones de oscuridad a temperatura ambiente. Los experimentos se llevaron a cabo utilizando 1 g/L de U67N 15:85 con concentración inicial de 2 a 400 mg/L de la mezcla de MeP y PrP. El experimento se realizó en oscuridad durante 120 min para lograr el equilibrio de adsorción – desorción de los contaminantes en el catalizador. Las muestras se tomaron a tiempos establecidos y se filtraron para posterior análisis de la concentración de contaminantes y el contenido de carbono orgánico total mediante HPLC-DAD y analizador de COT.

La capacidad de adsorción (q_e) de U67N 15:85 se calculó de acuerdo con la ecuación 4.

3.2.7. Isotermas de adsorción

Los datos obtenidos en los experimentos de capacidad de adsorción fueron ajustados a los modelos de isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich representados en las ecuaciones (5) y (6), respectivamente. El análisis de los datos fue realizado mediante el complemento Solver de Microsoft Excel.

3.2.8. Cinética de adsorción

La cinética de adsorción de U67N 15:85 se realizó en condiciones de oscuridad a temperatura ambiente. El experimento se realizó con 1 g/L de U67N 15:85 en mezcla acuosa de MeP y PrP por 3 h.

La cantidad de adsorción a diferentes intervalos, q_t (mg/L) se calculó según la ecuación 16:

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad (16)$$

Donde:

- C_0 : concentraciones de MeP y PrP (mg/L),
- C_t es la concentración de MeP y PrP (mg/L) en cierto intervalo de tiempo,
- V es el volumen de la mezcla de contaminantes (L), y
- m es la masa de U67N 15:85 (g).

3.2.9. Reusabilidad

La reusabilidad fue evaluada en 3 ciclos de reacciones fotocatalíticas en las mejores condiciones. En cada ciclo se conservó el mismo volumen de reacción (200 mL) y la misma concentración de catalizador (1 g/L). Al finalizar cada ciclo, el U67N 15:85 fue recuperado por centrifugación, posteriormente se lavó 2 veces con agua bidestilada y una vez más con metanol. El material fue activado con metanol por 2 días en refrigeración, al finalizar el periodo de tiempo, el material fue secado a 80 °C por 12 h. El material seco y pulverizado fue utilizado en el siguiente ciclo.

3.2.10. Toxicidad

La toxicidad del efluente de la reacción fotocatalítica fue evaluada a diferentes valores de radiación acumulada. Se tomaron muestras del tiempo inicial (t_0), periodo de adsorción - desorción a los 30 min, a 100, 200 y 300 kJ/m² (3 h) de energía acumulada. El pH de las muestras fue ajustado a 6 - 8 antes de realizar las mediciones. Posterior a esto, las muestras fueron puestas en contacto con la bacteria *Vibrio fischeri* en un periodo de tiempo de 10 min, el impacto en la inhibición de las bacterias será medida por un equipo DeltaTox® II y determinará el porcentaje de inhibición de la bacteria *Vibrio fischeri* ocasionada por el contacto con los efluentes tratados.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Caracterización de los materiales

4.1.1. Análisis termogravimétrico

Se llevó a cabo el análisis termogravimétrico de la UiO-67 y el U67N 15:85 en el intervalo de 25 – 800 °C para determinar su estabilidad térmica a la temperatura de calcinación (Fig. 3).

De acuerdo con la figura, en la curva termogravimétrica de la UiO-67 se observaron tres etapas de pérdida de peso, la primera abarcó el rango de 25 a 150 °C, en el cual hubo una pérdida en peso del 5 % atribuida a la eliminación de las moléculas de DMF ocluidas dentro de los poros del material.

La segunda etapa comprende el rango de 150 a 400 °C con pérdida de peso del 7.7 % atribuida a la eliminación del excedente de ligante orgánico que no reaccionó en la síntesis y quedó ocluido en la MOF. Por otro lado, se observa que a 350 °C (temperatura de calcinación) el UiO-67 se mantiene estable, lo que significa que la temperatura de calcinación es adecuada para ser empleada en la preparación de los materiales compositos.

En la última etapa de 400 a 620 °C, en la curva termogravimétrica se observa que con el incremento en la temperatura se presentó la mayor pérdida de peso de 33.7 %. Este comportamiento se ha atribuido a la destrucción de la estructura de la UiO-67 ($Zr_6O_4(OH)_4-(C_{14}H_{10}O_4)_6$] debido a la eliminación de los ligantes orgánicos que conformaban los enlaces de coordinación de la MOF, dejando únicamente ZrO_2 al final de esta etapa.⁶⁴

En el caso de la curva termogravimétrica del U67N 15:85 se observan dos etapas de pérdida de peso. La primera etapa abarcó el rango de 25 a 200 °C, en el cual hubo una pérdida en peso del 2.4 % atribuida a la eliminación de las moléculas de DMF ocluidas dentro de los poros del material.

En la segunda etapa de 200 a 730 °C se observa en la curva termogravimétrica que a partir de los 500 °C la pérdida de peso incrementa drásticamente hasta alcanzar el 97.6 % al final de la etapa. Este comportamiento se ha atribuido a la destrucción de la estructura del composito.

En base a estos resultados, la UiO-67 y el material U67N 15:85 se mantienen estables a 350 °C por lo que se determinó que la temperatura de calcinación a 350 °C como la estandarizada para la síntesis de los materiales.

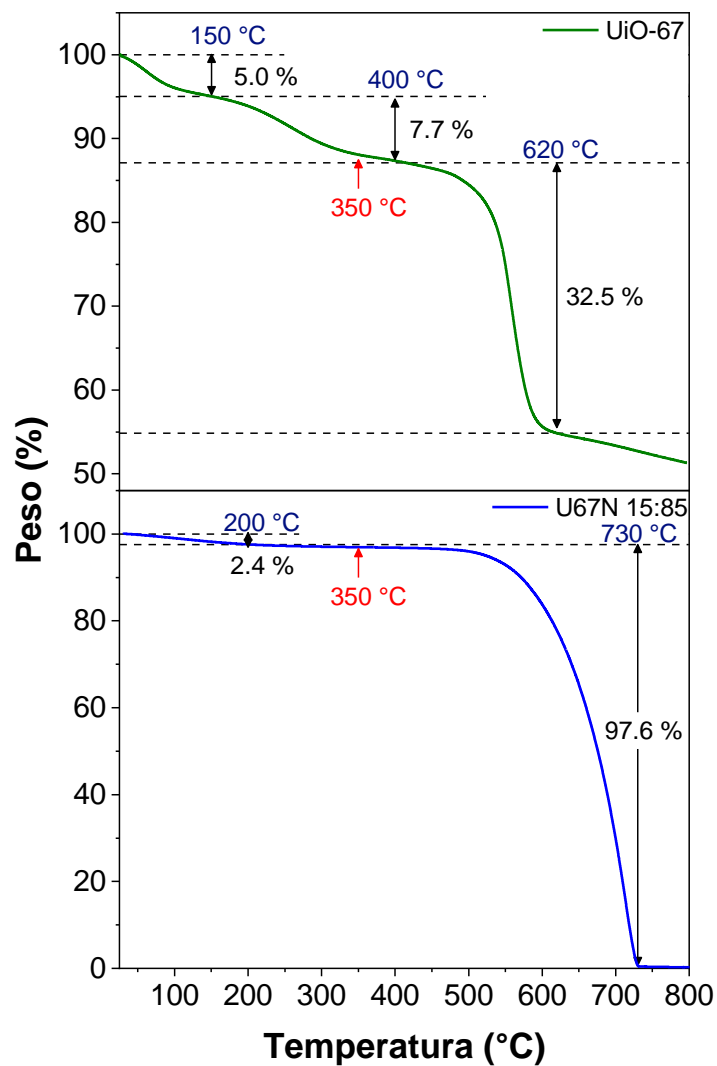


Figura 3. Curva termogravimétrica de la UiO-67 y el U67N 15:85.

4.1.2. Difracción de rayos X

Otra técnica de caracterización utilizada en este trabajo de investigación fue la de difracción de rayos X. Mediante esta técnica se investigó el efecto de la exfoliación del g-C₃N₄ sobre su cristalinidad (Fig. 4) y tamaño de cristalito (tabla 4).

En la figura 4, se observan las principales señales del g-C₃N₄ sin exfoliar y exfoliado, las cuales se encuentran a 12.9 y 27.4° 2θ, atribuidas a los planos cristalográficos (1 0 0) y (0 0 2), respectivamente. La intensidad de las señales se ve afectada por la exfoliación del material. La disminución significativa de la intensidad del pico (002) referente a las nanoláminas confirma la exfoliación exitosa de g-C₃N₄. Por otro lado, la señal atribuida al plano cristalográfico (1 0 0) que representa el período del grupo tris-triazina, también se redujo en comparación con el g-C₃N₄ sin exfoliar. Esto podría deberse a la disminución del tamaño del plano después de la exfoliación.⁶⁵

Por otro lado, la exfoliación también influye en el tamaño de cristalito de los materiales. El tamaño de cristalito del g-C₃N₄ exfoliado incrementó 0.6 nm en comparación con el g-C₃N₄ sin exfoliar. El incremento del tamaño de cristalito del g-C₃N₄ con el tratamiento de exfoliación es consistente con lo reportado en la bibliografía.⁶⁶

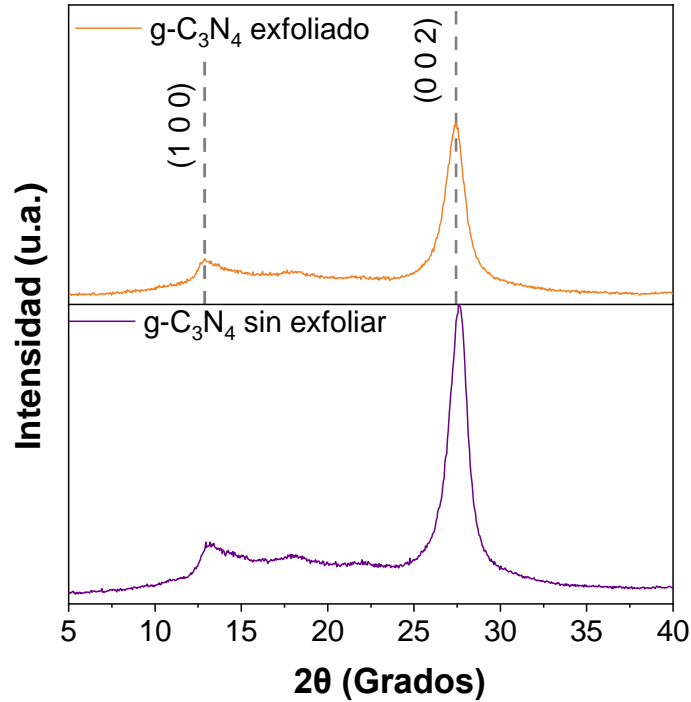


Figura 4. Difractogramas del $g\text{-C}_3\text{N}_4$ exfoliado y sin exfoliar.

Además, se obtuvieron los difractogramas del $g\text{-C}_3\text{N}_4$ exfoliado, UiO-67 (Zr) y U67Nx (Fig. 5)

Las principales señales observadas para la UiO-67 son a 5.7 , 6.6 , 10.9 y 11.4° 2θ , atribuidas a los planos cristalográficos (1 1 1), (2 0 0), (3 1 1) y (2 2 2), respectivamente. Por otro lado, las principales señales observadas para el $g\text{-C}_3\text{N}_4$ fueron a $12,9$ y $27,4^\circ$ 2θ , atribuidas a los planos cristalográficos (1 0 0) y (0 0 2), respectivamente. Los patrones DRX de UiO-67 (Zr) y $g\text{-C}_3\text{N}_4$ fueron consistentes con lo reportado en la literatura por Øien (2012)⁶⁷ y Munusamy *et al.* (2019),⁶⁸ respectivamente, lo que indica que fueron obtenidos exitosamente los materiales.

En los patrones de difracción de los compositos U67Nx se observan picos atribuidas a UiO-67 y al g-C₃N₄ señaladas con esferas verde y naranja (Fig. 5), respectivamente. La presencia de señales de ambos materiales en el difractograma de los compositos sugiere la incorporación de la UiO-67 en el g-C₃N₄. Para el g-C₃N₄ exfoliado y sin exfoliar, y los compositos se determinó el tamaño de cristalito para el plano cristalográfico (0 0 2), los resultados obtenidos fueron descritos en la tabla 4. A medida que incrementa la cantidad de UiO-67 incorporada en los compositos, el tamaño de cristalito disminuye. La disminución en el tamaño de cristalito está relacionada con una mayor área superficial y por tanto mayor área de contacto disponible en el catalizador para la degradación de los contaminantes.

Tabla 4. Resultados de tamaño de cristalito de los materiales.

Material	Tamaño de cristalito para el plano cristalográfico (0 0 2) (nm)
g-C ₃ N ₄ sin exfoliar	5.6
g-C ₃ N ₄ exfoliado	6.2
U67N 05:95	5.7
U67N 10:90	5.7
U67N 15:85	5.3
U67N 20:80	4.4
U67N 25:75	4.6
U67N 30:70	4.8

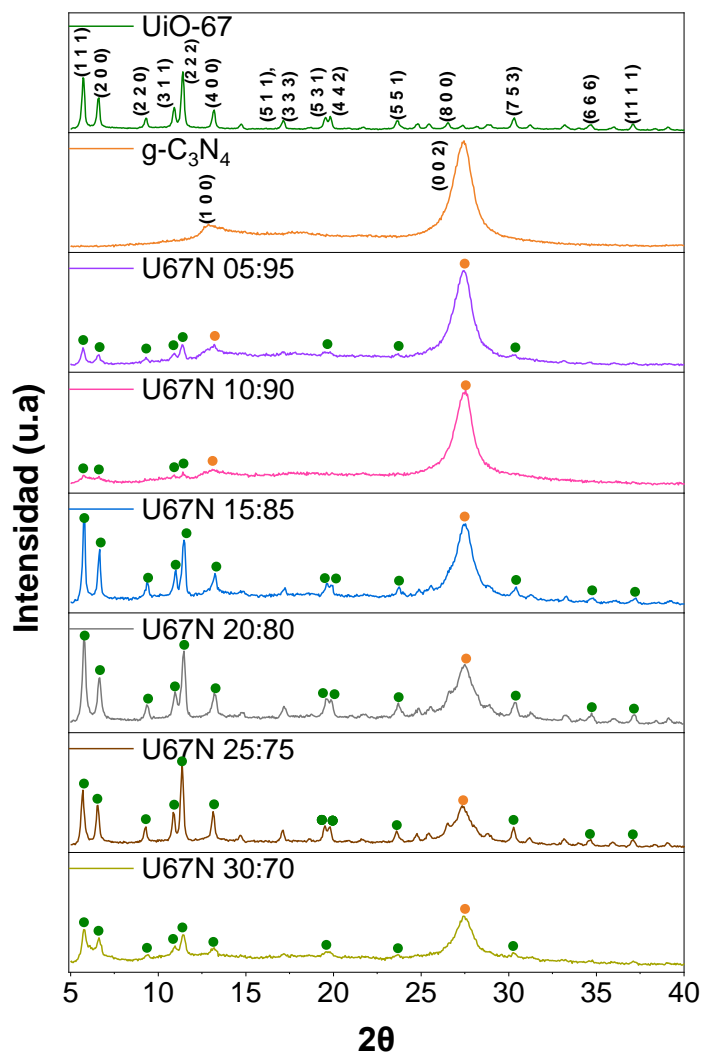


Figura 5. Difractogramas de los materiales sintetizados. Los marcadores de color verde (●) corresponden a las señales de la UiO-67 y los de color naranja (●) corresponden a las señales del g-C₃N₄ en los composites.

4.1.3. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier

La integridad estructural de UiO-67 y g-C₃N₄ en los composites U67N_x fue confirmada por FT-IR (Fig. 6). En el caso del espectro de la UiO-67, las señales fueron numeradas en la Fig. 6 de la siguiente manera:

- 1.- Banda de vibración de estiramiento simétrica de O-C-O a 1593 cm⁻¹.⁶⁹

- 2.- Banda de vibración de estiramiento asimétrica de O-C-O a 1418 cm^{-1} .⁷⁰
- 3.- Banda de vibración de estiramiento transversal de Zr-O en 770 cm^{-1} .⁷¹
- 4.- Banda de vibración de estiramiento longitudinal de Zr-O a 669 cm^{-1} .⁷¹
- 5.- Banda de vibración de estiramiento de Zr-OH a 459 cm^{-1} .⁷²

Por otro lado, las señales obtenidas del espectro del g-C₃N₄ fueron las siguientes:

- 6.- Bandas de estiramiento N-H y del grupo OH del agua adsorbida en el material, a 3179 y 3169 cm^{-1} , respectivamente.⁷³
- 7.- Bandas de estiramiento C=N del anillo aromático a 1636 y 1541 cm^{-1} .⁷³
- 8.- Bandas de estiramiento C-N del anillo aromático en 1458 a 1246 cm^{-1} .⁷³
- 9.- Bandas de vibración de flexión de los heterociclos que contienen nitrógeno a 891 cm^{-1} .⁷⁴
- 10.- Banda de vibración de flexión fuera del plano de las unidades del anillo de triazina a 808 cm^{-1} .⁷⁵

Los espectros FT-IR de los compositos con menor proporción de g-C₃N₄ (U67N 05:95, 10:90 y 15:85) presentan las señales descritas anteriormente para g-C₃N₄ y fueron señaladas en su respectivo espectro de absorción con marcadores de color naranja. Mientras que, las bandas características de las vibraciones de Zr-O y Zr-OH de la UiO-67 fueron señaladas con marcadores de color verde.

En el caso de U67N 20:80, 25:85 y 30:70, se observan todas las señales definidas con anterioridad de la UiO-67 y además se observan casi todas las señales del g-C₃N₄ excepto algunas bandas de C-N que están solapadas con la banda O-C-O de la UiO-67. Además, es importante mencionar que el incremento en el

contenido de UiO-67 en los materiales U67N 20:80, 25:75 y 30:70 provoca una reducción en la intensidad de todas las señales características de g-C₃N₄.

La presencia de señales características de UiO-67 y g-C₃N₄ en el difractograma y espectro FT-IR de los composites confirma la incorporación exitosa de UiO-67 en la formación de los composites U67Nx.

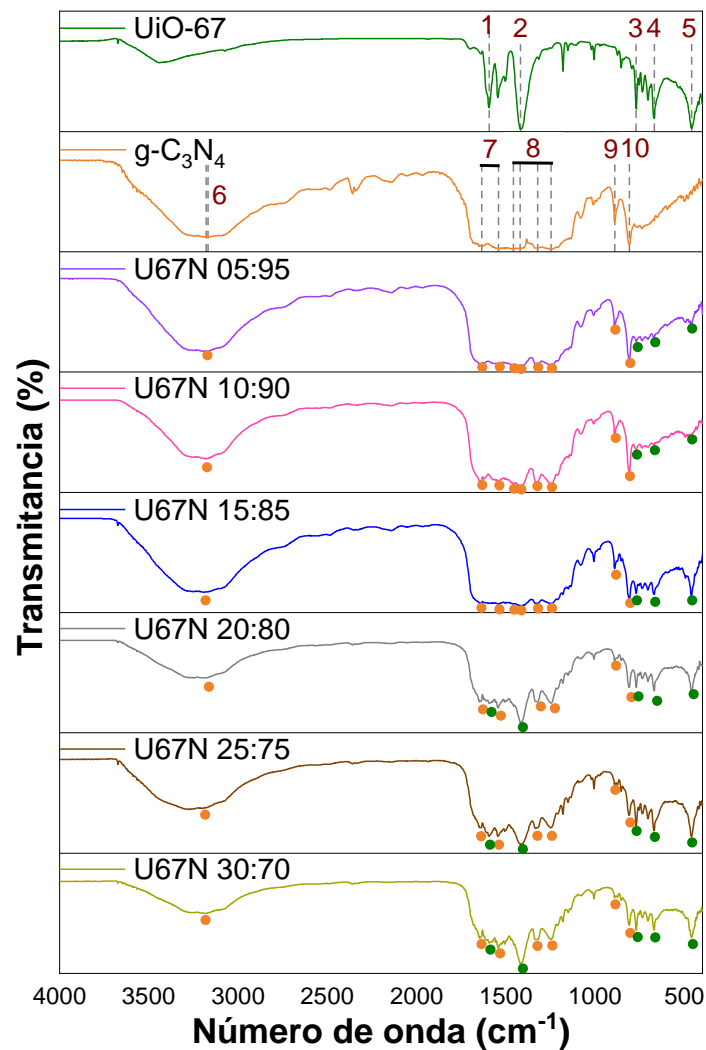


Figura 6. Espectros FT-IR de los materiales sintetizados. Los marcadores de color verde (●) corresponden a las señales de la UiO-67 y los de color naranja (●) corresponden a las señales del g-C₃N₄ en los espectros de los composites.

4.1.4. Microscopia electrónica de barrido con espectroscopia de rayos X de energía dispersiva

Como parte de la caracterización de los materiales, se determinaron la morfología y la composición elemental de los materiales sintetizados por medio de SEM-EDS.

En la Fig. 7b se presenta la micrografía SEM del g-C₃N₄, en ella se observa que el material está conformado por partículas en forma de hojuelas irregulares (tamaño de partícula promedio de 191.5 nm), lo cual es característico de los materiales g-C₃N₄ en concordancia con Hernández *et al.* (2016).⁷⁶ Por su parte, la morfología de UiO-67 (Fig. 7a) se presenta como partículas de forma no definida (tamaño de partícula promedio de 103.0 nm) lo cual concuerda con lo reportado por Yang *et al.* (2018).⁷⁷

Así mismo, se obtuvieron las micrografías de los materiales compositos. En las imágenes SEM de los compositos U67N 05:95 – U67N 25:75 (Fig. 7 c - h) se observan hojuelas de g-C₃N₄ cubiertas por partículas de la MOF. En el caso del U67N 30:70 se observan aglomerados de partículas de UiO-67, sin embargo, no se logran apreciar las hojuelas características del g-C₃N₄: esto podría atribuirse a que las hojuelas probablemente se encuentran cubiertas en su totalidad por las partículas de la MOF debido a la cantidad de la UiO-67 incorporada.

En cuanto al análisis de composición elemental (Fig. 8), se confirmó que el Zr, O (elementos característicos de la UiO-67) y C (elementos característicos del g-C₃N₄ y la MOF) están presentes en todos los compositos, sin embargo, el elemento N (característico de g-C₃N₄) no se detectó en la U67N 15:85, 25:85 y

30:70 (Fig. 8 e, g y h), esto podría ser debido a que en la técnica de EDS se dificulta la detección del elemento nitrógeno ya que el diseño de los detectores comúnmente utilizados solamente permiten obtener una respuesta muy débil de nitrógeno, lo que provoca que la detección del mismo sea no confiable en la mayoría de los materiales.⁷⁸ Por otro lado, se observó el incremento del contenido de Zr a medida que aumenta la cantidad de la UiO-67 incorporada en el g-C₃N₄ del 13 al 23 %.

En base a los resultados de SEM-EDS se confirma la incorporación de la UiO-67 en el g-C₃N₄ al presentar los materiales una morfología y elementos característicos de ambos materiales en la U67N 15:85.

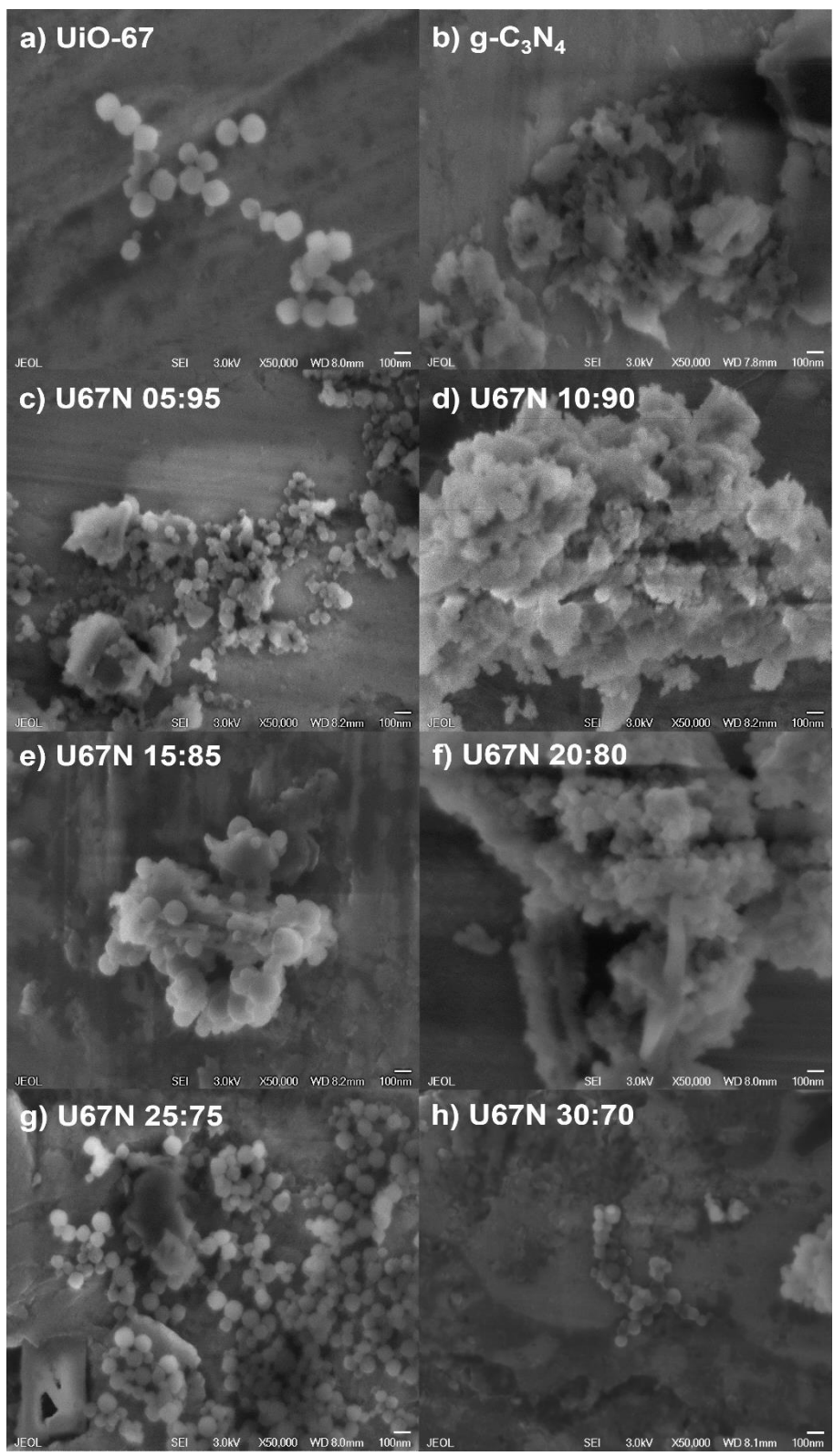


Figura 7. Micrografías SEM de los materiales sintetizados.

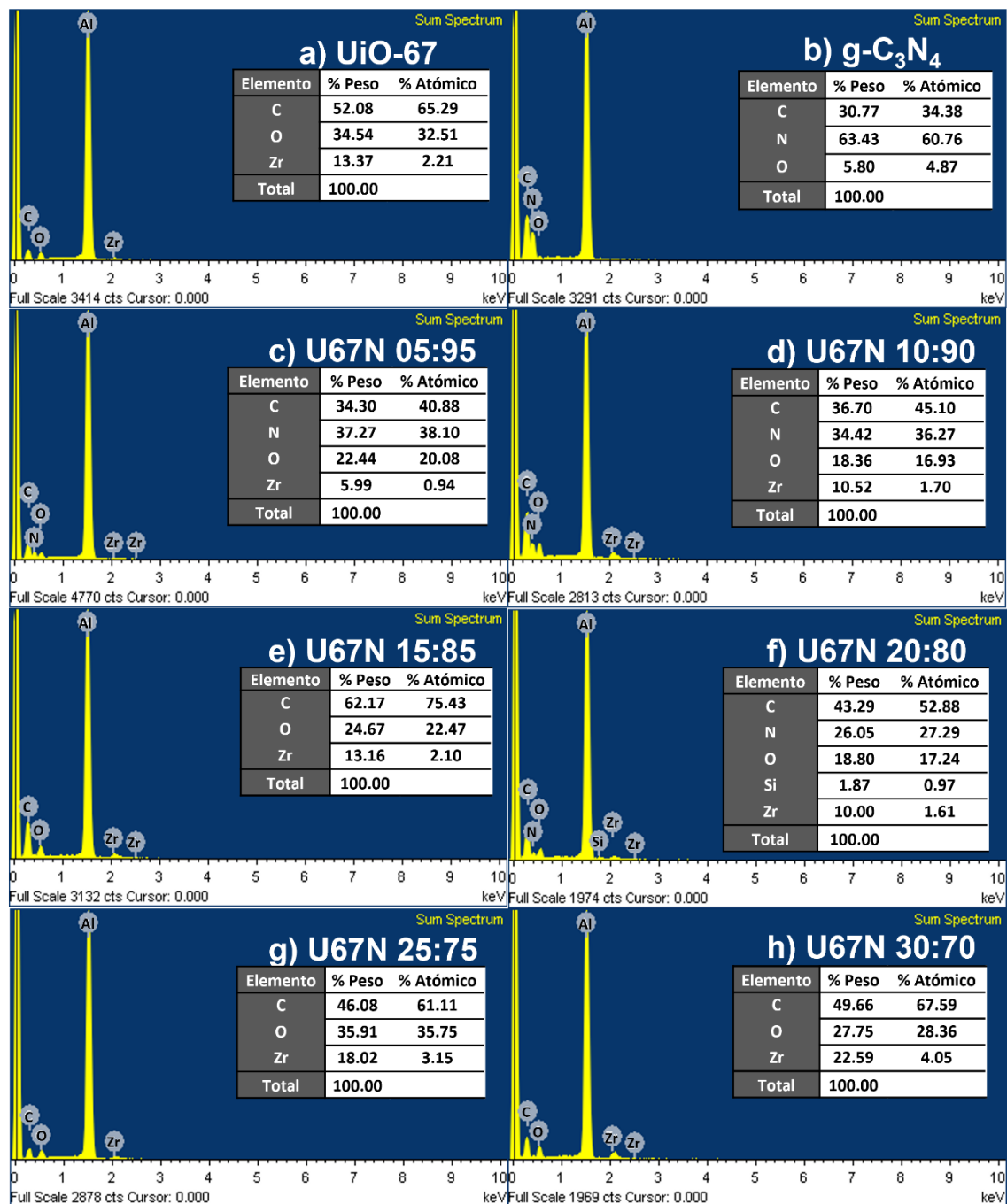


Figura 8. Espectros EDS de los materiales sintetizados.

4.1.5. Espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS)

Además, se realizaron estudios XPS para determinar la composición elemental y los estados químicos de la superficie de la UiO-67 (Zr), g-C₃N₄ y U67N 15:85.

Los espectros generales de XPS y de alta resolución de los materiales se muestran en la Fig. 9. El espectro general de la UiO-67 muestra picos característicos en 531.08, 284.08 y 182.08 eV los cuales son atribuidos a los estados químicos del O1s, C1s y Zr3d, respectivamente. Para g-C₃N₄, los picos característicos en 399.08 y 288.08 corresponden a los estados químicos del N1s y C1s, respectivamente. Por otro lado, en el caso del U67N 15:85 se observan todos los picos característicos de UiO-67 y g-C₃N₄, lo cual indica la incorporación de la MOF en el g-C₃N₄.

La deconvolución de los espectros de alta resolución de cada elemento de las muestras se muestran en la Fig. 9 b-e.

En la Fig. 9b se observa el espectro N1s de g-C₃N₄ el cual se compara con el del U67N 15:85. El espectro N1s del g-C₃N₄ presentó picos a valores de energía de enlace de 404.0, 401.1, 399.8 y 398.5 eV, atribuidos a átomos de N con hibridación sp² unidos a átomos de C (C=N-C) en el anillo de triazina (N_{2c}), átomos de N con hibridación sp² unidos a tres átomos de C (C-N(-C)-C) o (C-N(-C)-H) (N_{3c}), enlaces de C-N-H y N-N, respectivamente.⁷⁹ En el caso del espectro N1s de U67N 15:85 presentó señales similares a las observadas en el espectro del g-C₃N₄.

Los espectros O1s y Zr3d de la UiO-67 (Fig. 9c y d) se compararon con los del U67N 15:85. El espectro O1s de la UiO-67 mostró picos característicos en 531.6 y 529.8 eV, atribuidos a los enlaces Zr-OH₂ y Zr-O-Zr, respectivamente.⁸⁰ Mientras que el espectro de Zr3d de la UiO-67 presentó picos característicos en 185.0 y 182.6 eV que indican la presencia de diferentes estados químicos de

circonio, atribuidos a ZrO_2 $3d_{3/2}$ y ZrO_2 $3d$, respectivamente.⁸⁰ Los espectros O1s y Zr3d de U67N 15:85 presentaron señales similares a la UiO-67. Los espectros de C1s del g- C_3N_4 y la UiO-67 se compararon con los del U67N 15:85. El espectro C1s del g- C_3N_4 (Fig. 9e) exhibió señales características a 293.2, 288.1 y 284.9 eV correspondientes a 3 átomos de C coordinados a un grupo C-NH₂ ($\text{C}_{3\text{C}}$), C con enlace sp^2 en el grupo N-C=N ($\text{C}_{2\text{C}}$), y C-C, respectivamente.⁷⁹ El espectro C1s de la UiO-67 muestra señales características a 288.6 y 284.7 eV, lo que indica la presencia de diferentes estados químicos del carbono correspondientes a enlaces C=O y C=C/C-C, respectivamente.⁸⁰ Mientras que para el U67N 15:85, en el espectro se observó una señal característica de la UiO-67 a 284.7 eV, y dos señales características de g- C_3N_4 a 292.1 y 288.0 eV. La señal a 292.1 eV se asigna a $\text{C}_{3\text{C}}$, la cual se desplaza a una energía de enlace más baja en comparación con la señal de g- C_3N_4 $\text{C}_{3\text{C}}$ (293.2 eV), lo que indica que el entorno químico de g- C_3N_4 fue alterado por la incorporación de la UiO-67.³⁶ Por lo que los resultados obtenidos sugieren la interacción entre el g- C_3N_4 y la UiO-67 al formar el compuesto.

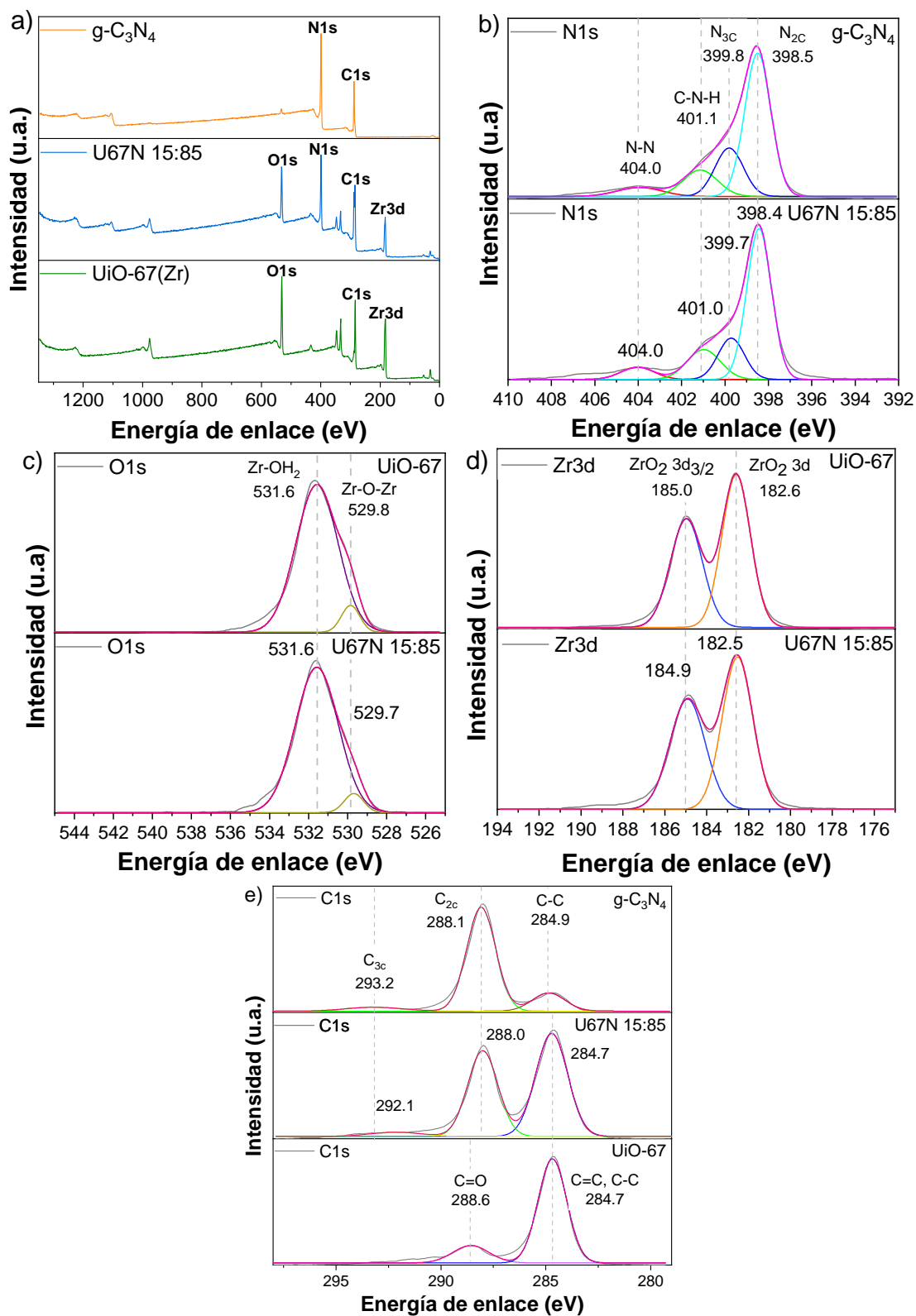


Figura 9. Espectros XPS del g-C₃N₄, UiO-67 y U67N 15:85. a) espectros generales, y b) - e) espectros de alta resolución de las muestras.

4.1.6. Fisisorción de N₂

Con la finalidad de determinar las propiedades texturales de los materiales sintetizados se llevó a cabo el análisis por fisisorción de N₂. Las isothermas de adsorción/desorción de N₂ y la distribución del tamaño de los poros se representan en la Fig. 10 y 11, respectivamente.

Las isothermas de adsorción-desorción de todos los materiales exhibieron un ciclo de histéresis tipo H3 e isothermas con forma de curva característica tipo IV(a) de acuerdo con lo descrito por la IUPAC, que corresponden a materiales mesoporosos (2 - 50 nm).⁴⁸ La distribución del tamaño de poro de todos los materiales osciló entre 20-40 nm, lo que corrobora su estructura mesoporosa.

El área superficial específica Brunauer-Emmett-Teller (BET), el tamaño de poro y el volumen de poro se muestran en la Tabla 5. El área superficial BET de UiO-67 y g-C₃N₄ es 1420.7 y 8.4 m²/g, respectivamente, mientras que los valores de área superficial BET de los compositos mostraron una tendencia de incremento a medida que aumenta la cantidad de la MOF incorporada. Cabe mencionar que el tratamiento de exfoliación del g-C₃N₄ incrementó el área superficial del material de 6.9 a 8.4 m²/g. El área superficial mejorada de los compositos podría promover el contacto entre la superficie del catalizador y los contaminantes y, en consecuencia, la actividad fotocatalítica.

El tamaño de poro promedio de la UiO-67 y los U67Nx osciló entre 4.0–5.8 nm, mientras que g-C₃N₄ fue de 26.1 nm. Aunque g-C₃N₄ presentó el mayor tamaño de poro, presentó un valor de volumen de poro (0.06 cm³/g) que fue insignificante

en comparación con lo observado para la UiO-67 ($1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$) y los compositos ($0.1 - 0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$).

Por lo tanto, los compositos cuentan con mayor volumen que el material g-C₃N₄, lo que permite que los contaminantes tengan más área de contacto con la superficie del composito y de esta forma puedan reaccionar con las ROS generadas en la superficie del catalizador al activarse bajo radiación solar simulada, mejorando así la actividad fotocatalítica de los compositos.

De acuerdo con estos resultados, la incorporación de UiO-67 en g-C₃N₄ modificó notablemente las propiedades texturales de los compositos U67Nx mejorando el área superficial específica BET, disminuyendo el tamaño de los poros e incrementando el volumen de poros en comparación con g-C₃N₄.

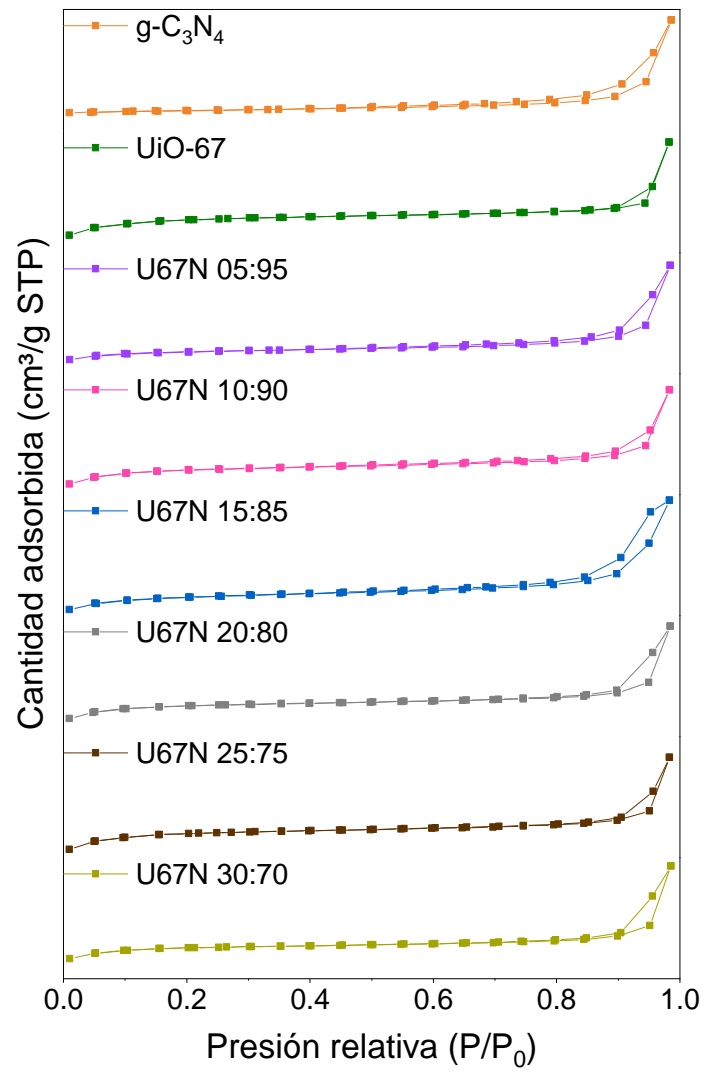


Figura 10. Isothermas de adsorción – desorción de los materiales sintetizados.

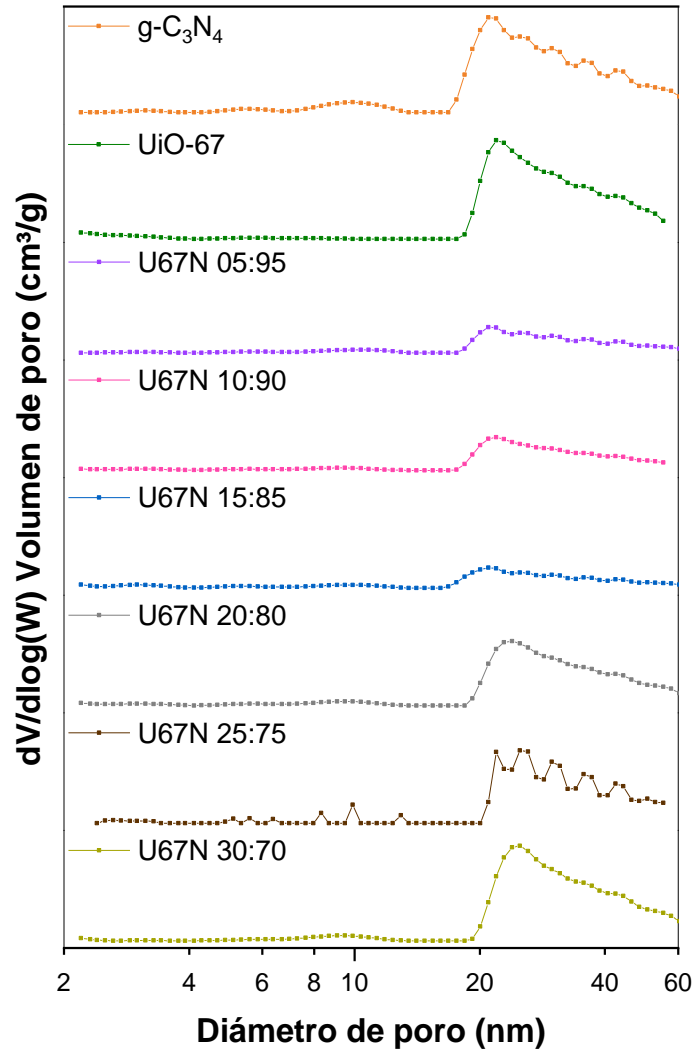


Figura 11. Distribución del diámetro de poro de los materiales.

Tabla 5. Propiedades texturales de los materiales.			
Muestra	Área superficial BET (m ² /g)	Tamaño de poro promedio BJH (nm)	Volumen de poro BJH (cm ³ /g)
g-C ₃ N ₄ exfoliado	8.4	26.1	0.06
UiO-67	1,420.7	4.1	1.5
U67N 05:95	98.4	5.7	0.1
U67N 10:90	207.6	4.7	0.2
U67N 15:85	348.5	5.8	0.3
U67N 20:80	384.8	4.8	0.5
U67N 25:75	528.0	4.0	0.5
U67N 30:70	651.9	4.0	0.6

4.1.7. Caracterización de las propiedades ópticas

Con la finalidad de estudiar las propiedades ópticas de los materiales sintetizados se realizó su caracterización mediante las técnicas de espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa y fotoluminiscencia. Los resultados del análisis de los materiales analizados mediante estas técnicas fueron representados en la Fig.12 y 13.

La técnica de UV-Vis DRS fue realizada con la finalidad de obtener los valores de reflectancia en un intervalo de 200 a 800 nm de longitudes de onda de los

materiales sintetizados. Al graficar la reflectancia contra longitud de onda se obtuvo el gráfico de UV-Vis DRS de los materiales representado en la Figura (10a), donde se observa un ligero corrimiento del borde de absorción de todos los compositos hacia longitudes de onda más bajas con respecto al g-C₃N₄, esto es atribuido a la incorporación de la UiO-67.

Por otro lado, los valores de reflectancia obtenidos también fueron tratados mediante la función Kubelka – Munk (Ec. 12). Al graficar la función de Kubelka – Munk contra los valores de energía (eV) es posible estimar la E_g de los materiales analizados al extrapolar la parte lineal de la curva del gráfico con el eje X (Fig. 10b).

El g-C₃N₄ y UiO-67 presentaron valores de E_g de 2.57 y 3.04 eV, respectivamente. Por otro lado, los compositos U67Nx presentaron valores de E_g de 2.53 a 2.59 eV. Estos valores sugirieron que la incorporación de UiO-67 no modifica los valores de E_g de g-C₃N₄ y por tanto los compositos sintetizados se activan bajo luz visible.

Además, es importante mencionar que en el gráfico de Kubelka – Munk se observan dos bordes de absorción en los compositos, el primero atribuido al g-C₃N₄ y el segundo a la UiO-67, lo cual sugiere la correcta incorporación de la MOF en el g-C₃N₄.

A partir de los valores de E_g estimados de los materiales, se obtuvieron las longitudes de onda de absorción a partir de la siguiente ecuación:⁸¹

$$\lambda_{max} = \frac{hc}{E_g} = \frac{1240 \text{ eV.nm}}{E_g} \quad (17)$$

Donde:

- λ_{\max} : es la longitud de onda máxima,
- h : es la constante de Planck,
- c : es la velocidad de la luz, y
- E_g : es la energía de banda prohibida

Los resultados de la longitud de onda máxima calculada de los materiales sintetizados se describen en la Tabla 6. De acuerdo con los resultados se observa que los compositos presentan una longitud de onda máxima de 478.8 a 490.1 nm por lo que se corrobora que los compositos U67Nx tienen la capacidad de absorber radiación visible y, por lo tanto, ser activados bajo radiación solar.

Los espectros de emisión de PL se obtuvieron con la finalidad de estudiar el efecto de la incorporación de UiO-67 en g-C₃N₄ sobre la velocidad de recombinación de los e^-/h^+ fotoinducidos (Fig. 12c). La intensidad de la respuesta de PL está relacionada con la recombinación de portadores de carga, a mayor intensidad mayor recombinación.³¹ En el caso del g-C₃N₄, presentó una emisión intensa con un máximo a 485 nm. Por otro lado, el UiO-67 exhibió una emisión intensa con un máximo a 394.5 nm. La intensidad de PL de los materiales fue evaluada a 485 nm y expuso la siguiente tendencia: g-C₃N₄ > U67N 05:95 > U67N 30:70 > U67N 15:85. Por lo tanto, el U67N 15:85 con una menor intensidad de emisión retarda más eficientemente la recombinación de los pares e^-/h^+ en comparación con los compositos evaluados.

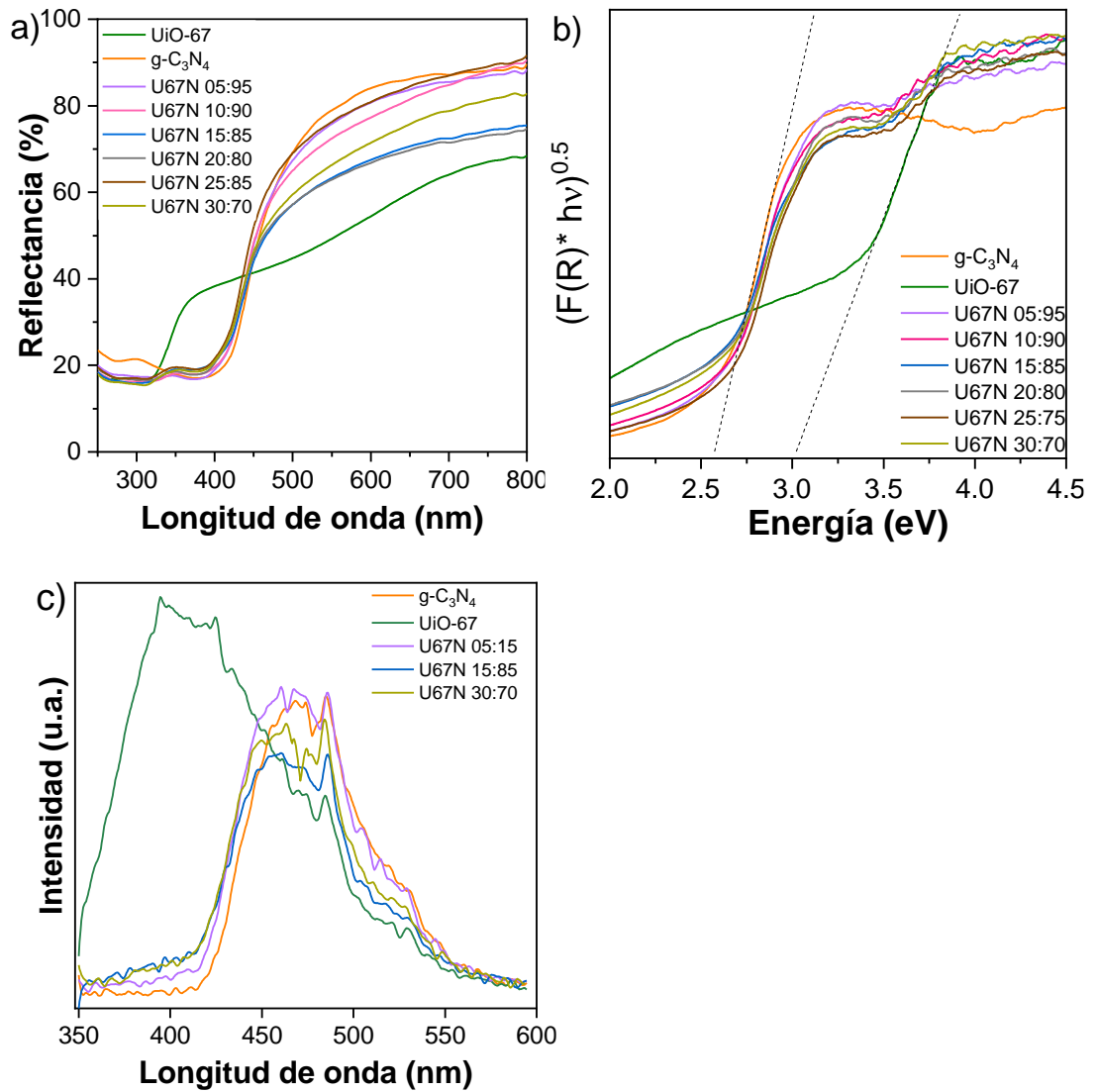


Figura 12. Propiedades ópticas de los materiales sintetizados: a) Espectros de reflectancia, b) gráfico de Kubelka – Munk y c) espectros de PL.

Tabla 6. Resultados de E_g y longitud de onda calculada de los materiales sintetizados.		
Muestra	E_g (eV)	Longitud de onda calculada (nm)
g-C ₃ N ₄	2.57	482.5
UiO-67	3.04	407.9
U67N 05:95	2.57	482.5
U67N 10:90	2.59	478.8
U67N 15:85	2.53	490.1
U67N 20:80	2.53	490.1
U67N 25:75	2.58	480.6
U67N 30:70	2.54	488.2

4.1.8. Caracterización fotoelectroquímica

Como parte de la caracterización de los materiales, se llevaron a cabo las pruebas de densidad de corriente, espectroscopia de impedancia electroquímica y análisis de Mott-Schottky para caracterizar las propiedades fotoelectroquímicas.

Los espectros de fotocorriente de la UiO-67, g-C₃N₄ y U67N 15:85 se representan en la Fig. 13 y fueron obtenidos durante cuatro ciclos de encendido-apagado de la lámpara de 60 s en cada material. La intensidad de densidad de fotocorriente se asocia con la separación de los pares e^-/h^+ . A mayor intensidad mayor separación de los portadores de carga.⁵⁰ La intensidad de densidad de fotocorriente de los materiales evaluados siguió la tendencia: U67N 15:85 > g-C₃N₄ > UiO-67 sugiriendo que la incorporación de la UiO-67 en el g-C₃N₄ mejora la separación de los portadores de carga.

Por otro lado, los gráficos de Nyquist se obtuvieron para investigar la velocidad de migración de cargas. La velocidad de migración de los portadores de carga está asociada con el radio de curvatura en el diagrama de Nyquist, a mayor velocidad de migración menor radio de la curvatura.⁵⁰ En la Fig. 13b, se observa que el U67N 15:85 presenta un radio de arco más pequeño que g-C₃N₄ y UiO-67, lo que sugiere que U67N 15:85 exhibió una menor resistencia a la transferencia de carga que da como resultado una rápida transferencia de carga interfacial que podría mejorar el rendimiento fotocatalítico.

Además, se llevó a cabo el análisis de Mott-Schottky de las muestras a 6000 Hz para estudiar los potenciales de BC y BV de la UiO-67 y el g-C₃N₄. En las figuras 13c y 13d, se aprecia que las pendientes de las muestras fueron positivas, lo que indica que la UiO-67 y el g-C₃N₄ son semiconductores de tipo n.⁵² Además, se estimó que la posición del potencial de banda plana de la UiO-67 y el g-C₃N₄ fue - 1.88 y - 1.90 V vs ENH, respectivamente. Para los semiconductores de tipo n, el potencial de BC está 0.2 V por encima del valor del potencial de banda plana.⁵² Por lo tanto, el BC de UiO-67 y g-C₃N₄ corresponde a - 1.68 V y - 1.70 vs ENH, respectivamente. Por otro lado, el potencial de la BV de los materiales se calculó de acuerdo con la fórmula $E_g = BV - BC$.⁵² El valor de BV de la UiO-67 y el g-C₃N₄ se estimó en 1.36 y 0.87 V vs ENH, respectivamente. Los resultados calculados de BV y BC fueron utilizados para definir la propuesta de mecanismo de transferencia de cargas durante la evaluación de la actividad fotocatalítica del U67N 15:85, dicho mecanismo se encuentra descrito en la sección 4.9.

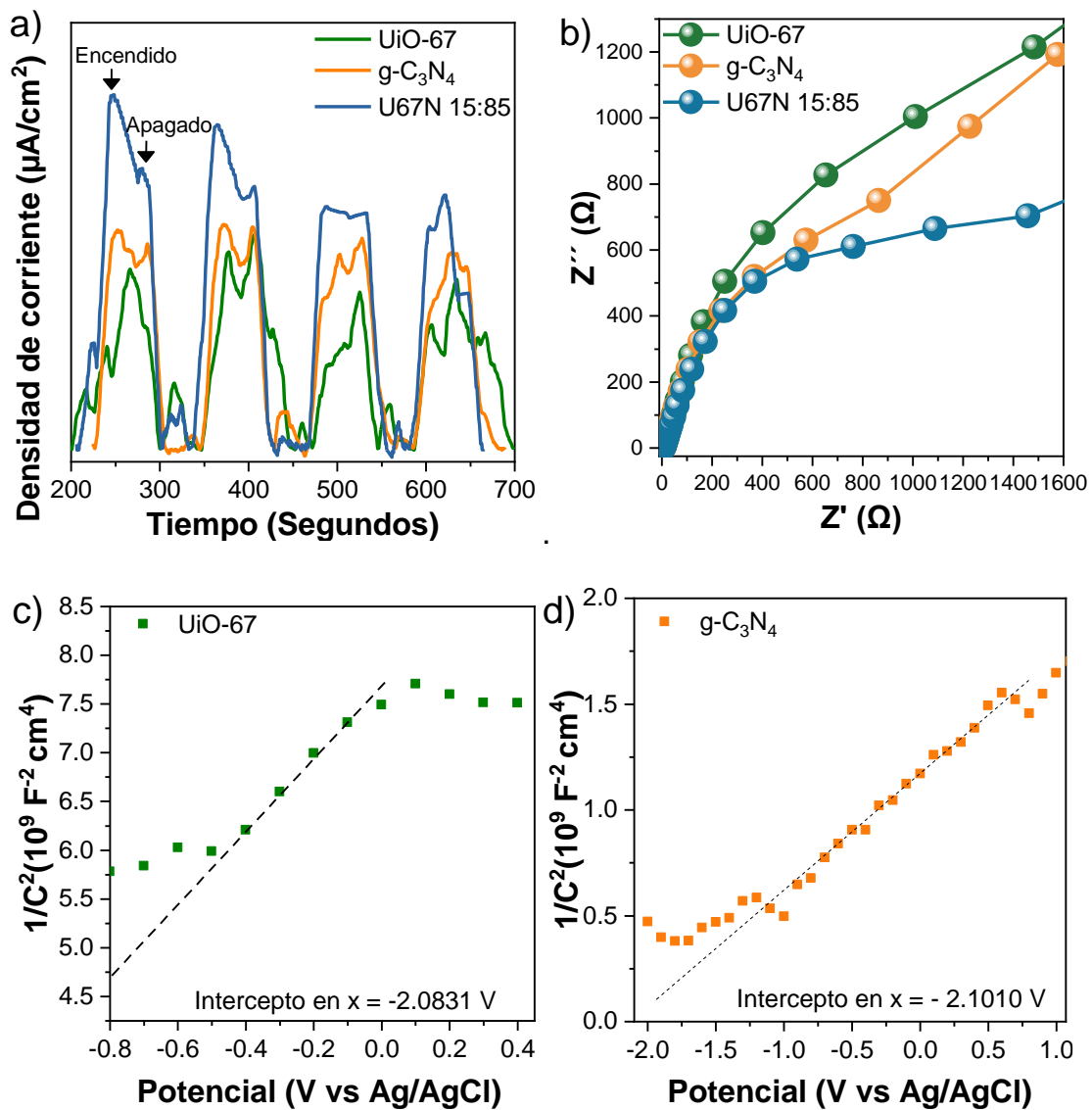


Figura 13. Análisis electroquímicos de los materiales. a) Fotocorriente, b) Gráfico de Nyquist, c) y d) Gráficos de Mott-Schottky.

4.2. Resultados de la evaluación de la actividad fotocatalítica de los materiales

Se evaluó la actividad fotocatalítica de los materiales U67Nx con diferentes proporciones 05:95, 10:90, 15:85, 20:80, 25:85 y 30:70 para la degradación y

mineralización de la mezcla de MeP, PrP y TCS a pH 7 bajo radiación solar simulada empleando una cantidad de catalizador de 1g/L.

Los resultados fueron representados en la Fig. 14, donde se graficaron en función del porcentaje de remoción de cada contaminante y el COT. La remoción de los contaminantes, en este caso, es estimada por la actividad dual del proceso de adsorción en el material y la degradación de los contaminantes debida a la actividad fotocatalítica.

En los gráficos de la Figura 14 se aprecia que el proceso de adsorción exhibió una contribución importante en la remoción de los contaminantes, especialmente en el caso del TCS, el cual fue removido completamente por este proceso empleando todos los materiales compositos preparados en este estudio.

Además, en las gráficas se observa un incremento en el porcentaje de adsorción del MeP, PrP y COT a medida que aumenta la incorporación de la UiO-67 en los compositos, esto se encuentra directamente relacionado con el área superficial BET de los compositos, a mayor área superficial mayor será el área de contacto disponible para que interaccione el catalizador con el contaminante y por lo tanto mayor adsorción. Así la adsorción de los contaminantes está directamente relacionada con la cantidad de UiO-67 incorporada en el material composito, ya que a medida que incrementó el contenido de la MOF en los compositos, la adsorción de los contaminantes fue mayor.

Por otro lado, el proceso de adsorción está influenciado por la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato. La UiO-67 está conformada por ligantes no polares

(H₂bpcd) con afinidad por los compuestos no polares. La afinidad por estos compuestos se ve afectada por el carácter no polar del adsorbato y la cantidad de adsorbente. El MeP, PrP y TCS tienen un log K_{ow} de 1.96, 3.04 y 4.76 respectivamente. Es decir, el TCS tiene el carácter más apolar seguido del PrP y MeP, de esta manera el proceso de adsorción debería seguir la siguiente tendencia: TCS > PrP > MeP, lo cual concuerda con lo obtenido experimentalmente.

Adicionalmente como puede verse en la Fig. 14, los materiales compositos U67Nx exhibieron capacidad de degradar y mineralizar los contaminantes bajo radiación solar simulada. Los porcentajes de degradación del MeP fueron 35.4, 37.9, 46.3, 53.0, 41.7 y 40.8 % con U67N 05:95, 10:90, 15:85, 20:80, 25:85 y 30:70, respectivamente, mientras que en el caso del PrP el porcentaje de degradación fue de 34.2, 22.1, 24.3, 17.7, 12.8 y 16.0 % con U67N 05:95, 10:90, 15:85, 20:80, 25:85 y 30:70 respectivamente.

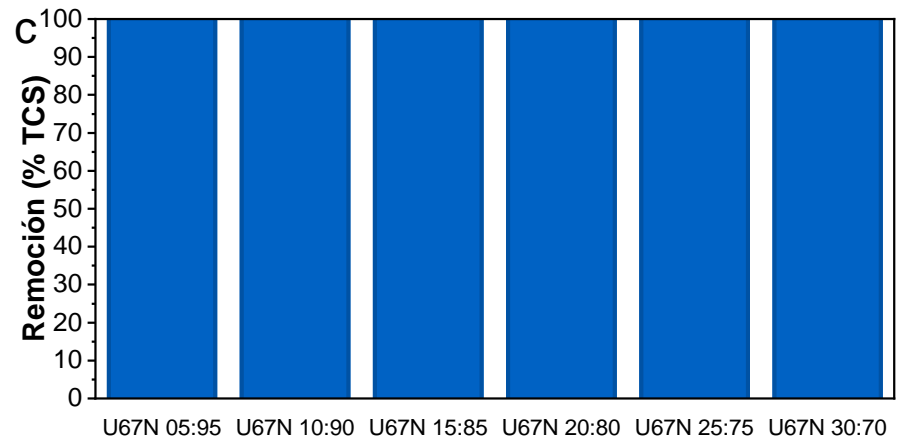
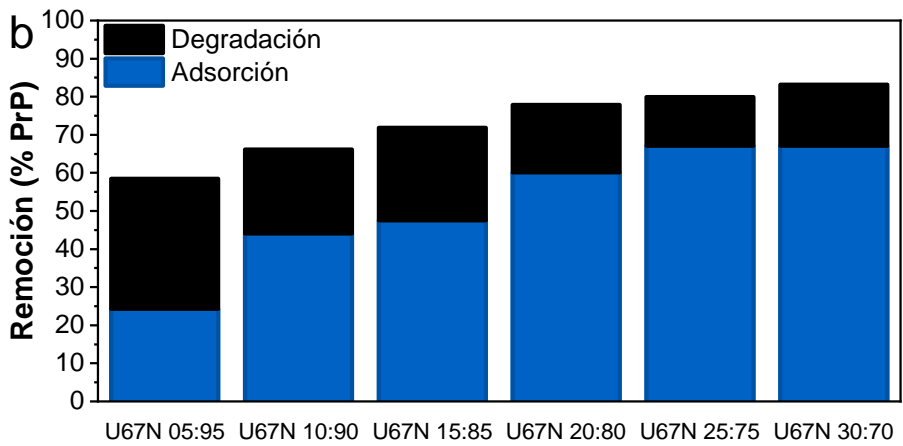
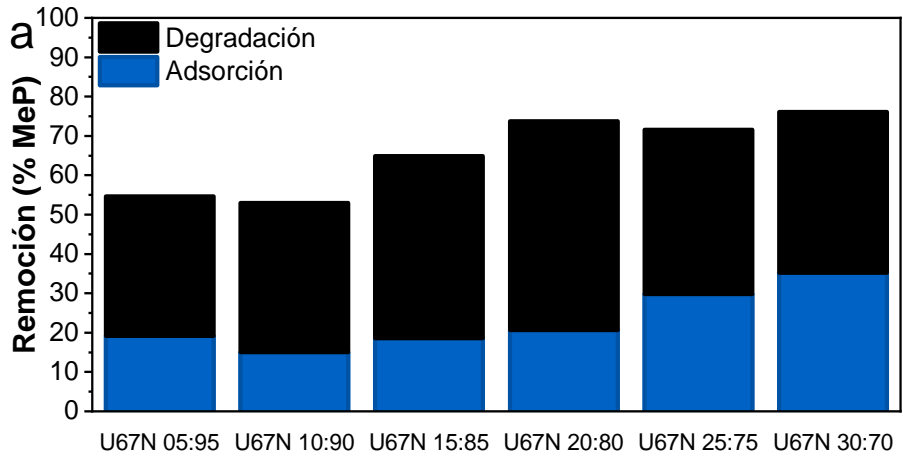
De acuerdo con los resultados tanto del proceso de adsorción como del proceso de degradación fotocatalítica, los compositos U67N 05:95, 10:90 y 15:85 son los materiales en los que la remoción de los contaminantes es principalmente favorecida por el proceso fotocatalítico.

A diferencia del proceso de adsorción que depende del área superficial BET de los materiales, el proceso fotocatalítico parece depender de la cantidad óptima de incorporación de la UiO-67 en el composito que mejore la actividad fotocatalítica tras la adecuada separación de los portadores de carga fotogenerados. Al respecto, se ha reportado previamente en la bibliografía, que

para los compositos de UiO-66/ g-C₃N₄ la cantidad óptima reportada de UiO-66 incorporada en g-C₃N₄ para la degradación del azul de metileno y la reducción de Cr (IV) fue 50:50 y 40: 60.^{17,31}

Por otro lado, en el presente trabajo los resultados de degradación fotocatalítica sugieren que los U67Nx degradan mayor porcentaje de MeP en comparación del PrP, esto parece indicar que los compositos son más efectivos para degradar compuestos más polares. Sin embargo, no se observó este comportamiento en el caso del TCS, puesto que este es adsorbido completamente en el material después de 30 min en oscuridad, por lo que no fue posible la evaluación del proceso de degradación del TCS por los U67Nx. Como parte de los objetivos de este trabajo es la degradación fotocatalítica, y no la adsorción de los compuestos, se decidió descartar al TCS como molécula modelo para estudios posteriores de la evaluación de la actividad fotocatalítica.

Finalmente, para seleccionar al fotocatalizador con mayor actividad entre los compositos U67N 05:95, 10:90 y 15:85, se analizaron los resultados obtenidos en la mineralización de la mezcla de MeP, PrP y TCS. El material que exhibió ligeramente mejor respuesta en la mineralización fue el UiO-67 15:85 al mineralizar el 21.8 % de la mezcla de contaminantes. Por lo que el composito U67N 15:85 será utilizado como catalizador en los experimentos posteriores, además con fines de comparación se describirán únicamente los porcentajes de remoción.



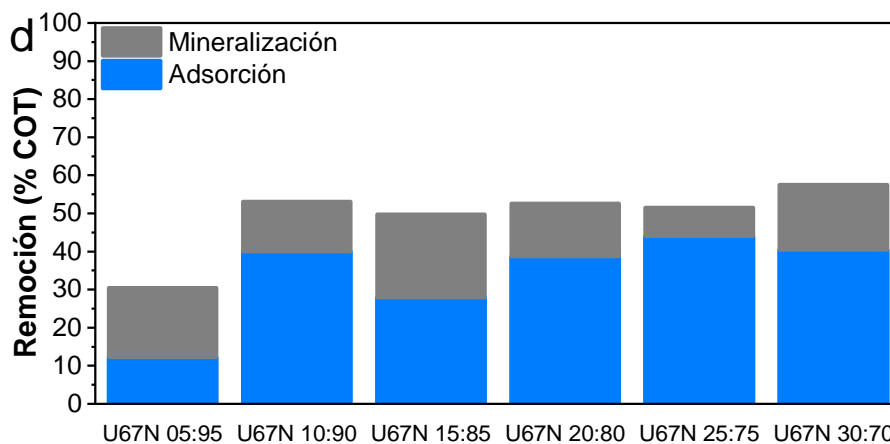


Figura 14. Efecto de la cantidad de UiO-67 en el compuesto U67Nx durante la degradación de la mezcla de a) MeP, b) PrP y c) TCS y d) su mineralización. Cantidad de catalizador 1 g/L, MeP y PrP (5 mg/L) y TCS (10 mg/L) a pH 7.

4.3. Efecto del pH

La actividad fotocatalítica generalmente se ve afectada por el pH de la solución, debido a que éste puede influir en la carga superficial del catalizador y en las especies presentes en el medio, interviniendo consecuentemente, en las interacciones de adsorción del adsorbato en la superficie del adsorbente. La Fig. 15 muestra los resultados obtenidos en función al porcentaje de remoción del MeP, PrP y COT a los diferentes valores de pH.

De acuerdo con lo observado en la figura, el porcentaje de remoción aumenta considerablemente a pH 3, exhibiendo la mejor respuesta en comparación a los otros valores de pH. La remoción del MeP y PrP utilizando el U67N 15:85 fue del 96.8 % de MeP, 92.5 % de PrP y 45.7 % de COT a pH 3 después de 300 kJ/m² (3 h) de energía acumulada.

Por otro lado, en la figura (barras color negro) se aprecia notablemente que a pH 3 se mejora la degradación y mineralización del MeP y PrP, en comparación a pH 5 y 7, lo cual fue opuesto a lo observado durante la adsorción de los compuestos. Así, a pH 3 la contribución del proceso de fotocátalisis predomina notablemente sobre el proceso de adsorción. De acuerdo con los resultados es posible concluir que a pH 3 se favorece la actividad fotocatalítica del U67N 15:85 en la degradación y mineralización de la mezcla de MeP y PrP se favorecen a pH 3. Estos resultados pueden atribuirse a la interacción entre el contaminante y la superficie del catalizador. El valor de pKa de los contaminantes y el punto de carga cero (PZC) de los materiales indican el estado de ionización de los contaminantes y la carga superficial del compuesto, respectivamente.

El valor de PZC del g-C₃N₄ y U67N 15:85 se determinó a partir de graficar los valores de potencial zeta obtenidos a determinado pH (Figura 16). El g-C₃N₄ presentó un PZC de 4.21 el cual es similar a lo reportado en la bibliografía para este material.²⁵ Por otro lado, el U67N 15:85 presentó un PZC de 4.98. De este modo, a pH < 4.98 la superficie del composito estaría cargada positivamente, mientras que a pH > 4.98 estaría cargada negativamente.

Por otro lado, el pKa del MeP y PrP es de 8.5 por lo que a pH < 8.5 se encuentran predominantemente en su forma no disociada. A pH 5 y 7 el MeP y PrP están en su forma no disociada y a medida que aumenta el pH la proporción de especies del MeP y PrP que presentan carga negativa aumentan promoviendo la repulsión electrostática entre los contaminantes y el fotocatalizador. A pH 3, la superficie del compuesto se encuentra cargada positivamente y podría interactuar con los

pares de electrones presentes en las moléculas de MeP y PrP mejorando su contacto con la superficie del catalizador y, en consecuencia, mejorando la actividad fotocatalítica.

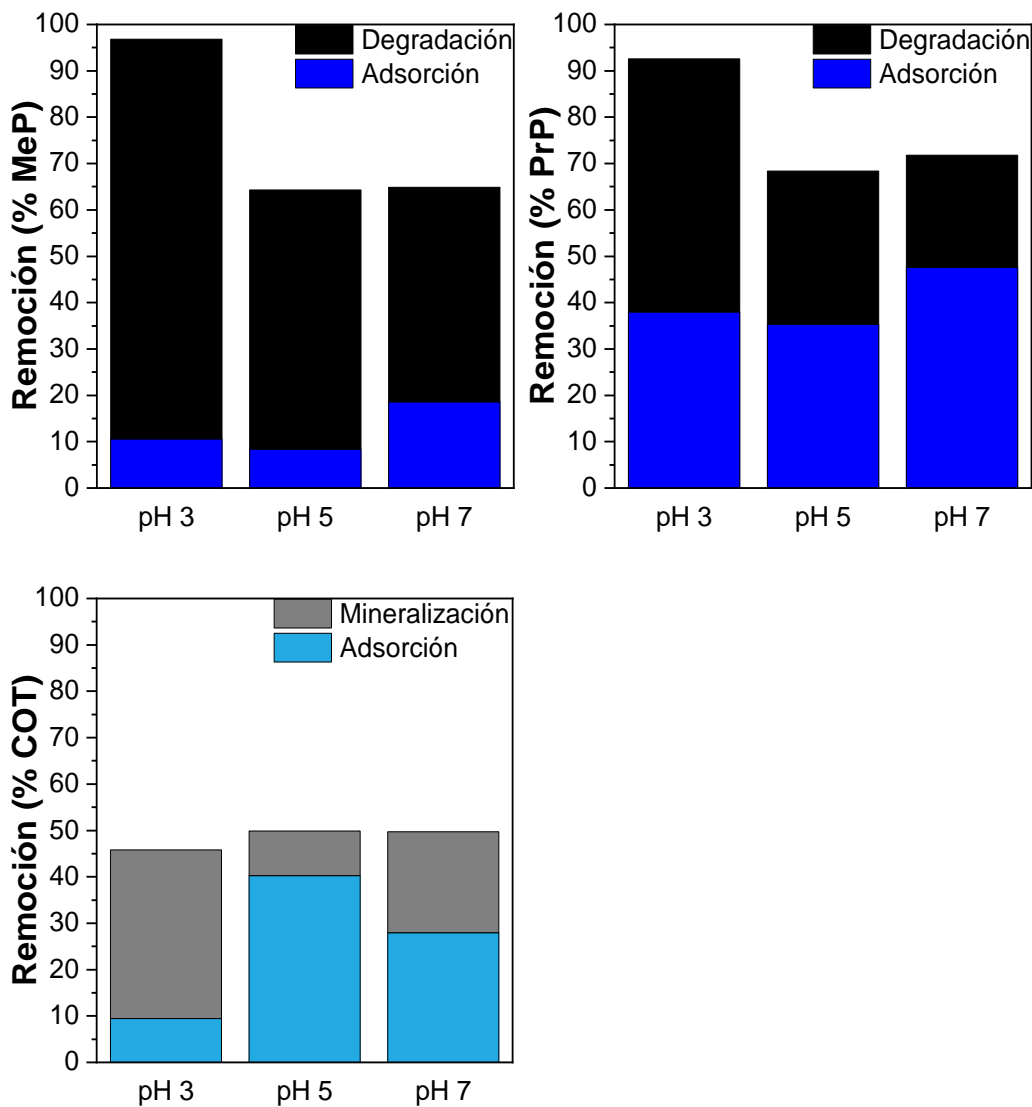


Figura 15. Efecto del pH en la actividad fotocatalítica del U67N 15:85. 1 g/L de catalizador, 5 mg/L de MeP y PrP en mezcla.

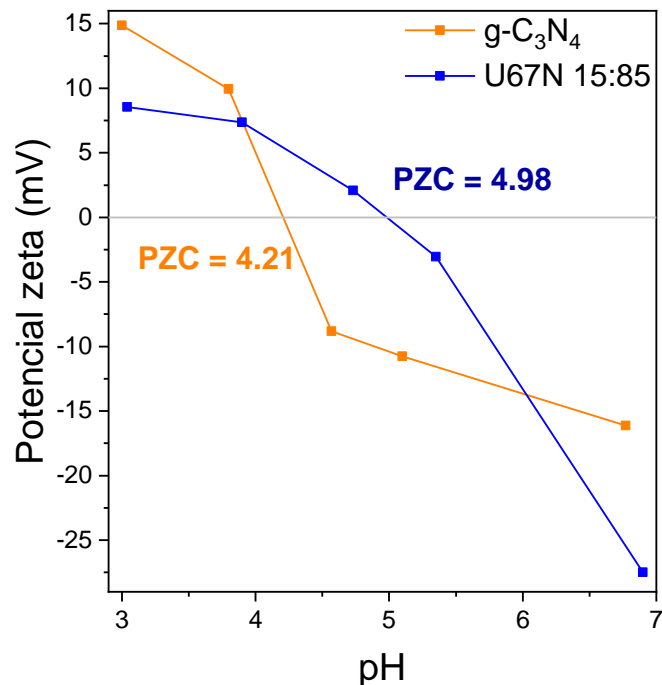


Figura 16. Determinación del PZE del g-C₃N₄ y U67N 15:85.

4.4. Cinética de adsorción

Debido a la importante contribución del proceso de adsorción en la eliminación de la mezcla de MeP y PrP con el material U67N 15:85, se caracterizó el proceso de adsorción mediante los experimentos de cinética de adsorción del MeP y PrP sobre el U67N 15:85 y posteriormente se ajustaron los datos experimentales a los modelos de cinética de adsorción de pseudo primer orden y pseudo segundo orden, los resultados obtenidos fueron representados en la Fig. 17.

A partir de los resultados de los experimentos de cinética de adsorción se obtuvo la gráfica q_t contra tiempo (Fig. 17a), en ella se observa que a los 30 min se alcanza el equilibrio de adsorción – desorción del MeP y PrP sobre la superficie

del material debido a que después de los 30 min se presenta un estado estacionario con valores similares de q_t .

Además, los resultados de los experimentos de cinética de adsorción fueron analizados por los modelos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden. Los parámetros del modelo de adsorción de pseudo primer orden fueron determinados a partir de los gráficos de $\ln(q_e - q_t)$ frente a t (Tabla 7). De acuerdo el R^2 obtenido en este modelo para el MeP y PrP, se concluye que el proceso de adsorción en la U67N 15:85 no sigue una cinética de pseudo primer orden. Esto se ve reflejado, además, en la discrepancia entre los valores de q_e calculados por el modelo y los obtenidos experimentalmente.

Por otro lado, los parámetros del modelo de adsorción de pseudo segundo orden fueron determinados a partir de los gráficos de t/q_t frente a t (Tabla 7). De acuerdo el R^2 obtenido en este modelo para el MeP y PrP, el proceso de adsorción en la U67N 15:85 se ajusta a la cinética de pseudo segundo orden, sugiriendo que el proceso de adsorción es controlado por el mecanismo de adsorción química. El mecanismo de adsorción química ha sido reportado en la bibliografía para adsorbentes a base de UiO-67 en remoción de colorantes orgánicos.^{82,83}

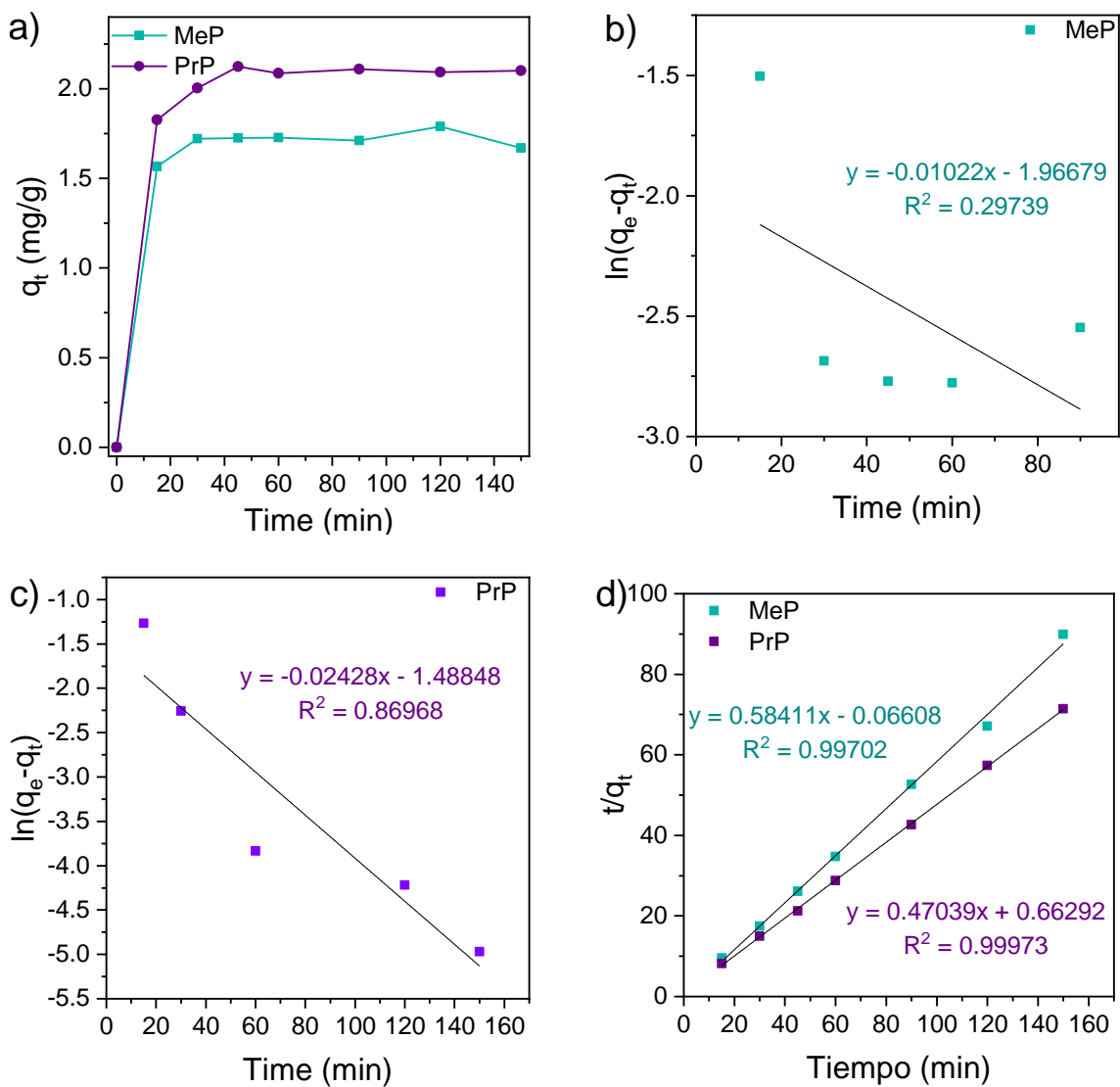


Figura 17. Cinética de adsorción del MeP y PrP utilizando como material el U67N 15:85 a 25 °C y pH 3: a) resultados experimentales, b) y c) pseudo primer orden, y d) pseudo segundo orden.

Tabla 7. Resultados de modelos de cinética de adsorción.							
Contaminante	q exp (mg/g)	Pseudo primer orden		Pseudo segundo orden			
		qe calc. (mg/g)	K1 (1/min)	R²	qe calc. (mg/g)	K2 (1/min)	R²
MeP	1.7240	0.1399	0.0102	0.2974	1.7120	-5.1615	0.9970
PrP	2.1025	0.2257	0.0243	0.8697	2.1258	0.3338	0.9997

4.5. Isotermas de adsorción

Otra caracterización importante del proceso de adsorción del MeP y PrP en el U67N 15:85 es el análisis de la capacidad de adsorción y su ajuste con las expresiones de los modelos de Langmuir y Freundlich.

Los resultados de los parámetros de los modelos de Langmuir y Freundlich se observan en la Tabla 8 y fueron graficados con sus respectivas barras de error absoluto en la Fig. 18. Comparando los valores de los R^2 obtenidos, se determinó que el modelo de Freundlich se ajusta mejor a los datos experimentales de adsorción en conjunto para el MeP, PrP y COT. Esto sugiere que en el caso del U67N 15:85 ocurre adsorción multicapa de los contaminantes en una superficie heterogénea.⁸⁴

Generalmente en el modelo de Freundlich, entre menor sea valor de $1/n$ significa que es más favorable la adsorción. Cuando $1/n$ es menor a 1 es factible que ocurra el proceso de adsorción.⁸⁵

Los valores de $1/n$ obtenidos en para los contaminantes fueron < 1 sugiriendo que el U67N 15:85 es un buen material adsorbente. Estos resultados son consistentes con lo reportado para UiO-66/MoS₂ en el cual los datos experimentales de capacidad de adsorción se ajustan al modelo de Freundlich.⁸⁶

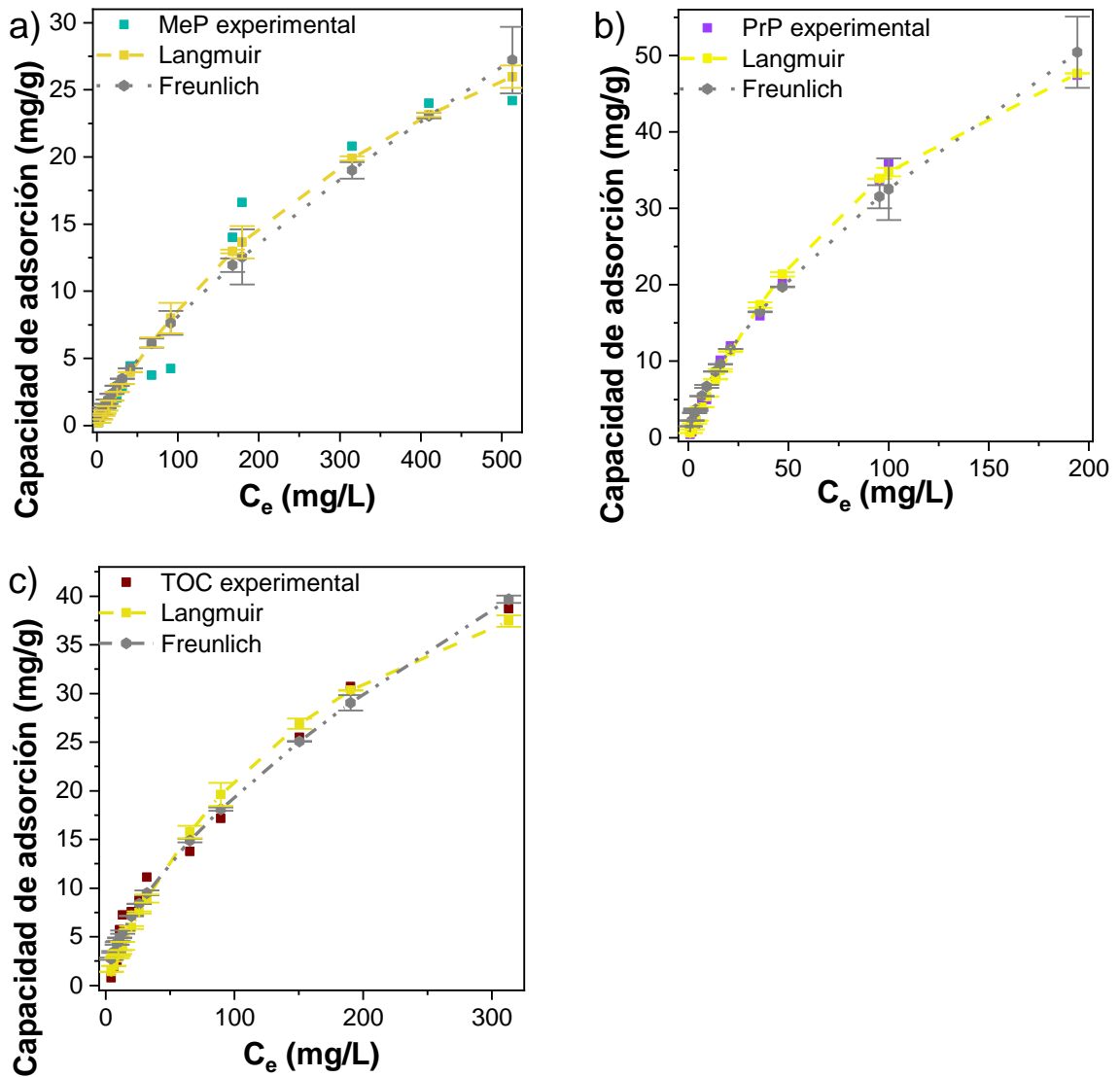


Figura 18. Isothermas de adsorción de a) MeP y b) PrP, y c) COT utilizando como material el U67N 15:85 a 25 °C y pH 3 en la mezcla de contaminantes.

Tabla 8. Parámetros de los isothermas de adsorción.

Contaminante	Parámetros Langmuir			Parámetros Freundlich		
	q_m	KL	R^2	KF	1/n	R^2
MeP	50.5650	0.0018	0.4545	0.2760	0.7357	0.9763
PrP	78.5878	0.0067	0.7880	1.5416	0.6619	0.9684
COT	58.8084	0.0059	0.7149	1.0884	0.6257	0.9296

4.6. Experimentos control

Se llevaron a cabo experimentos control para evaluar la contribución de los procesos de adsorción, fotólisis de la mezcla de MeP y PrP. Además, con fines comparativos se llevó a cabo la evaluación de la actividad fotocatalítica del U67N 15:85 y g-C₃N₄. Los resultados de los experimentos control se muestran en la Fig. 19.

En la prueba de adsorción, el U67N 15:85 alcanza el equilibrio de adsorción - desorción de los contaminantes en mezcla a los 30 min en la oscuridad y remueve el 13.6, el 39.5 y 18.8 % de MeP, PrP y COT, respectivamente. Mientras que, en la prueba de fotólisis el MeP y PrP se fotodegradaron en solo 6.4 y 10.0 %, respectivamente; con mineralización despreciable.

Por otro lado, el U67N 15:85 presentó mayor actividad fotocatalítica con la remoción de 96.8 % de MeP, 92.5 % de PrP y 45.7 % de COT en comparación con g-C₃N₄ que removió el 60.9, 58.1 y 8.5 % de MeP, PrP y COT, respectivamente, lo que sugiere que la incorporación de UiO-67 en g-C₃N₄ promueve la eliminación de la mezcla de MeP y PrP en medio acuoso.

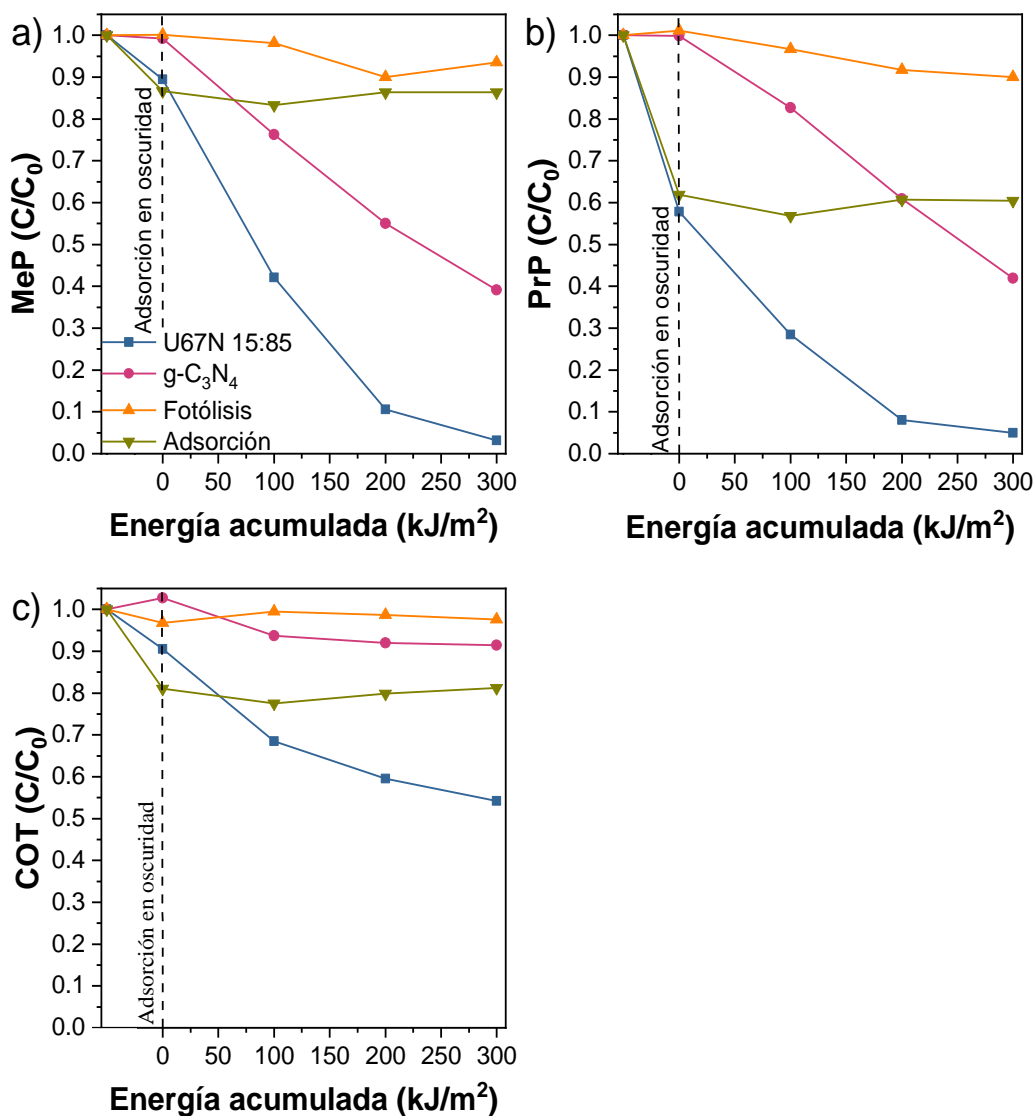


Figura 19. Experimentos control de fotólisis, adsorción, y comparación de la actividad fotocatalítica del U67N 15:85 vs g-C₃N₄. 1 g/L de catalizador, 5 mg/L de MeP y PrP en mezcla a pH 3.

4.7. Toxicidad

La evaluación de la toxicidad de los efluentes a distintos valores de energía acumulada durante la degradación fotocatalítica se realizó mediante pruebas en Deltatox® utilizando la bacteria bioluminiscente *Vibrio fischeri* (Fig. 20).

Al analizar las muestras se obtuvo un porcentaje inicial de inhibición de luminiscencia del 23 % el cual disminuyó hasta el 9 % al final de la reacción es decir a 300 kJ/m² (3 h) de energía acumulada. De acuerdo con la NMX-AA-112-SCFI-2017, se considera una muestra no tóxica aquella que presente porcentaje de inhibición < 10 %.⁸⁷ En base a esto, el composito U67N 15:85 después de 300 kJ/m² (3 h) genera efluentes no tóxicos en el proceso de degradación y mineralización de la mezcla de MeP y PrP a 5 mg/L c/u.

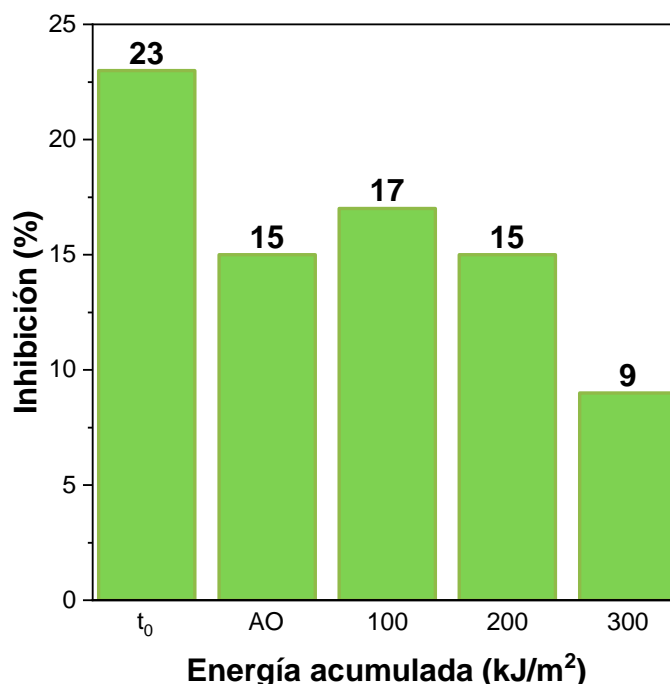


Figura 20. Evaluación de la toxicidad del efluente durante la degradación de MeP y PrP en mezcla utilizando el fotocatalizador U67N 15:85. t₀: tiempo inicial. AO: adsorción en oscuridad.

4.8. Reusabilidad

La evaluación de la reusabilidad del U67N 15:85 se llevó a cabo en 3 ciclos, de los cuales se graficaron los resultados de degradación fotocatalítica y

mineralización de MeP y PrP en la Fig. 21. En el caso del MeP la diferencia del porcentaje de remoción en los reúsos 2 y 3 con respecto al primer reuso fue $\leq 3\%$, mientras que para el PrP fue $\leq 8\%$. Es decir, se observa que el grado de remoción de ambos contaminantes por la U67N 15:85 no se vio afectado significativamente en los 3 reúsos. Sin embargo, se observa decrecimiento gradual del 52.4 al 5.0 % de remoción de COT al final del tercer reuso.

Con la finalidad de investigar la posible causa de la disminución de efectividad del U67N 15:85 en la mineralización de la mezcla de MeP y PrP se realizaron análisis de DRX y FTIR del composito después del tercer reuso. En la Fig. 22 se representan los difractogramas obtenidos del composito inicial y del ciclo 3, en los que se observa la atenuación de todas las señales características de la UiO-67, lo cual sugiere que con los reúsos la cristalinidad del composito disminuye. Por otro lado, en la Fig. 23 se observa la atenuación de las señales características de la UiO-67 y del g-C₃N₄ en el espectro de FTIR del tercer ciclo cuando se compara con el espectro obtenido para el material inicial.

Una posible explicación a la disminución en la mineralización de los contaminantes a medida que incrementa el número de reúsos es que los contaminantes podrían encontrarse adsorbidos en la superficie del catalizador aun después de los lavados realizados entre cada reuso, por lo cual, dichos contaminantes adsorbidos obstruyen el área superficial disponible para la adsorción de los contaminantes en el siguiente reuso dificultando así el proceso de mineralización.

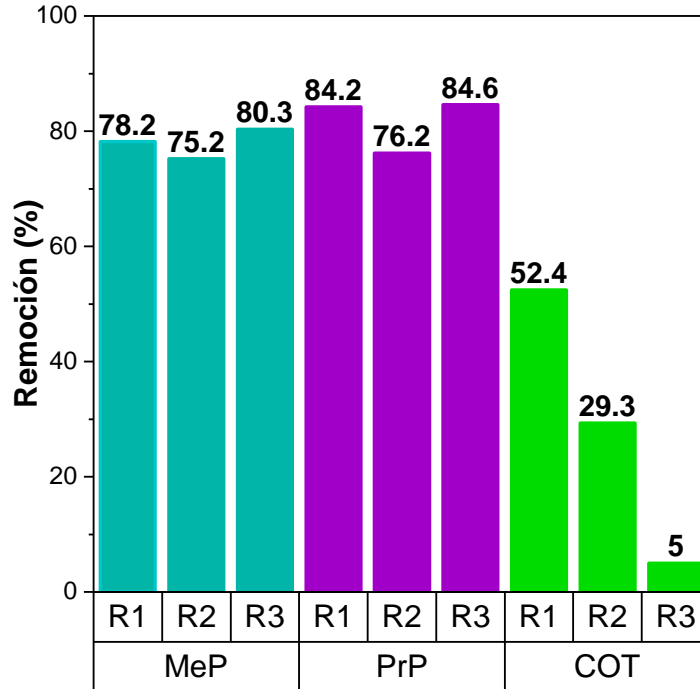


Figura 21. Ciclos de reusabilidad del U67N 15:85. 1 g/L de catalizador, 5 mg/L de MeP y PrP en mezcla a pH 3.

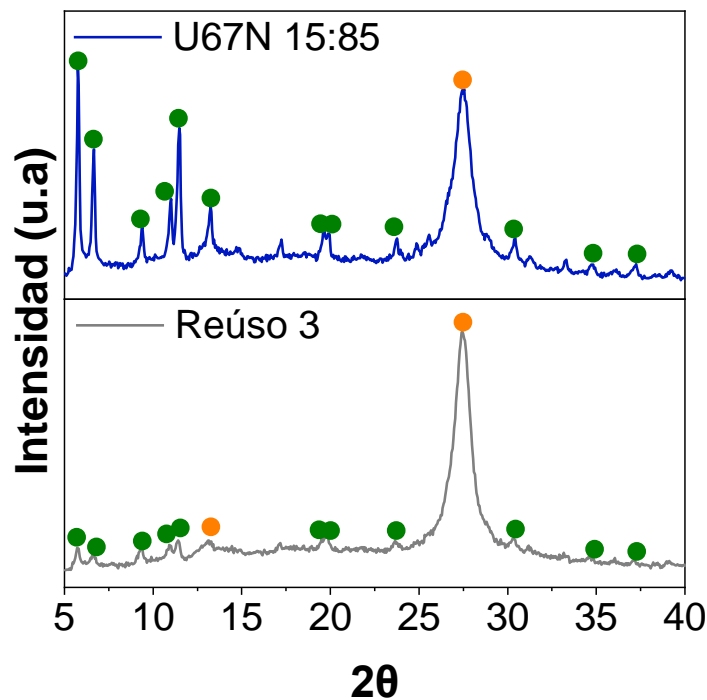


Figura 22. Difractogramas del U67N 15:85 inicial y después del reuso 3. Los marcadores circulares de color verde (●) corresponden a las señales atribuidas al UiO-67 y los de color naranja (●) corresponden a las señales atribuidas al g-C₃N₄.

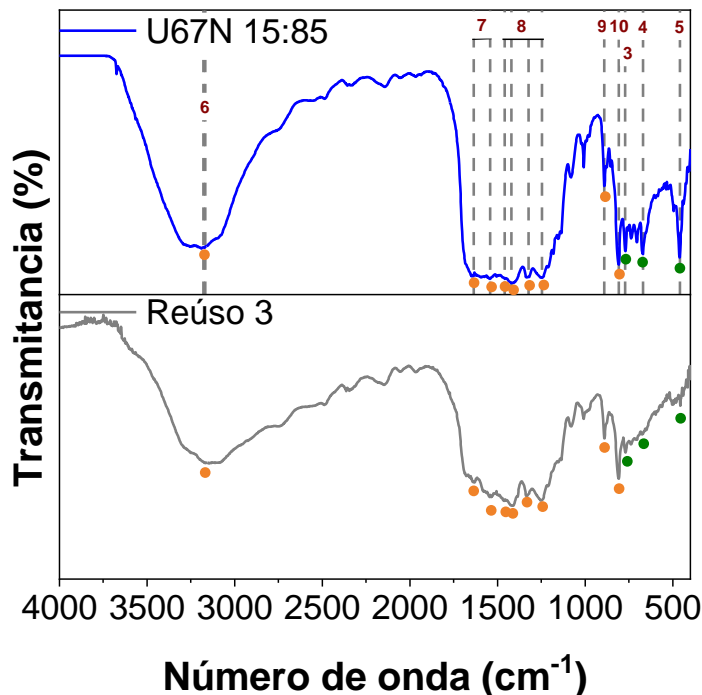


Figura 23. Espectros FT-IR del U67N 15:85 inicial y después del reuso 3. Los marcadores de color verde (●) corresponden a las señales de la UiO-67 y los de color naranja (●) corresponden a las del g-C₃N₄.

4.9. Experimentos de captura de especies reactivas de oxígeno (ROS) y portadores de carga

Las principales ROS producidas durante la reacción fotocatalítica con U67N 15:85 fueron evaluados mediante experimentos de captura de ROS. En la reacción fotocatalítica se incorporaron captadores de ROS: ácido oxálico (h^+), terc-butanol ($\bullet\text{OH}$),⁶² y ácido ascórbico ($\text{O}_2^{\bullet-}$).⁶³ La Fig. 24 representa los resultados de los experimentos de captura de especies reactivas. De acuerdo con los resultados, el $\bullet\text{OH}$ y h^+ no presentaron una contribución significativa en la degradación de la mezcla de MeP y PrP; mientras que el radical $\text{O}_2^{\bullet-}$ mostró la mayor contribución en el proceso de degradación fotocatalítica de la mezcla MeP y PrP. Lo cual concuerda con los resultados obtenidos en las pruebas de Mott-

Schottky, donde se define que el U67N 15:85 es un catalizador cuya BC tiene potencial negativo superior al potencial necesario para reducir O_2 en $O_2^{\cdot-}$ (- 0.33 eV vs ENH) y valor de BV inferior al potencial de oxidación necesario para oxidar H_2O a $\cdot OH$ (2.7 eV vs ENH) sugiriendo que el compuesto U67N 15:85 no presenta la capacidad de formación de $\cdot OH$ por h^+ , lo que explicaría los resultados obtenidos en los experimentos de captura de ROS. Además, en la literatura se ha reportado que el radical $O_2^{\cdot-}$ es la principal especie responsable del proceso de degradación fotocatalítica con el compuesto UiO-66/ g-C₃N₄.¹⁷

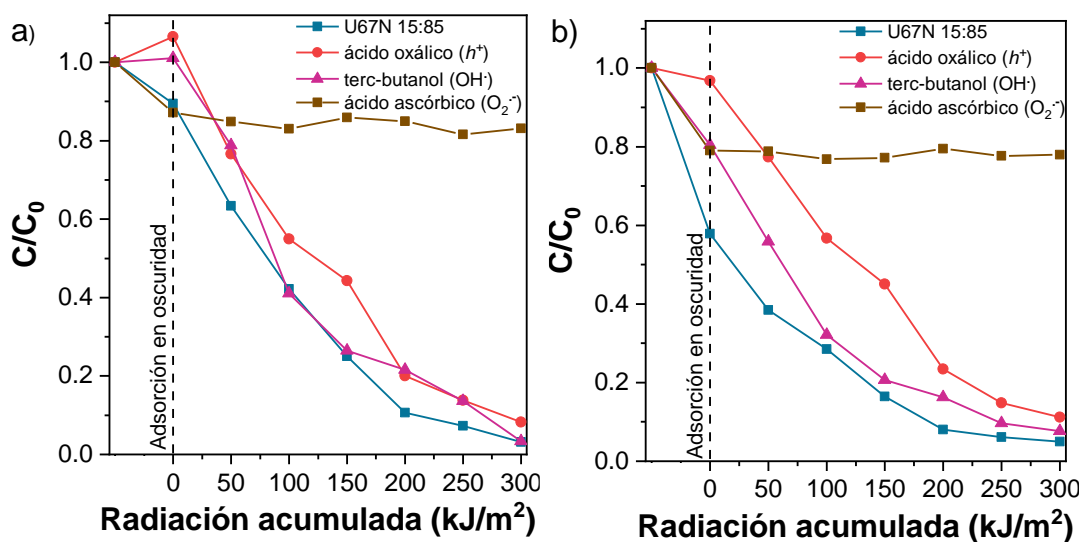


Figura 24. Evaluación del efecto de los ROS y portadores de carga en la degradación del a) MeP y b) PrP. 1 g/L de catalizador, 5 mg/L de MeP y PrP en mezcla y pH 3.

De acuerdo con los resultados obtenidos en las pruebas electroquímicas y captura de ROS se realizó una propuesta de mecanismo de transferencia de cargas durante la evaluación de la actividad fotocatalítica del U67N 15:85, esquematizado en la Fig. 25.

En primera instancia, el compuesto es irradiado con luz solar simulada y, en consecuencia, se generan pares e^-/h^+ . Debido a que el potencial negativo de UiO-67 es ligeramente mayor que el del g-C₃N₄, la migración de electrones de BC podría orientarse a g-C₃N₄ con el consiguiente retraso de la tasa de recombinación. De acuerdo con los valores obtenidos de CB, el U67N 15:85 es un catalizador con la capacidad de ser utilizado en reacciones de reducción debido a su potencial negativo que es superior al potencial necesario para reducir O₂ en O₂^{•-} (- 0.33 eV vs ENH). Por otro lado, el valor de BV sugiere que el composito U67N 15:85 no presenta la capacidad de formación de •OH por h^+ , debido a su bajo potencial de oxidación el cual es inferior al necesario para oxidar H₂O a •OH (2.7 eV vs ENH). En este sentido, la producción de O₂^{•-} durante la reacción de reducción de O₂ podría contribuir principalmente en la degradación y mineralización de la mezcla de MeP y PrP en el composito U67N 15:85

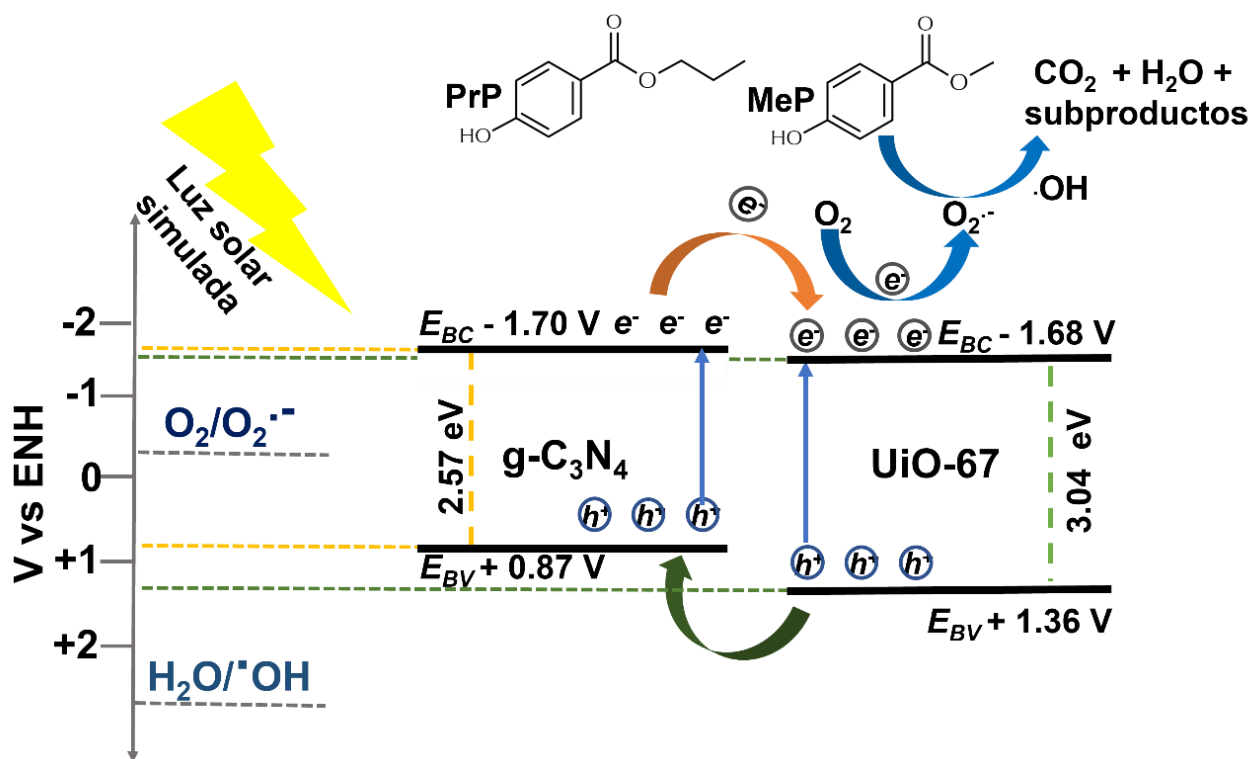


Figura 25. Ilustración esquemática del mecanismo de transferencia de cargas durante la evaluación de la actividad fotocatalítica del U67N 15:85.

5. CONCLUSIONES

Los compositos U67Nx fueron sintetizados exitosamente vía solvotermal a 80 °C por 24h, dando como resultados materiales activos bajo radiación visible cuyos valores de E_g fueron entre 2.53 a 2.59 eV.

La incorporación de UiO-67 en el g-C₃N₄ modificó notablemente las propiedades texturales de los compositos U67Nx incrementando el área superficial de 8.4 m²/g a 651.9 m²/g, disminuyendo el tamaño de poro de 26.1 a 4.0 nm, e incrementando el volumen de poro en comparación con g-C₃N₄ de 0.06 cm³/g a 0.6 cm³/g.

La incorporación de la UiO-67 en g-C₃N₄ en el U67N 15:85 promueve la transferencia de carga y retarda la recombinación de los pares electrón/hueco y consecuentemente aumenta la actividad fotocatalítica.

El U67N 15:85 fue el material que mostró la mayor actividad fotocatalítica en la degradación y mineralización de la mezcla de MeP y PrP bajo radiación solar simulada en comparación con los compositos y el g-C₃N₄.

U67N 15:85 tiene una doble actividad para remover la mezcla de MeP y PrP mediante procesos de adsorción y degradación fotocatalítica. A pH ácido (3) se observó que se favorece la contribución del proceso fotocatalítico en la remoción de la mezcla de contaminantes en comparación con lo obtenido a pH 7, donde la remoción de los contaminantes se da principalmente por adsorción.

La remoción del MeP y PrP utilizando el U67N 15:85 fue del 96.8 % de MeP, 92.5 % de PrP y 45.7 % de COT a pH 3 después de 300 kJ/m² (3 h) de energía acumulada.

El pH inicial afecta la degradación fotocatalítica y mineralización de la mezcla MeP y PrP, estas se ven favorecidas a pH 3, posiblemente debido a las interacciones de las cargas positivas presentes en la superficie del catalizador (PZC = 4.98) y los pares de electrones libres del grupo OH presentes en los contaminantes.

La principal especie oxidante que participa en la degradación de los contaminantes es el radical $O_2^{\cdot-}$. Lo cual resulta consistente con los resultados del análisis de Mott-Schottky que indican que el catalizador U67N 15:85 tiene el potencial para reducir el oxígeno para generar radicales superóxido.

El proceso de adsorción de MeP y PrP en el U67N 15:85 sigue una cinética de pseudo-segundo orden y se ajusta al modelo de Freundlich en ambos casos, lo cual sugiere que el proceso de adsorción es controlado por el mecanismo de adsorción química y ocurre por adsorción multicapa de los contaminantes en una superficie heterogénea.

El material mantiene su capacidad de degradar los contaminantes después de 3 ciclos, sin embargo, decrece progresivamente su capacidad de mineralizar.

Los efluentes generados al final de la reacción son no tóxicos al generar el 9% de inhibición de la bacteria *Vibrio fischeri* (NMX-AA-112-SCFI-2017).

Este estudio demostró que la incorporación de UiO-67 sobre g-C₃N₄ forma un material eficiente en la eliminación de la mezcla de MeP y PrP en medio acuoso por los procesos de adsorción y degradación fotocatalítica bajo radiación solar simulada.

6. REFERENCIAS

1. Yang, Y., Ok, Y. S., Kim, K. H., Kwon, E. E. & Tsang, Y. F. Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. *Science of the Total Environment* 596–597, 303–320 (2017).
2. Brausch, J. M. & Rand, G. M. A review of personal care products in the aquatic environment: Environmental concentrations and toxicity. *Chemosphere* 82, 1518–1532 (2011).
3. Dhodapkar, R. S. & Gandhi, K. N. Pharmaceuticals and personal care products in aquatic environment: Chemicals of emerging concern? *Emerging contaminants and micro pollutants* (Elsevier Inc., 2019). doi:10.1016/B978-0-12-816189-0.00003-2.
4. Guerra, P., Teslic, S., Shah, A., Albert, A., Gewurtz, S. & Smyth, S.A. Occurrence and removal of triclosan in Canadian wastewater systems. *Environmental Science and Pollution Research* 26, 31873–31886 (2019).
5. Reichert, G., Mizukawa, A., Antonelli, J., Brehm, F., Filippe, T. C. & Rodrigues, J. C. Determination of parabens, triclosan, and lipid regulators in a subtropical urban river: Effects of urban occupation. *Water, Air, & Soil Pollution* 231, (2020).
6. Díaz, A. & Peña-Alvarez, A. A Simple method for the simultaneous determination of pharmaceuticals and personal care products in river sediment by

ultrasound-assisted extraction followed by solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatographic Science* 55, 946–953 (2017).

7. Isaac-Olivé, K. & Navarro-Frómata, A. E. Detection of pharmaceuticals in the environment. *Handbook of Environmental Chemistry* vol. 66, 57–74 (Springer Verlag, 2019).

8. Lee, D. G. Removal of a synthetic broad-spectrum antimicrobial agent, triclosan, in wastewater treatment systems: A short review. *Environmental Engineering Research* 20, 111–120 (2015).

9. Margot, J., Rossi, L., Barry, D. A. & Holliger, C. A review of the fate of micropollutants in wastewater treatment plants. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Water* 2, 457–487 (2015).

10. Bilal, M., Mehmood, S. & Iqbal, H. M. N. The beast of beauty: Environmental and health concerns of toxic components in cosmetics. *Cosmetics* vol. 7, <https://doi.org/10.3390/cosmetics7010013> (2020).

11. Karthikraj, R., Vasu, A. K., Balakrishna, K., Sinha, R. K. & Kannan, K. Occurrence and fate of parabens and their metabolites in five sewage treatment plants in India. *Science of the Total Environment* 593–594, 592–598 (2017).

12. Casas-Beltran, D. A., Hernández-Pedraza, M. & Alvarado-Flores, J. Estimation of the discharge of sunscreens in aquatic environments of the Mexican Caribbean. *Environments - MDPI* 7, 1–11 (2020).

13. Peña, M. R. & Díaz, C. E. B. Oxidación avanzada en el tratamiento de aguas residuales. vol. 197 (Universidad Autónoma del Estado de México, 2020).
14. Ozer, L. Y., Garlisi, C., Oladipo, H., Pagliaro, M., Sharief, S. A., Yusuf, A., Almheiri, S. & Palmisano, G. Inorganic semiconductors-graphene composites in photo(electro)catalysis: Synthetic strategies, interaction mechanisms and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 33, 132–164 (2017).
15. Wang, X., Blechert, S. & Antonietti, M. Polymeric graphitic carbon nitride for heterogeneous photocatalysis. *ACS Catalysis* 2, 1596–1606 (2012).
16. Ramos, P. M., Navarro, S. H. & Gil, J. M. Nitruros de Carbono Grafénicos como catalizadores para la descomposición de agua y tóxicos ambientales. (Universidad de Valladolid, 2012). doi:10.13140/2.1.4818.0169.
17. Zhang, Y., Zhou, J., Feng, Q., Chen, X. & Hu, Z. Visible light photocatalytic degradation of MB using UiO-66/g-C₃N₄ heterojunction nanocatalyst. *Chemosphere* 212, 523–532 (2018).
18. Fu, J., Yu, J., Jiang, C. & Cheng, B. g-C₃N₄-based heterostructured photocatalysts. *Advanced Energy Materials* 8, 1–31 (2018).
19. Yu, H., Wang, D., Zhao, B., Lu, Y., Wang, X., Zhu, S., Qin, W. & Huo, M. Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline under visible light by using a ternary photocatalyst of Ag₃PO₄/AgBr/g-C₃N₄ with dual Z-scheme heterojunction. *Separation and Purification Technology* 237, 116365 (2019).

20. Ding, F., Yang, D., Tong, Z., Nan, Y., Wang, Y., Zou, X. & Jiang, Z. Graphitic carbon nitride-based nanocomposites as visible-light driven photocatalysts for environmental purification. *Environmental Science: Nano* 4, 1455–1469 (2017).
21. Gándara, F. Metal-organic frameworks: nuevos materiales con espacios llenos de posibilidades. *Anales de la Real Sociedad Española de Química* 108, 190–196 (2012).
22. Kaur, G. Optimization of UiO-67 type Metal-Organic Frameworks for Catalysis. (University of Oslo, 2020).
23. Zhang, S., Wang, Y., Cao, Z., Xu, J., Hu, J., Huang, Y., Cui, C., Liu, H. & Wang, H. Simultaneous enhancements of light-harvesting and charge transfer in UiO-67/CdS/rGO composites toward ofloxacin photo-degradation. *Chemical Engineering Journal* 381, 122771 (2020).
24. Xiao, X., Lu, M., Nan, J., Zuo, X., Zhang, W., Liu, S. & Wang, S. Rapid microwave synthesis of I-doped Bi₄O₅Br₂ with significantly enhanced visible-light photocatalysis for degradation of multiple parabens. *Applied Catalysis B: Environmental* 218, 398–408 (2017).
25. Arvaniti, O. S., Petala, A., Zalaora, A. A., Mantzavinos, D. & Frontistis, Z. Solar light-induced photocatalytic degradation of methylparaben by g-C₃N₄ in different water matrices. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 95, 2811–2821 (2020).

26. Li, M., Xu, G., Guan, Z., Wang, Y., Yu, H. & Yu, Y. Synthesis of Ag/BiVO₄/rGO composite with enhanced photocatalytic degradation of triclosan. *Science of the Total Environment* 664, 230–239 (2019).
27. Bariki, R., Majhi, D., Das, K., Behera, A. & Mishra, B. G. Facile synthesis and photocatalytic efficacy of UiO-66/CdIn₂S₄ nanocomposites with flowerlike 3D-microspheres towards aqueous phase decontamination of triclosan and H₂ evolution. *Applied Catalysis B: Environmental* 270, 118882 (2020).
28. Venkatesan, K., Arunagiri, D., Shanmugam, S., Ganesan, S., Arasu, M. V., Al-Dhabi, N. A., Chi, N. T. L. & Ponnusamy, V. K. Green synthesis of lignin nanorods/g-C₃N₄ nanocomposite materials for efficient photocatalytic degradation of triclosan in environmental water. *Chemosphere* 272, (2021).
29. Fernandes, R. A., Sampaio, M. J., Dražić, G., Faria, J. L. & Silva, C. G. Efficient removal of parabens from real water matrices by a metal-free carbon nitride photocatalyst. *Science of the Total Environment* 716, (2020).
30. Zhang, X., Yang, Y., Huang, W., Yang, Y., Wang, Y., He, C., Liu, N., Wu, M. & Tang, L. g-C₃N₄/UiO-66 nanohybrids with enhanced photocatalytic activities for the oxidation of dye under visible light irradiation. *Materials Research Bulletin* 99, 349–358 (2018).
31. Yi, X., Ma, S., Du, X., Zhao, C., Fu, H., Wang, P. & Wang, C. The facile fabrication of 2D/3D Z-scheme g-C₃N₄/ UiO-66 heterojunction with enhanced photocatalytic Cr (VI) reduction performance under white light. *Chemical Engineering Journal* 375, 121944 (2019).

32. Zhou, Z., Chen, D., Li, N., Xu, Q., Li, H., He, J. & Lu, J. Three-Dimensional g-C₃N₄/NH₂-UiO-66 graphitic aerogel hybrids with recyclable property for enhanced photocatalytic elimination of nitric oxide. *Chemical Engineering Journal* 418, (2021).
33. Ren, J., Lv, S., Wang, S., Bao, M., Zhang, X., Gao, Y., Liu, Y., Zhang, Z., Zeng, L. & Ke, J. Construction of efficient g-C₃N₄/NH₂-UiO-66 (Zr) heterojunction photocatalysts for wastewater purification. *Separation and Purification Technology* 274, (2021).
34. Navarro, R., Carboni, M. & Meyer, D. Sorption and photodegradation under visible light irradiation of an organic pollutant by a heterogeneous UiO-67–Ru–Ti MOF obtained by post-synthetic exchange. *The Royal Society of Chemistry* 125, 195–200 (2017).
35. Cao, C. S., Wang, J., Yu, X., Zhang, Y. & Zhu, L. Photodegradation of seven bisphenol analogues by Bi₅O₇I/UiO-67 heterojunction: Relationship between the chemical structures and removal efficiency. *Applied Catalysis B: Environmental* 277, 119222 (2020).
36. Zhang, J., Gao, X., Guo, W., Wu, Z., Yin, Y. & Li, Z. Enhanced photocatalytic activity of TiO₂/UiO-67 under visible-light for aflatoxin B1 degradation. *RSC Advances* 12, 6676–6682 (2022).
37. Khan, J. A., Sayed, M., Khan, S., Shah, N. S. Dionysiou, D. D. & Boczkaj, G. Advanced oxidation processes for the treatment of contaminants of emerging concern. *Contaminants of Emerging Concern in Water and Wastewater:*

Advanced Treatment Processes 299–365 (Elsevier, 2019). doi:10.1016/B978-0-12-813561-7.00009-2.

38. Sonawane, G. H., Patil, S. P. & Sonawane, S. H. Nanocomposites and its applications. Applications of Nanomaterials 1–22 (Elsevier, 2018). doi:10.1016/b978-0-08-101971-9.00001-6.

39. Bano, K., Kaushal, S. & Singh, P. P. A review on photocatalytic degradation of hazardous pesticides using heterojunctions. Polyhedron vol. 209, <https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115465> (2021).

40. Ahmed, S. N. & Haider, W. Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: A review. Nanotechnology vol. 29, <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aac6ea> (2018).

41. Younis, S. A. & Kim, K. H. Heterogeneous photocatalysis scalability for environmental remediation: Opportunities and challenges. Catalysts 10, 1–8 (2020).

42. García, V., Mercado, P., Guzmán, J. L., Kharisov, B. I. & Hinojosa, L. MOF-based composites for visible-light-driven heterogeneous photocatalysis: Synthesis, characterization and environmental application studies. Journal of Solid State Chemistry 307, (2022).

43. Kecili, R. & Hussain, C. M. Mechanism of adsorption on nanomaterials. in Nanomaterials in Chromatography: Current Trends in Chromatographic Research Technology and Techniques 89–115 (Elsevier, 2018). doi:10.1016/B978-0-12-812792-6.00004-2.

44. Sahoo, T. R. & Prelot, B. Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater: The perspective role of nanomaterials and nanotechnology. *Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants* 161–222 (Elsevier, 2020). doi:10.1016/B978-0-12-818489-9.00007-4.
45. Liu, L., Luo, X. B., Ding, L. & Luo, S. L. Application of nanotechnology in the removal of heavy metal from water. *Nanomaterials for the Removal of Pollutants and Resource Reutilization* 83–147 (Elsevier, 2018). doi:10.1016/B978-0-12-814837-2.00004-4.
46. Epp, J. X-Ray Diffraction (XRD) Techniques for materials characterization. *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods* 81–124 (Elsevier Inc., 2016). doi:10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3.
47. Faraldos, M. & Goberna, C. Técnicas de análisis y caracterización de materiales. Consejo superior de investigaciones científicas (2011).
48. Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodríguez, F., Rouquerol, J. & Sing, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* 87, 1051–1069 (2015).
49. Yurdakal, S., Garlisi, C., Özcan, L., Bellardita, M. & Palmisano, G. (Photo)catalyst characterization techniques: Adsorption isotherms and BET, SEM, FTIR, UV-Vis, photoluminescence, and electrochemical characterizations. *Heterogeneous Photocatalysis: Relationships with Heterogeneous Catalysis and*

Perspectives 87–152 (Elsevier, 2019). doi:10.1016/B978-0-444-64015-4.00004-3.

50. Chen, Q., Tong, R., Chen, X., Xue, Y., Xie, Z., Kuang, Q. & Zheng, L. Ultrafine ZnO quantum dot-modified TiO₂ composite photocatalysts: The role of the quantum size effect in heterojunction-enhanced photocatalytic hydrogen evolution. *Catalysis Science & Technology* 8, 1296–1303 (2018).

51. Inamuddin., Boddula, R. & Asiri, A. M. Methods for electrocatalysis: advanced materials and allied applications. 469, (2020).

52. Zhang, J., Guo, Z., Yang, Z., Wang, J., Xie, J., Fu, M. & Hu, Y. TiO₂@UiO-66 Composites with efficient adsorption and photocatalytic oxidation of VOCs: Investigation of synergistic effects and reaction mechanism. *ChemCatChem* 13, 581–591 (2021).

53. Tong, Y., McNamara, P. J. & Mayer, B. K. Adsorption of organic micropollutants onto biochar: A review of relevant kinetics, mechanisms and equilibrium. *Environmental Science: Water Research and Technology* vol. 5, 821–838 <https://doi.org/10.1039/c8ew00938d> (2019).

54. Chiu, Y. H., Chang, T. F. M., Chen, C. Y., Sone, M. & Hsu, Y. J. Mechanistic insights into photodegradation of organic dyes using heterostructure photocatalysts. *Catalysts* 9, (2019).

55. Rey, C., Combes, C., Drouet, C., Grossin, D., Bertrand, G. & Soulié, J. Bioactive calcium phosphate compounds: Physical chemistry. *Comprehensive*

Biomaterials II 244–290 (Elsevier, 2017). doi:10.1016/B978-0-12-803581-8.10171-7.

56. Modena, M. M., Rühle, B., Burg, T. P. & Wuttke, S. Nanoparticle Characterization: What to Measure? *Advanced Materials* vol. 31 <https://doi.org/10.1002/adma.201901556> (2019).

57. Mahmood, T., Saddique, M. T., Naeem, A., Westerhoff, P., Mustafa, S. & Alum, A. Comparison of different methods for the point of zero charge determination of NiO. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50, 10017–10023 (2011).

58. Kubik, Ł., Wiczling, P. & Kaliszan, R. pH-gradient liquid chromatography: Fundamentals and examples. *Journal of AOAC International* 100, 1590–1598 (2017).

59. Avramidis, P. & Bekiari, V. Application of a catalytic oxidation method for the simultaneous determination of total organic carbon and total nitrogen in marine sediments and soils. *Public Library of Science One* 16, e0252308 (2021).

60. Xue-fei, Z., Shi-bing, Z., Ya-lei, Z. & Lu, S. Determination of triclosan in wastewater using solid phase extraction and High Performance Liquid Chromatography with ultra-violet detection. *3rd International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering* 18, 1–4 (2009).

61. Yang, Q., Wang, Y., Wang, J., Liu, F., Hu, N., Pei, H., Yang, W., Li, Z., Suo, Y. & Wang, J. High effective adsorption/removal of illegal food dyes from

contaminated aqueous solution by Zr-MOFs (UiO-67). *Food Chem* 254, 241–248 (2018).

62. Coronado, R. R.S., Maya, M. L., Garza, E., Peral, J., Villanueva, M. & Hernández, A. Photocatalytic degradation and toxicity reduction of isoniazid using β -Bi₂O₃ in real wastewater. *Catalysis Today* 341, 82–89 (2020).

63. Omrani, N. & Nezamzadeh-Ejhieh, A. A comprehensive study on the mechanism pathways and scavenging agents in the photocatalytic activity of BiVO₄/WO₃ nano-composite. *Journal of Water Process Engineering* 33, (2020).

64. Vo, T., Le, V., Quang, D., Song, M., Kim, D. & Kim, J. Rapid defect engineering of UiO-67 (Zr) via microwave-assisted continuous-flow synthesis: Effects of modulator species and concentration on the toluene adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials* 306, (2020).

65. Hang, N. T., Zhang, S. & Yang, W. Efficient exfoliation of g-C₃N₄ and NO₂ sensing behavior of graphene/g-C₃N₄ nanocomposite. *Sens Actuators B Chem* 248, 940–948 (2017).

66. Pattnaik, S. P., Behera, A., Martha, S., Acharya, R. & Parida, K. Facile synthesis of exfoliated graphitic carbon nitride for photocatalytic degradation of ciprofloxacin under solar irradiation. *Journal of Materials Science* 54, 5726–5742 (2019).

67. Øien, S. Synthesis and characterization of modified UiO-67 metal-organic frameworks. (University of Oslo, Faculty of mathematics and natural sciences, 2012).

68. Munusamy, T. D., Chin, S. Y. & Rahman Khan, M. M. Physicochemical and electrochemical characterization of CdO/g-C₃N₄nanocomposite for the photoreforming of petrochemical wastewater. *Materials Today: Proceedings* vol. 42, (2019).
69. Zhang, X., Zhang, W., Li, G., Liu, Q., Xu, Y. & Liu, X. A ratiometric fluorescent probe for determination of the anthrax biomarker 2,6-pyridinedicarboxylic acid based on a terbium(III)-functionalized UiO-67 metal-organic framework. *Microchimica Acta* 187, (2020).
70. Abazari, R., Esrafil, L., Morsali, A., Wu, Y. & Gao, J. PMo12@UiO-67 nanocomposite as a novel non-leaching catalyst with enhanced performance durability for sulfur removal from liquid fuels with exceptionally diluted oxidant. *Applied Catalysis B* 283, (2021).
71. Zhang, X., Shi, X., Zhao, Q., Li, Y., Wang, J., Yang, Y., Bi, F., Xu, J. & Liu, N. Defects controlled by acid-modulators and water molecules enabled UiO-67 for exceptional toluene uptakes: An experimental and theoretical study. *Chemical Engineering Journal* 427, (2022).
72. Thür, R., Velthoven, N., Slotmaekers, S., Didden, J., Verbeke, R., Smolders, S., Dickmann, M., Egger, W., De Vos, D. & Vankelecom, I. F. J. Bipyridine-based UiO-67 as novel filler in mixed-matrix membranes for CO₂-selective gas separation. *Journal of Membrane Science* 576, 78–87 (2019).

73. Narkbuakaew, T. & Sujaridworakun, P. Synthesis of tri-s-triazine based g-C₃N₄ photocatalyst for cationic rhodamine B degradation under visible light. *Topics in Catalysis* 63, 1086–1096 (2020).
74. Fan, C., Miao, J., Xu, G., Liu, J., Lv, J. & Wu, Y. Graphitic carbon nitride nanosheets obtained by liquid stripping as efficient photocatalysts under visible light. *RSC Advances* 7, 37185–37193 (2017).
75. Du, Y., Zhao, L., Chen, H., Huang, Z., He, X., Fang, W., Li, W., Zeng, X. & Zhang, F. Synthesis of cobalt-doped tubular carbon nitride from organic–inorganic hybrid precursor for photocatalytic hydrogen generation. *Journal of Materials Science* 55, 1973–1983 (2020).
76. Hernández-Uresti, D. B., Vázquez, A., Sanchez-Martinez, D. & Obregón, S. Performance of the polymeric g-C₃N₄ photocatalyst through the degradation of pharmaceutical pollutants under UV-vis irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 324, 47–52 (2016).
77. Yang, Q., Wang, Y., Wang, J., Liu, F., Hu, N., Pei, H., Yang, W., Li, Z., Suo, Y. & Wang, J. High effective adsorption/removal of illegal food dyes from contaminated aqueous solution by Zr-MOFs (UiO-67). *Food Chem* 254, 241–248 (2018).
78. Wolfgang, W. J. Chemical analysis techniques for failure analysis: Part 1, common instrumental methods. *Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Aerospace and Automotive Industries* 279–307 (Elsevier Inc., 2016). doi:10.1016/B978-0-12-800950-5.00014-4.

79. Alcudia, M. A., Fuentez, M. O., Ortiz, F., Espinosa, C. G., Hernández, N., García, D. S., Kesarla, M. K., Torres, J. G., Collins, V. & Godavarthi, S. Fabrication of g-C₃N₄/TiO₂ heterojunction composite for enhanced photocatalytic hydrogen production. *Ceramics International* 46, 38–45 (2020).
80. Han, Y., He, X., Yang, W., Luo, X., Yu, Y., Tang, W., Yue, T. & Li, Z. Ratiometric fluorescent sensing carbendazim in fruits and vegetables via its innate fluorescence coupling with UiO-67. *Food Chem* 345, (2021).
81. Guan, R., Dong, B., Xu, C., Zhang, H., Cao, D. & Lin, W. A strategy to construct fluorescent non-aromatic small-molecules: Hydrogen bonds contributing to the unexpected fluorescence. *Chemical Communications* 56, 4424–4427 (2020).
82. Dong, X., Lin, Y., Ma, Y. & Zhao, L. N-containing UiO-67 derived multifunctional hybrid materials as highly effective adsorbents for removal of congo red. *Inorganica Chim Acta* 510, (2020).
83. Dong, X., Lin, Y., Ma, Y. & Zhao, L. Ce-doped UiO-67 nanocrystals with improved adsorption property for removal of organic dyes. *RSC Adv* 9, 27674–27683 (2019).
84. Cao, J., Yang, Z., Xiong, W., Zhou, Y., Peng, Y., Li, X., Zhou, C., Xu, R. & Zhang, Y. One-step synthesis of Co-doped UiO-66 nanoparticle with enhanced removal efficiency of tetracycline: Simultaneous adsorption and photocatalysis. *Chemical Engineering Journal* 353, 126–137 (2018).

85. Xie, H., Wan, Y., Chen, H., Xiong, G., Wang, L., Xu, Q., Li, X. & Zhou, Q. Cr (VI) adsorption from aqueous solution by UiO-66 modified corncob. Sustainability (Switzerland) 13, (2021).
86. Gao, D., Zhang, Y., Yan, H., Li, B., He, Y., Song, P. & Wang, R. Construction of UiO-66@MoS₂ flower-like hybrids through electrostatically induced self-assembly with enhanced photodegradation activity towards lomefloxacin. Separation and Purification Technology 265, (2021).
87. Secretaría de Economía. Norma Mexicana NMX-AA-112-SCFI-2017 Análisis de Agua y Sedimentos - Evaluación de Toxicidad Aguda con *Vibrio fischeri* - Método de Prueba. (2017).