

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN.**

**FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL.**



**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES SUPERFICIALES Y FOTOCATALÍTICAS  
DEL g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> MEDIANTE LA EXFOLIACIÓN ULTRASÓNICA Y SU  
INMOVILIZACIÓN EN SOPORTES SÓLIDOS PARA LA  
DESCONTAMINACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUA.**

**Por:**

**DIEGO ARTURO ORTIZ RAMÍREZ**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO  
EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL.**

**AGOSTO 2026**

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES SUPERFICIALES Y FOTOCATALÍTICAS  
DEL g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> MEDIANTE LA EXFOLIACIÓN ULTRASÓNICA Y SU  
INMOVILIZACIÓN EN SOPORTES SÓLIDOS PARA LA  
DESCONTAMINACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUA.**

Aprobación de la tesis:

---

**DR. DANIEL SÁNCHEZ MARTÍNEZ**

**Director de tesis**

---

**DRA. DIANA BERENICE HERNÁNDEZ URESTI**

**Co-director de tesis**

---

**DR. ISAÍAS JUÁREZ RAMÍREZ**

**Revisor interno**

## RESUMEN

Diego Arturo Ortiz Ramírez.

Fecha de graduación:

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ingeniería Civil

Título del estudio: ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES SUPERFICIALES Y FOTOCATALÍTICAS DEL  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  MEDIANTE LA EXFOLIACIÓN ULTRASÓNICA Y SU INMOVILIZACIÓN EN SOPORTES SÓLIDOS PARA LA DESCONTAMINACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUA.

Número de páginas: 107

Candidato para el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental.

Área de estudio: Ingeniería Ambiental.

**Propósito y Método del Estudio:** En este trabajo, se investigó la modificación morfológica del  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  mediante un método de exfoliación ultrasónica por el principio de cavitación como estrategia para incrementar su área superficial reduciendo el tamaño de la partícula, separación parcial de las capas, creando superficies mesoporosas, sitios activos y menor tasa de recombinación del electrón par-hueco, esto con la finalidad de aumentar su actividad fotocatalítica obteniendo un producto óptimo con cualidades y propiedades aptas para su inmovilización en fibras poliméricas a base de carbón activado.

La síntesis del  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  se llevó a cabo a través de la policondensación térmica usando la melamina como precursor, su exfoliación se realizó utilizando el equipo de homogeneización ultrasónica UP200Ht variando la potencia a 130, 150 y 180 W durante 30 minutos cada una. Las distintas muestras se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), fisisorción de nitrógeno mediante la técnica de Brunauer-Emmett-Teller (BET), espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (DRS) y espectroscopía de fotoluminiscencia (PL).

La evaluación de la actividad fotocatalítica de los polvos exfoliados se llevó a cabo primero mediante la degradación de índigo carmín, las alícuotas se midieron por medio de espectroscopía UV Vis y carbón orgánico total (TOC), también se estudió el agente oxidante predominante de la reacción mediante pruebas de scavengers; a partir de aquí se determinó el material exfoliado a 180 W como mejor material y este se evaluó su actividad fotocatalítica para la degradación de índigo carmín y acetaminofén en distintas lámparas y sistemas piloto, esto previo a la inmovilización, una vez que se determinó el mejor sistema y mejor lámpara, se inmovilizó por dos técnicas de deposición, Dip-Coating y Ultrasonic-Coating sobre soportes poliméricos a base de carbón activado y se evaluó su actividad fotocatalítica en el sistema óptimo.

**Contribuciones y conclusiones:** Se logró obtener un material exfoliado con áreas superficiales altas, con mayor densidad de sitios activos, de morfología mesoporosa, con activación en el espectro de luz visible y con alta transferencia de cargas capaz de degradar contaminantes emergentes casi al 100% en tiempos cortos bajo diferentes condiciones lumínicas demostrando su eficiencia en diferentes entornos fotoinducidos. Los métodos de deposición proporcionaron hallazgos para futuras investigaciones debido a que el solvente tuvo un papel importante en el comportamiento mecánico de la fibra bajo condiciones dinámicas hidráulicas; en el método por Dip-Coating se utilizó isopropanol como solvente, este demostró más estabilidad mecánica, con deposiciones más estables pero menor rendimiento fotocatalítico, posiblemente gracias a la re formación de sitios compactos entre las láminas del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, en cambio, el método por Ultrasonic-Coating, en el cual se utilizó agua como solvente, demostró mayor homogeneización sobre la superficie carbonosa de la fibra, por lo tanto obtuvo mayor rendimiento fotocatalítico, pero con menor estabilidad mecánica debido a uniones débiles entre la superficie de la fibra-fotocatalizador, por otra parte, cada uno de los métodos logró funcionalizar a la fibra de carbón activado generando sistemas híbridos con mecanismos de adsorción superficial sobre la fibra y el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, generación de especies oxidantes y degradación de los contaminantes adsorbidos.

FIRMA DEL ASESOR:

---

Dr. Daniel Sánchez Martínez.

### **Agradecimientos Institucionales.**

A la **Secretaría de Ciencias, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI)**, por haber financiado mis estudios de posgrado mediante la beca otorgada CVU: 2056208.

También aprovecho para agradecer nuevamente a **SECIHTI**, por haberme otorgado la beca de apoyo complementario al extranjero con número de solicitud 68c1f4e19d0ec50adc34302d para realizar mi estancia de investigación en la Universidad de Granada, Facultad de Ciencias, Departamento de Química Inorgánica en Granada, España.

Al **Instituto de Ingeniería Civil** de la **Universidad Autónoma de Nuevo León** por haberme dado la oportunidad de cursar mis estudios de posgrado en el programa de Maestría en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental en sus instalaciones, así como por haberme otorgado la ayuda para asistir al International Materials Research Congress 2025 llevado a cabo en Cancún, Quintana Roo.

Al **Departamento de Ecomateriales y Energía** del **Instituto de Ingeniería Civil** por facilitarme los equipos de caracterización y pruebas, así como la infraestructura del laboratorio para llevar a cabo mi investigación.

Al grupo de trabajo **Nanomateriales y Tecnologías Químicas Sostenibles** del departamento de **Química Inorgánica** en la **Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada** por haberme dado la oportunidad de realizar mi estancia de investigación en sus instalaciones, así como haberme dado la libertad y la confianza de utilizar sus equipos de medición y tecnologías desarrolladas en su departamento.

### **Agradecimientos.**

Principalmente quiero agradecer a mis padres **Javier Ortiz Garza y Nohemí Ramírez López**; mis logros siempre van a ser una extensión de sus logros, pues cargo con sus sueños, con sus desvelos, con sus esfuerzos, con sus tardes de cansancio, de angustia y de felicidad, siempre cargo con las oportunidades que me dieron, y siempre cargo con ustedes en mi corazón. Gracias.

A mis hermanos Javier Ortiz Ramírez y Edith Nohemí Ortiz Ramírez quienes han sido un pilar indestructible a lo largo de mi vida, los admiro en cada aspecto de su vida y siempre han sido un ejemplo a seguir para mí.

A mi compañera de viajes y aventuras foráneas Paola Gándara Del Muro, quien ha estado conmigo a lo largo de toda esta travesía, con quien he conocido nuevas ciudades, nuevas costumbres, nuevos países, nuevos continentes y nuevos sentimientos.

A mis compañeros de generación Ing. Raúl Barragán, Ing. Carlos Almaguer, Ing. Danna Luna y Biotecnóloga Paulina Barrera por compartir angustias, preocupaciones, momentos de enojo y momentos de felicidad a lo largo del posgrado.

A los integrantes del departamento de Ecomateriales y Energía por instruirme y ayudarme con paciencia desde el primer momento en el que llegué al laboratorio.

A la Dra. Rocío Alfaro Cruz y a la Dra. Edith Luévano Hipólito por brindarme información de calidad en cuanto al entendimiento en métodos de inmovilización, así como recomendaciones valiosas durante mis seminarios de investigación.

Al Dr. Isaías Juárez Ramírez por su apoyo y atención a lo largo de todo mi proceso académico, así como por brindarme comentarios y recomendaciones valiosas durante mis seminarios de investigación.

Especialmente a mis asesores Dr. Daniel Sánchez Martínez y Dra. Diana Berenice Hernández Uresti, por haber sido una guía en este camino nuevo, por corregirme, ayudarme y por sobre todo darme la oportunidad de crecer en tantos aspectos personales y profesionales, por darme la confianza y la oportunidad de aprender, de realizar una estancia en el extranjero y por enriquecer mis conocimientos a otro nivel. Gracias.

## Contenido

|                                                                                                                                        |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Capítulo I.....                                                                                                                        | 1  |
| 1.1.    Introducción. ....                                                                                                             | 1  |
| 1.2.    Problemática ambiental: agua .....                                                                                             | 3  |
| 1.3.    Contaminantes emergentes.....                                                                                                  | 6  |
| 1.3.1.    Fármacos. ....                                                                                                               | 8  |
| 1.3.1.1.    Acetaminofén. ....                                                                                                         | 10 |
| 1.3.2.    Industria y colorantes textiles. ....                                                                                        | 11 |
| 1.3.2.1.    Índigo Carmín. ....                                                                                                        | 13 |
| 1.4.    Tecnologías avanzadas de oxidación (TAOs) .....                                                                                | 15 |
| 1.4.1.    Fotocatálisis heterogénea. ....                                                                                              | 16 |
| 1.4.2.    Nitruro de carbono grafítico (g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) como semiconductor. ....                                     | 20 |
| 1.5.    Antecedentes. ....                                                                                                             | 25 |
| 1.5.1.    Distintas exfoliaciones y síntesis del g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> y sus áreas superficiales<br>obtenidas.25             |    |
| 1.5.2.    Bases de la exfoliación por ultrasonido (Sonoquímica).....                                                                   | 27 |
| 1.5.3.    Distintas síntesis de compositos a base de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> y exfoliaciones<br>asistidas por ultrasonido..... | 29 |
| 1.5.4.    Inmovilización del g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> en soportes. ....                                                         | 31 |
| 1.6.    Justificación.....                                                                                                             | 33 |

|                   |                                                                                      |    |
|-------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.7.              | Hipótesis.....                                                                       | 35 |
| 1.8.              | Objetivo general. ....                                                               | 35 |
| 1.9.              | Objetivos particulares.....                                                          | 36 |
| Capítulo II ..... |                                                                                      | 37 |
| 2.                | Parte experimental.....                                                              | 37 |
| 2.1.              | Síntesis, exfoliación e inmovilización de los materiales.....                        | 38 |
| 2.1.1.            | Síntesis del nitruro de carbono grafítico (g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ). ....   | 38 |
| 2.1.2.            | Exfoliación del g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> por homogeneización ultrasónica..... | 38 |
| 2.1.3.            | Inmovilización del g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> en soportes sólidos.....          | 39 |
| 2.1.3.1.          | Dip-coating.....                                                                     | 39 |
| 2.1.3.2.          | Ultrasonic-coating. ....                                                             | 41 |
| 2.2.              | Caracterización de materiales. ....                                                  | 42 |
| 2.2.1.            | Caracterización estructural con Difracción de Rayos X (DRX). ....                    | 42 |
| 2.2.2.            | Caracterización morfológica (Microscopía electrónica de barrido SEM).                |    |
|                   | 43                                                                                   |    |
| 2.2.3.            | Análisis de área superficial con técnica de Brunauer-Emmett-Teller                   |    |
|                   | (BET). 43                                                                            |    |
| 2.2.4.            | Caracterización de propiedades ópticas: Espectroscopía de reflectancia               |    |
|                   | difusa UV-Vis (DRS). ....                                                            | 43 |
| 2.2.5.            | Espectroscopía de fotoluminiscencia (PL).....                                        | 44 |



|              |                                                                                                                                                                                    |    |
|--------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.3.         | Pruebas fotocatalíticas.....                                                                                                                                                       | 45 |
| 2.3.1.       | Degradación de contaminantes emergentes con los distintos polvos del g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> productos de la exfoliación.....                                              | 46 |
| 2.3.2.       | Evaluación comparativa de la actividad fotocatalítica del g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> exfoliado (GNC 180) en polvo utilizando sistemas de irradiación LED-Solar y SolarBox. 47 |    |
| 2.3.3.       | Sistema piloto para la degradación de contaminantes emergentes con las fibras de carbón activado inmovilizadas con el g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> exfoliado. ....              | 50 |
| 2.3.3.1.     | Componentes del sistemaSolarBox.....                                                                                                                                               | 50 |
| 2.3.3.2.     | Funcionamiento del sistema SolarBox con las configuraciones en “recirculación” y “flujo continuo”.....                                                                             | 51 |
| 2.3.3.3.     | Degradación de IC y AC con las fibras impregnadas de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> exfoliado en sistema SolarBox.....                                                            | 52 |
| 2.3.4.       | Determinación del grado de mineralización por análisis de carbono orgánico total (TOC).....                                                                                        | 54 |
| 2.3.5.       | Pruebas de reciclabilidad.....                                                                                                                                                     | 55 |
| 2.3.6.       | Determinación de especies oxidantes por medio de reactivos secuestradores. ....                                                                                                    | 55 |
| Capítulo III | .....                                                                                                                                                                              | 56 |
| 3.           | Resultados. ....                                                                                                                                                                   | 56 |
| 3.1.         | Caracterización de los materiales.....                                                                                                                                             | 56 |

|        |                                                                                                                                                                                            |    |
|--------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.1.1. | Caracterización estructural del g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> por Difracción de Rayos X. ....                                                                                            | 56 |
| 3.1.2. | Caracterización estructural de las fibras de carbón activado por DRX. .                                                                                                                    | 59 |
| 3.1.3. | Caracterización morfológica del g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> y sus exfoliaciones por<br>microscopio electrónico de barrido SEM .....                                                    | 60 |
| 3.1.4. | Caracterización morfológica y elemental de la fibra de carbón activado<br>con SEM-EDS.....                                                                                                 | 63 |
| 3.1.5. | Determinación del área superficial mediante método BET .....                                                                                                                               | 66 |
| 3.1.6. | Determinación de la banda prohibida (E <sub>g</sub> ) mediante UV-Vis (DRS). ....                                                                                                          | 68 |
| 3.1.7. | Caracterización óptica por fotoluminiscencia. ....                                                                                                                                         | 70 |
| 3.2.   | Pruebas fotocatalíticas.....                                                                                                                                                               | 71 |
| 3.2.1. | Degradación de contaminantes emergentes con los distintos polvos del g-<br>C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> productos de la exfoliación.....                                                  | 71 |
| 3.2.2. | Porcentaje de mineralización de IC analizado con TOC.....                                                                                                                                  | 73 |
| 3.2.3. | Pruebas de reciclabilidad.....                                                                                                                                                             | 74 |
| 3.2.4. | Determinación de la especie oxidante predominante.....                                                                                                                                     | 75 |
| 3.2.5. | Evaluación comparativa de la actividad fotocatalítica del g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub><br>exfoliado (GNC 180) en polvo utilizando sistemas de irradiación LED-Solar y<br>SolarBox. .... | 79 |
| 3.3.   | Degradación de contaminantes emergentes con fibras de carbono impregnadas<br>de GNC 180 en sistema piloto “SolarBox”. ....                                                                 | 85 |

|               |                                                                                                                                                 |     |
|---------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.3.1.        | Degradación de Indigo Carmín y Acetaminofén en sistema SolarBox con configuración en recirculación con las fibras impregnadas de GNC 180. ....  | 85  |
| 3.3.2.        | Degradación de Indigo Carmín y Acetaminofén en sistema SolarBox con configuración en flujo continuo con las fibras impregnadas de GNC 180. .... | 95  |
| 3.3.3.        | Propuesta de mecanismo de degradación de las fibras funcionalizadas con GNC 180 .....                                                           | 104 |
| Capítulo IV   | .....                                                                                                                                           | 114 |
| 4.            | Conclusiones. ....                                                                                                                              | 114 |
| 5.            | Productos a partir de este trabajo. ....                                                                                                        | 118 |
| Anexo I.      | .....                                                                                                                                           | 118 |
| Anexo II.     | .....                                                                                                                                           | 119 |
| Anexo III.    | .....                                                                                                                                           | 120 |
| Anexo IV.     | .....                                                                                                                                           | 121 |
| Anexo V.      | .....                                                                                                                                           | 122 |
| Bibliografía. | .....                                                                                                                                           | 123 |

## Lista de tablas.

|                                                                                                                     |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabla 1 Concentraciones de CEs admisibles según distintos organismos [17] .....                                     | 7   |
| Tabla 2 Clasificación de los productos farmacéuticos [22] .....                                                     | 9   |
| Tabla 3 Semiconductores y sus Band Gap expresados en eV [51] .....                                                  | 18  |
| Tabla 4 Concentración de disoluciones .....                                                                         | 50  |
| Tabla 5 Parámetros para pruebas de secuestro de agentes oxidantes (Scavenger).<br>.....                             | 56  |
| Tabla 6 Distribución del diámetro de la partícula por el software ImageJ .....                                      | 60  |
| Tabla 7 Propiedades texturales del g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> y sus exfoliaciones. ....                        | 66  |
| Tabla 8 Porcentaje de adsorción y degradación del g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> BULK (GNC) y<br>exfoliados. ....  | 72  |
| Tabla 9 Porcentajes de adsorción y degradación en pruebas de degradación con<br>sistemas SolarBox y LED-Solar. .... | 82  |
| Tabla 10 Material inmovilizado y su pérdida después de la degradación en<br>sistema en recirculación. ....          | 92  |
| Tabla 11 Material inmovilizado y su pérdida después de la degradación en<br>sistema en flujo continuo .....         | 100 |

## Lista de figuras.

|                                                                                                                 |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 Ciclo de contaminación del agua [8] .....                                                              | 4  |
| Figura 2 Porcentaje de acuíferos sobreexplotados según datos del SEMARNAT,<br>2018 [9] .....                    | 5  |
| Figura 3 Estructura química del índigo carmín. ....                                                             | 14 |
| Figura 4 Fenómeno par electrón-hueco sobre la superficie de un material<br>semiconductor [47].....              | 17 |
| Figura 5 Estructura en el g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> de la a) triazina y b) tri-s-triazina [66], [68]...   | 23 |
| Figura 6 g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> BULK y Exfoliado [70].....                                             | 24 |
| Figura 7 Proceso de formación y colapso de una burbuja de cavitación [76].....                                  | 28 |
| Figura 8 Etapas de experimentación primera parte de exfoliación a) y segunda<br>parte de inmovilización b)..... | 38 |
| Figura 9 Método de inmovilización por "dip-coating" .....                                                       | 40 |
| Figura 10 Inmovilización por "ultrasonic-coating".....                                                          | 41 |
| Figura 11 Reactor fotocatalítico con lámpara de Xe 35 W.....                                                    | 47 |
| Figura 12 Sistemas piloto para la degradación de CEs, LED-Solar a) y SolarBox<br>b).....                        | 48 |

|                                                                                                                                                                                                          |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 13 Esquema del sistema de degradación fotocatalítica con las fibras impregnadas de GNC 180, sistema de recirculación a-a1) y sistema de flujo continuo b-b1) .....                                | 54 |
| Figura 14 Patrón de difracción de rayos X del g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> normal y exfoliado a) y Comparativas entre intensidades en el plano (002) b). .....                                        | 58 |
| Figura 15 Patrón de difracción de rayos X de la fibra de carbón activado .....                                                                                                                           | 59 |
| Figura 16 SEM, ImageJ e histogramas de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> a-a1) GNC, b-b1) GNC 130, c-c1) GNC 150, y d-d1) GNC 180. ....                                                                    | 62 |
| Figura 17 Análisis SEM-EDS de la fibra de carbón activado sin fotocatalizador, morfología de la fibra a), mapeo elemental b), mapas de superposición del oxígeno y carbono c,d), y espectro EDS e). .... | 65 |
| Figura 18 Isotermas del g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> y sus distintas exfoliaciones.....                                                                                                               | 68 |
| Figura 19 Espectros de absorbancia del g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> y sus distintas exfoliaciones a) y Determinación de la energía de banda prohibida (E <sub>g</sub> ) b).....                       | 69 |
| Figura 20 Espectros de fotoluminiscencia del g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> y sus distintas exfoliaciones.....                                                                                          | 70 |
| Figura 21 Degradación de IC a 30 mgL <sup>-1</sup> con los distintos materiales obtenidos. ....                                                                                                          | 72 |
| Figura 22 Porcentaje de mineralización a 24 horas de la molécula del IC .....                                                                                                                            | 74 |

|                                                                                                                                                                                           |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 23 Pruebas de reciclabilidad del GNC 180 a 25 minutos de reacción a) y DRX antes y después de 4 ciclos b). .....                                                                   | 75 |
| Figura 24 Pruebas de secuestro de agentes oxidantes (Scavengers), cinéticas de degradación a) y degradación en porcentajes b). .....                                                      | 77 |
| Figura 25 Propuesta de mecanismo de degradación de la molécula del IC. ....                                                                                                               | 79 |
| Figura 26 Degradación Fotocatalítica del IC con LED-Solar vs SolarBox a) y degradación Fotocatalítica del AC con Led-Solar vs SolarBox b). .....                                          | 81 |
| Figura 27 Degradación de IC ( $10 \text{ mgL}^{-1}$ ) en sistema SolarBox-Recirculación, porcentaje de adsorción en oscuridad a las 24 h a) y cinética de degradación b). .....           | 87 |
| Figura 28 Degradación de AC ( $5 \text{ mgL}^{-1}$ ) en sistema SolarBox-Recirculación, porcentaje de adsorción en oscuridad a las 24 h a) y cinética de degradación b). .....            | 89 |
| Figura 29 Degradación de IC ( $10 \text{ mgL}^{-1}$ ) en sistema SolarBox-Flujo continuo (IN-OUT), porcentaje de adsorción en oscuridad a las 24 h a) y cinética de degradación b). ..... | 98 |
| Figura 30 Degradación de AC ( $5 \text{ mgL}^{-1}$ ) en sistema SolarBox-Flujo continuo (IN-OUT), porcentaje de adsorción en oscuridad a las 24 h a) y cinética de degradación b). .....  | 99 |

Figura 31 Propuesta de mecanismo de degradación de IC con fibras impregnadas de GNC 180 por el método Ultrasonic-coating a) y Dip-coating b). ..... 105

Figura 32 Propuesta de mecanismo de degradación de AC con fibras impregnadas de GNC 180 por el método Ultrasonic-coating a) y Dip-coating b). ..... 109



*Cuando uno muere, debe dejar algo tras él. Un hijo, un libro, un cuadro, una casa, una pared levantada o un par de zapatos que se ha hecho uno mismo. O un jardín plantado. Algo que tu mano tocará de un modo especial, de manera que tu alma tenga un sitio a donde ir cuando tú mueras, y cuando la gente mire ese árbol o esa flor que tú plantaste, tú estarás ahí.*

Ray Bradbury. Fahrenheit 451.

## **Capítulo I.**

### **1.1. Introducción.**

En la actualidad existe una gran problemática y un creciente interés en asuntos de contaminación ambiental, en donde es oportuno, y de gran importancia hacer énfasis en cuestiones que se relacionen con el cuidado de recursos naturales y vitales para la supervivencia de los seres vivos como lo es el agua; según información de la organización mundial de la salud (OMS), se considera que el agua está contaminada cuando existe una acumulación de agentes externos al entorno natural, los cuales por su origen afectan y cambian su estado, presentando alteraciones tanto físicas como químicas resultando en un desaprovechamiento e incluso pueden ser un peligro para el propósito para el cual estaba destinada; los distintos tipos de contaminantes tienen su origen en dos tipos de fuentes, las cuales son: fuentes naturales, las cuales son dispersas y no provocan gran cantidad de residuos y las fuentes antropogénicas, que son el producto de distintas actividades humanas como lo es el vertido de aguas residuales urbanas, domiciliarias, negras y de limpieza. Dentro de las fuentes antropogénicas se tiene un sub apartado que hasta el momento no se ha explorado completamente, el cual tiene como nombre contaminantes emergentes (CE), los contaminantes emergentes tienen a su vez distintos orígenes y naturalezas químicas, pasan desapercibidos y no están regulados, están diseminados en el medio ambiente y se han encontrado en fuentes de abastecimiento de agua, aguas subterráneas e incluso agua potable, debido a esto causan efectos adversos al medio ambiente y a la salud. Una característica que hace peligrosos a este tipo de contaminantes es que no necesitan estar constantemente en el medio para causar efectos negativos, pues

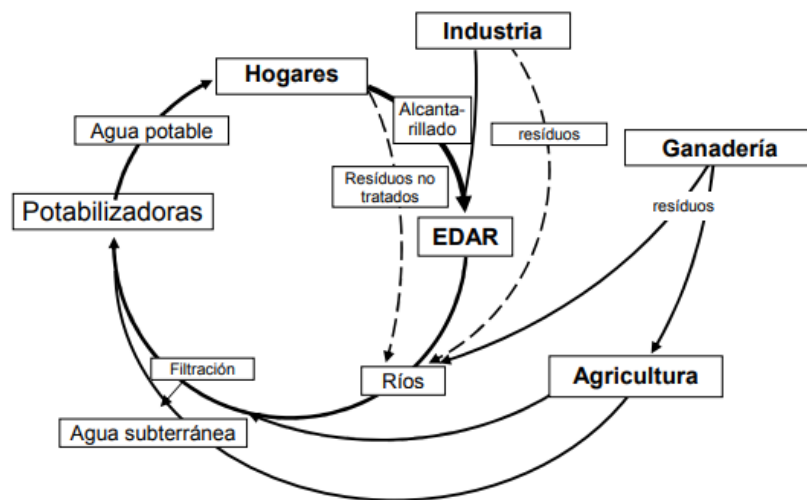
si bien tienen altas tasas de transformación y remoción, estas se compensan por su introducción continua en el medio ambiente. La introducción de estos contaminantes en los ciclos del agua se da por distintas fuentes como lo pueden ser aguas residuales del tipo doméstico e industrial, residuos de plantas de tratamiento, efluentes hospitalarios, actividades agrícolas y ganaderas entre otras. Un claro ejemplo de contaminantes emergentes en medios acuáticos son los fármacos y los colorantes; los fármacos por su parte están presentes en el medio ambiente principalmente por excreción humana, eliminación de productos no utilizados y por el uso agrícola, mientras que los colorantes, parte de los contaminantes surfactantes, son producto principalmente de la industria, entre ellas la textil y se encuentran principalmente en ríos, lagos y aguas costeras. Entre las numerosas consecuencias de los CE en el ecosistema y en la salud de los seres vivos se encuentran: acción tóxica y cancerígena, incidencia sobre la producción de alimentos, limitación del uso del agua y reducción en las posibilidades del uso del agua en la industria en general y la agropecuaria. Si hablamos de metodologías para el tratamiento de remoción de contaminantes en aguas, en la actualidad ya existen diversos estudios y sistemas aplicables incluso a gran escala que se enfocan en esta problemática, ejemplos de ellos son: procesos primarios y secundarios como la sedimentación, filtración biológica, lodos activados [1], coagulación y floculación, entre otros, sin embargo, estos sistemas resultan ser inefficientes en la reducción o eliminación de los CE [2] e incluso pueden ser muy caros y por lo tanto poco accesibles [3], creando una nueva vertiente en la resolución de esta problemática. En la presente investigación se busca abordar esta problemática estudiando la efectividad de la fotocatalisis, un método de oxidación avanzada, activada con el material semiconductor nitruro de carbono grafitico ( $g-C_3N_4$ ),

el cual será inmovilizado en soportes sólidos para la descontaminación de medios acuosos por contaminantes emergentes, resolviendo también el problema que implica la post recolección de semiconductores que se utilizan únicamente como formato polvo después de cumplir su ciclo fotocatalítico en la degradación de contaminantes en medios acuáticos; así como también se busca estudiar métodos de exfoliación para modificar su morfología y aumentar su actividad fotocatalítica.

## **1.2. Problemática ambiental: agua**

El agua, como elemento indispensable para la vida, es una sustancia incolora e inodora, tal como su fórmula química la describe, está formada por dos moléculas de hidrógeno y una de agua ( $H_2O$ ) y es un disolvente excelente [4], la vida sin este líquido sería imposible, ya que todo ser vivo, desde microorganismos hasta organismos de más de 20 metros necesitan esta sustancia para poder realizar funciones vitales [5]. Es el componente más abundante de la superficie terrestre pues gracias a esta se forman las lluvias, ríos y los mares [6]; es líquida en condiciones normales, y su forma sólida flota sobre su forma líquida y su forma líquida se asemeja más a un sólido que a un líquido ordinario y es de los mejores agentes disolventes que existen pues, únicamente en el organismo del ser humano, este se encarga de conducir los nutrientes y eliminar los desechos [6], por medio de la digestión, por lo que la falta de este líquido conduciría a una deshidratación [5], además sirve como un agente regulador del cuerpo y, a su vez, del planeta. Gracias a que el desarrollo y supervivencia del ser humano ha estado íntimamente ligado al uso y aprovechamiento de recursos naturales, en la actualidad se tiene una creciente

problemática de desabasto que a su vez se debe al crecimiento poblacional mundial y al desarrollo mismo industrial. Se sabe que aproximadamente 1700 millones de personas viven con escasas de agua y se prevé que este número aumente a 5 mil millones para el 2025 [7]. Se ha calculado que la extracción de agua en ríos y lagos para uso humano se ha duplicado entre los años 1960 y 2000 y actualmente se emplea el 10% de todas las fuentes disponibles de agua dulce. Gracias a esto, en la actualidad muchos de nuestros ríos y lagos están contaminados o completamente secos [5] y es cada vez más difícil abastecer de agua limpia al ser humano debido a que las fuentes naturales se han reducido y son de menor calidad, aunado a esto, tenemos el tema de la contaminación en donde, según el ciclo del agua (*ver figura 1*), el agua de lluvia, de la industria y la ganadería se mezcla con el agua contaminada de los ríos y lagunas, lo que impide su uso doméstico, a su vez, la mayor parte de la contaminación proviene de las descargas de los drenajes de uso doméstico e industrial [5] y su proceso de purificación o reutilización puede llegar a ser muy costoso.



*Figura 1 Ciclo de contaminación del agua [8]*

Dentro de la distribución mundial de agua solo el 3% de agua es apto para el consumo humano. En México, el 60% del agua potable proviene de los cuerpos de agua superficial, es decir, ríos, y de los principales ríos siete representan el 71% del agua superficial en el país distribuidos en zona centro y sur, mientras que solo el 29% del agua superficial se ubica en la zona norte y gran porcentaje de esta se ve afectada dentro del ciclo de contaminación del agua en algún punto, principalmente a través de los residuos industriales, domésticos, agrícolas o ganaderos reduciendo la disponibilidad de agua superficial, pasando a ser más dependiente del agua subterránea, en donde el 40% del agua concesionada es subterránea de acuíferos de los cuales, en 2018, el 18% de los acuíferos subterráneos estaban ya sobreexplotados (*ver figura 2*) [8] .



*Figura 2 Porcentaje de acuíferos sobreexplotados según datos del SEMARNAT, 2018 [9]*

La comisión nacional del agua (CONAGUA) calcula que el 52% del recurso hídrico superficial está altamente contaminado, el 39% moderadamente contaminado y el 9% es de calidad aceptable y según información del Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI), en el 2010 el 91% de la población tenía acceso al agua potable mientras que el 89% contaba con instalaciones adecuadas para la eliminación de residuos, en cuanto a

descargas residuales, en el 2010 se registraron 2,354 sitios de descarga sin ningún tipo de tratamiento o regulación de los cuales el 54% se depositaban en ríos y arroyos [9], [10]. De acuerdo con la comisión nacional del agua (CONAGUA), el 43% de las aguas residuales en México no reciben tratamiento y de igual manera son utilizadas para el riego agrícola o son vertidas directamente a los campos de agua [11].

Según estos datos y estadísticas, se puede llegar a la conclusión de que la creciente demanda del recurso hídrico a nivel México, Norte de México, está causando cada vez más y más desabasto, aunado a esto se encuentra la contaminación del mismo por contaminantes emergentes como los fármacos y colorantes, los cuales hacen que cada vez más el agua sea menos funcional y de menor calidad, resaltando la importancia de estudiar nuevas metodologías que nos permitan reutilizar y purificar de manera eficiente el agua de los contaminantes emergentes.

### **1.3. Contaminantes emergentes.**

Como se mencionó previamente, los contaminantes emergentes son sustancias antropogénicas que no se encuentran habitualmente en el medio ambiente [12], siendo así, se pueden incluir sustancias químicas que no se han podido reconocer en el pasado pero que son introducidas constantemente en el medio a causas de actividades humanas [13].

Según datos y estadísticas de Estados Unidos (EU), para el año 2050 la población mundial aumentará en 9.6 billones y las consecuencias se verán reflejadas en un aumento de actividades agrícolas e industriales, esto ocasionará más estrés hídrico y más desperdicio

de agua [14] y no se puede olvidar que la producción de contaminantes emergentes debido a las demandas químicas aumentará de igual manera.

Dentro de la clasificación de contaminantes emergentes tenemos en primer lugar los productos farmacéuticos, seguido de drogas ilícitas, productos del cuidado personal, surfactantes, aditivos industriales y subproductos y, finalmente, aditivos alimentarios [15], [16].

Si bien existen distintas organizaciones que se han encargado de establecer normas para marcar un límite permitido en cuerpos acuosos de distintos contaminantes y así regular efectos que puedan llegar a ser tóxicos, los contaminantes emergentes en específico no tienen por el momento ningún tipo de regulación en cuanto a concentraciones permitidas en el contexto Mexicano, sin embargo, existen distintos organismos internacionales regulatorios tal como la agencia de protección ambiental en Estados Unidos (USEPA), el parlamento Europeo (EU) con la directiva de 2008/105/EC y la Australian Drinking Water Guidelines (ADWG) que han propuesto concentraciones admisibles en medios acuosos de más de 33 CEs [17]. En la *tabla 1* se muestran algunos de los contaminantes emergentes con más aparición en cuerpos de agua y sus concentraciones permitidas según distintos reportes.

*Tabla 1 Concentraciones de CEs admisibles según distintos organismos [17]*

| Contaminante   | Organismo (ng/L) |        |         |
|----------------|------------------|--------|---------|
|                | EU               | US EPA | ADWG    |
| Paracetamol    |                  |        | 175,000 |
| Ibuprofeno     | 11               |        |         |
| Ciprofloxacina | 100              |        | 250,000 |
| Eritromicina   | 200              |        | 17,500  |
| Trimetoprima   | 120,000          |        | 70,000  |
| Norfloxacina   |                  |        | 400,000 |



|                |       |     |         |
|----------------|-------|-----|---------|
| Tetraciclina   |       |     | 105,000 |
| Carbamazepina  | 2,000 |     | 100,000 |
| 17 b Estradiol |       | 175 | 175     |

### 1.3.1. Fármacos.

Estos productos químicos abarcan un amplio rango de sustancias y son producidos a causa de actividades humanas, ejemplos de ellos son el uso de medicinas, que al ser introducidas al cuerpo humano no se absorben completamente por el organismo y como consecuencia son excretadas, otro ejemplo es el tirar medicamentos al inodoro o a la basura, también, los medicamentos suministrados a los animales que son excretados, todas estas fuentes de CE son arrastrados por la lluvia y terminan en aguas residuales [15], [18]. Estos CEs de naturaleza recalcitrante se clasifican en dos importantes subdivisiones las cuales son: antibióticos y analgésicos [19], [16].

Los analgésicos son una subdivisión de los fármacos (*ver tabla 2*) y es bien conocido que su consumo es de talla mundial, siendo considerado una de las drogas con mayor automedicación [15], [18], [20] y según informes de distintas investigaciones, se han encontrado analgésicos como el diclofenaco y el ASA en aguas residuales, naproxeno, ibuprofeno y acetaminofén en aguas residuales hospitalarias y metabolitos del ibuprofeno [21], [22], [23].

En México, únicamente en el río Apatlaco estado de Morelos, según Rivera-Abraham et al, se encontraron especies de analgésicos con concentraciones de: naproxeno (4,460 ng/L), acetaminofén (4,460 ng/L), bezafibrato (2,100 ng/L), diclofenaco (1,398 ng/L) e ibuprofeno (1,106 ng/L) [11]. Según el ciclo del agua (*ver figura 1*), la principal fuente en

donde se filtran los contaminantes en el medio acuático es a través de las aguas residuales en donde se observa principalmente la industria, la ganadería y subsecuentemente residuos urbanos en donde llegan a alcanzar aguas superficiales como los ríos, lagos y aguas subterráneas [11], [24].

*Tabla 2 Clasificación de los productos farmacéuticos [22]*

| <b>Clases de compuestos</b>      | <b>Ejemplos</b>                                                                                                                                                                     |
|----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Antibióticos                     | Trimetropin, eritromicina, amoxicilina, ofloxacina, ciprofloxacina, lincomicina, sulfametoxazol, azitromicina, tilosin A, tlimicosin, cloranfenicol, tetraciclinas y lebofloxacina. |
| Analgésicos y anti-inflamatorios | Ketoprofeno, naproxeno, ibuprofeno, indometacina, diclofenaco, ácido mefenámico, acetaminofén, ácido salicílico y propifenazona.                                                    |
| Drogas psiquiátricas             | Diazepam, doxepin, Lorazepam, sertralina, alprazolam, citalopram, venlafaxina y carbamazepina.                                                                                      |

Por otro lado, si hablamos de los antibióticos, se refiere a un tipo de contaminante emergente que suscita gran preocupación [15],[18]. El consumo de este tipo de fármacos en los países de la Unión Europea (UE) se miden actualmente en toneladas por año y se emplean casi en igual cantidad que los pesticidas [25], y entre los antibióticos con mayor reporte en cuerpos de agua están las tetraciclinas, los aminoglicósidos, los macrólidos, los betalactámicos, y la vancomicina [15][18].

Según un estudio reportado por Martínez-José et al, 2018 [26], en donde clasifica y caracteriza distintos antibióticos de la familia de las tetraciclinas en las aguas residuales de la ciudad de México pudo encontrar concentraciones de tetraciclina de  $48.4 \mu\text{gL}^{-1}$  y oxitetraciclina  $34.14 \mu\text{gL}^{-1}$ . Mientras que en lugares de América latina como Brasil se han reportado en aguas residuales concentraciones de: ciprofloxacino ( $33.7 \text{ ng/L}$ ),

norfloxacin (37.7 ng/L), sulfametoxazol (376 ng/L), trimetoprima (65.1 ng/L) y azitromicina (23.7 ng/L) [27]. En Colombia, se ha encontrado ciprofloxacina, la azitromicina y el sulfametoxazol en aguas residuales y ambientales, los cuales presentan niveles de excreción en la orina superiores al 30% [28].

Las consecuencias de los antibióticos en el medio ambiente son diversas, entre ellas se encuentra que pueden causar principalmente estrés oxidativo en las plantas, bioacumulación, impacto negativo en el crecimiento del tallo y las raíces y finalmente afectar el contenido de clorofila [26], [29], [30]. También afecta a los microorganismos como algas, bacterias y cianobacterias influyendo en su supervivencia y reduciendo poblaciones, afectando en los ciclos biogeoquímicos y cadenas tróficas [27].

#### **1.3.1.1. Acetaminofén.**

El acetaminofén o paracetamol, tal como se explica previamente, es un fármaco perteneciente a la familia de los analgésicos y su fórmula química es  $C_8H_9NO_2$ . Se denomina un analgésico no esteroideo ni proveniente de los opioides, en 1970 llegó a ser el analgésico más popular en todo el mundo por su uso en el tratamiento y control de la fiebre en niños de todas las edades [31]. En 2009 la Food and Drugs Administration (FDA) comienza una campaña dirigida a médicos pediatras para advertir sobre la sobredosis y el abuso de este medicamento, así como para obligar a los fabricantes a informar al consumidor que el consumo de esta droga puede ser inseguro y tóxico, llegando a generar fallas hepáticas [32]. Aún en el 2016 el acetaminofén seguía siendo el analgésico comúnmente más usado en la mayoría de los países [31]. Según información recopilada

por Torres-Alina et al, se han encontrado influentes de acetaminofén en la planta de tratamiento de Acapatzingo, Cuernavaca, Morelos con concentraciones de entre los 2.3-14.9  $\mu\text{g/L}$ , y efluentes en aguas superficiales del río Apatlaco Cuernavaca con concentraciones de 4.46  $\mu\text{g/L}$  [33].

### **1.3.2. Industria y colorantes textiles.**

Los tintes o colorantes textiles son compuestos utilizados en la industria textil para teñir o pintar ciertos elementos tales como jeans, ropa y telas en general. Dentro de todas las industrias, es precisamente la textil de las que generan más contaminantes debido a la naturaleza de su proceso de teñido en sus productos; la gran mayoría de los residuos, específicamente hablando de colorantes, se descargan sin regulación y sin ningún debido tratamiento [34], según un reporte elaborado por investigadores de la UNAM, la industria de la moda es la segunda más contaminante del mundo [35], y hablando únicamente de impacto en recursos, la industria textil es de las más agravantes a nivel global y de las que más consumen agua en sus procesos de teñido, pues se calcula que los productos textiles de tamaño medio consumen alrededor de 200 L/Kg/día y de acuerdo con el banco mundial, los procesos de teñido terminan generando alrededor del 17-20% del agua residual [36], según datos del parlamento Europeo, para elaborar una sola prenda de algodón se necesitan 2,700 litros de agua dulce y es responsable de la contaminación de cerca del 20% del agua potable a nivel mundial [37]. Según las consideraciones de CONAGUA, los parámetros para medir la calidad del agua son: demanda bioquímica de oxígeno ( $\text{DBO}_5$ ), la demanda química de oxígeno (DQO) y los sólidos suspendidos totales (SST), la  $\text{DQO}_5$

mide la cantidad de materia orgánica presente en el agua, un alto nivel de este indica una disminución del contenido de oxígeno disuelto en el agua creando condiciones de “anoxia” que dañan biológicamente a los ecosistemas acuáticos [36]. Las características típicas del agua residual según distintos estudios son DQO de 150 a 12 mil  $\text{mgL}^{-1}$ , SST de entre 2,900 a 3,100  $\text{mgL}^{-1}$ , nitrógeno total de 70 a 80  $\text{mgL}^{-1}$ , y el rango de  $\text{DBO}_5$  de 80 a 6,000  $\text{mgL}^{-1}$  y una proporción  $\text{DBO}_5/\text{DQO}$  de 0.25 demostrando que contiene grandes cantidades de materia orgánica no biodegradable constituida principalmente por productos químicos textiles [36], [38]. Se calcula que la producción anual de colorantes sintéticos es de 700,000 toneladas y se estima que hasta un 50% del total de los colorantes utilizados en este proceso se descarga a las aguas residuales debido a su bajo grado de fijación en las telas [39] y según la caracterización del contenido de aguas residuales de la industria textil estas representan grandes consecuencias al medio ambiente en el cual se expulsan, llegando a afectar y suprimir procesos fotosintéticos alterando el balance de los ecosistemas [36].

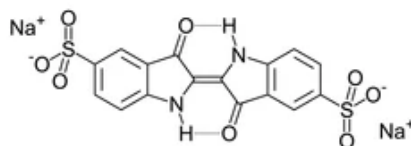
En la actualidad, la única norma que regula la descarga de “agua con color” es la NOM-001-Semarnat-2021, la técnica que utilizan se llama “color aparente” y solamente detecta colores de la paleta amarillo-café dejando de lado colores como el azul, rojo, púrpura, negro entre otros, por lo tanto, pareciera no ser 100% confiable, aunque ya incorpora mediciones de DQO y toxicidad del agua.

Actualmente son diversas y muy notorias las apariciones de colorantes en cuerpos de agua; en el 2021 se reportó la aparición de aguas residuales de color rojo en la barranca de Chapultepec en Cuernavaca [40], otro avistamiento fue en el 2012 en el río Atoyac y según el reporte “Hilos Tóxicos: Al desnudo. Exponiendo el papel de la industria textil en la

contaminación de los ríos de México” fue declarado catástrofe ambiental [41], en el municipio Almoloya del Río en el Estado de México se ha presentado también una problemática grave a causa de la industria textil, en el 2015 existía una deficiencia en la separación de aguas residuales y pluviales generando focos de enfermedades, mal olor y la muerte de más de 4.5 toneladas de peces [36]. Según el censo económico de INEGI, en el 2019, los estados del Norte con mayor participación en la industria textil fueron Baja California, Coahuila, Chihuahua, Nuevo León, Sonora y Durango, siendo Baja California y Coahuila los estados líderes en producción de insumos y confección de ropa [42].

#### **1.3.2.1. Índigo Carmín.**

El índigo carmín es un tipo de colorante proveniente de la familia de los colorantes indigoides, una clase de tinta orgánica que proviene de la planta del índigo de los países del sudeste de Asia y América [43], [44], en un principio, la naturaleza de este tinte es la insolubilidad, por lo tanto, para obtenerlo hay que adicionar grupos funcionales en su síntesis confiriéndole la propiedad de ser soluble [44] a 10 g/L en agua a 25°C; es un sólido de color azul oscuro con un peso molecular de 466.35 g/mol, su fórmula química es  $C_{16}H_8Na_2O_8S_2$  (*ver figura 3*) y es altamente estable, por lo tanto, difícil de eliminar. Su uso industrial abarca diversas aplicaciones a gran escala, en la industria textil se utiliza principalmente como insumo para el teñido azul de los pantalones de mezclilla o jenas (vaquero) y fibras de poliéster, además de que es ampliamente utilizado en la industria alimenticia y cosméticos [44], [45].



*Figura 3 Estructura química del índigo carmín.*

Debido a que tienen oxidaciones y reducciones parciales, esta materia prima puede llegar a generar productos tóxicos y poco biodegradables [46] por lo que es considerada una clase de indigoide altamente tóxica, llegando a causar irritación en piel y ojos, daño permanente en la córnea y la conjuntiva, náuseas, vómitos y diarreas, es cancerígeno por naturaleza si se es consumido, puede producir toxicidad reproductiva del desarrollo, neurológica y puede conducir a tumores; si se tiene una exposición directa puede afectar la capacidad reproductiva del hombre ya que reduce la movilidad de los espermatozoides y, según estudios realizados en ratones y cerdos se reveló toxicidad a largo y corto plazo [44].

La gran mayoría de los colorantes utilizados en la industria son de origen sintético por lo que no son biodegradables y son recalcitrantes, tal es el caso de los colorantes indigoides, esto los hace difíciles de eliminar por procesos de descontaminación convencionales como los son los procesos biológicos, por lo tanto, es importante buscar estrategias avanzadas para su correcta eliminación tales como las tecnologías avanzadas de oxidación (TAO) entre ellas la fotocatalisis.

#### 1.4. Tecnologías avanzadas de oxidación (TAOs)

Las tecnologías avanzadas de oxidación (TAOs) también conocidas como procesos avanzados de oxidación (PAOs), han surgido como una alternativa eficaz para el tratamiento de aguas contaminadas cuando los métodos convencionales, como la adsorción con carbón activado, la cloración, la ozonización o los tratamientos biológicos no logran alcanzar a eliminar los contaminantes emergentes. Estas tecnologías se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir transformaciones profundas en la estructura química del contaminante, principalmente mediante la generación de especies altamente reactivas, como el radical hidroxilo ( $\text{HO}\cdot$ ) considerado uno de los oxidantes más poderosos después del flúor. Este radical puede atacar una amplia variedad de compuestos orgánicos y reaccionar mucho más rápido que oxidantes tradicionales como el ozono. Entre las TAOs se encuentran procesos no fotoquímicos, como la ozonización en medio alcalino, la combinación ozono/peróxido de hidrógeno, los procesos Fenton, la oxidación electroquímica, la radiólisis, el plasma no térmico y el ultrasonido; así como procesos fotoquímicos, entre ellos UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , UV/ $\text{O}_3$ , foto-Fenton y la fotocatalisis heterogénea. En conjunto, estas tecnologías presentan ventajas importantes frente a los métodos tradicionales, ya que no sólo transfieren el contaminante de una fase a otra, sino que lo transforman químicamente e incluso pueden lograr su mineralización, es decir, su conversión final en especies más simples como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e iones inorgánicos. Además, son útiles para tratar contaminantes refractarios, presentes incluso a concentraciones muy bajas, y suelen generar pocos subproductos o residuos secundarios [47].

Estas características resultan especialmente relevantes para la eliminación de contaminantes emergentes, como fármacos, productos de cuidado personal, pesticidas,



colorantes, disruptores endocrinos y otros compuestos orgánicos persistentes. Muchos de ellos se encuentran en bajas concentraciones, pero pueden resistir los tratamientos biológicos convencionales debido a su estructura química estable o baja biodegradabilidad. Por ello, las TAOs representan una alternativa más eficiente, ya que permiten transformar estos compuestos en moléculas más simples, menos tóxicas o más fácilmente biodegradables, funcionando tanto como tratamiento principal como etapa de pretratamiento o postratamiento.

#### **1.4.1. Fotocatálisis heterogénea.**

La fotocatálisis heterogénea se considera como un proceso basado en la absorción de energía luminosa, visible o ultravioleta por un sólido semiconductor de banda ancha que actúa como fotocatalizador, en este, el semiconductor absorbe la energía producida por los fotones de luz, con lo cual se crea fenómeno llamado par electrón-hueco capaz de participar en reacciones de oxidación y reducción sobre la superficie del material [48].

Este fenómeno se explica de la siguiente manera: cuando un electrón de un material semiconductor es excitado lo suficientemente mediante la energía de la luz, este se “dispara” de la banda de menor energía (banda de valencia) a la banda de mayor energía (banda de conducción) con una duración de vida media en el rango de nanosegundos, al suceder esto, en la banda de valencia se generará un hueco con energía positiva y el electrón migrará a la superficie con una energía negativa [47], [49], en este lapso, los pares electrón-hueco deben de reaccionar con las especies adsorbidas del medio (procesos c y

d), los pares electrón hueco que no alcancen a migrar se recombinan y la energía generada se disipa en forma de calor (procesos a y b) [47] (ver figura 4).

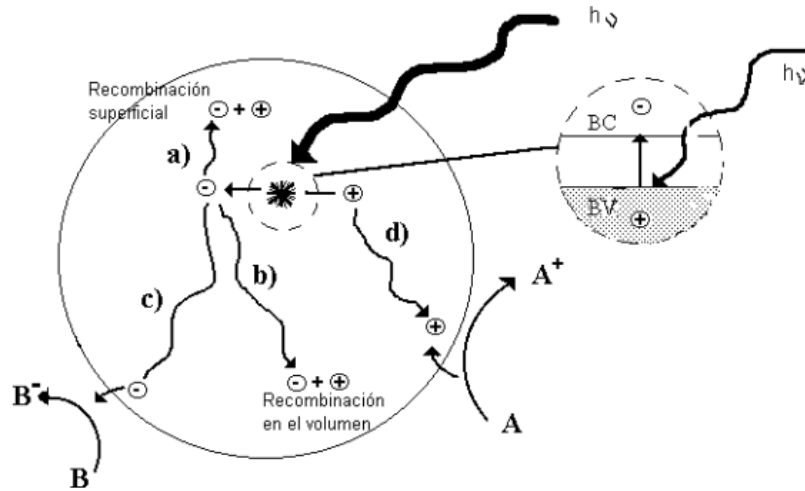


Figura 4 Fenómeno par electrón-hueco sobre la superficie de un material semiconductor [47]

De esta manera, dentro de un material semiconductor que produzca pares electrón-hueco tendremos los siguientes elementos: un “band gap” ( $E_g$ ) que será la distancia entre la banda de valencia (donde se encuentran los electrones ligados al material) y la banda de conducción (donde los electrones pueden moverse libremente), el  $E_g$  representa de esta manera la energía mínima necesaria para excitar un electrón desde un estado ligado (banda de valencia) a un estado libre (banda de conducción); el par electrón-hueco se representa con  $e^-$  para la excitación del electrón y  $h^+$  para el hueco generado, si el electrón excitado no se recombina con el hueco, este reaccionará con la especie adsorbida y el oxígeno del medio ambiente, produciendo un efecto de reducción en donde se generarán radicales de superóxido, por otra parte, cuando el hueco reacciona con elementos del medio ambiente como lo es el agua, este producirá una oxidación del  $H_2O$ , producto de esta oxidación se

generarán especies como el radical de hidroxilo y el peróxido de hidrógeno. Los radicales de hidroxilo y superóxido son especies altamente oxidantes capaces de mineralizar contaminantes emergentes como los fármacos y colorantes, convirtiéndolos en productos inocuos.

Para que un material semiconductor presente propiedades adecuadas para aplicaciones en fotocátalisis heterogénea orientada a la descontaminación de medios acuosos, debe cumplir ciertas características fisicoquímicas y electrónicas. En primer lugar, el semiconductor debe poseer un band gap adecuado que permita su activación mediante radiación solar, preferentemente dentro de la región UV-visible o visible del espectro electromagnético. Idealmente, los valores de energía de band gap para fotocátalisis solar se encuentran aproximadamente entre 1.8 y 3.0 eV (*ver tabla 3*), lo que permite aprovechar una mayor fracción de la radiación solar incidente. Asimismo, el material debe presentar alta estabilidad química y fotoquímica, resistencia a la fotocorrosión, baja toxicidad, bajo costo y elevada capacidad oxidante. Estas propiedades favorecen su reutilización y aplicación en procesos ambientales de tratamiento de aguas [50], [51].

*Tabla 3 Semiconductores y sus Band Gap expresados en eV [51]*

| <b>Material</b>                 | <b>Band gap (eV)</b> |
|---------------------------------|----------------------|
| BaTiO <sub>3</sub>              | 3.4                  |
| CdO                             | 2.5                  |
| CdS                             | 2.4                  |
| CdSe                            | 1.7                  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 2                    |
| GaP                             | 2.3                  |
| TiO <sub>2</sub>                | 3.2                  |
| ZnO                             | 3.3                  |
| ZnS                             | 3.7                  |
| g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | 2.7                  |

Otro parámetro fundamental es el área superficial específica del semiconductor. Una elevada área superficial incrementa la cantidad de sitios superficiales disponibles para la adsorción de moléculas de agua, oxígeno y contaminantes orgánicos, favoreciendo la interacción entre estas especies y los pares electrón-hueco fotogenerados. Como consecuencia, aumenta la probabilidad de que ocurran reacciones redox superficiales y se generen especies reactivas oxidantes como los radicales hidroxilos [52].

Un ejemplo de material semiconductor con un área superficial funcional para la fotocátalisis es el  $\text{TiO}_2$ , este de los fotocatalizadores más estudiados y utilizados en aplicaciones ambientales, sus valores típicos dependen fuertemente de su fase cristalina y método de preparación, el  $\text{TiO}_2$  comercial Degussa P25, considerado un material de referencia en diversos estudios de fotocátalisis heterogénea, presenta un área superficial aproximada de  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  [53]

Por otro lado, materiales como el sulfuro de zinc ( $\text{ZnS}$ ), sulfuro de cadmio ( $\text{CdS}$ ) y óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) suelen reportar áreas superficiales altas o moderadas debido a que frecuentemente se sintetizan como nanopartículas, nanohojas o estructuras mesoporosas, lo cual incrementa significativamente la relación área/volumen y favorece la exposición de sitios activos superficiales. Diversos estudios han demostrado que la nanoestructuración y el desarrollo de morfologías mesoporosas en estos semiconductores incrementan la adsorción superficial y mejoran la actividad fotocatalítica, un ejemplo de ello es Xie et al., ellos reportaron la síntesis de estructuras del tipo núcleo-coraza  $\text{CdS}$ - $\text{ZnS}$  con una cubierta mesoporosa de  $\text{ZnS}$ , atribuyendo la mejora fotocatalítica al desarrollo de la superficie mesoporosa del  $\text{ZnS}$  y por lo tanto al incremento de sitios activos superficiales [54]. De igual manera, diferentes trabajos sobre nanopartículas de

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizadas por métodos hidrotermales han demostrado que la formación de estructuras mesoporosas permite aumentar considerablemente el área superficial específica favoreciendo los procesos fotocatalíticos [55]

De esta manera, se puede concluir que la alta área superficial se relaciona directamente con el tamaño de partícula del semiconductor, ya que al disminuir el tamaño de partícula aumenta la relación área/volumen y, por tanto, la densidad de sitios activos superficiales. Esto favorece tanto la adsorción de contaminantes como la transferencia de carga hacia la superficie del material, disminuyendo parcialmente la recombinación electrón-hueco y mejorando la eficiencia fotocatalítica [56].

#### **1.4.2. Nitruro de carbono grafitico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) como semiconductor.**

El nitruro de carbono grafitico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) es un material semiconductor polimérico libre de metales, ha adquirido gran relevancia en las últimas décadas debido a sus propiedades electrónicas, ópticas, estructurales, estabilidad fisicoquímica y capacidad de adsorber en la región visible, está constituido principalmente por carbono y nitrógeno organizadas en estructuras tipo grafito (laminares 2D) formadas por unidades de heptazina o triazina enlazadas covalentemente. Aunque los compuestos carbono-nitrógeno fueron estudiados desde el siglo XIX, el gran interés moderno del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> como semiconductor fotocatalítico se debe al trabajo de Wang et al. En el 2009 [57], en el cual se propuso la obtención del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> por polincondensación de la melamina y posteriormente su uso para la producción fotocatalítica de H<sub>2</sub> mediante la descomposición de la molécula del agua. Este descubrimiento posicionó al g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> como uno de los primeros fotocatalizadores “metal-

free” bidimensionales con potencial para aplicaciones energéticas y ambientales [58], [59].

Su creciente interés científico se debe principalmente a sus ventajas fisicoquímicas frente a otros semiconductores tradicionales; tiene un bandgap moderado de aproximadamente 2.7 eV, el cual permite adsorber una fracción significativa de la luz visible, que gracias a su estructura electrónica permite la generación de pares electrón-hueco, ideal para procesos fotocatalíticos en el aprovechamiento de la luz solar como recurso natural, favoreciendo procesos redox fotocatalíticos, pues participa tanto en procesos de foto-oxidación como en procesos de foto-reducción; en los procesos de foto-oxidación, los huecos fotogenerados en la banda de valencia pueden oxidar agua o grupos hidroxilo adsorbidos para producir radicales hidroxilo ( $\text{HO}\bullet$ ), mientras que los electrones fotogenerados pueden reducir oxígeno molecular formando especies reactivas como radicales superóxido ( $\text{O}_2\bullet^-$ ). Estas especies oxidantes permiten la degradación de contaminantes orgánicos persistentes, colorantes, antibióticos y diversos contaminantes emergentes presentes en aguas residuales. Por esta razón, el  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  ha sido ampliamente investigado en procesos avanzados de oxidación orientados al tratamiento de agua y aire. Tiene una elevada estabilidad térmica y química, baja toxicidad, tiene una abundancia elemental y una facilidad de síntesis a partir de precursores nitrogenados económicos como la melamina, la urea o dicianodiamida [58], [60], [61], [62].

Estas características han convertido al  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  en uno de los materiales más prometedores para aplicaciones de conversión energética y remediación ambiental.

Asimismo, el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> presenta gran relevancia en procesos de foto-reducción gracias a la posición energética relativamente negativa de su banda de conducción, lo que permite transferir electrones hacia especies aceptadoras. Entre las aplicaciones más estudiadas se encuentran la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> hacia combustibles solares, la producción de hidrógeno mediante separación fotocatalítica del agua y la reducción de metales pesados tóxicos como Cr (VI). Estas aplicaciones han despertado enorme interés debido al potencial del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para contribuir simultáneamente a la generación de energía limpia y al control de contaminación ambiental mediante procesos impulsados por energía solar [58], [63]. Finalmente, se han desarrollado también avances significativos en cuanto al estudio de distintos tipos de síntesis y modificaciones morfológicas del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para la fabricación de fotocatalizadores nanoestructurados basados en g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> como los nanotubos (1D), nanoláminas (2D), y estructuras jerárquicas (3D) [64].

Hablando de manera técnica, el nitruro de carbono grafitico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) es un material semiconductor polímero libre de metales de forma laminar del tipo “n” [64], es decir que es un semiconductor con un exceso de donantes de electrones [65]; Se forma tradicionalmente a partir de una disposición regular de tri-s-unidades de triazina (C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>) y heptazina (C<sub>6</sub>N<sub>7</sub>) unidas por grupos aminos planos, con fuerzas de van der Waals actuando sobre las capas intermedias (*ver figura 5*) [66], [67], toda su estructura está formada por planos angulares conjugados entre sí y durante la formación de las capas, los átomos de nitrógeno y carbono se alteran en un patrón hexagonal. El g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> es de color amarillo debido a la absorbancia óptica que presenta a 460 nm [66]. El g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> presenta un band gap medio de 2.7 eV perteneciente a una absorbancia óptica de 460 nm, facilitando su uso

en aplicaciones de fotocatalisis con activación en un espectro de luz visible para el aprovechamiento solar.

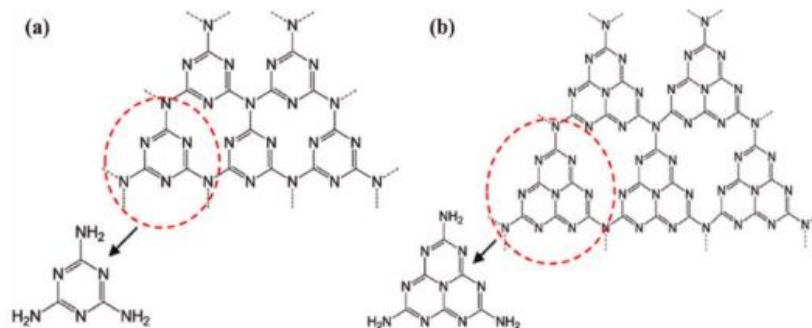


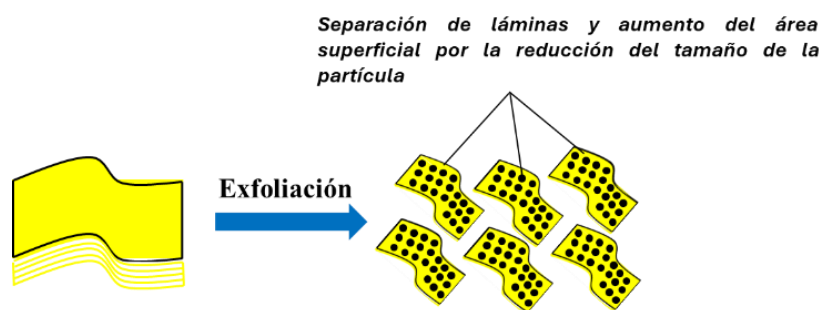
Figura 5 Estructura en el  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  de la a) triazina y b) tri-s-triazina [66], [68]

A pesar de sus notables ventajas, el  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  presenta ciertas limitaciones importantes, algunas de ellas son baja porosidad, área superficial específica baja y por lo tanto un área de contacto limitada, así como una recombinación del par electrón-hueco alta debido a una limitada movilidad electrónica [66]. Debido a estos desafíos es necesario buscar métodos para poder mejorar las propiedades del  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  y su actividad fotocatalítica. Diversos estudios se han enfocado en mejorar su desempeño a través de estrategias como dopajes metálicos y no metálicos, formación de heterouniones, la exfoliación en nanohojas y síntesis de estructuras porosas [69].

Uno de los métodos más eficaces para aumentar y mejorar las propiedades del  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  sin dopajes o heterouniones, es el control morfológico por exfoliación, se basa en la modificación física del material, principalmente de su superficie y del tamaño de la partícula, así como la separación parcial de sus laminas; como se ha visto, el  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  tiene una estructura y una forma física laminar en dos dimensiones típica de los materiales derivados del grafito, esto se traduce en una superficie lisa y un tamaño de partícula



(lamina) grande las cuales nos dan áreas superficiales específicas pequeñas y movilidad electrónica reducida, la exfoliación busca la “rotura” o “separación” parcial de estas láminas, en láminas más pequeñas con superficies mesoporosas (*ver figura 6*) [66], [69], [70].



*Figura 6 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> BULK y Exfoliado [70]*

De esta manera se puede aumentar el área superficial específica del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en sí mismo, esto conlleva a una mejor reactividad en la adsorción de contaminantes por la relación área/volumen, así como la formación de superficies mesoporosas, esta morfología crea trampas para los electrones excitados, esto aumenta la transferencia de carga hacia la superficie del material, disminuyendo la recombinación electrón-hueco, mejorando de esta manera la eficiencia fotocatalítica [56], [66], [69], [70], [71].

Llegando así a la conclusión de que el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> exfoliado presenta mejoras respecto a su formato BULK, presentando características que lo convierten en un excelente fotocatalizador.

## **1.5. Antecedentes.**

### **1.5.1. Distintas exfoliaciones y síntesis del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y sus áreas superficiales obtenidas.**

Diversos estudios han demostrado que la exfoliación del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> constituye una estrategia eficaz para incrementar su área superficial específica, mejorar la separación electrón-hueco y aumentar su desempeño fotocatalítico. Dependiendo del precursor utilizado y del método de exfoliación empleado, es posible modificar significativamente la estructura laminar del material, generando nanohojas más delgadas, mayor porosidad y más sitios de activación superficiales. Entre los precursores más utilizados para la síntesis térmica del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> destacan la melamina y la urea, debido a su alto contenido de nitrógeno, bajo costo y facilidad de policondensación.

Montalvo Teresa et al. (2019) sintetizaron g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a partir de melamina mediante un método térmico y posteriormente realizaron una exfoliación asistida por microondas. En este estudio, 1 g de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> fue dispersado en 50 mL de solvente y sometido a irradiación de microondas con potencias de 70 y 100 W durante 30 minutos. El material obtenido presentó un área superficial específica de 10.8 m<sup>2</sup>/g y fue evaluado fotocatalíticamente en la degradación de ciprofloxacina bajo irradiación heterocromática de una lámpara de 35 W, alcanzando una eficiencia de degradación del 30 % después de 240 minutos. Estos resultados sugieren que, aunque la exfoliación por microondas favorece cierta modificación estructural del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, las áreas superficiales obtenidas siguen siendo relativamente bajas, limitando parcialmente la eficiencia fotocatalítica [72].

Por otro lado, Sambhu Prasad et al. (2019) reportaron un método de exfoliación asistida por baño de ultrasonido utilizando urea como precursor del  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ . El procedimiento consistió en un proceso bitérmico acompañado de baño ultrasónico durante ocho ciclos de seis horas cada uno, alcanzando un tiempo total de exfoliación de 2880 minutos. Como resultado, se obtuvo un material con un área superficial significativamente mayor de  $63.8 \text{ m}^2/\text{g}$ . Bajo irradiación solar, este fotocatalizador fue empleado para la degradación de ciprofloxacina, logrando una eficiencia cercana al 80 % en únicamente 60 minutos. El incremento considerable en el área superficial y en la eficiencia fotocatalítica fue atribuido a la formación de estructuras más delgadas y a la mayor exposición de sitios activos superficiales promovida por la exfoliación ultrasónica [73].

Hai Zhu et al. (2021) reportaron una estrategia de exfoliación térmica asistida con tratamiento ácido. Después de la policondensación térmica inicial del  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  obtenido a partir de melamina, el material fue nuevamente calcinado a  $550^\circ\text{C}$  y posteriormente sometido a reflujo ácido a  $70^\circ\text{C}$  durante un tiempo total de 360 minutos. Este procedimiento permitió obtener un área superficial específica de  $89 \text{ m}^2/\text{g}$ , considerablemente superior a la reportada en otros métodos de exfoliación. El material fue evaluado en procesos de water splitting bajo irradiación de una lámpara Xe de 300 W, alcanzando una producción de hidrógeno de  $402 \mu\text{mol/g}$ . Los autores atribuyeron este elevado desempeño fotocatalítico a la combinación entre la alta área superficial, la reducción del espesor laminar y la mejora en la separación de cargas fotogeneradas [74].

De manera similar, Montalvo Teresa et al. (2022) desarrollaron un proceso combinado de exfoliación térmica y asistida por microondas utilizando melamina como precursor. En este caso, el material fue sometido inicialmente a irradiación por microondas a 300 W y

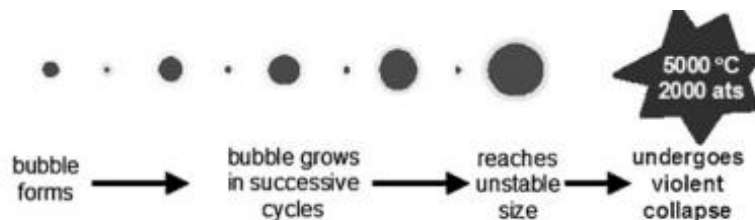
80 °C, seguido de tratamiento térmico en horno a 500 °C durante un tiempo total de 270 minutos. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> exfoliado alcanzó un área superficial específica de 25 m<sup>2</sup>/g y fue evaluado en la degradación fotocatalítica de acetaminofén e ibuprofeno bajo irradiación UV-LED de 10 W. Los resultados mostraron eficiencias de degradación del 80 % para acetaminofén y 60 % para ibuprofeno en tiempos de 180 y 120 minutos, respectivamente. Estos resultados evidencian que la combinación de métodos de exfoliación puede favorecer mejoras estructurales intermedias capaces de incrementar el desempeño fotocatalítico del material [75].

En conjunto, estos antecedentes demuestran que el método de exfoliación influye directamente sobre las propiedades texturales y fotocatalíticas del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. En particular, los tratamientos asistidos por ultrasonido, microondas o medios ácidos permiten modificar la estructura laminar del material y aumentar su área superficial específica, favoreciendo la adsorción de contaminantes, la exposición de sitios activos y la eficiencia de procesos de foto-oxidación y foto-reducción.

### **1.5.2. Bases de la exfoliación por ultrasonido (Sonoquímica).**

Este método o tecnología, se basa en el uso de frecuencias de ultrasonido para crear burbujas de cavitación dentro de la solución en donde estará el semiconductor. Las frecuencias ultrasónicas se encuentran generalmente entre los 20 kHz (20, 000 ciclos por segundo); el rango de frecuencia de ultrasonido se divide en: poder de ultrasonido, el cual se encuentra entre los 20-100 kHz y puede procesar o sintetizar químicamente a través de la producción de burbujas de cavitación, el otro es ultrasonido de diagnóstico el cual no

produce cavitación y se encuentra en frecuencias muy altas de aproximadamente 5 MHz. Como se mencionó previamente, las burbujas de cavitación se generan a través de ondas de ultrasonido que se conducen por el líquido. Como cualquier sonido, se transmiten en forma de series o ciclos de compresión y rarefacción que afectan las moléculas. Cuando una presión negativa en el ciclo de rarefacción excede las fuerzas de atracción entre las moléculas del líquido, se forma un vacío o cavidad, estas cavidades absorben a su vez una pequeña cantidad de vapor de la solución o el líquido y lejos de colapsar siguen creciendo ciclo con ciclo hasta formar burbujas de cavitación (*ver figura 7*), al formarse miles de burbujas dentro del líquido, algunas crecen hasta tamaños incontrolables generando finalmente una implosión violenta la cual propaga temperaturas de hasta  $5000\text{ K} = 4726.9\text{ }^{\circ}\text{C}$  y presiones de hasta 2000 atm y si la burbuja explota cerca de un sólido como por ejemplo las paredes de un recipiente, esta no explotará uniformemente y se generarán micro disparos con velocidades de hasta 200 m/s que se dirigirán hacia las partículas del material introducido o sumergido dentro del líquido [76], de esta manera este método es muy eficaz para modificar morfologías de materiales como por ejemplo crear superficies irregulares, reducir el tamaño de la partícula y por lo tanto aumentar el área superficial así como disminuir grosores laminares con el fin de aumentar la eficiencia de un material, como por ejemplo el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> que es un candidato excelente dada su composición laminar.



*Figura 7 Proceso de formación y colapso de una burbuja de cavitación [76]*

### **1.5.3. Distintas síntesis de compositos a base de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y exfoliaciones asistidas por ultrasonido**

En 2010, Cristina Leonelli et al y asociados, realizan una investigación a manera de review en donde plantean nuevas metodologías de síntesis en materiales por microondas y sonoquímica para el sector industria como opciones más “verdes” y eficientes para la obtención de materiales; la síntesis por cavitaciones de ultrasonido al ser un método más rápido y más limpio se le clasifica como un método de “química verde” en donde se destaca que es más amigable con el medio ambiente debido a la naturaleza menos peligrosa en el uso de los solventes involucrados, se minimiza el consumo de energía y por lo tanto el tiempo de síntesis. Tiene impacto en la formación de nanopartículas y tiene también ventajas frente a otros métodos en los cuales se destaca: modificación en la arquitectura de la superficie de materiales, producción de nanopartículas en estado amorfo, reacciones más cortas y su optima aplicación en procesos de coating ya que las fuerzas generadas en la cavitación del ultrasonido facilitan la adhesión de nanopartículas en materiales mesoporosos [76]

En 2014, Santosh Kumar et al. sintetizan g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> por el método térmico a partir de la melamina y lo someten a un tratamiento de exfoliación sonoquímico, se evaluó la actividad fotocatalítica del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> exfoliado (GNC) para la degradación de la rodamina (RhB). Sus resultados mostraron un aumento del área superficial de GNC de 13 veces mayor con respecto al g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> BULK y su actividad fotocatalítica aumentó 5.5 veces en la degradación de la rodamina durante 60 minutos de irradiación [77].

En 2015, Man ou et al. sintetizan por un método asistido de ultrasonido, una composición de nitruro de carbono grafitico/vanadato de bismuto ( $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{BiVO}_4$ ) para evaluar su actividad fotocatalítica en la oxidación de NO en estado gaseoso y crear una heterojunción en la superficie del compuesto para disminuir la acción de recombinación del par electrón hueco en el  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ . En esta investigación se observó una mayor conversión-remoción de NO en muestras con 50% de  $\text{BiVO}_4$  en el compuesto en donde se convirtió cerca del 50% de NO en 360 minutos [78].

En 2015, Youngning Ma et al. plantean la síntesis de nanoláminas de  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  por un método ultrasónico para la producción de hidrógeno mediante wáter splitting y la degradación de azul de metileno (MB). Se obtuvo un área superficial 10.3 veces más grande, una degradación del MB 1.3 veces mayor y una producción de hidrógeno 1.22 veces mayor al  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  BULK [79].

En 2020, Jiaojiao Wu et al. sintetizan nanoláminas de  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  por ultrasonido para dopar nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  y nanocables de óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) y evaluar la producción de hidrógeno por el método water splitting en donde se obtuvo una mejor respuesta en los composites de nanocables de óxido de estaño y nanoláminas de nitruro de carbono grafitico [80].

De manera general, está comprobado por la literatura científica que el uso del  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  exfoliado aumenta la actividad fotocatalítica en cualquier proceso de remoción de contaminantes, ya sea como compuesto o solo, dicho esto, se sigue teniendo una gran problemática a tratar, si bien estos materiales demuestran eficiencias reales en sus estudios, cada uno de ellos se sigue utilizando como polvo, es decir, esto representa un

paso extra en la reacción fotocatalítica, pues posterior a esta, por ejemplo, para la descontaminación de agua, aún se tiene que volver a recolectar el fotocatalizador, este proceso extra en sí es un problema, por lo general los materiales a base de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> exfoliado tienen tamaños en la partícula nanométricos o cerca de lo nanométrico, por lo que resulta difícil su recolección, debido a esto diversos estudios se han centrado en esta problemática, se han intentado hacer películas delgadas in-situ a la síntesis, películas delgadas post-síntesis e incluso métodos de adsorción superficial sobre soportes sólidos como esponjas o fibras.

#### **1.5.4. Inmovilización del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en soportes.**

En 2014, Fan Dong et al. estudiaron la actividad fotocatalítica del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> inmovilizado en espumas cerámicas de alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) para degradar óxido de nitrógeno (NO). La inmovilización se llevó a cabo mediante la inmersión de la espuma de alumina (pretratada en una mufla a 500°C durante 30 minutos) en una solución de dicianidamida homogeneizada en agua destilada, después de sumergida se llevó a calcinación a 600°C durante 2 horas con una rampa de 15°/min. El porcentaje de remoción de NO del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> inmovilizado fue de 77.1 %, también llegaron a la conclusión de que puede ser reciclado sin sufrir pérdidas en su efectividad [81].

En 2018, debido a las dificultades de reciclar el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y a su baja actividad fotocatalítica en formato BULK, Ye Yang et al. consideran en su investigación inmovilizar el nitruro de carbono grafitico en esponjas de melamina por un método fácil llamado “ultrasonic-coating” fabricando de esta manera un monolito fotocatalítico. En su experimentación



lograron adherir y dispersar de manera efectiva el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en el esqueleto de la esponja y gracias al método de pegado lograron también aumentar el área superficial del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, aumentar su porosidad y por lo tanto se aumentaron los sitios activos de excitación del par electrón-hueco. Evaluaron su capacidad fotocatalítica mediante la remoción de óxido de nitrógeno y reducción de dióxido de carbono, presentando mejoras en un 78.6% con respecto al g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> BULK [82].

En 2019, K. Ravichandran et al. estudian la combinación y la síntesis de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a partir de los precursores urea, tiourea, melamina y diciandiamida con óxido de zinc (ZnO), formando así una combinación de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO, la cual depositan como película delgada mediante una técnica de pulverización de pirolisis con un nebulizador tubular en mallas de acero inoxidable. La actividad fotocatalítica de las mallas se evaluó mediante la degradación de azul de metileno (MB) y verde malaquita (MG) en donde g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sintetizado a partir de la Urea con ZnO mostró una mayor eficiencia degradando en un 98% el MB en 75 minutos, mientras que el MG se degradó en un 97% en 45 minutos [83].

En 2021, Maria J. Lima et al y asociados estudian la conversión fotocatalítica de alcohol bencílico (BA) a benzaldehído (BAL) mediante la inmovilización de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (exfoliado por método térmico-GCN) en reactores de microfluídos compuesto de fluoropolímeros en donde obtuvieron 0.20 mM de BAL después de 2.4 min a comparación de 0.18 mM de BAL con GCN solo y suspendido en el reactor. Estudiaron también la estabilidad del GCN inmovilizado y encontraron que se puede reciclar de 1 a 4 veces sin sufrir cambios significativos en la producción de BAL; finalmente, llegan a la conclusión de que el GCN inmovilizado tuvo un buen comportamiento y estabilidad debido a una alta concentración de partículas más cerca de las paredes del microreactor permitiendo una activación

efectiva por radiación y que la inmovilización evitó bloqueos en los canales microfluidicos permitiendo su reutilización [84].

En 2024, Á. Pérez-Molina et al y asociados estudian la actividad fotocatalítica del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> inmovilizado en anillos Raschig de borosilicato y membranas planas de alumina para la degradación de los fármacos 5-fluororacilo (5-FU) y metotrexato (MTX). La técnica que usaron para inmovilizar el nitruro fue “dip-coating” en donde hicieron una solución de 5% m/v en etanol absoluto. El mejor resultado se obtuvo por los anillos Raschig de borosilicato con una degradación del 95% del 5-FU y 80% del MTX [85].

## **1.6. Justificación**

Debido a la ineficiencia de la descontaminación de aguas por métodos tradicionales y a la creciente problemática de la contaminación por diversos orígenes como los CE, se han comenzado a desarrollar nuevas tecnologías para la purificación de agua, tal es el caso de las tecnologías o procesos avanzados de oxidación (TAOs o PAOs), las cuales son procesos fotoquímicos que pueden producir cambios a nivel químico en la estructura de los contaminantes debido a que generan especies transitorias altamente oxidantes y poderosas a través de materiales semiconductores, principalmente radicales de hidroxilo [47]. Dentro de los TAOs se encuentra la fotocatálisis heterogénea, radiólisis, foto-fenton, entre otras, estas TAOs se activan a través de la energía creada por los fotones de luz, lo cual les permite realizar transformaciones en contaminantes altamente tóxicos y que además son poco susceptibles a la oxidación, tales como los iones metálicos y los compuestos halogenados [47]. En cuanto a fotocatálisis se refiere, es correcto decir que

presenta diversas ventajas frente a otros métodos de descontaminación de agua, hablando de técnicas primarias y secundarias, ya que la buena operación y eficacia de estas se ve condicionada a factores o condiciones de operación tales como el pH, temperatura y presencia de tóxicos que puedan llegar a inhibir la supervivencia microbiológica (en el caso de reactores microbiológicos) [48] que la fotocatalisis no presenta. Dentro de los principales materiales semiconductores utilizados en la descontaminación por fotocatalisis heterogénea se encuentran; el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), vanadato de bismuto ( $\text{BiVO}_4$ ), nitruro de tántalo ( $\text{Ta}_3\text{N}_5$ ), fosfato de plata ( $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ), oxinitruro de tántalo ( $\text{TaON}$ ), titanato de estroncio ( $\text{SrTiO}_3$ ) y nitruro de carbono grafitico ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) [86]. En donde se hace énfasis al nitruro de carbono grafitico ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) ya que es un material polímero libre de metales, es del tipo n, posee propiedades electrónicas, ópticas, estructurales y fisicoquímicas muy prometedoras y además se puede usar fácilmente para formar materiales fotocatalizadores híbridos con parámetros como tamaños, espesores, porosidad, distribución de tamaños y morfología controlables [86], es a su vez de gran interés en el estudio de su síntesis para crear nanoestructuras novedosas como nanotubos (1D), nanoláminas (2D) y estructuras jerárquicas (3D) lo que favorece la absorción de radiación solar, grandes áreas superficiales, sitios reactivos expuestos y una separación más eficiente en los portadores de carga [86]. Mediante esta investigación se plantea el estudio de la síntesis y del tratamiento de exfoliación por ultrasonido que mediante la generación de burbujas de cavitación y las altas presiones y temperaturas generadas nos permitirá aumentar el área superficial del nitruro de carbono grafitico ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) y además modificar su superficie con el fin de crear más sitios activos para la remediación y desinfección de agua contaminada con CEs, inmovilizado en soportes que tendrán la

función de servir como filtros en sistemas estáticos, en recirculación y flujo continuo los cuales estarán activados con radiación solar simulada con la finalidad de eliminar la problemática de la re obtención del semiconductor en formato polvo después de que su ciclo de activación haya terminado, dotándolo de simplicidad para su aplicación.

### **1.7. Hipótesis.**

La exfoliación por homogeneización ultrasónica modificará la superficie laminar del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, reduciendo el tamaño de la partícula, dotándolo de una morfología mesoporosa, aumentando su área superficial generando a su vez sitios activos y una menor tasa en la recombinación del par electron-hueco, lo que promoverá el anclaje para su inmovilización en soportes sólidos para contrarrestar pérdidas en la eficiencia fotocatalítica.

### **1.8. Objetivo general.**

Modificar la superficie del nitruro de carbono grafitico mediante un tratamiento de exfoliación ultrasónica con el equipo homogeneizador ultrasónico UP200Ht, y evaluar las condiciones de exfoliación en relación con su actividad fotocatalítica para la degradación del índigo carmín (IC) y acetaminofén (AC); además de su inmovilización en soportes mediante distintas técnicas de revestimiento para fabricar filtros fotocatalíticos que serán evaluados con la degradación IC y AC en medios acuosos para posteriormente probarlo en un reactor prototipo.

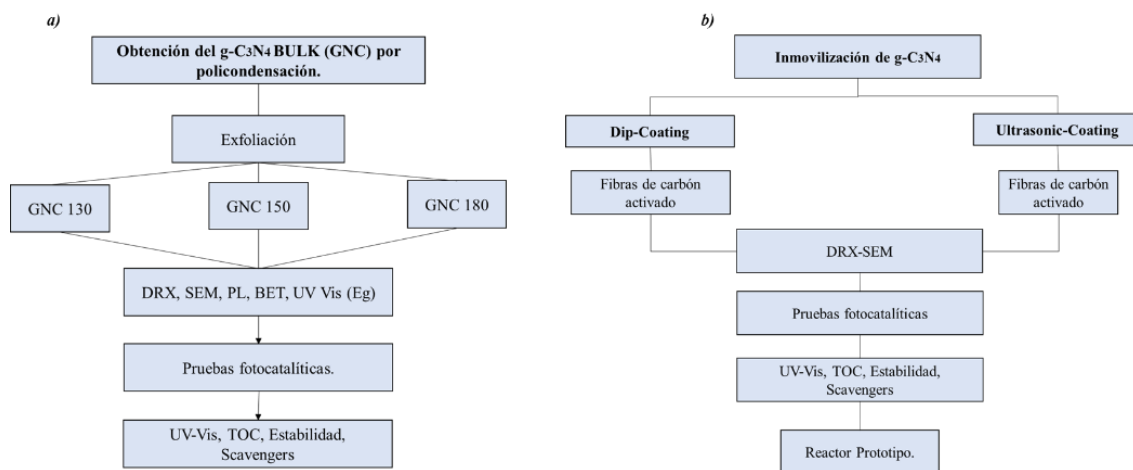
### **1.9. Objetivos particulares.**

1. Sintetizar mediante policondensación térmica el  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  y aplicar una exfoliación mediante un tratamiento ultrasónico fácil y rápido.
2. Determinar las variables óptimas en el proceso de exfoliación del  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  modificando la potencia del equipo UP200Ht.
3. Caracterizar mediante DRX, SEM, BET, PL y UV-Vis (Eg) cada material proveniente del  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  BULK y exfoliado.
4. Evaluar sus propiedades fotocatalíticas mediante pruebas de degradación del IC en reactores BATCH utilizando luz de 35W.
5. Valorar la estabilidad del material mediante pruebas de reciclabilidad y observar la especie oxidante predominante con scavengers.
6. Inmovilizar el  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  por los métodos de dip-coating y ultrasonic-coating en soportes de carbón.
7. Analizar los materiales inmovilizados mediante SEM.
8. Valorar la capacidad fotocatalítica de cada filtro mediante espectroscopía UV-Vis y evaluación del TOC de cada filtro con la degradación de AC e IC.

## Capítulo II

### 2. Parte experimental.

La metodología por llevar a cabo se muestra esquematizada en la *figura 8*; constará de una parte experimental (*ver figura 8a*) en donde se sintetizará g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> por policondensación térmica y se exfoliará por homogeneización ultrasónica. Tal como se observa en la *figura 8*, el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> BULK se exfoliará variando la frecuencia del equipo a 130W, 150W y 180W, estos materiales se llamarán por consiguiente GNC 130, GNC 150 y GNC 180, se caracterizarán mediante DRX, SEM, PL, BET y se evaluará su actividad fotocatalítica mediante la degradación del CE índigo carmín (IC), se le dará seguimiento mediante UV-Vis, TOC y se estudiarán las especies oxidantes predominantes con pruebas de scavengers; posteriormente se determinará cual fue la potencia de exfoliación más óptima, los resultados obtenidos se compararán, y se evaluará si hubo un aumento en la eficiencia. Al final de esta etapa se descartarán variables de exfoliación comparando resultados. En la segunda parte (*ver figura 8b*), el GNC se inmovilizará mediante las técnicas de dip-coating y ultrasonic-coating en soportes de carbón activado que funcionarán como filtros, el prospecto se caracterizará con SEM y se evaluará su rendimiento fotocatalítico para la degradación de IC y AC.



*Figura 8 Etapas de experimentación primera parte de exfoliación a) y segunda parte de inmovilización b).*

## 2.1. Síntesis, exfoliación e inmovilización de los materiales.

### 2.1.1. Síntesis del nitruro de carbono grafitico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>).

El g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se sintetizó por medio del método de policondensación térmica, en el cual se introdujeron 3 g de melamina (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>, Sigma-Aldrich 99%) en un crisol con cubierta y se calcinaron hasta los 550°C con una rampa de 2°min<sup>-1</sup> durante 4.5 h; el crisol se dejó enfriar gradualmente y se mantuvo una temperatura de 30°C durante 24 h. El polvo obtenido se extrajo y se homogeneizó en un mortero de ágata.

### 2.1.2. Exfoliación del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> por homogeneización ultrasónica.

La exfoliación del nitruro de carbono grafitico se llevó a cabo añadiendo 0.5 g del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> BULK en 40 mL de agua desionizada en tubos de ensayo de 50 mL; esta solución se mantuvo en agitación constante durante todo el proceso, para esto se introdujo el

sonotrodo del equipo UP200Ht en la solución y directamente se generaron frecuencias ultrasónicas a diferentes potencias (las cuales generaron a su vez procesos de implosión por burbujas de cavitación): 130, 150 y 180 Watts con amplitud de 20% y ciclos de amplitud del 70% en tiempos de 30 minutos Después de la homogeneización, se dejó enfriar a temperatura ambiente y se hicieron lavados en donde cada muestra se centrifugó a 3500 rpm por 8 minutos en 3 tiempos y finalmente se llevó a un horno a secar por 24 h a 80°C. El material BULK del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se nombrará “GNC” y los materiales exfoliados, según su potencia se llamarán GNC130, GNC150 y GNC180.

### **2.1.3. Inmovilización del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en soportes sólidos.**

Para estudiar la capacidad de las fibras en la degradación de contaminantes emergentes por medio de la fotocatalisis se utilizaron dos técnicas de inmovilización.

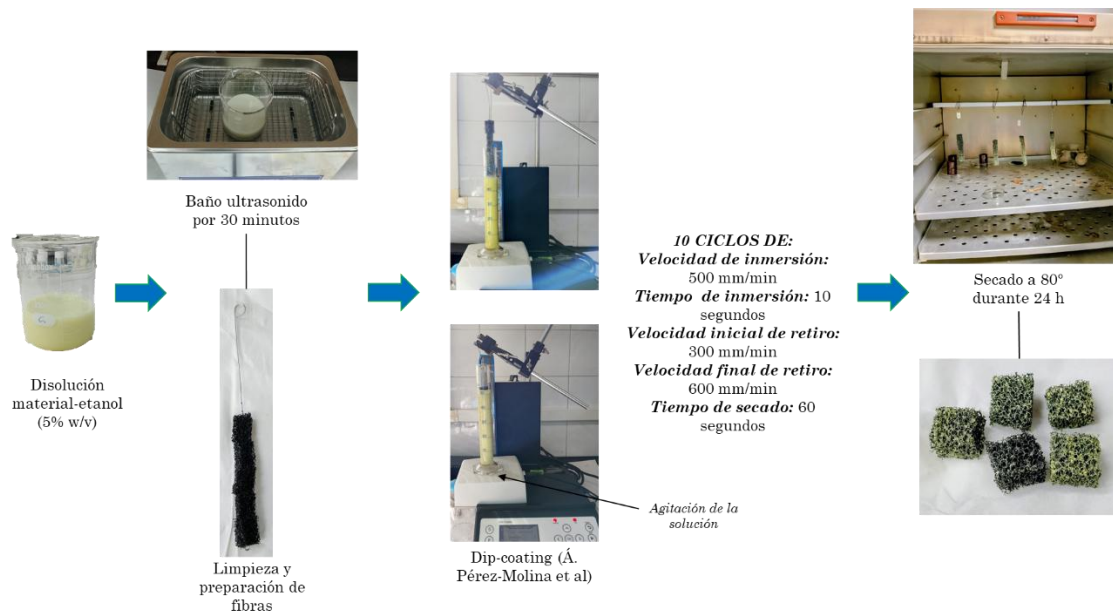
Previo, se prepararon piezas de fibra de carbón activado de 2 x 1.3 cm de manera que pudieran adaptarse al reactor cilíndrico que se utilizó en el sistema de degradación (*ver figura 13*).

#### **2.1.3.1. Dip-coating.**

La inmovilización por dip-coating se llevó a cabo adaptando la metodología descrita por Pérez Molina et al [87]. Para ello, primero se realizó una limpieza y preparación de las fibras de carbón activado, se realizaron dos lavados en baño de ultrasonido, primero con isopropanol y luego con agua durante 5 minutos. El dip-coater utilizado fue un equipo de la marca “Ossila” con software programable con un brazo de inmersión para sustratos;



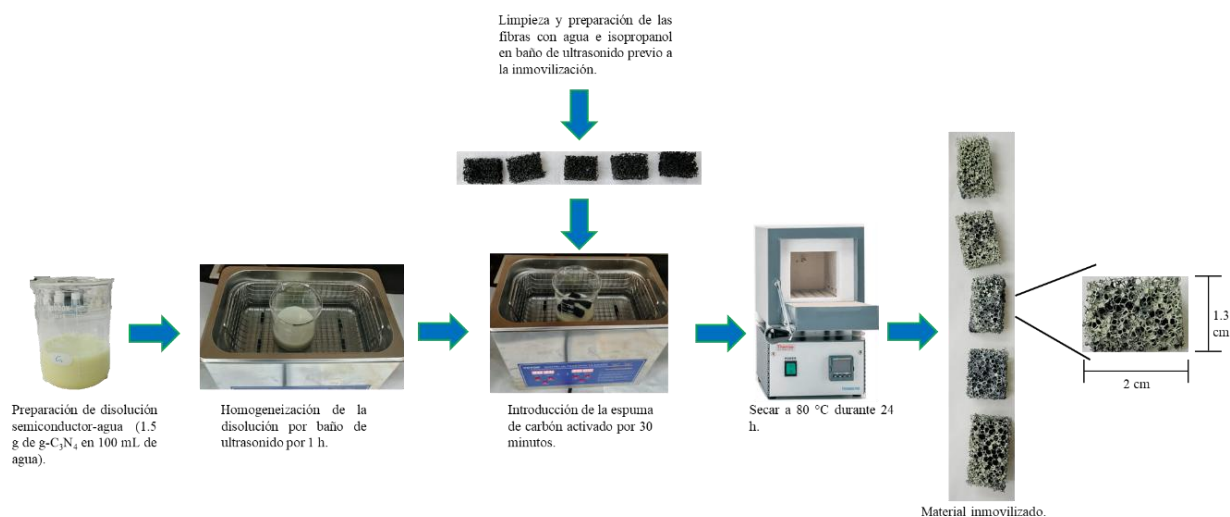
para el caso de las fibras, y dada su forma y composición polimérica, se tuvo que fabricar un gancho de conexión para acoplarlo al brazo de inmersión, tal como se muestra en la *figura 9*. Después se hizo una disolución de GNC – etanol al 5% w/v y se llevó a baño de ultrasonido durante 30 minutos, después se acoplaron las fibras al gancho fabricado, a su vez el gancho se conectó al brazo de inmersión del dip-coater, la máquina se programó para realizar diez ciclos con una velocidad de inmersión de 500 mm/min, tiempo de inmersión de 10 segundos, una velocidad inicial de retiro de 300 mm/min, una velocidad final de retiro de 600 mm/min con un tiempo de secado de 60 segundos entre cada ciclo, entre cada tanda se obtuvieron 5 filtros y por cada disolución se obtuvieron un total de 20 filtros, finalmente, cada gancho se llevó a secar al horno a 80 °C durante 24 horas.



*Figura 9 Método de inmovilización por "dip-coating"*

### 2.1.3.2. Ultrasonic-coating.

La inmovilización por ultrasonic-coating se adaptó de la metodología reportada por Ye Yang et al [82]. Al igual que con el “dip-coating” primero se realizó una limpieza y preparación de las fibras de carbón activado, se realizaron dos lavados en baño de ultrasonido, primero con isopropanol y luego con agua durante 5 minutos. Después se colocaron 1.5 g del polvo GNC en un matraz con 100 mL de agua destilada, para homogeneizar correctamente, la solución se sometió a un baño ultrasónico durante 1 hora, después de este tiempo se introdujeron los soportes en la solución y se dejaron en baño por 30 minutos más. Finalmente, se extrajeron y se dejaron secar a 80°C durante 24 h (ver *figura 10*). Entre cada tanda se inmovilizaron 5 soportes, obteniendo una eficiencia de 15 filtros por solución de 1.5 g de GNC 180.



*Figura 10 Inmovilización por "ultrasonic-coating".*

## 2.2. Caracterización de materiales.

### 2.2.1. Caracterización estructural con Difracción de Rayos X (DRX).

La caracterización estructural del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se llevó a cabo mediante la técnica de difracción de rayos-X; se utilizó un difractómetro BRUKER ADVANCED X-RAY SOLUTIONS D8 con radiación Cu K $\alpha$  ( $\lambda_{RX}$ = 1.5418 Å), equipado con detector Vantec de alta velocidad y filtros de níquel. El análisis se realizó utilizando un porta-muestras de acrílico con muestras en formato polvo con mediciones realizadas en intervalos de 2 $\theta$  de 10 a 70° con un tamaño de paso de 0.05° y una velocidad de barrido de 0.5 s por cada paso.

Para estimar el tamaño del cristalito y correlacionar los posibles cambios en las propiedades del material y sus diferentes grados de exfoliación, se aplicó la ecuación de Scherrer:  $D = \frac{K\lambda}{(\beta_{hkl}\cos \theta)}$ , utilizando los valores del ancho completo a media altura (FWHM) obtenidos de los diferentes patrones de difracción de rayos X (XRD).

Donde:

$D$ = Tamaño de cristalito.

$B_{hkl}$ = Valor ancho medio del pico (FWHM – full width at half maximum)

$K$ = Constante (0.9)

$\lambda$ = Longitud de onda del rayo incidente.

$\theta$ = Ángulo de Bragg.

### **2.2.2. Caracterización morfológica (Microscopía electrónica de barrido SEM).**

La caracterización morfológica y composición química de los polvos obtenidos a partir del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, se realizaron mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), empleando un microscopio electrónico de emisión de campo JEOL modelo JSM-6490LV; las muestras obtenidas se colocaron en porta-muestras con cinta de cobre recubiertas después con una aleación de oro-paladio (Au-Pd) con la finalidad de tener una mejor conducción y observar de mejor manera las imágenes.

### **2.2.3. Análisis de área superficial con técnica de Brunauer-Emmett-Teller (BET).**

Para analizar el área superficial se utilizó la técnica Brunauer-Emmett-Teller que utiliza como base la fisisorción de N<sub>2</sub> en la superficie del material. Se utilizó un equipo JAPAN BELSORP mini II en donde se les realizó un pretratamiento de desgasificación a las muestras a analizar durante 1 h a 300°C para ser introducidas en celdas de cuarzo de 9 mm para su análisis.

### **2.2.4. Caracterización de propiedades ópticas: Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (DRS).**

Las propiedades ópticas del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sintetizado se examinaron mediante espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (DRS), registrada en un espectrofotómetro Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR. Las muestras se caracterizaron en un rango de longitud de onda ( $\lambda$ ) de 200 a 800 nm.

Después de obtener los espectros de absorbancia, se utilizó la ecuación de la energía para convertir longitud de onda (nm) a energía (eV) [88]:

$$\text{Energía del fotón (eV)} = \frac{h * c}{\lambda} = J ; Eg = \frac{1240}{\lambda} = eV$$

Donde h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz y  $\lambda$  es la longitud de onda absorbida por el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Para muestras semiconductoras en polvo como el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, los datos de reflectancia difusa se transformaron en una función relacionada con la absorción utilizando la función de remisión de Kubelka–Munk, la cual se emplea ampliamente para estimar la energía de banda prohibida (band gap) a partir de espectros de reflectancia de polvos.

La energía de banda prohibida se determinó mediante el método “Tauc plot” representando con la fórmula:  $\alpha(dh\nu)^{1/2} = (F(R)h\nu)^{1/2}$  frente a la energía del fotón (h $\nu$ ), asumiendo una transición indirecta permitida, en concordancia con los análisis ópticos típicos de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> reportados en la literatura.

Donde:

$\alpha$  = coeficiente de absorción expresado en eVcm<sup>-1</sup>.

d = F(R).

h $\nu$  = Longitud de onda transformada en energía.

### 2.2.5. Espectroscopía de fotoluminiscencia (PL).

Para estudiar las propiedades electrónicas del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en sus procesos de emisión, recombinación y transferencia de cargas, así como la relación en los cambios de intensidad de emisión con el tiempo de recombinación de cargas, se realizó un análisis con

espectroscopía de fotoluminiscencia (PL), la cual es una técnica no destructiva que nos permite medir los niveles de energía de los fotones generados en el proceso de excitación por una onda de luz. Para este análisis se utilizó el equipo Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer de Agilent Technologies en donde se usaron longitudes de onda de 400 a 800 nm con aperturas de 5 mm.

### **2.3.Pruebas fotocatalíticas.**

Las pruebas fotocatalíticas se evaluaron mediante la degradación de los contaminantes emergentes índigo carmín y acetaminofén; para recabar datos, primero se estudió la actividad fotocatalítica del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> BULK y los distintos posts tratamientos de exfoliación en formato polvo frente al contaminante Indigo Carmín (IC) como molécula experimental a una concentración de 30 mgL<sup>-1</sup> con una longitud de onda correspondiente a los 610 nm. Después de obtener el mejor material, producto de la exfoliación del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, se realizó un estudio ahora únicamente con este material (BULK) entre dos sistemas piloto para la degradación de los contaminantes IC con una concentración de 10 mgL<sup>-1</sup> con una longitud de onda correspondiente a los 610 nm y acetaminofén (AC) con una concentración de 5 mgL<sup>-1</sup> con una longitud de onda correspondiente a los 242 nm, cabe recalcar que estos sistemas están ubicados en la Universidad de Granada, facultad de ciencias en España y son producto de investigaciones previas del departamento de química inorgánica grupo de investigación de Nanotech; la finalidad de este estudio fue evaluar el mejor sistema previo a la inmovilización de las fibras de carbón activado. Después de esta

evaluación se inmovilizó el nitruro y se utilizó el sistema más eficiente para la degradación de IC ( $10 \text{ mgL}^{-1}$ ) y AC ( $5 \text{ mgL}^{-1}$ ).

### **2.3.1. Degradación de contaminantes emergentes con los distintos polvos del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> productos de la exfoliación.**

Para evaluar la actividad fotocatalítica en la degradación de contaminantes emergentes (CEs), se utilizó la molécula del índigo carmín como contaminante experimental (*ver tabla 4*) en tiempos experimentales.

Se preparó una disolución de  $100 \text{ mgL}^{-1}$  de cada uno de los distintos CE y se racionalizó en las distintas concentraciones en matraces de 100 mL; posteriormente, en una relación 1:1 (solución:catalizador), se pesan 0.1 g del polvo de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a evaluar y se introduce en un reactor BATCH con capacidad de 100 mL con chaleco de enfriamiento (*ver figura 11*), previo a la activación de la lámpara se la da un tiempo de oscuridad para que el fotocatalizador llegue a un equilibrio de adsorción-desorción de la molécula contaminante. Primero se dio un tiempo de equilibrio en oscuridad de una hora, únicamente en agitación constante, después de esta fase se activó la reacción en presencia de una lámpara de Xenón de simulación solar de 35 W (6000 K) con una intensidad de 36,000 Lux con una emisión principal a los 560 nm. Para esta fase se tomaron 6 alícuotas a cada 5 minutos por 25 minutos, la primer alícuota, o alícuota cero, será nuestra referencia para conocer la longitud de onda de absorción máxima de nuestra molécula orgánica a degradar, de esta manera tendremos recolecciones de alícuotas con intervalos de 0, 5, 10,

15, 20 y 25 minutos. Para decantar el polvo  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  y no afectar las mediciones del UV Vis, cada alícuota se centrifuga a 3500 rpm durante 10 minutos en 3 ciclos distintos.



*Figura 11 Reactor fotocatalítico con lámpara de Xe 35 W.*

### **2.3.2. Evaluación comparativa de la actividad fotocatalítica del $\text{g-C}_3\text{N}_4$ exfoliado (GNC 180) en polvo utilizando sistemas de irradiación LED-Solar y SolarBox.**

Con la finalidad de estudiar los sistemas pilotos de degradación previo a la inmovilización y evaluar el mejor sistema, se realizaron estudios comparativos para la degradación del IC y AC con el  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  en polvo exfoliado con mejor respuesta fotocatalítica; se utilizaron dos sistemas, el primero fue una caja de simulación solar con 4 LEDs Solar de 10 W de potencia (40 Watts en el sistema) con un rango de longitud de onda conocida de 380 a 480 nm con un sistema de enfriamiento de ventilación cruzada (*ver figura 12a*).

El segundo fue una cámara de envejecimiento acelerado por radiación solar de la serie SolarBox modelo 3000e fabricada por la empresa italiana Cofomegra, es un instrumento de mesa que utiliza una lámpara de arco de xenón de 2.5 kW refrigerada por aire para simular de forma realista el espectro total de la luz solar directa o filtrada a través de un



vidrio con un área de exposición de 420 x 200 mm, el equipo se programó con una irradiancia controlada (potencia distribuida sobre un área) de 500 W/m<sup>2</sup> con un filtro para radiaciones UV e IR para dejar pasar solamente energía en el espectro visible y evitar evaporación en tiempos prolongados (*ver figura 12b*).

Considerando un área irradiada aproximada de 420 × 200 mm (0.084 m<sup>2</sup>), la potencia radiante incidente sobre la muestra puede estimarse mediante:

$$P = I \times A$$

$$P = 500 \text{ Wm}^{-2} \times 0.084 \text{ m}^2 = 42 \text{ W de potencia radiante efectiva}$$



*Figura 12 Sistemas piloto para la degradación de CEs, LED-Solar a) y SolarBox b)*

En el caso del IC se utilizó una concentración de 10 ppm y se comparó el sistema LED-Solar vs SolarBox en un tiempo experimental de 60 minutos con intervalos de tomas de alícuotas a los 0, 5, 10, 15, 30, 45 y 60, con tiempos de adsorción-desorción en oscuridad de 1.5 horas para ambos sistemas en presencia de oxígeno.

Para el caso del AC se utilizó una concentración de 5 ppm en ambos sistemas, para esta molécula el periodo de equilibrio de adsorción-desorción fue de 60 minutos y el periodo de activación fue de 360 minutos para el sistema LED-Solar con alícuotas a cada 0, 30, 60, 180, 240, 300 y 360 minutos; para el sistema en la caja SolarBox el periodo de equilibrio de adsorción-desorción fue de 60 minutos y el periodo de activación fue de 330 minutos con toma de alícuotas a cada 0, 30, 60, 120, 240, 300 y 330. Ambas pruebas tuvieron oxigenación en oscuridad.

Finalmente, se analizará la absorbancia de cada alícuota mediante espectrofotometría en UV Vis con el equipo Agilent Technologies Cary 5000 Series UV-Vis-NIR a la absorbancia máxima de la molécula analizada (610 nm para IC).

Para medir la degradación del Acetaminofén (paracetamol) se utilizó un cromatógrafo líquido de ultra alto rendimiento (UHPLC) modelo Nexera Shimadzu con un método previamente reportado [87], equipado con un sensor de arreglo de diodos (SPD-M20A). La separación cromatográfica se realizó utilizando una columna Shim-pack GISS-HP C18 (100 × 3.0 mm de diámetro interno; tamaño de partícula de 3 µm, de Shimadzu Corporation). La temperatura del autosampler y del horno de columna se fijó en 15 y 30 °C, respectivamente, mientras que el volumen de inyección y el flujo fueron 40 µL y 0.2 mL min<sup>-1</sup>, respectivamente. La fase móvil comenzó con 99.5 % del eluyente A (es decir, 0.1 % de ácido fórmico en agua ultrapura) en modo isocrático, seguido de un gradiente lineal de 25 min hasta 50 % de acetonitrilo (eluyente B) y luego 2 min de elución isocrática. La longitud máxima utilizada para el AC fue  $\lambda_{\text{max}} = 246$  nm. Esta misma metodología se adaptará para los filtros con el material inmovilizado.

*Tabla 4 Concentración de disoluciones*

| <b>Contaminante (rel 1:1)</b> | <b>Concentración (mg/L)</b> | <b>rel. 1:1 Semiconductor (g)</b> | <b>Lámpara / Potencia</b>       |
|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| Indigo Carmín                 | 30                          | 0.1                               | Xenón / 35 W                    |
| Indigo Carmín                 | 10                          | 0.1                               | LED-Solar / 10 W                |
| Indigo Carmín                 | 10                          | 0.1                               | SolarBox / 500 W/m <sup>2</sup> |
| Paracetamol                   | 5                           | 0.1                               | LED-Solar / 10 W                |
| Paracetamol                   | 5                           | 0.1                               | SolarBox / 500 W/m <sup>2</sup> |

### **2.3.3. Sistema piloto para la degradación de contaminantes emergentes con las fibras de carbón activado inmovilizadas con el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> exfoliado.**

#### **2.3.3.1. Componentes del sistemaSolarBox.**

Después de determinar el sistema de lámparas óptimo, se estudió la actividad fotocatalítica de las fibras inmovilizadas para la degradación de contaminantes emergentes. Esta vez, dentro del mismo sistema se evaluaron dos configuraciones distintas; la *figura 13* nos muestra el esquema de configuraciones que se adaptó, esto con la finalidad de estudiar aún a más profundidad la escalabilidad del proyecto.

El sistema “SolarBox” constará entonces, como se observa en la figura 13, de una bomba peristáltica de la marca Masterflex, Mastersense con flujo programable con una configuración de tubería para un diámetro de 1.75 mm; un reactor de enfriamiento en donde estará la solución del contaminante en agitación constante; una bomba de oxigenación para proliferar el oxígeno disuelto; un sistema de enfriamiento programado a 22°C; la caja solar “SolarBox con filtro para UV e IR; un cilindro que estará dentro de la

caja solar con dimensiones de 10 cm de largo por 1.5 cm de diámetro; y finalmente, un recipiente de residuos.

### **2.3.3.2. Funcionamiento del sistema SolarBox con las configuraciones en “recirculación” y “flujo continuo”.**

Cada uno de los sistemas tiene como funcionamiento principal la succión de la solución desde el reactor de enfriamiento, este estará en agitación constante y se conectará mediante una manguera de 1.75 mm hacia la bomba peristáltica, el funcionamiento de una bomba peristáltica ocurre mediante un ciclo continuo de cuatro pasos mecánicos. En primer lugar, un rodillo acoplado a un rotor central presiona firmemente la tubería flexible contra las paredes de la carcasa. Esta acción comprime por completo el tubo, creando un sello hermético que aísla un volumen exacto de líquido en su interior. Posteriormente, a medida que el rotor gira, el rodillo se desplaza a lo largo de la tubería, empujando de manera progresiva la porción de fluido atrapada hacia la salida del sistema. Finalmente, tras el paso del rodillo, las propiedades elásticas del tubo hacen que este recupere instantáneamente su forma original, generando un vacío mecánico de succión que jala nuevo fluido hacia la entrada para reiniciar el proceso de bombeo de forma continua. De esta manera se puede “succionar” la solución y controlar su flujo desde el reactor de enfriamiento hacia el cilindro de borosilicato que estará dentro de la caja solar y contendrá a su vez los filtros de carbón activado inmovilizados con el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> exfoliado, de esta manera tendremos una entrada que llamaremos “IN”, para la configuración del sistema en “recirculación” tendremos la salida que llamaremos “OUT” conectada nuevamente al

reactor de enfriamiento mediante otra manguera de 1.75 mm (*ver figura 13a-a1*), las alícuotas para esta configuración se tomarán directamente del reactor de enfriamiento, de esta manera la solución del contaminante estará recirculando constantemente dentro del cilindro con las fibras impregnadas, a su vez el cilindro estará siendo irradiado con luz durante toda la reacción.

Para la configuración en “flujo continuo” la salida del cilindro “OUT” ya no se conectará nuevamente al reactor de enfriamiento, sino que tendrá salida a un recipiente de residuos (Waste) (*ver figura 13b-b1*), de manera que las alícuotas se tomarán directamente de la salida del cilindro siendo un sistema “IN-OUT” es decir, de entrada y salida.

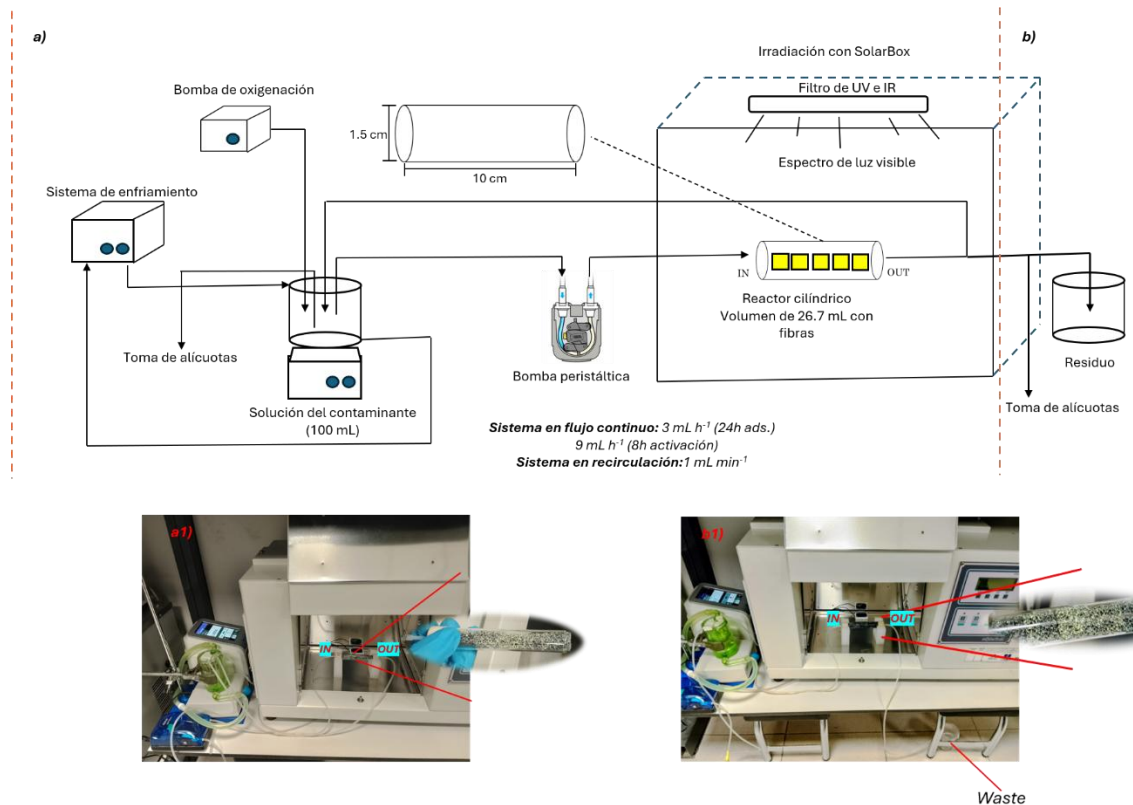
El flujo para el sistema en recirculación se programó mediante la bomba peristáltica a 1 mLmin<sup>-1</sup> tanto para las pruebas de degradación como para las pruebas de adsorción de equilibrio en oscuridad

El flujo para el sistema en continuo para las pruebas de adsorción en oscuridad se calculó teniendo en cuenta el volumen del cilindro con filtros y el tiempo de 24 h dándonos un flujo de 3 mLh<sup>-1</sup> y para la activación de la lámpara se tomó en cuenta un tiempo de reacción de 8 h dándonos un flujo de 9 mLh<sup>-1</sup>.

#### **2.3.3.3. Degradación de IC y AC con las fibras impregnadas de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> exfoliado en sistema SolarBox.**

Se realizaron pruebas de degradación con los contaminantes IC a 10 mgL<sup>-1</sup> y AC a 5mgL<sup>-1</sup> de concentración en el sistema con una configuración en recirculación (*ver figura 13a*)

y en uno de flujo continuo (*ver figura 13b*); en ambos sistemas se hizo un estudio previo de adsorción en oscuridad, tanto como para la fibra impregnada como la fibra sin impregnación, esto con la finalidad de saber cuál es el efecto en conjunto del fotocatalizador, es decir, después de este tiempo de oscuridad, saber en qué concentración empezará a degradar por la acción de la energía de la luz; el sistema en recirculación tuvo una reacción con activación de lámpara de 4.5 horas para la molécula del IC, y para la molécula del AC se llevó a cabo una reacción de 7 horas después del tiempo de adsorción. Las pruebas que se llevaron a cabo en flujo continuo tienen la finalidad de asemejar un sistema piloto real, para esta se realizó de igual manera un estudio previo de adsorción en oscuridad de 24 horas, después se activó la lámpara en tiempos de irradiación de 8 horas con flujos calculados en base al volumen/tiempo, y se tomaron alícuotas directamente de la salida del reactor cilíndrico “IN-OUT” a cada 60 minutos.



*Figura 13 Esquema del sistema de degradación fotocatalítica con las fibras impregnadas de GNC 180, sistema de recirculación a-a1) y sistema de flujo continuo b-b1)*

#### 2.3.4. Determinación del grado de mineralización por análisis de carbono orgánico total (TOC).

Para conocer el grado de limpieza y calidad del agua, se analizará el carbono orgánico total disuelto en las alícuotas con un equipo analizador de TOC de la marca Shimadzu; esto nos dará un indicador de qué tanto realmente está degradando y mineralizando moléculas orgánicas la fotocátalisis del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. El ensayo se llevó a cabo bajo las siguientes condiciones: flujo de entrada de aire de 150 mL/min, presión interna de 200 KPa y un volumen aproximado de 8 mL de la muestra de la alícuota.

### **2.3.5. Pruebas de reciclabilidad.**

Con la finalidad de comprobar la estabilidad del material se hicieron pruebas de reproducibilidad, sometiéndolo a 4 ciclos de activación fotocatalítica en el medio contaminante a 25 minutos cada una, después de este tiempo se recolectaron alícuotas para cada ciclo y se analizaron por absorbancia en espectrofotometría UV-Vis. Finalmente, se recolectó parte del material y se analizó nuevamente su estructura por DRX.

### **2.3.6. Determinación de especies oxidantes por medio de reactivos secuestradores.**

Para conocer la especie oxidante predominante en el proceso oxidativo de la molécula contaminante se realizaron pruebas de “Scavengers” por separado, es decir, se introdujeron reactivos al proceso fotocatalítico, los cuales por su naturaleza química reaccionan selectivamente a un agente oxidante, retrasando la degradación del contaminante en el tiempo estipulado; para reacciones de 100 mL de IC a 30 mgL<sup>-1</sup>.

Se añadió 0.0923 molL<sup>-1</sup> de isopropanol para conocer el radical hidroxilo (OH), para los huecos (h<sup>+</sup>) se añadió 0.029 gL<sup>-1</sup> de EDTA, para el peróxido (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) se añadieron 935,000 UL<sup>-1</sup> de catalasa, finalmente, para el radical superóxido (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) se agregó 0.00092 molL<sup>-1</sup> de benzoquinona (*ver tabla 5*), es decir que se hicieron cuatro pruebas diferentes, por separado, en donde se hizo una disolución 1:1 contaminante (IC a 30 mgL<sup>-1</sup>) / fotocatalizador en 100 mL y extra se añadió la cantidad del agente secuestrador, de esta manera cuando el secuestrador reaccione con el agente oxidante que se esté generando en mayor medida por el fotocatalizador, la actividad fotocatalítica disminuirá en mayor medida también.



*Tabla 5 Parámetros para pruebas de secuestro de agentes oxidantes (Scavenger).*

| Agente secuestrador (Scavenger) | Especies objetivo      | Concentración (IC)           |
|---------------------------------|------------------------|------------------------------|
| EDTA                            | $\text{h}^+$           | $0.029 \text{ g L}^{-1}$     |
| Isopropanol                     | $\bullet\text{OH}$     | $0.0923 \text{ mol L}^{-1}$  |
| Catalasa                        | $\text{H}_2\text{O}_2$ | $935,000 \text{ U L}^{-1}$   |
| Benzoquinona                    | $\text{O}_2\bullet^-$  | $0.00092 \text{ mol L}^{-1}$ |

### Capítulo III

## 3. Resultados.

### 3.1. Caracterización de los materiales.

#### 3.1.1. Caracterización estructural del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> por Difracción de Rayos X.

La *figura 14a* nos muestra el patrón de difracción de rayos X de los distintos g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> obtenidos (BULK y exfoliados) típicos del material (JCPDS 87-1526), se observan dos picos de intensidad característicos, uno se encuentra aproximadamente a los 13° en el plano (100) y está relacionado con la estructura cristalina de la tri-s-triazina del material correspondiente a una distancia en el plano de 0.681 nm. El segundo pico localizado aproximadamente a los 27° corresponde al plano (002) y está relacionado a la distancia interlaminar del apilamiento entre capas con una distancia de 0.326 nm entre cada capa y es un pico característico observado en materiales gráficos [89], [90], [91].

Los picos ubicados a los 27° correspondientes al plano (002) en los materiales exfoliados (*ver figura 14b*) (GNC), mostraron una ligera disminución en la intensidad de difracción lo cual se debe, según lo reportado en la literatura [92], [93], [94], a un aumento de la

distancia interlaminar del apilamiento entre capas, que es el resultado de la “destrucción” o separación parcial de estas mismas después de la exfoliación, esto genera, a diferencia del nitruro sin exfoliar, un desordenamiento que el DRX detecta con la refracción de rayos X, pues a mayor distancia entre capas el equipo detecta menos intensidad en el patrón, lo que confirma de manera indirecta una exfoliación exitosa y controlada.

El tamaño de cristalito del  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  se estimó a partir de los patrones de difracción de rayos X (XRD) utilizando la ecuación de Scherrer. El  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  BULK (GNC) presenta un tamaño promedio de cristalito de 10.658 nm. Después de la exfoliación, se observa una reducción gradual en el tamaño de cristalito a medida que aumenta la potencia aplicada, alcanzando valores de 10.467 nm para GNC 130, 10.374 nm para GNC 150 y 10.210 nm para GNC 180.

Esta disminución sistemática sugiere que el proceso de exfoliación induce la fragmentación parcial de los dominios cristalinos coherentes debido al incremento del estrés mecánico y las fuerzas de corte generadas por las implosiones de las burbujas de cavitación ultrasónica, mientras se preserva la estructura gráfica general del  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ . Este comportamiento sugiere un incremento en la densidad de defectos superficiales, tales como vacancias atómicas y bordes activos.

El aumento en la densidad de bordes activos indica una fragmentación parcial de la estructura laminar bidimensional del material, generando regiones terminales donde los átomos presentan menor coordinación y enlaces no saturados. Estas regiones poseen mayor energía superficial y reactividad química, favoreciendo la adsorción del

contaminante, la formación de especies reactivas y la transferencia electrónica durante el proceso fotocatalítico [95].

Asimismo, el incremento en la densidad de vacancias de carbono y nitrógeno genera enlaces incompletos químicamente activos que pueden funcionar como sitios de adsorción y centros de separación de cargas, contribuyendo a disminuir la recombinación electrón-hueco [96].

Por otra parte, la variación relativamente pequeña en el tamaño de cristalito indica que el proceso de exfoliación ocurre de manera controlada, sin provocar daño estructural significativo ni amorfización del material, lo cual puede resultar ventajoso para ajustar las propiedades ópticas, electrónicas y fotocatalíticas del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

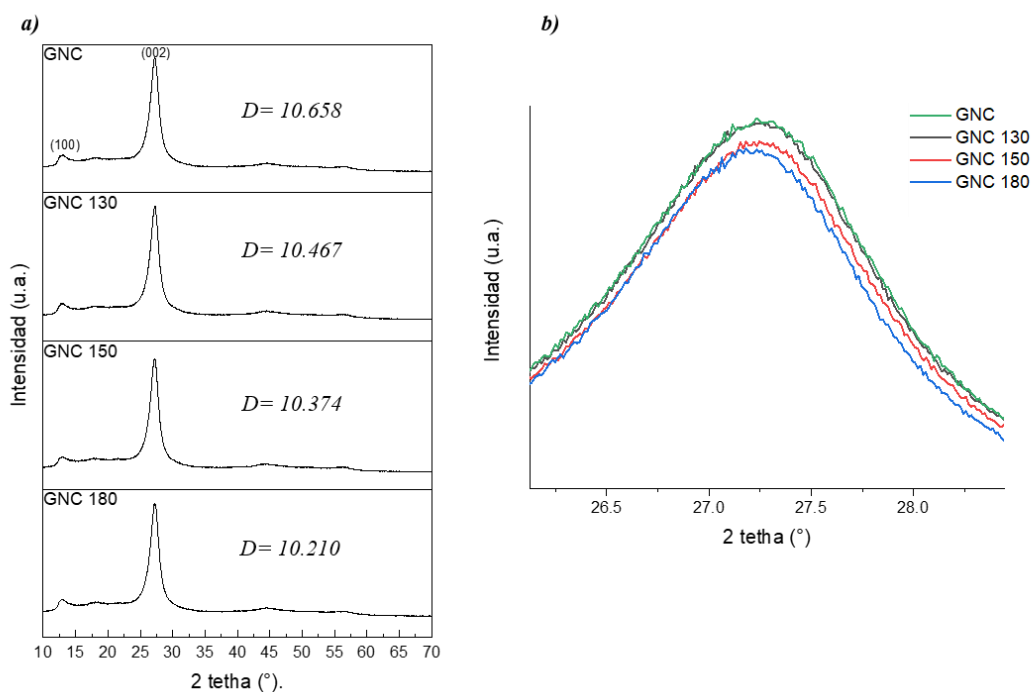
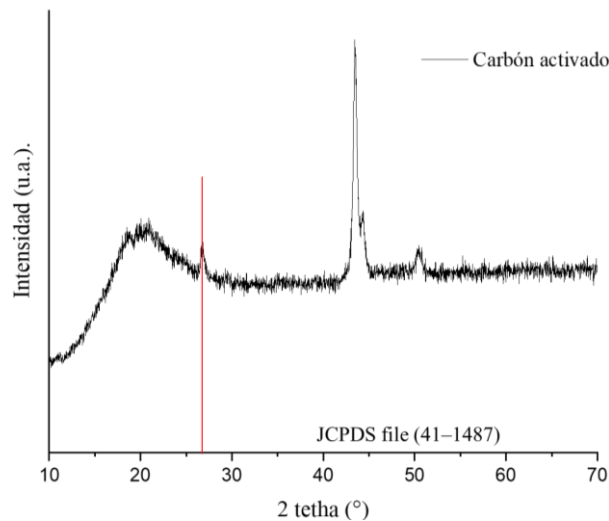


Figura 14 Patrón de difracción de rayos X del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> normal y exfoliado a) y Comparativas entre intensidades en el plano (002) b).

### 3.1.2. Caracterización estructural de las fibras de carbón activado por DRX.

De la misma manera se realizó la caracterización estructural de las fibras de carbón activado solas obtenidas de manera comercial, esto con la finalidad de conocer la composición del material que se compró y verificar de esta manera si son fibras cuya composición principal es el carbón activado; en la *figura 15* se nos presenta el patrón de difracción de rayos X, en este podemos observar distintas intensidades distintivas mostradas en la literatura del carbón activado y los materiales a base de carbón, según la carta JCPDS file (41-1487), el pico de intensidad mostrado aproximadamente a los 25-27° es característico de los materiales a base de carbón [97], [98]; según otros autores, los picos de intensidad característicos del carbón activado se encuentran entre los 10-30° y los 40-50° [99].



*Figura 15 Patrón de difracción de rayos X de la fibra de carbón activado*

### 3.1.3. Caracterización morfológica del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y sus exfoliaciones por microscopio electrónico de barrido SEM

La *figura 16* presenta las imágenes de SEM de las muestras de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> obtenidas antes y después de la exfoliación a diferentes potencias, junto con las correspondientes distribuciones de tamaño de partícula obtenidas a partir de mediciones del diámetro de Feret mediante el software ImageJ. Los resultados cuantitativos se resumen en la *tabla 6*.

*Tabla 6 Distribución del diámetro de la partícula por el software ImageJ*

| Muestra            | N    | Media (μm) | Std. Dev. (μm) | Min (μm) | Max (μm) |
|--------------------|------|------------|----------------|----------|----------|
| GNC (sin exfoliar) | 1031 | 68.24      | 69.06          | 19.19    | 600.34   |
| GNC 130 W          | 1167 | 2.52       | 3.25           | 0.46     | 30.30    |
| GNC 150 W          | 1290 | 0.79       | 1.28           | 0.05     | 13.98    |
| GNC 180 W          | 1982 | 0.51       | 0.71           | 0.04     | 6.24     |

La muestra de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> no exfoliada (*ver fig. 16(a)*) presenta una morfología altamente aglomerada, caracterizada por dominios compactos y apilados con superficies lisas y voluminosas. Esta morfología se refleja en la correspondiente distribución de tamaño de partícula (*ver fig. 16(a1)*), que muestra una distribución amplia y fuertemente sesgada hacia la derecha. El tamaño promedio de partícula para esta muestra es  $68.24 \pm 69.06 \mu\text{m}$ , con tamaños que se extienden hasta  $600 \mu\text{m}$  (*ver tabla 6*), lo que indica una severa aglomeración.

Después podemos observar la exfoliación a 130 W (GNC 130), la imagen SEM (*ver fig. 16(b)*) revela una fragmentación notable de la superficie del material, dando lugar a dominios más pequeños y separados. Este cambio morfológico se corrobora con la

distribución de tamaño de partícula mostrada en la *figura 16(b1)*, donde la distribución se desplaza hacia partículas significativamente más pequeñas en la escala micrométrica. El tamaño promedio de partícula disminuye drásticamente a  $2.52 \pm 3.25 \mu\text{m}$ , y el tamaño máximo de partícula se reduce a aproximadamente  $30 \mu\text{m}$ , confirmando que la exfoliación a esta potencia es efectiva para romper grandes aglomerados, aunque aún permanece cierto grado de dispersión en el tamaño.

Un aumento adicional de la potencia de exfoliación a 150 W (GNC 150) produce cambios morfológicos más pronunciados. Como se observa en la *figura 16(c)*, las partículas se dispersan de manera más uniforme, con una clara reducción en sus dimensiones laterales. La correspondiente distribución de tamaños (*ver fig. 16(c1)*) está dominada por partículas de tamaño submicrométrico, con un tamaño promedio de partícula de  $0.79 \pm 1.28 \mu\text{m}$  (*ver tabla 6*). A pesar de esta significativa reducción de tamaño, la distribución relativamente amplia indica la coexistencia de dominios exfoliados más pequeños con una fracción menor de partículas de mayor tamaño.

La morfología más homogénea se observa para la muestra exfoliada a 180 W (GNC 180) en la *figura 16(d)* podemos observar la micrografía SEM la cual muestra dominios finamente dispersos con mínima aglomeración, lo cual es consistente con la distribución de tamaño de partícula en la *figura 16(d1)*. Esta muestra presenta el menor tamaño promedio de partícula,  $0.51 \pm 0.71 \mu\text{m}$ , con un tamaño máximo de aproximadamente  $6.2 \mu\text{m}$  (*ver tabla 6*), lo que indica que una mayor potencia de exfoliación favorece una fragmentación más eficiente y una mayor homogeneización del tamaño de partícula.

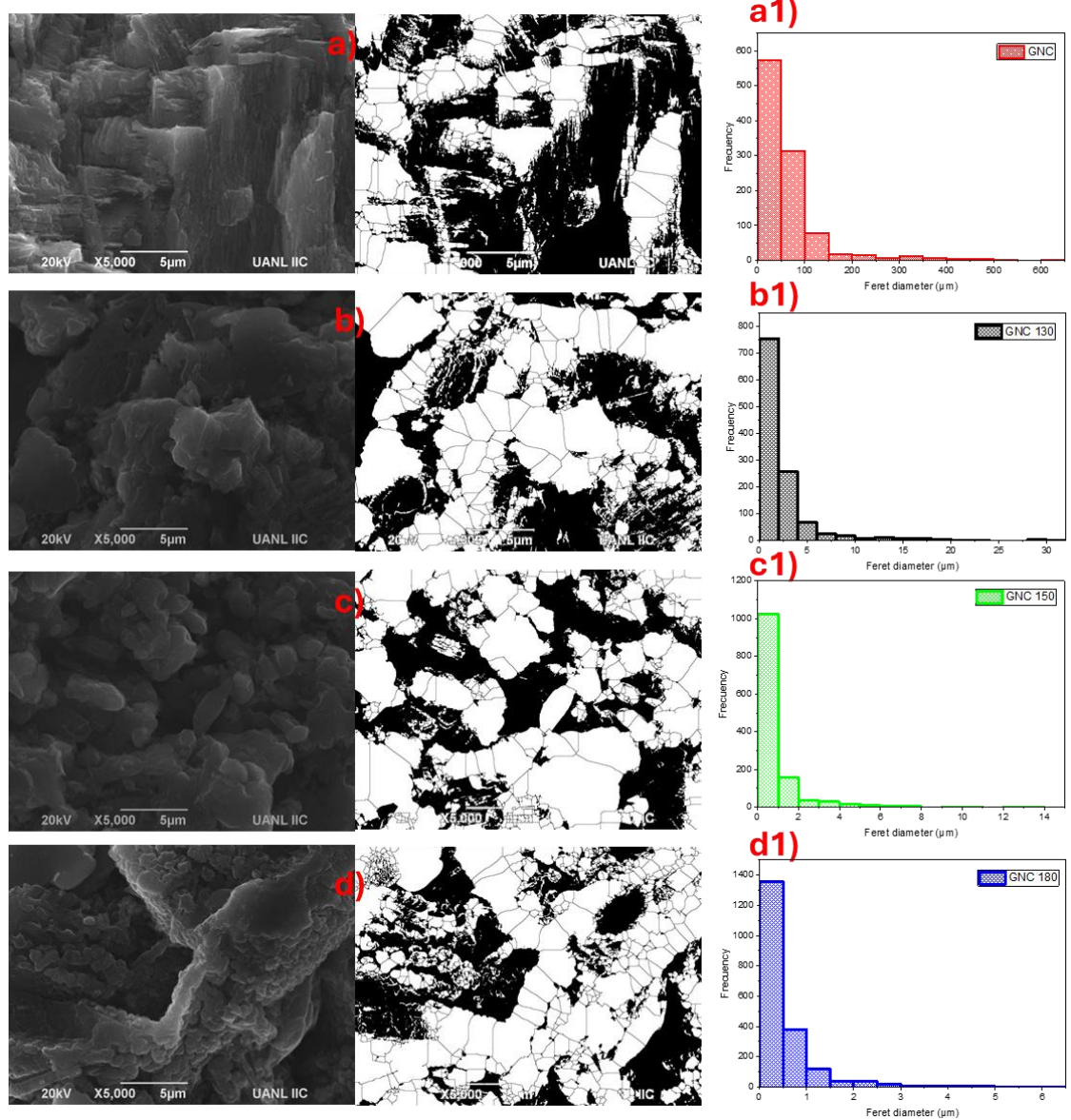


Figura 16 SEM, ImageJ e histogramas de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  a-a1) GNC, b-b1) GNC 130, c-c1) GNC 150, y d-d1) GNC 180.

#### **3.1.4. Caracterización morfológica y elemental de la fibra de carbón activado con SEM-EDS.**

Para conocer la composición elemental de las fibras de carbono y así tener un panorama más amplio para su caracterización se realizó un análisis complementario en conjunto con DRX.

La *figura 17* nos muestra el análisis morfológico por microscopio electrónico de barrido (SEM) y la composición elemental por espectroscopía de energía dispersiva (EDS).

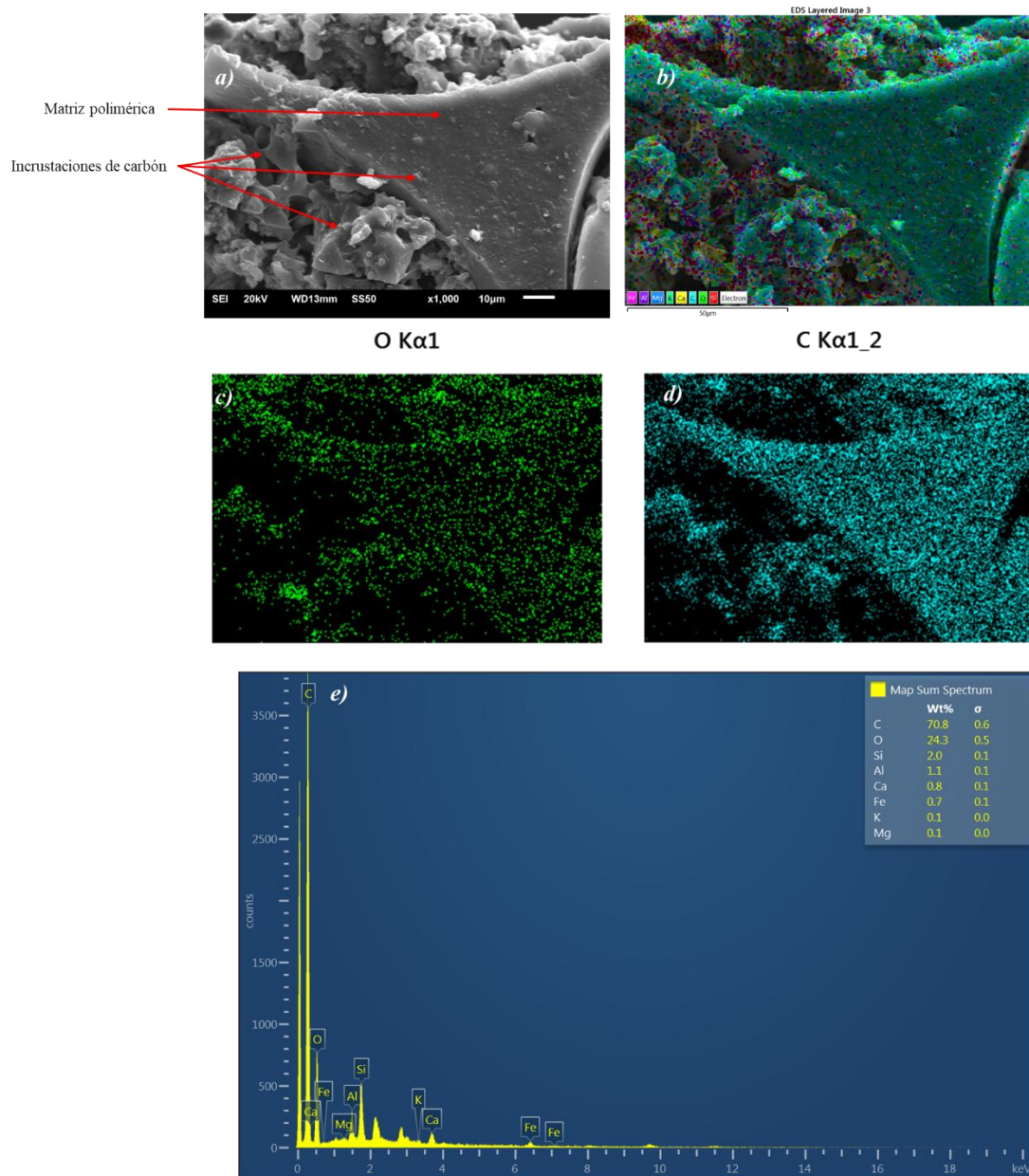
En la *figura 17a* se observa la morfología de la fibra de carbón activado obtenida por SEM típica de una fibra polimérica con incorporación de carbón activado [100]; en esta se puede apreciar una región con una geometría continua y alargada con una superficie densa y compacta que exhibe pequeñas irregularidades (flecha superior), poros y partículas adheridas distribuidas de una manera no uniforme, esta región se asocia con la matriz polimérica principal, las pequeñas partículas (tercer flecha de arriba hacia abajo sobre la matriz polimérica) pueden ser atribuibles a partículas incrustadas de carbón activado depositadas sobre la matriz polimérica o bien posibles defectos generados durante el procesamiento. La segunda flecha de arriba hacia abajo señala estructuras huecas o cavidades interconectadas que se pueden interpretar como poros formados durante la síntesis o como posibles espacios generados por la distribución heterogénea del carbón activado dentro de la matriz [101]. Finalmente, en la flecha inferior podemos observar aglomeraciones laminares y/o granulares asociados al carbón activado, son partículas irregulares con morfología escamosa o laminar adheridos a la fibra que



presentan a simple vista mayor textura rugosa en comparación a la matriz polimérica compacta.

Para complementar la caracterización morfológica por SEM y estructural por DRX, se realizó un análisis composicional EDS de la fibra polimérica a base de carbón activado.

En la *figura 17b* se presenta el mapeo elemental superpuesto, en el cual se observa una distribución de los elementos principales sobre la superficie de la fibra. En los mapas individuales mostrados en las *figuras 17c y 17d* se puede observar principalmente la presencia de carbono (C) y oxígeno (O) los cuales se encuentran ampliamente distribuidos en toda la matriz del material, esto se confirma con el espectro EDS observado en la *figura 17e*, en esta podemos observar una presencia mayoritaria de carbono (C) con un contenido aproximado de 70.8% en peso, asociado tanto a la matriz polimérica como al carbón activado incorporado. De la misma manera se detectó oxígeno como segundo elemento mayoritario con aproximadamente 24.3% en peso, lo cual puede atribuirse a grupos funcionales oxigenados presentes en la superficie del carbón activado y/o del polímero. Se encontraron también pequeñas cantidades de silicio (Si), Calcio (Ca), aluminio (Al) y hierro (Fe) presentes en concentraciones menores al 3% en peso, la presencia de estos elementos puede considerarse como trazas, y, según la literatura, podrían representar aditivos usados como rellenos minerales para mejorar las propiedades mecánicas de fibras poliméricas [102], o bien podrían representar impurezas minerales inherentes al precursor del carbón activado o del proceso de síntesis y tratamiento del material.



*Figura 17 Análisis SEM-EDS de la fibra de carbón activado sin fotocatalizador, morfología de la fibra a), mapeo elemental b), mapas de superposición del oxígeno y carbono c,d), y espectro EDS e).*

La elevada proporción de carbono y la distribución uniforme observada en el mapeo elemental sugieren una adecuada integración del carbón activado dentro de la matriz polimérica, lo que podría favorecer propiedades relacionadas con adsorción, estabilidad estructural y funcionalidad superficial del material

### 3.1.5. Determinación del área superficial mediante método BET

Para obtener el área superficial del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y sus distintas exfoliaciones se usó la técnica BET que tiene como fundamento la adsorción y desorción de nitrógeno. Tal como se observa en la *tabla 7* se obtuvieron distintos valores de área superficial; en la muestra GNC nitruro sin exfoliar se obtuvo un área superficial de 10 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> lo cual coincide con lo reportado en la literatura para este material [75], siguiendo con las distintas exfoliaciones se puede notar que hubo un incremento considerable de este valor conforme iba incrementando la potencia de trabajo de ultrasonido, teniendo un área superficial máxima de 112 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> (10 veces el área original) para el material exfoliado a 180 W de potencia (GNC 180), esto se puede correlacionar con las morfologías obtenidas de las micrografías previamente presentadas, en donde el tamaño de la partícula va en decremento y por lo tanto, se ingiere que el área específica superficial del material debe de aumentar [71].

*Tabla 7 Propiedades texturales del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y sus exfoliaciones.*

| <b>Material</b> | <b>Área superficial (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b> | <b>Tipo de isoterma (IUPAC)</b> | <b>Bucle de histéresis</b> | <b>Interpretación textural</b>                                   | <b>Implicación estructural</b>                               |
|-----------------|--------------------------------------------------------|---------------------------------|----------------------------|------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| GNC (bulk)      | 10                                                     | Tipo II                         | Ausente o muy débil        | Sólido no poroso o macroporoso con área superficial muy limitada | Estructura densa y aglomerada con capas fuertemente apiladas |
| GNC 130         | 42                                                     | Tipo IV                         | H3                         | Estructura mesoporosa con poros en forma de rendija              | Exfoliación parcial y fragmentación de dominios laminares    |

|         |     |         |                  |                                                                 |                                                                         |
|---------|-----|---------|------------------|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| GNC 150 | 69  | Tipo IV | H3               | Mesoporosidad desarrollada y aumento de la superficie accesible | Mayor separación entre capas y menor aglomeración                       |
| GNC 180 | 112 | Tipo IV | H3 (pronunciado) | Mesoporosidad bien desarrollada con poros tipo rendija          | Estructura altamente exfoliada con apilamiento interlaminaar debilitado |

Las isotermas de adsorción–desorción de  $N_2$  de las muestras de  $g-C_3N_4$  se muestran en la *figura 18* y las interpretaciones texturales se encuentran resumidas en la *tabla 7*, la muestra GNC no exfoliada presenta una isoterma tipo II, característica de sólidos no porosos o macroporosos con adsorción en multicapa. Después de la exfoliación, todas las muestras tratadas muestran isotermas tipo IV según la clasificación de la IUPAC, lo que indica el desarrollo de mesoporosidad [103].

La aparición y el ensanchamiento progresivo de los bucles de histéresis tipo H3 con el aumento de la potencia de exfoliación sugieren la formación de mesoporos con forma de rendija, asociados con el apilamiento y la separación de las capas de  $g-C_3N_4$ .

Estos resultados confirman que la exfoliación modifica eficazmente las propiedades texturales del  $g-C_3N_4$ , promoviendo estructuras mesoporosas sin saturación del tamaño de poro. Estos hallazgos son consistentes con las observaciones de SEM y respaldan la idea de que mayores áreas superficiales específicas mejoran la interfaz entre el fotocatalizador y las moléculas contaminantes. Como resultado, aumenta el número de sitios activos, lo que mejora el desempeño fotocatalítico.

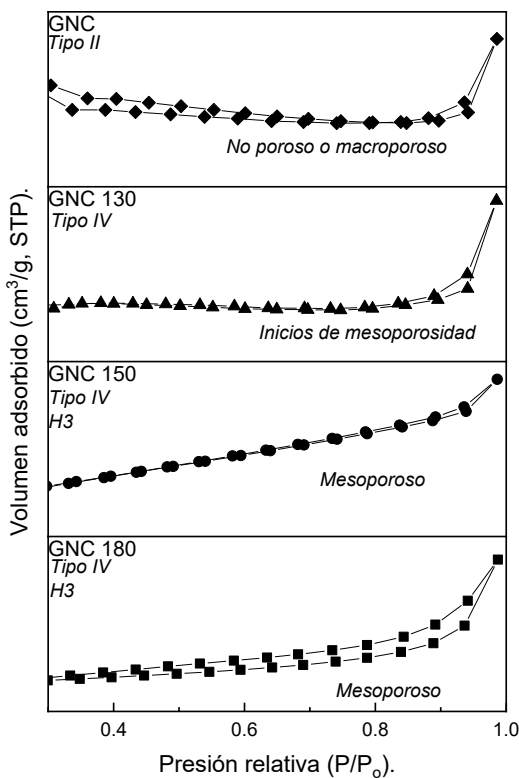


Figura 18 Isothermas del  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  y sus distintas exfoliaciones.

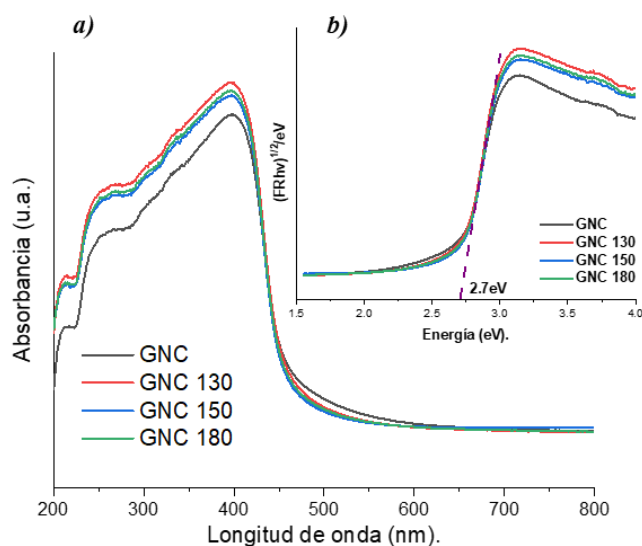
### 3.1.6. Determinación de la banda prohibida ( $E_g$ ) mediante UV-Vis (DRS).

En la figura 19a se pueden observar los espectros de absorción del  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  y sus distintas exfoliaciones, como es típico del material se visualiza un aumento en la intensidad del pico de absorbancia a partir de la longitud de onda de 470 nm y llega a un máximo de absorción en la longitud de 385 nm, a partir de este punto la intensidad comienza a disminuir; en cada una de las muestras exfoliadas se observa la misma tendencia por lo que se infiere que el bandgap de cada muestra se activa en el espectro de luz visible y ninguno sufrió cambios.

El espectro de absorción exhibe un amplio inicio en la región visible, característico de los materiales de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ . Esta absorción de luz visible ha sido atribuida principalmente a las

transiciones electrónicas  $\pi-\pi^*$  dentro de las unidades conjugadas de heptazina (tri-s-triazina) que forman la red grafitica, como consecuencia de su extensa estructura de carbono y nitrógeno enlazada mediante hibridación  $sp^2$ . Estas transiciones  $\pi-\pi^*$  son responsables de la absorción de fotones cerca del borde de banda y sustentan la moderada banda prohibida (band gap) del  $g-C_3N_4$  [104]

En la *figura 19b* se muestra la estimación del bandgap por reflectancia difusa utilizando el método de Kubelka-Munk – Tauc plot, en donde podemos observar un valor final de 2.7 eV para cada material, confirmando que no sufrió cambios en su estructura por el proceso de cavitación en su exfoliación, de la misma manera, este bandgap se encuentra en la región de la luz visible y respalda el potencial del material para aplicaciones fotocatalíticas y optoelectrónicas.

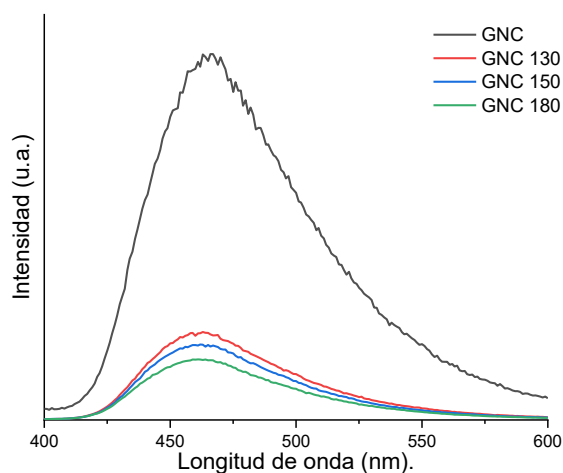


*Figura 19 Espectros de absorbancia del  $g-C_3N_4$  y sus distintas exfoliaciones a) y Determinación de la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) b).*

### 3.1.7. Caracterización óptica por fotoluminiscencia.

Se realizaron análisis por espectroscopía de fotoluminiscencia de los distintos materiales obtenidos, en donde se utilizó una onda de excitación de 360 nm= 3.4 eV para generar el electrón par-hueco y se obtuvieron los espectros mostrados en la *figura 20*; dado que este equipo mide los fotones generados por el proceso de recombinación de la excitación del electrón par-hueco es correcto deducir que entre más recombinación exista en un material más energía perdida se generará en forma de fotones y por lo tanto más intensidad en los espectros.

En la *figura 20* se puede observar por lo tanto, que el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sin exfoliar (GNC) presenta un pico en la intensidad más alto que sus distintas exfoliaciones, esto según las interpretaciones en la literatura y por el funcionamiento propio del equipo se debe a que este mismo está captando más energía producida por los fotones generados producto del proceso de recombinación, por lo que es correcto deducir que los materiales exfoliados GNC 130, 150 y 180 están presentando menos pérdida de energía y por lo tanto menos recombinación del electrón par-hueco.



*Figura 20 Espectros de fotoluminiscencia del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y sus distintas exfoliaciones.*

### **3.2. Pruebas fotocatalíticas.**

#### **3.2.1. Degradación de contaminantes emergentes con los distintos polvos del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> productos de la exfoliación.**

Se realizaron pruebas fotocatalíticas con los distintos polvos g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> exfoliados utilizando el índigo carmín (IC) como molécula experimental.

Tal como se muestra en la *figura 21*, se evaluó la evolución de la degradación del índigo carmín (IC) durante 25 minutos de irradiación utilizando una lámpara de Xenón de 35 W y una concentración inicial de 30 mgL<sup>-1</sup>. La figura presenta la cinética de degradación correspondiente a cada uno de los materiales evaluados.

En primer lugar, se analizó la fotólisis del contaminante bajo irradiación de la lámpara de Xenón, observándose una degradación prácticamente nula, lo cual confirma la estabilidad del IC frente a procesos fotoinducidos en ausencia de fotocatalizador.

Posteriormente, se evaluó el comportamiento fotocatalítico de los diferentes materiales basados en g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. El material sin exfoliar (GNC) presentó una degradación aproximada del 40 % después de 25 minutos de reacción. En contraste, los materiales exfoliados GNC 130, GNC 150 y GNC 180 mostraron un incremento significativo en la actividad fotocatalítica, alcanzando degradaciones cercanas al 100 % (*ver tabla 8*).

Entre los materiales evaluados, el GNC 180 exhibió el mejor desempeño fotocatalítico, logrando una degradación completa del contaminante en 25 minutos de irradiación, lo cual sugiere que el incremento en el grado de exfoliación favorece la generación de sitios activos, el área superficial y la eficiencia en la separación de cargas fotogeneradas.



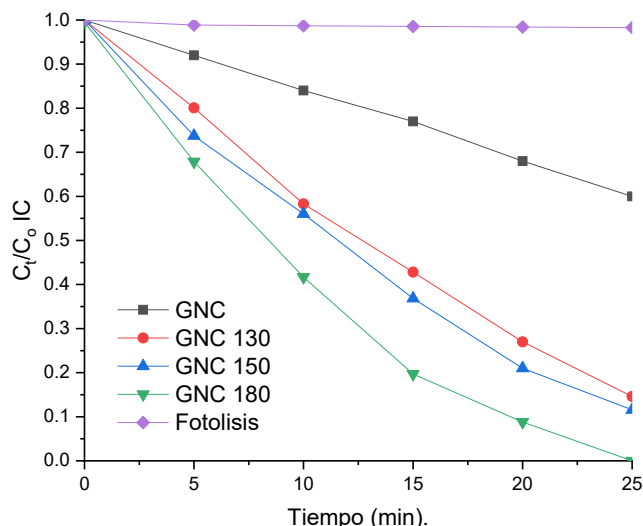


Figura 21 Degradación de IC a  $30 \text{ mgL}^{-1}$  con los distintos materiales obtenidos.

Tabla 8 Porcentaje de adsorción y degradación del  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  BULK (GNC) y exfoliados.

| Muestra | Lámpara | Tiempo de adsorción/desorción en oscuridad (min) | % Adsorción | % Degradación |
|---------|---------|--------------------------------------------------|-------------|---------------|
| GNC     | Xe 35 W | 60                                               | 10          | 40            |
| GNC 130 | Xe 35 W | 60                                               | 11          | 85.3876117    |
| GNC 150 | Xe 35 W | 60                                               | 8           | 88.4335127    |
| GNC 180 | Xe 35 W | 60                                               | 7           | 100           |

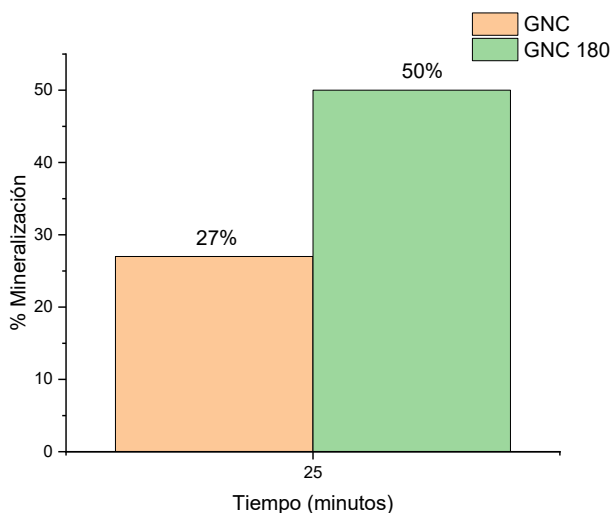
Con estas pruebas podemos observar que hay una correlación entre las distintas propiedades estudiadas a lo largo de la caracterización de cada material y su actividad fotocatalítica, ya que a mayor área superficial (*ver tabla 7*) mayor eficiencia, lo cual también se explica observando la morfología de los distintos materiales así como los espectros de fotoluminiscencia (*ver figura 20*) que nos muestran un indicio de menor tasa de recombinación del electrón par-hueco a medida que se exfolia el material con mayor potencia. Por otro lado, si observamos la tendencia de degradación del material GNC sin exfoliar, podemos notar que su eficiencia fue del 35 % teniendo una diferencia del 65 %

con respecto al GNC 180, en este sentido, podemos observar una degradación del 100 % (3 veces superior) propiciada por el material exfoliado a 180 W.

### **3.2.2. Porcentaje de mineralización de IC analizado con TOC.**

Tal como se muestra en la *figura 22*, se evaluó el porcentaje de mineralización del índigo carmín (IC) durante el proceso fotocatalítico empleando g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sin exfoliar (GNC) y la muestra exfoliada con mejor desempeño fotocatalítico (GNC 180), durante un periodo de irradiación de 25 minutos. Los resultados muestran que el material exfoliado presenta una mayor capacidad de mineralización, alcanzando aproximadamente un 50 %, en comparación con el 27 % obtenido para el GNC sin exfoliar.

Este comportamiento indica que la exfoliación del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> no solo favorece la decoloración del contaminante, sino también una mayor oxidación de los intermediarios orgánicos generados durante la degradación. La mayor mineralización observada para GNC 180 puede atribuirse al incremento del área superficial, la mayor exposición de sitios activos y una separación más eficiente de los pares electrón-hueco fotogenerados, factores que promueven la formación de especies reactivas de oxígeno capaces de oxidar progresivamente la molécula de IC. Estudios previos han reportado que los sistemas fotocatalíticos basados en g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pueden mejorar significativamente la degradación y mineralización del índigo carmín cuando se favorece la transferencia de carga y la generación de especies reactivas [105], [106].



*Figura 22 Porcentaje de mineralización de la molécula del IC a los 25 minutos.*

### 3.2.3. Pruebas de reciclabilidad.

Las pruebas de reciclabilidad (*ver figura 23a*) realizadas con GNC180 mostraron una pérdida inicial de actividad del 25 % después del primer ciclo, seguida de una estabilización en los ciclos posteriores. Después de cuatro ciclos, la reducción total en la eficiencia fotocatalítica fue del 30 %, lo que probablemente se atribuye a la pérdida de catalizador durante el proceso de recuperación, más que a una degradación estructural o funcional [75]; para verificar que no ocurrió deformación ni modificación estructural del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, se realizaron análisis de difracción de rayos X (XRD) antes y después de completar los ciclos de actividad. Como se muestra en la *figura 23b*, los picos de difracción característicos del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a 13° y 27°, correspondientes a los planos (100) y (002), respectivamente, permanecieron sin cambios. La ausencia de nuevos picos de difracción indica que la estructura se mantiene estable. No obstante, se observó una disminución en la intensidad del pico ubicado a 13°, lo cual, según la literatura, puede

atribuirse a la adsorción superficial del colorante, que conduce a la formación de defectos superficiales más que estructurales [104].

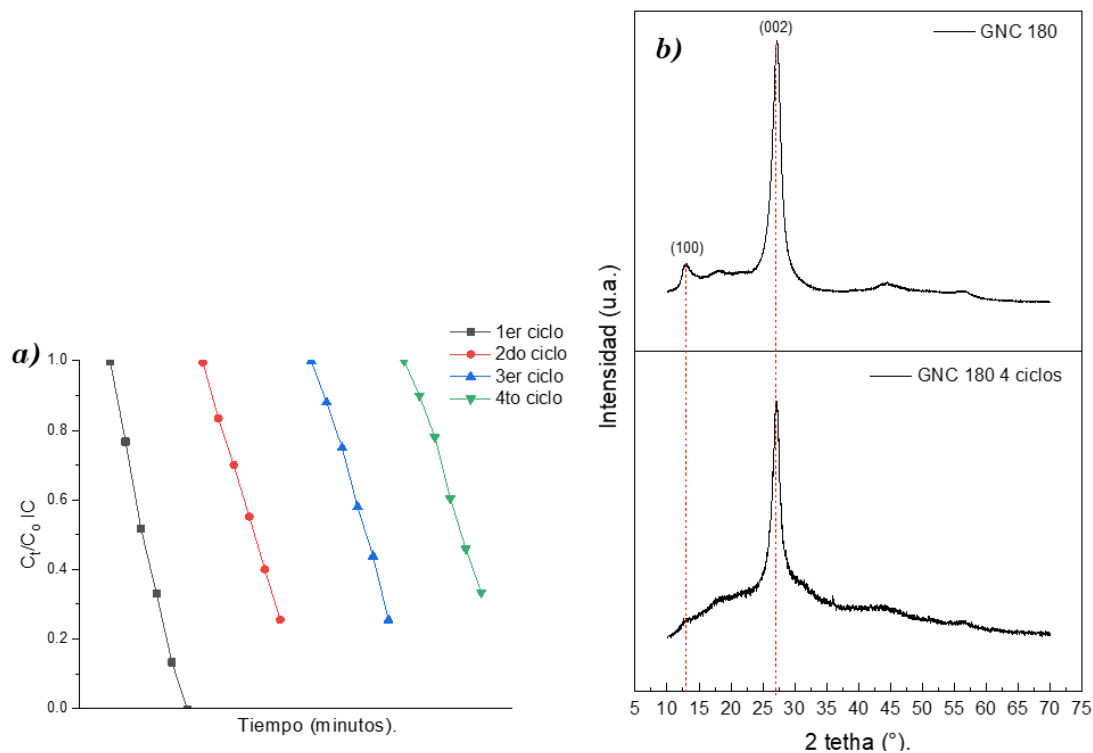


Figura 23 Pruebas de reciclabilidad del GNC 180 a 25 minutos de reacción a) y DRX antes y después de 4 ciclos b).

### 3.2.4. Determinación de la especie oxidante predominante.

La figura 24 muestra el efecto de diferentes secuestradores (scavengers) en la degradación fotocatalítica de IC y nos permite relacionar la mineralización del IC con el posible mecanismo de degradación.

La adición de isopropanol, un secuestrador de radicales hidroxilos ( $\bullet\text{OH}$ ), provocó la menor inhibición, lo que indica que los radicales  $\bullet\text{OH}$  desempeñan un papel menor en el proceso de degradación. Una inhibición más pronunciada se observó en presencia de

EDTA, lo que sugiere que los huecos fotogenerados ( $h^+$ ) contribuyen a la reacción de oxidación, aunque no son las especies dominantes.

La presencia de catalasa condujo a una reducción adicional en la eficiencia de degradación, lo que indica que el peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) actúa como un intermediario importante en la vía de reacción. Cabe destacar que la mayor inhibición se observó tras la adición de benzoquinona, un secuestrador de radicales superóxidos ( $O_2^{\bullet-}$ ), lo que demuestra que las especies  $O_2^{\bullet-}$  desempeñan un papel clave en la degradación fotocatalítica de IC.

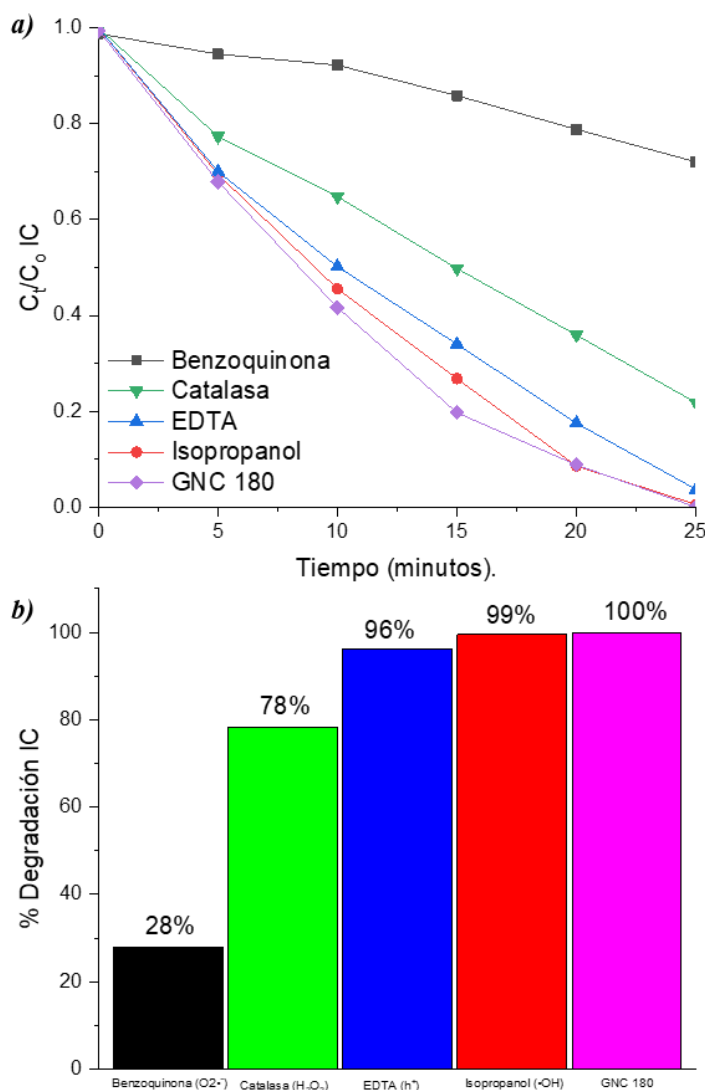


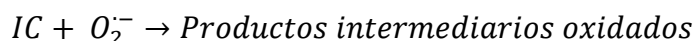
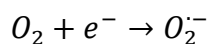
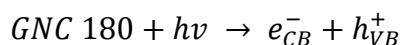
Figura 24 Pruebas de secuestro de agentes oxidantes (Scavengers), cinéticas de degradación a) y degradación en porcentajes b).

Estos resultados indican que el mecanismo de degradación está gobernado principalmente por una vía impulsada por electrones, en la que los electrones fotogenerados reaccionan con el oxígeno disuelto para formar radicales superóxidos, estos radicales favorecen la ruptura progresiva de la estructura del colorante y contribuyen a la mineralización parcial observada mediante TOC, por lo tanto, la mayor mineralización alcanzada por GNC 180 se relaciona directamente con su mecanismo fotocatalítico dominado por  $O_2^{\cdot-}$ , ya que la

exfoliación favorece la disponibilidad de electrones fotogenerados, mejora la interacción con el oxígeno disuelto y promueve la formación de especies oxidantes capaces de degradar y mineralizar parcialmente el IC, mientras que los huecos, el peróxido de hidrógeno y los radicales hidroxilos contribuyen como especies reactivas secundarias [73], [107], [108].

El mecanismo de degradación fotocatalítica del índigo carmín sobre GNC 180 podría explicarse entonces de la siguiente manera (*ver figura 25*):

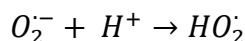
Bajo irradiación, el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> genera pares electrón-hueco; los electrones fotogenerados reaccionan con el oxígeno disuelto para formar radicales superóxidos O<sub>2</sub><sup>•-</sup>, los cuales constituyen la especie oxidante predominante. Estos radicales atacan la estructura conjugada del IC, promoviendo la ruptura del sistema cromóforo y la formación de intermediarios oxidados.

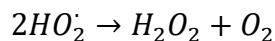


De manera secundaria, los huecos h<sup>+</sup> pueden oxidar directamente la molécula adsorbida o participar en la formación de especies ·OH.



Asimismo, el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, generado a partir de especies derivadas del superóxido, actúa como intermediario en la producción adicional de radicales oxidantes.





Finalmente, los radicales hidroxilos contribuyen en menor medida a la oxidación de intermediarios orgánicos, favoreciendo la mineralización parcial del contaminante.

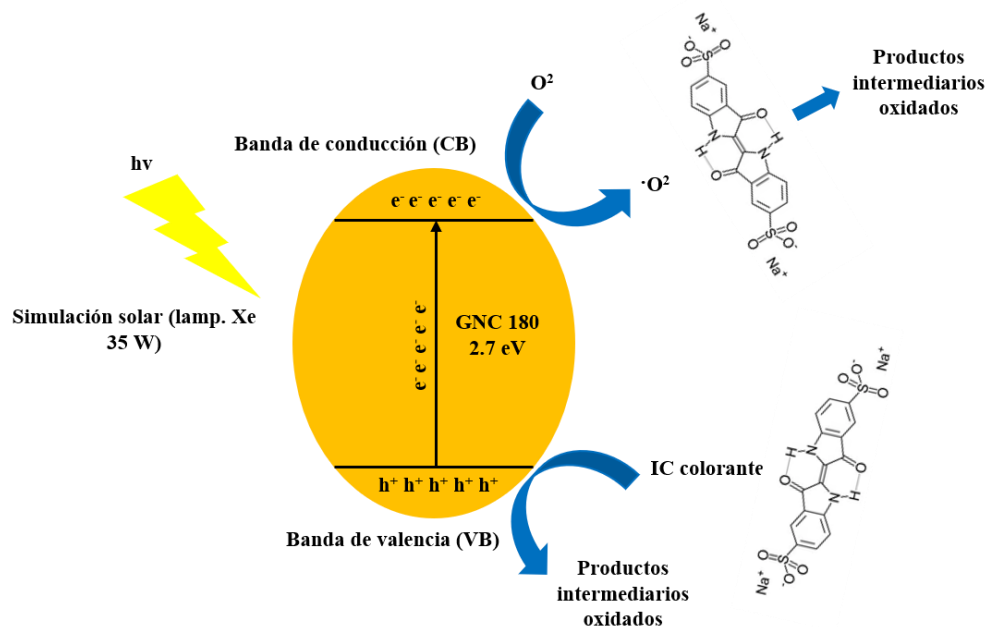
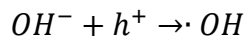
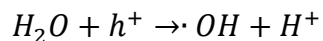


Figura 25 Propuesta de mecanismo de degradación de la molécula del IC.

### 3.2.5. Evaluación comparativa de la actividad fotocatalítica del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> exfoliado (GNC 180) en polvo utilizando sistemas de irradiación LED-Solar y SolarBox.

Una vez que se determinó al material exfoliado a 180 W de potencia como mejor material en respuesta a su control morfológico y eficiencia fotocatalítica se procedió a realizar un estudio previo a la inmovilización en dos sistemas piloto con diferentes lámparas.



La Figura 26 presenta el estudio comparativo previo a la inmovilización del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> exfoliado (GNC 180), evaluando la degradación fotocatalítica del índigo carmín (IC) a una concentración de 10 mg L<sup>-1</sup> (*ver figura 26a*) y del acetaminofén (AC) a 5 mg L<sup>-1</sup> (*ver figura 26b*), utilizando dos sistemas de irradiación distintos: LED-Solar y SolarBox. Los tiempos experimentales fueron de 60 minutos para el IC y 360 minutos para el AC.

En el caso del índigo carmín, el sistema SolarBox alcanzó una degradación completa del contaminante (100 %) en aproximadamente 30 minutos de reacción, mientras que el sistema LED-Solar presentó una degradación cercana al 70 % en el mismo intervalo de tiempo. El sistema LED-Solar logró una degradación total del IC después de aproximadamente 45 minutos de irradiación, lo que evidencia una mayor eficiencia fotocatalítica del sistema SolarBox.

Para el acetaminofén se observó una tendencia similar. Después de 360 minutos de reacción, el sistema SolarBox alcanzó una degradación aproximada del 90 %, mientras que el sistema LED-Solar presentó una degradación cercana al 75 %, mostrando nuevamente una mayor eficiencia del sistema SolarBox.

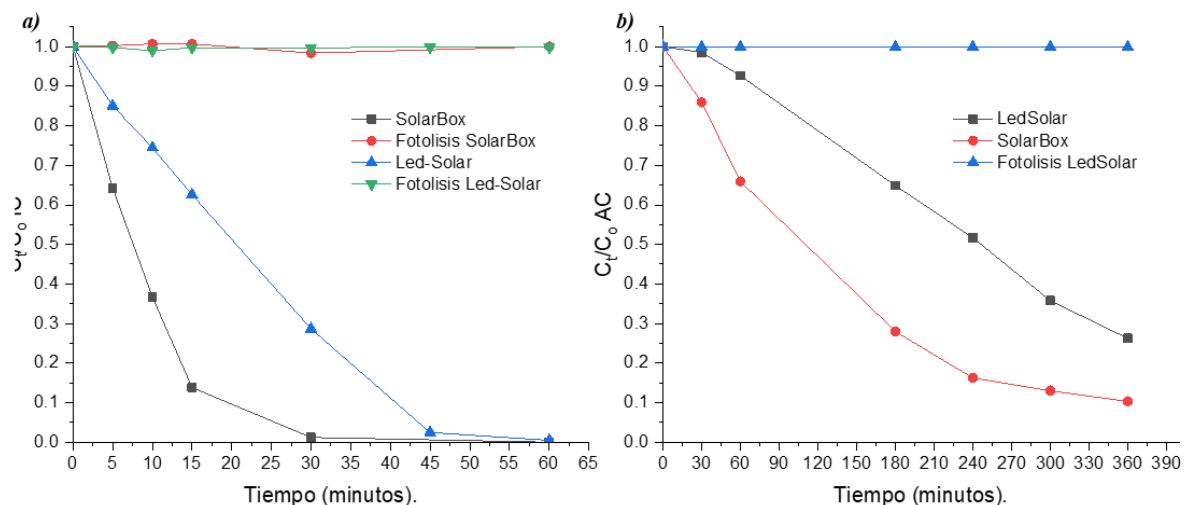


Figura 26 Degradación Fotocatalítica del IC con LED-Solar vs SolarBox a) y degradación Fotocatalítica del AC con Led-Solar vs SolarBox b).

La *tabla 9* resume los resultados obtenidos, incluyendo los tiempos de adsorción-desorción en oscuridad y los porcentajes de adsorción observados para ambos contaminantes en los diferentes sistemas de irradiación. Los resultados muestran que el fotocatalizador GNC 180 presenta una mayor capacidad de adsorción hacia la molécula de índigo carmín, exhibiendo porcentajes similares a los obtenidos previamente bajo irradiación con lámpara de Xenón (*ver tabla 8*). En contraste, el acetaminofén presentó porcentajes de adsorción considerablemente menores.

La mayor adsorción observada para el índigo carmín sugiere una afinidad superficial significativa entre la molécula del colorante y el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> exfoliado. Diversos estudios han reportado que la adsorción de colorantes aniónicos puede verse favorecida por interacciones electrostáticas y por interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre la estructura aromática conjugada del contaminante y superficies carbonosas o gráficas. Asimismo, la presencia de defectos superficiales, bordes activos y una mayor área superficial en materiales exfoliados favorece la disponibilidad de sitios de adsorción y la transferencia de carga

durante el proceso fotocatalítico [109], [110], [111]. En este sentido, la mayor adsorción del IC probablemente favorece un mecanismo combinado de adsorción-fotodegradación, donde la proximidad entre la molécula adsorbida y las especies reactivas fotogeneradas incrementa la eficiencia de oxidación del contaminante.

Por otra parte, la menor adsorción y degradación observada para el acetaminofén podría atribuirse a la limitada afinidad superficial entre la molécula farmacéutica y el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> exfoliado, comportamiento previamente reportado en sistemas fotocatalíticos basados en g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, donde el acetaminofén presenta porcentajes de adsorción relativamente bajos en condiciones oscuras. Asimismo, la mayor estabilidad química y complejidad estructural del fármaco implican rutas oxidativas más complejas, involucrando múltiples intermediarios y mayores tiempos de reacción para alcanzar una degradación y mineralización significativas. Diversos estudios han señalado que, aunque la mejora en separación de carga y generación de especies reactivas en g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> favorece la degradación del acetaminofén, este tipo de contaminantes farmacéuticos presentan cinéticas de oxidación más lentas en comparación con colorantes orgánicos como el índigo carmín [112], [113], [114].

*Tabla 9 Porcentajes de adsorción y degradación en pruebas de degradación con sistemas SolarBox y LED-Solar.*

| Muestra | Contaminante  | Concentración (mgL <sup>-1</sup> ) | Sistema   | T. de ads en oscuridad (min) | % Ads. | T. De degradación (min) | % Degr. |
|---------|---------------|------------------------------------|-----------|------------------------------|--------|-------------------------|---------|
| GNC 180 | Índigo Carmín | 10                                 | LED-Solar | 100                          | 14     | 30                      | 75      |
| GNC 180 | Índigo Carmín | 10                                 | SolarBox  | 100                          | 15     | 30                      | 100     |
| GNC 180 | Paracetamol   | 5                                  | LED-Solar | 60                           | 3.8    | 360                     | 75      |
| GNC 180 | Paracetamol   | 5                                  | SolarBox  | 60                           | 0.3    | 360                     | 90      |

Analizando los resultados en la degradación con las distintas lámparas, la mayor eficiencia observada en el sistema SolarBox puede relacionarse con una mejor correspondencia entre la irradiación incidente y las propiedades ópticas del GNC 180. Este material presenta absorción entre 300 y 470 nm, con una absorción máxima cercana a 385 nm y un band gap de 2.7 eV, lo que indica que puede activarse principalmente con radiación UV cercana y visible de alta energía.

En el sistema LED-Solar, el espectro de emisión se encuentra entre 380 y 480 nm, por lo que existe una superposición parcial con la región de absorción del GNC 180. Esta condición permite activar el fotocatalizador, especialmente alrededor de 385 nm; sin embargo, gran parte de la emisión se extiende hacia longitudes de onda cercanas a 480 nm, donde la absorción del material disminuye considerablemente. Por ello, aunque el sistema LED-Solar logra degradar los contaminantes, la generación de pares electrón-hueco podría ser menos eficiente.

Adicionalmente, el sistema LED-Solar emplea cuatro lámparas LED de 10 W cada una, lo que representa una potencia eléctrica total aproximada de 40 W. No obstante, en procesos fotocatalíticos la potencia eléctrica consumida no necesariamente corresponde a la potencia radiante efectiva que llega al fotocatalizador, debido a pérdidas energéticas asociadas a calor, reflexión y emisión fuera de la región espectral útil del material.

Por otra parte, la SolarBox 3000e opera con una irradiancia controlada de  $500 \text{ W m}^{-2}$  y filtros para radiación UV e IR. Considerando un área irradiada aproximada de  $420 \times 200 \text{ mm}$  ( $0.084 \text{ m}^2$ ) la SolarBox proporciona aproximadamente 42 W de potencia radiante efectiva sobre la superficie irradiada. Aunque este valor es similar a la potencia eléctrica

total del sistema LED-Solar, la SolarBox probablemente presenta una mayor eficiencia fotónica debido a una irradiación más uniforme y una distribución de luz más favorable dentro de la región de absorción del GNC 180

Asimismo, la geometría cerrada y reflectiva de ambos sistemas favorece la reflexión interna de la luz; sin embargo, la SolarBox, al ser un sistema diseñado específicamente para simulación solar controlada, probablemente proporciona una irradiación más uniforme y una mayor densidad de fotones útiles sobre toda la suspensión fotocatalítica debido a que emite un espectro más amplio más parecido al sol, esto genera más fotones cerca de la región de activación del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (385 nm). Esto favorece una generación más eficiente de pares electrón-hueco, como consecuencia, se incrementa la generación de pares electrón-hueco y, posteriormente, la formación de especies reactivas oxidantes como O<sub>2</sub>•<sup>-</sup>, h<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y •OH.

En conjunto, los resultados sugieren que la mayor eficiencia del sistema SolarBox se debe a la combinación de una mayor irradiancia, mejor distribución espectral dentro de la zona activa del GNC 180 y una irradiación más homogénea, lo que favorece la activación fotocatalítica del material.

Finalmente, considerando los resultados obtenidos, se seleccionó el sistema SolarBox para las pruebas posteriores de inmovilización del GNC 180 sobre filtros de carbón activado, debido a su mayor eficiencia fotocatalítica en la degradación de ambos contaminantes.

### **3.3.Degradación de contaminantes emergentes con fibras de carbono impregnadas de GNC 180 en sistema piloto “SolarBox”.**

Una vez que se realizaron las pruebas preliminares y se determinaron los materiales y parámetros óptimos en la remoción de IC y AC por medio de la fotocátalisis (mejor material exfoliado-GNC 180 y mejor sistema experimental de lámparas-SolarBox), se inmovilizó por los métodos “Deep-Coating” y “Ultrasonic-Coating” (*ver figuras 9 y 10*) sobre las fibras de carbón activado; a cada grupo de fibras inmovilizadas con estas dos técnicas se le realizaron pruebas fotocatalíticas en el sistema “SolarBox” con dos configuraciones distintas: “recirculación” y “flujo continuo” (*ver figura 13*), a partir de aquí estuvimos midiendo distintos parámetros, primero, la mejor técnica para la inmovilización del GNC 180 sobre la fibra, su actividad fotocatalítica, la capacidad de adsorción de las fibras sin GNC 180 de los contaminantes así como la capacidad de adsorción de las fibras inmovilizadas, y finalmente comparar las dos configuraciones del sistema, en específico se quiso monitorear la configuración en flujo continuo debido a que es un sistema experimental para su aplicación en la vida real como un sistema de entrada y salida “In-Out” escalable en casas tipo habitación para la purificación de agua del hogar.

#### **3.3.1. Degradación de Indigo Carmín y Acetaminofén en sistema SolarBox con configuración en recirculación con las fibras impregnadas de GNC 180.**

La *figura 27* nos presenta el comportamiento de las fibras de carbón activado solas e impregnadas con GNC 180 en presencia del contaminante IC a  $10 \text{ mgL}^{-1}$  en el sistema “SolarBox” en modo de recirculación.

En la *figura 27a* podemos observar los porcentajes de adsorción en oscuridad para cada una de las fibras a las 24 horas, aquí se aprecia una tendencia similar a la adsorción para cada tratamiento de inmovilización, 41% para las fibras impregnadas por Ultrasonic-coating y 43% para las fibras impregnadas por Dip-coating, para las fibras solas el porcentaje de adsorción se redujo a 34%, esta tendencia era de esperarse, como se comentó previamente (*ver tabla 9*), el GNC 180 tuvo una afinidad a adsorber la molécula del IC posiblemente por procesos superficiales electrostáticos, por lo tanto, se puede pensar que las fibras impregnadas con GNC 180 están adsorbiendo al contaminante sobre la superficie de la fibra expuesta y sobre la superficie del GNC 180 inmovilizado en la superficie de la fibra, aumentando de esta manera su porcentaje de adsorción en oscuridad, por otro lado, la fibra sin GNC 180 inmovilizado únicamente adsorbió sobre la superficie expuesta de esta misma, disminuyendo ese porcentaje atribuido al GNC 180.

Después de este periodo de adsorción en oscuridad de 24 horas, se encendió la lámpara para inducir a la fotocatálisis, el tiempo de reacción en presencia de luz fue de 300 minutos.

En la *figura 27b* podemos observar las cinéticas de degradación para cada tratamiento de inmovilización, así como el de la fibra sola iniciando desde el porcentaje adsorbido después del periodo de oscuridad; la tendencia es similar para cada una de las muestras, las fibras impregnadas llegan a un total de degradación de 90% a los 300 minutos, mientras que la fibra sola llega a un 80% de remoción, esto último, en primera instancia podría indicarnos un proceso de adsorción, fotosensibilización y transferencia electrónica superficial.

La elevada área superficial y la naturaleza grafitica del carbón activado favorecen la adsorción del índigo carmín, incrementando la concentración local del contaminante cerca de regiones reactivas y facilitando su interacción con especies oxidantes.

Adicionalmente, debido a la naturaleza conjugada del índigo carmín, la molécula puede absorber radiación visible y alcanzar estados electrónicamente excitados. Estos estados excitados pueden participar en procesos de fotosensibilización, transfiriendo electrones hacia el oxígeno disuelto o hacia superficies carbonosas, favoreciendo la formación de radicales superóxido  $O_2^-$ . Además, los dominios grafiticos y electrones  $\pi$  deslocalizados del carbón activado pueden actuar como mediadores o reservorios electrónicos, facilitando la transferencia superficial de carga y promoviendo indirectamente la generación de especies reactivas de oxígeno. Aunque este proceso no corresponde a una fotocatalisis semiconductor convencional, puede contribuir parcialmente a la degradación fotoinducida del IC y potenciar el desempeño del sistema híbrido fibra-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [115], [116].

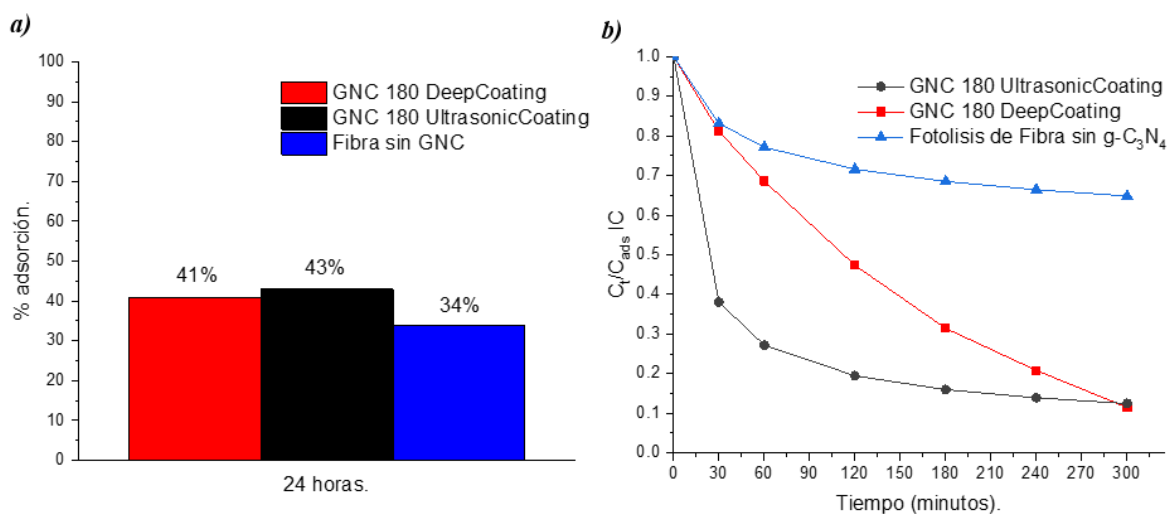


Figura 27 Degradación de IC ( $10 \text{ mgL}^{-1}$ ) en sistema SolarBox-Recirculación, porcentaje de adsorción en oscuridad a las 24 h a) y cinética de degradación b).



Los resultados obtenidos muestran que el método de impregnación influye significativamente tanto en la capacidad adsorbente como en el desempeño fotocatalítico de las fibras funcionalizadas. El sistema preparado mediante ultrasonic-coating presentó el mayor porcentaje de adsorción en oscuridad, lo que sugiere una mejor dispersión del GNC 180 y una mayor disponibilidad de sitios superficiales para la interacción con el contaminante. Sin embargo, el sistema deep-coating mostró la cinética de degradación fotocatalítica más rápida, indicando que una mayor adsorción no necesariamente conduce a una mayor eficiencia fotocatalítica.

Este comportamiento probablemente se relaciona con diferencias en la exposición óptica y distribución superficial del fotocatalizador. En el sistema Dip-coating, el GNC 180 podría encontrarse más expuesto a la irradiación incidente, favoreciendo la generación de pares electrón-hueco y especies reactivas oxidantes. Por otro lado, aunque el ultrasonic-coating favorece la dispersión y adsorción del contaminante, parte del material fotocatalítico podría quedar embebido dentro de la matriz fibrosa, reduciendo parcialmente la irradiación efectiva sobre algunas regiones activas.

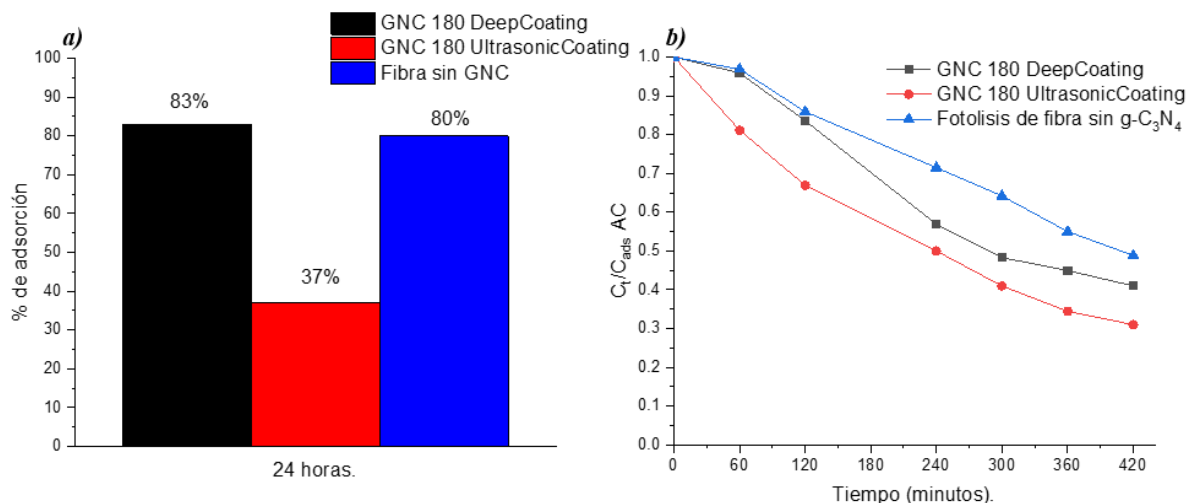


Figura 28 Degradación de AC ( $5 \text{ mgL}^{-1}$ ) en sistema SolarBox-Recirculación, porcentaje de adsorción en oscuridad a las 24 h a) y cinética de degradación b).

La figura 28 presenta el comportamiento de adsorción y degradación del acetaminofén (AC,  $5 \text{ mg L}^{-1}$ ) empleando las fibras funcionalizadas con GNC 180 bajo irradiación en el sistema SolarBox en modo recirculación. A diferencia de lo observado para el índigo carmín, el AC mostró una tendencia de adsorción distinta dependiendo del método de inmovilización del fotocatalizador sobre la fibra de carbón activado.

Como se observa en la figura 28a, la fibra impregnada mediante Dip-coating presentó la mayor adsorción de AC, alcanzando aproximadamente 83 % después de 24 h en oscuridad. Este valor fue muy cercano al obtenido con la fibra sin GNC 180, la cual adsorbió alrededor de 80 %. En contraste, la fibra modificada mediante Ultrasonic-coating presentó una adsorción considerablemente menor, cercana al 37 %.

Este comportamiento sugiere que el método de inmovilización modifica significativamente la disponibilidad de la superficie adsorbente de la fibra. En el caso del Ultrasonic-coating, la cavitación ultrasónica pudo favorecer una dispersión más

homogénea del GNC 180 sobre la superficie externa e interna de la matriz porosa del carbón activado. Sin embargo, debido a la baja afinidad previamente observada entre el AC y el  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , una mayor cobertura del fotocatalizador sobre la fibra podría reducir la cantidad de superficie carbonosa disponible para adsorber el fármaco. Como resultado, la capacidad adsorbente global del sistema disminuye.

Por otro lado, el método Dip-coating probablemente genera una capa más compacta y localizada de GNC 180 sobre regiones externas de la fibra, sin cubrir completamente la porosidad interna del carbón activado. Esto permite que la fibra conserve gran parte de su capacidad adsorbente natural hacia el acetaminofén, mientras que el GNC 180 permanece disponible en la superficie para participar posteriormente en el proceso fotocatalítico. Esta hipótesis es consistente con la similitud entre la adsorción observada para la fibra Dip-coating y la fibra sin GNC 180.

La diferencia aproximada de 3 % entre la fibra Dip-coating y la fibra sin GNC 180 podría atribuirse a una contribución adicional del GNC 180 inmovilizado, ya sea por adsorción superficial limitada o por modificación de la interacción contaminante–superficie. No obstante, dado que la diferencia es pequeña, debe interpretarse con cautela y no como evidencia concluyente de una adsorción significativa del AC sobre el fotocatalizador.

En cuanto a la cinética mostrada en la *figura 28b*, las fibras funcionalizadas presentan una mayor disminución de  $C_t/C_{ads}$  en comparación con la fibra sin GNC 180, lo que evidencia la contribución fotocatalítica del material inmovilizado. Entre los sistemas evaluados, la fibra preparada mediante Ultrasonic-Coating muestra la mayor degradación posterior a la etapa de adsorción (70% de degradación después de normalizar), a pesar de haber

presentado la menor adsorción inicial. Esto sugiere que una menor adsorción no necesariamente implica menor actividad fotocatalítica, ya que el desempeño bajo irradiación depende también de la dispersión del GNC 180, la exposición de sitios activos, la transferencia de carga y la interacción con el oxígeno disuelto.

En este sentido, el Ultrasonic-coating podría favorecer una distribución más eficiente del fotocatalizador, facilitando la generación de especies reactivas bajo irradiación, mientras que el Dip-coating conserva una mayor capacidad adsorbente de la fibra, pero puede presentar una menor exposición efectiva o menor dispersión del GNC 180. Por ello, los resultados sugieren que el tratamiento Dip-coating favorece principalmente la adsorción del AC, mientras que el Ultrasonic-coating favorece en mayor medida la etapa fotocatalítica.

Por otro lado, la disminución observada para la fibra sin GNC 180 probablemente no corresponde exclusivamente a un proceso de fotólisis del acetaminofén, sino principalmente a un fenómeno de adsorción continua dentro de la matriz porosa del carbón activado. Debido a la elevada capacidad adsorbente de la fibra y a la complejidad difusional asociada a su estructura microporosa y mesoporosa, es posible que el equilibrio adsorción-desorción no se alcanzara completamente durante las 24 h iniciales en oscuridad. Bajo condiciones de recirculación, el flujo continuo de la solución podría favorecer la redistribución y penetración progresiva del contaminante hacia regiones internas de la fibra, ocasionando una remoción gradual adicional del AC durante la etapa de irradiación.

En conjunto, la *figura 28* demuestra que la remoción del acetaminofén en fibras funcionalizadas depende de un equilibrio entre adsorción y fotocátalisis. Para el AC, la fibra de carbón activado desempeña un papel dominante en la adsorción inicial, mientras que el GNC 180 inmovilizado contribuye principalmente durante la etapa de irradiación. Esto confirma que el comportamiento del sistema híbrido fibra–GNC 180 depende tanto de la naturaleza química del contaminante como del método de inmovilización del fotocatalizador.

*Tabla 10 Material inmovilizado y su pérdida después de la degradación en sistema en recirculación.*

| <b>Método de impregnación</b> | <b>Sistema</b> | <b>Contaminante</b> | <b>Material inmovilizado (g)</b> | <b>Material perdido (g) / %</b> |
|-------------------------------|----------------|---------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| <b>UltrasonicCoating</b>      | Recirculación  | Indigo Carmin       | 0.032                            | 0.0052 / 16%                    |
| <b>DipCoating</b>             | Recirculación  | Indigo Carmin       | 0.2189                           | 0.012 / 5.9%                    |
| <b>UltrasonicCoating</b>      | Recirculación  | Acetaminofén        | 0.044                            | 0.005 / 11%                     |
| <b>DipCoating</b>             | Recirculación  | Acetaminofén        | 0.2684                           | 0.0126 / 4.7%                   |

La *tabla 10*, en conjunto con las *figuras 27 y 28*, permite correlacionar el comportamiento fotocatalítico y adsorbente de las fibras funcionalizadas con la estabilidad mecánica del recubrimiento generado por cada método de inmovilización. Los resultados sugieren que las diferencias observadas entre los sistemas Ultrasonic-coating y Dip-coating no solo dependen de la cantidad de GNC 180 depositado, sino también de la naturaleza de las interacciones interfaciales promovidas por el solvente utilizado durante la inmovilización. El método Dip-coating, realizado con una dispersión de GNC 180 en isopropanol, presentó la mayor cantidad de material inmovilizado para ambos contaminantes,

alcanzando 0.2189 g para índigo carmín y 0.2684 g para acetaminofén. Además, este sistema mostró las menores pérdidas relativas de material después de la reacción fotocatalítica en recirculación, con desprendimientos de únicamente 5.9 % y 4.7 %, respectivamente. Estos resultados evidencian una mayor estabilidad mecánica del recubrimiento fotocatalítico bajo condiciones dinámicas de operación.

Este comportamiento probablemente se relaciona con las propiedades fisicoquímicas del isopropanol utilizado durante la inmovilización. Debido a su menor tensión superficial y mayor afinidad con superficies carbonosas parcialmente hidrofóbicas y gráficas, el isopropanol pudo favorecer una mejor humectación de la fibra y un contacto interfacial más íntimo entre el GNC 180 y la matriz carbonosa. Durante el secado a 80 °C por 24 h, la evaporación progresiva del solvente probablemente promovió una reorganización y compactación más eficiente del recubrimiento, fortaleciendo las interacciones interfaciales mediante puentes de hidrógeno, interacciones dipolo–dipolo e interacciones  $\pi$ – $\pi$  entre regiones conjugadas del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y los dominios gráficos del carbón activado [117], [118], [119].

Como consecuencia, el método Dip-coating probablemente generó capas más compactas, continuas y mecánicamente resistentes, capaces de soportar mejor el arrastre hidráulico inducido por el sistema de recirculación. Esto explica por qué, a pesar de presentar mayores pérdidas absolutas de masa (0.012 g), las pérdidas relativas fueron considerablemente menores en comparación con el Ultrasonic-coating.

Por otro lado, el método Ultrasonic-coating, realizado utilizando una dispersión acuosa y cavitación ultrasónica, mostró un comportamiento distinto. La elevada polaridad y tensión

superficial del agua, combinadas con el efecto del ultrasonido, probablemente favorecieron una dispersión más homogénea del GNC 180 y una mayor penetración del material dentro de cavidades internas y regiones porosas de la fibra. Esto concuerda con los resultados de adsorción observados en la *figura 27* para índigo carmín, donde el Ultrasonic-coating presentó la mayor adsorción inicial, indicando una elevada disponibilidad superficial y una mejor distribución del fotocatalizador.

Sin embargo, esta misma dispersión más fina y heterogénea probablemente ocasionó que parte del GNC 180 permaneciera retenido principalmente mediante interacciones físicas relativamente débiles, tales como fuerzas de Van der Waals, puentes de hidrógeno y atrapamiento mecánico superficial. Bajo condiciones de recirculación continua, estas interacciones serían más susceptibles al desprendimiento hidráulico, explicando las mayores pérdidas relativas de material observadas para este método (16 % para IC y 11 % para AC).

La diferencia en comportamiento entre ambos contaminantes también resulta relevante. En el caso del índigo carmín, el sistema Ultrasonic-coating mostró mayor adsorción y buena actividad fotocatalítica, probablemente debido a la fuerte afinidad del colorante tanto por la fibra de carbón activado como por las regiones activas del GNC 180. Esto favorece un mecanismo sinérgico adsorción–fotocatálisis, aunque también podría incrementar localmente las fuerzas de arrastre y la interacción del flujo con regiones superficialmente ancladas del fotocatalizador, favoreciendo el desprendimiento parcial del material.

Para el acetaminofén, la situación fue diferente. Debido a la menor afinidad del fármaco hacia el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y a su mayor dependencia de la adsorción sobre la fibra carbonosa, el método Dip-coating conservó una alta capacidad adsorbente y simultáneamente mostró una mejor estabilidad mecánica. Esto sugiere que el recubrimiento compacto generado mediante isopropanol permitió mantener regiones internas adsorbentes de la fibra mientras el GNC 180 permanecía firmemente adherido en la superficie externa.

En conjunto, los resultados indican que el comportamiento mecánico de las fibras funcionalizadas está fuertemente influenciado por el solvente utilizado, las interacciones entre fibra-GNC 180 y la distribución espacial del fotocatalizador dentro de la matriz de la fibra de carbón activado.

Por lo tanto, el método Dip-coating mostró un mejor desempeño desde el punto de vista de estabilidad mecánica y retención del material fotocatalítico, mientras que el Ultrasonic-coating favoreció una mayor dispersión y accesibilidad superficial del GNC 180, aunque con menor resistencia al desprendimiento bajo operación en recirculación. No obstante, los resultados sugieren que aún existe margen de optimización en la estrategia de inmovilización, particularmente para mejorar la adherencia del GNC 180 sin comprometer la dispersión y accesibilidad superficial del material fotocatalítico.

### **3.3.2. Degradación de Indigo Carmín y Acetaminofén en sistema SolarBox con configuración en flujo continuo con las fibras impregnadas de GNC 180.**

Las *figuras 29 y 30* presentan el comportamiento de adsorción y degradación fotocatalítica de índigo carmín (IC) y acetaminofén (AC) empleando las fibras funcionalizadas con



GNC 180 en una configuración de flujo continuo (IN–OUT) dentro del sistema SolarBox. A diferencia del sistema en recirculación previamente evaluado, en esta configuración las alícuotas fueron tomadas directamente desde la salida del cilindro fotocatalítico colocado dentro de la cámara de irradiación, permitiendo evaluar el desempeño del sistema bajo condiciones más cercanas a una posible aplicación real en dispositivos portátiles o sistemas piloto de tratamiento de agua.

El esquema mostrado en la *figura 13* permite observar el funcionamiento hidráulico del sistema. La solución contaminante es impulsada continuamente mediante una bomba peristáltica hacia el cilindro que contiene las fibras funcionalizadas, el cual permanece irradiado dentro de la cámara SolarBox. Posteriormente, el efluente tratado es recolectado directamente a la salida del sistema (OUT), simulando un proceso continuo de depuración. Esta configuración resulta particularmente relevante debido a que representa un modelo preliminar para futuras aplicaciones domésticas o sistemas de tratamiento descentralizados.

En el caso del índigo carmín (*ver figura 29a*), los porcentajes de adsorción en oscuridad fueron considerablemente menores en comparación con el sistema en recirculación. Esto puede atribuirse a las diferencias hidrodinámicas entre ambos sistemas. En la configuración IN–OUT, el tiempo de residencia del contaminante dentro del cilindro fotocatalítico es menor y el contacto entre la solución y las fibras ocurre de manera transitoria, limitando el tiempo disponible para alcanzar el equilibrio adsorción-desorción sobre la superficie del carbón activado y del GNC 180.

Aun bajo estas condiciones, las fibras funcionalizadas mantuvieron capacidad adsorbente hacia el IC. La fibra preparada mediante Dip-coating presentó una adsorción ligeramente mayor respecto al Ultrasonic-coating, mientras que la fibra sin GNC mostró el porcentaje de adsorción más elevado. Esto sugiere nuevamente que la cobertura superficial del GNC 180 modifica parcialmente la disponibilidad de los sitios adsorbentes propios del carbón activado. Cuando la superficie carbonosa permanece más expuesta, como probablemente ocurre en la fibra sin recubrimiento o parcialmente cubierta, la adsorción del colorante se favorece debido a las fuertes interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre el IC y los dominios grafiticos de la fibra.

Sin embargo, la cinética mostrada en la *figura 29b* evidencia que las fibras funcionalizadas con GNC 180 presentan una degradación fotocatalítica significativamente superior a la fibra sin recubrimiento. Particularmente, el sistema preparado mediante Ultrasonic-coating mostró una ligera mayor velocidad de degradación y alcanzó prácticamente la remoción total del contaminante al final de la reacción. Este comportamiento sugiere que, aunque el sistema Dip-coating puede conservar una mayor estabilidad mecánica y una mayor cantidad de material inmovilizado, el Ultrasonic-coating favorece una distribución más homogénea y accesible del GNC 180, incrementando la exposición efectiva de sitios activos a la irradiación incidente.

En sistemas de flujo continuo, esta dispersión homogénea adquiere especial importancia, ya que el contaminante solo permanece un tiempo limitado dentro del reactor fotocatalítico. Por ello, la eficiencia del sistema depende en gran medida de la rapidez con la que se generan especies reactivas oxidantes sobre la superficie irradiada. Una mayor accesibilidad superficial del GNC 180 probablemente favorece una generación más

eficiente de pares electrón-hueco y radicales oxidantes, particularmente radicales superóxidos, acelerando la degradación del IC incluso bajo tiempos de contacto reducidos

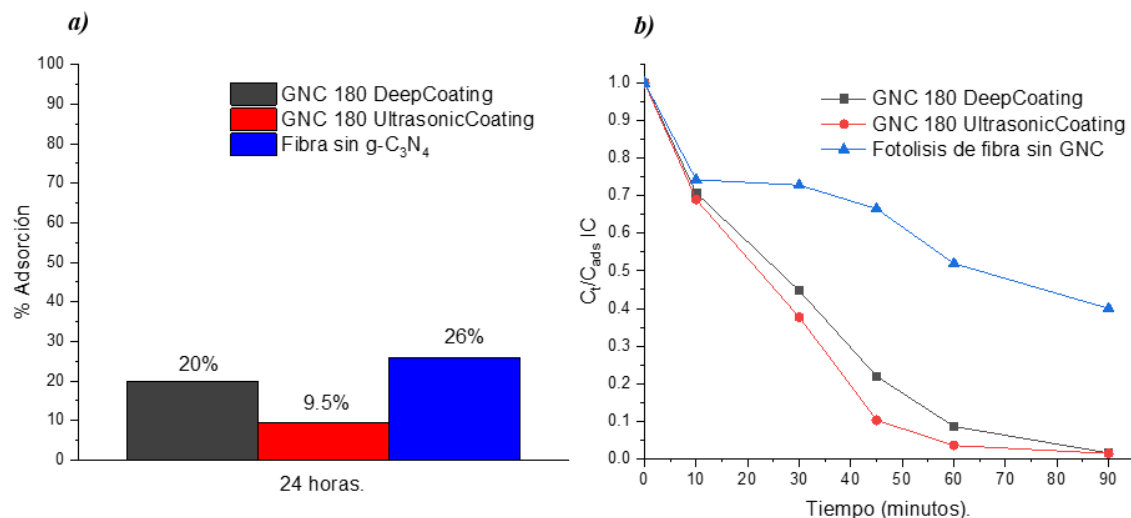


Figura 29 Degradación de IC ( $10 \text{ mgL}^{-1}$ ) en sistema SolarBox-Flujo continuo (IN-OUT), porcentaje de adsorción en oscuridad a las 24 h a) y cinética de degradación b).

Para el acetaminofén (ver figura 30a), el comportamiento fue diferente. En este caso, la fibra sin GNC presentó nuevamente el mayor porcentaje de adsorción, seguida por el sistema Dip-coating y finalmente el Ultrasonic-coating. Este resultado es consistente con lo observado previamente en recirculación y confirma que el AC presenta mayor afinidad por la superficie carbonosa que por el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. La cobertura más homogénea generada por el Ultrasonic-coating probablemente reduce la exposición de regiones adsorbentes del carbón activado, disminuyendo la adsorción inicial del fármaco.

No obstante, la figura 30b muestra que ambas fibras funcionalizadas presentan una degradación fotocatalítica superior respecto a la fibra sin GNC 180. Nuevamente, el sistema Ultrasonic-coating mostró el mejor desempeño fotocatalítico, alcanzando la mayor disminución de Ct/C<sub>ads</sub> durante el tiempo experimental (55% de degradación

después de normalizar). Esto sugiere que, aunque la adsorción inicial del acetaminofén es menor, la distribución homogénea del GNC 180 favorece una interacción más eficiente entre el contaminante y las especies reactivas generadas bajo irradiación.

La menor diferencia entre las curvas de degradación para AC respecto al IC también resulta coherente con la mayor estabilidad química del acetaminofén. A diferencia del índigo carmín, cuya estructura conjugada es altamente susceptible al ataque oxidativo, el acetaminofén presenta rutas de degradación más complejas y una mayor resistencia a la oxidación fotocatalítica. Como consecuencia, el efecto del método de inmovilización se vuelve menos pronunciado y la degradación ocurre de manera más gradual.

En conjunto, los resultados obtenidos en configuración IN–OUT demuestran que las fibras funcionalizadas conservan actividad fotocatalítica bajo condiciones dinámicas de flujo continuo, lo cual representa un resultado particularmente importante para aplicaciones reales de tratamiento de agua.

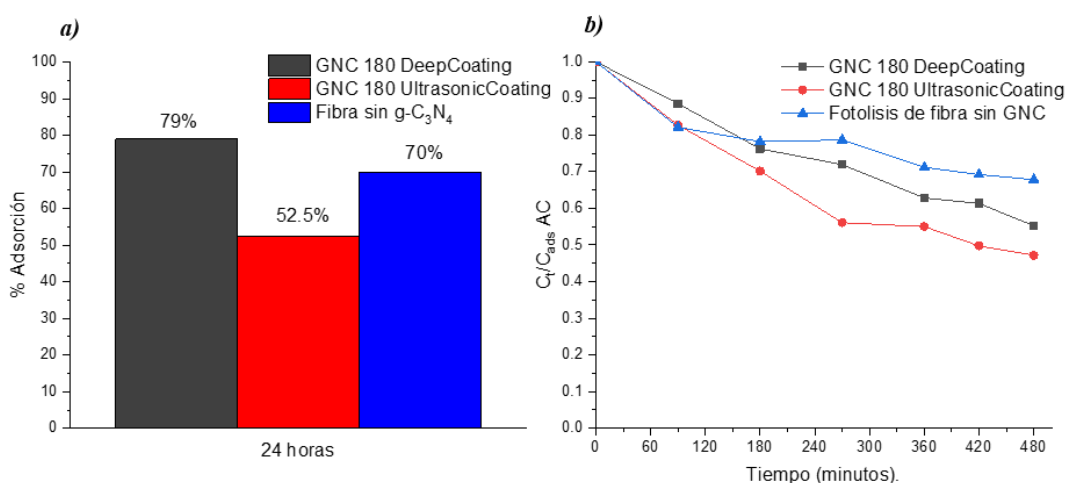


Figura 30 Degradación de AC ( $5 \text{ mgL}^{-1}$ ) en sistema SolarBox-Flujo continuo (IN-OUT), porcentaje de adsorción en oscuridad a las 24 h a) y cinética de degradación b).

*Tabla 11 Material inmovilizado y su pérdida después de la degradación en sistema en flujo continuo.*

| <b>Muestra</b> | <b>Método de impregnación</b> | <b>Sistema</b> | <b>Contaminante</b> | <b>Material inmovilizado (g)</b> | <b>Material perdido (g) / en %</b> |
|----------------|-------------------------------|----------------|---------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| <b>FNC 180</b> | UltrasonicCoating             | Flujo Continuo | Indigo Carmin       | 0.0299                           | 0.004 / 13%                        |
| <b>FNC 180</b> | DeepCoating                   | Flujo Continuo | Indigo Carmin       | 0.1089                           | 0.0068 / 6%                        |
| <b>FNC 180</b> | UltrasonicCoating             | Flujo Continuo | Acetaminofén        | 0.0304                           | 0.0015 / 5%                        |
| <b>FNC 180</b> | DeepCoating                   | Flujo Continuo | Acetaminofén        | 0.095                            | 0.0106 / 11%                       |

En la tabla 11 podemos observar el comportamiento mecánico y la estabilidad del GNC 180 inmovilizado sobre las fibras de carbón activado bajo condiciones de flujo continuo en el sistema SolarBox con configuración “IN-OU”.

Al igual que en el sistema de recirculación, los resultados muestran diferencias importantes entre los métodos de inmovilización Ultrasonic-Coating y Dip-Coating, tanto en la cantidad de material depositado como en la pérdida relativa del recubrimiento después de la reacción fotocatalítica.

En general, el método Dip-coating permitió nuevamente inmovilizar una mayor cantidad de GNC 180 sobre las fibras. Para índigo carmín se depositaron aproximadamente 0.1089 g, mientras que para acetaminofén se inmovilizaron 0.095 g. En contraste, el método Ultrasonic-coating mostró cantidades considerablemente menores de material inmovilizado, con valores cercanos a 0.0299 g para IC y 0.0304 g para AC. Este comportamiento es consistente con lo observado previamente en el sistema de

recirculación y refuerza la hipótesis de que el método Dip-coating genera capas más compactas y continuas sobre la superficie externa de la fibra, permitiendo una mayor acumulación de fotocatalizador.

Sin embargo, al analizar la pérdida relativa de material después de la reacción, se observa nuevamente una diferencia importante entre ambos métodos. Para índigo carmín, el sistema Ultrasonic-coating perdió aproximadamente 0.004 g, equivalente al 13 % del material inmovilizado, mientras que el Dip-coating perdió 0.0068 g, correspondiente únicamente al 6 %. Este resultado confirma que el recubrimiento generado mediante Dip-coating presenta una mayor estabilidad mecánica bajo condiciones de flujo continuo.

La menor pérdida relativa observada para Dip-Coating probablemente se relaciona con el efecto del isopropanol utilizado durante la inmovilización. Como se discutió previamente, la menor tensión superficial y mejor humectación del solvente sobre regiones gráficas y parcialmente hidrofóbicas del carbón activado pudieron favorecer un contacto interfacial más íntimo entre el GNC 180 y la fibra. Durante el secado a 80 °C, esto probablemente promovió una reorganización más compacta del recubrimiento y un fortalecimiento de las interacciones interfaciales mediante fuerzas  $\pi$ - $\pi$ , interacciones dipolo-dipolo y puentes de hidrógeno. Como consecuencia, el depósito generado por Dip-coating parece resistir mejor el arrastre hidráulico inducido por el flujo continuo dentro del reactor fotocatalítico.

Por otro lado, el método Ultrasonic-coating mostró nuevamente mayores pérdidas relativas de material, particularmente para IC. Esto sugiere que la dispersión homogénea favorecida por la cavitación ultrasónica genera un depósito más distribuido y accesible, pero retenido principalmente mediante interacciones físicas más débiles. Bajo flujo

continuo, estas regiones superficialmente ancladas son más susceptibles al desprendimiento mecánico.

Al correlacionar estos resultados con la *figura 29*, se observa que, a pesar de la menor estabilidad mecánica relativa, el sistema Ultrasonic-Coating presentó la mejor cinética de degradación fotocatalítica para índigo carmín. Esto sugiere que la mayor accesibilidad superficial y dispersión homogénea del GNC 180 favorecen una generación más eficiente de especies reactivas oxidantes bajo irradiación, compensando parcialmente la menor cantidad total de material inmovilizado. En otras palabras, una mayor masa de fotocatalizador no necesariamente implica mayor actividad fotocatalítica.

Para acetaminofén, el comportamiento mecánico mostró una tendencia distinta. El sistema Ultrasonic-Coating presentó una pérdida relativa de aproximadamente 5 %, mientras que el Dip-Coating alcanzó cerca del 11 %. Este comportamiento podría tener una explicación en la suspensión de inmovilización isopropanol/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; para esto, es importante considerar que las fibras preparadas mediante el método Dip-Coating para las pruebas con acetaminofén correspondieron a las últimas impregnaciones realizadas a partir de una misma suspensión de isopropanol/GNC 180. Debido al uso progresivo de la suspensión, es probable que la concentración efectiva de partículas de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> disminuyera considerablemente, modificando las propiedades coloidales y la capacidad de formación del recubrimiento. Distintos estudios han reportado que la concentración de nanopartículas en suspensión influye directamente en la continuidad, compactación, adhesión y estabilidad mecánica de películas depositadas por métodos de recubrimiento. Suspensiones parcialmente agotadas o con menor contenido sólido pueden generar depósitos más discontinuos, menos cohesivos y con menor interacción interfacial efectiva

con el sustrato. De la misma manera, cambios en la estabilidad coloidal pueden afectar la reorganización de partículas durante la evaporación del solvente, favoreciendo la formación de regiones heterogéneas y estructuralmente más débiles. En este contexto, la mayor pérdida relativa observada para el sistema Dip-Coating en la degradación de acetaminofén podría no deberse únicamente al método de inmovilización, sino también al agotamiento progresivo de la suspensión utilizada durante las últimas etapas de impregnación, lo cual probablemente redujo la calidad estructural y cohesión mecánica del recubrimiento fotocatalítico [120], [121], [122].

Por otro lado, las fibras impregnadas con GNC 180 inmovilizadas por el método de Ultrasonic-Coating utilizadas para la degradación de AC también fueron el último producto de una misma disolución agua/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en baño de ultrasonido, lo que refuerza la efectividad del mecanismo de inmovilización de este método, porque en general, el peso en gramos para cada tanda de fibras inmovilizada de GNC 180 se mantuvo en rangos promedio (0.03 g) lo cual indica una mayor dispersión del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sobre el solvente que conlleva por lo tanto a una impregnación similar entre cada tanda de inmovilización.

Tomando en cuenta estos resultados, ambos métodos de inmovilización presentan ventajas complementarias. El Ultrasonic-Coating favorece principalmente la accesibilidad superficial, la dispersión homogénea del fotocatalizador y la eficiencia fotocatalítica, mientras que el Dip-Coating optimiza la estabilidad mecánica, la cohesión del recubrimiento y la resistencia al arrastre hidráulico. Por lo tanto, el desempeño global del sistema híbrido fibra-GNC 180 depende de un equilibrio entre actividad fotocatalítica y estabilidad mecánica, aspecto fundamental para el diseño futuro de sistemas continuos, portátiles o piloto de tratamiento fotocatalítico de agua.



### 3.3.3. Propuesta de mecanismo de degradación de las fibras funcionalizadas con GNC 180

La *figura 31* nos muestra una representación gráfica esquemática del mecanismo propuesto para la degradación fotocatalítica del índigo carmín (IC) utilizando fibras de carbón activado funcionalizadas con GNC 180 mediante los métodos Ultrasonic-Coating (*ver figura 31a*) y Dip-Coating (*ver figura 31b*) bajo irradiación en el sistema SolarBox. En ambos casos, el mecanismo global de remoción parece estar gobernado por una sinergia entre procesos de adsorción sobre la matriz carbonosa y oxidación fotocatalítica inducida por el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> exfoliado.

En la *figura 31a* puede observarse la principal cualidad del método Ultrasonic-Coating: una dispersión más homogénea de las láminas exfoliadas de GNC 180 sobre la superficie y regiones porosas de la fibra de carbón activado. Esta distribución homogénea probablemente se relaciona con la acción de la cavitación ultrasónica durante la inmovilización, la cual favorece la desaglomeración de partículas y una mejor penetración del fotocatalizador dentro de cavidades superficiales y mesoporosas de la matriz carbonosa. Como resultado, se incrementa la accesibilidad superficial del GNC 180 y la exposición efectiva de sitios fotoactivos a la irradiación incidente.

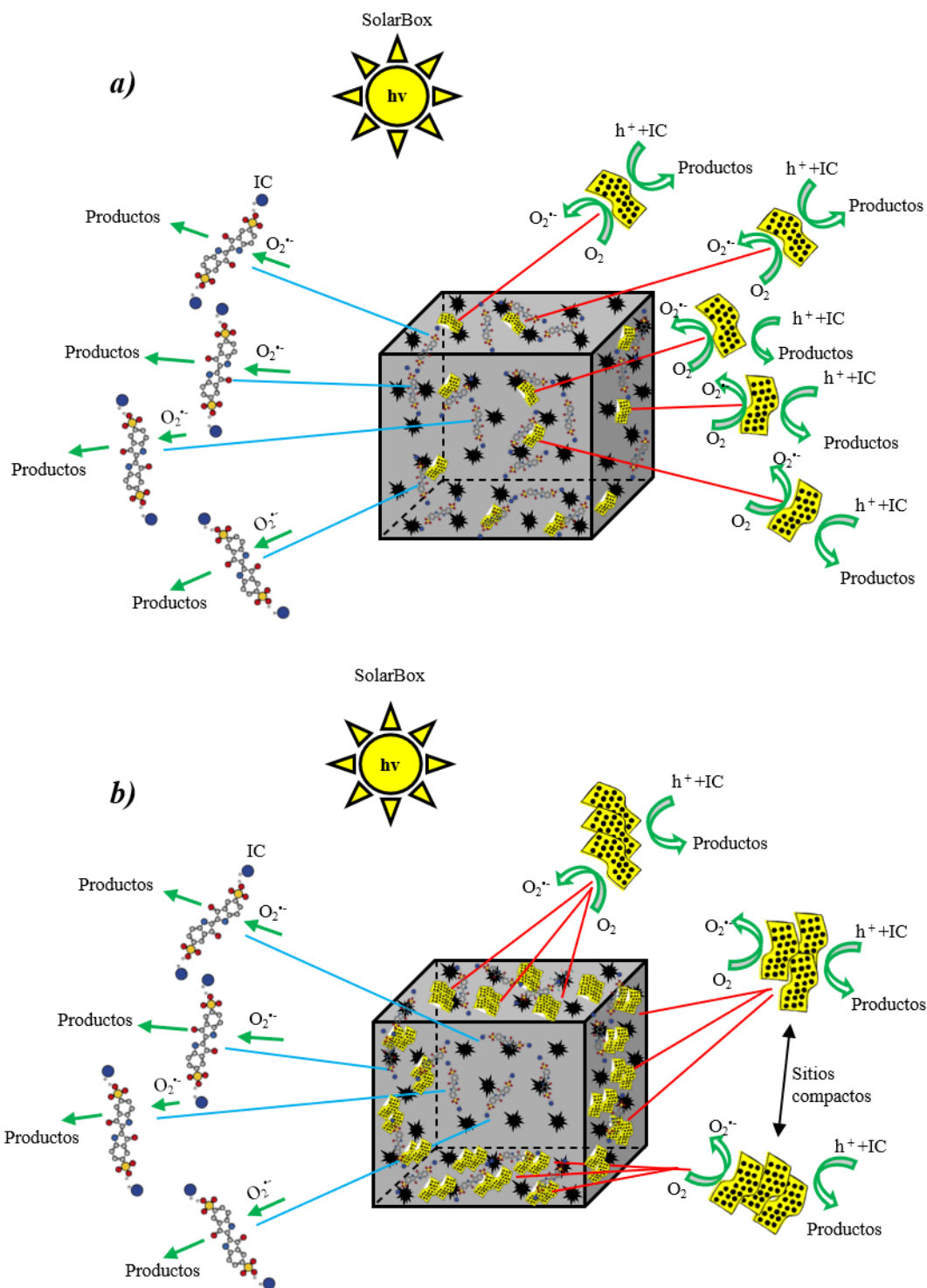


Figura 31 Propuesta de mecanismo de degradación de IC con fibras impregnadas de GNC 180 por el método Ultrasonic-coating a) y Dip-coating b).

Los estudios de adsorción en oscuridad (*ver figuras 27 y 29*) mostraron que el IC presenta afinidad tanto por la superficie carbonosa de la fibra como por la superficie del GNC 180. Esto sugiere un mecanismo sinérgico adsorción–fotocatálisis, donde las moléculas del colorante permanecen adsorbidas y concentradas localmente en regiones cercanas a sitios fotoactivos. La elevada afinidad del IC con superficies gráficas y estructuras conjugadas probablemente favorece interacciones  $\pi$ – $\pi$  tanto con los dominios gráficos del carbón activado como con las unidades heptazínicas conjugadas del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Bajo irradiación visible, el GNC 180 absorbe fotones con energía suficiente para promover electrones desde la banda de valencia hacia la banda de conducción, generando pares electrón-hueco. Como se observó en las pruebas de scavengers (*ver figura 24*), las principales especies oxidantes involucradas en la degradación del IC corresponden a radicales superóxido (O<sub>2</sub><sup>•</sup>) y huecos fotogenerados (h<sup>+</sup>). Los electrones fotogenerados reaccionan con el oxígeno disuelto formando radicales superóxido, mientras que los huecos pueden participar directamente en procesos oxidativos superficiales. Debido a la proximidad entre las moléculas adsorbidas y las regiones fotoactivas del GNC 180, estas especies reactivas son transferidas eficientemente hacia el colorante, promoviendo la ruptura progresiva de la estructura conjugada del IC y su transformación en productos intermedios oxidados.

Asimismo, la dispersión homogénea obtenida mediante Ultrasonic-Coating probablemente favorece una mayor densidad de sitios activos expuestos y una mejor captación de la irradiación incidente. Las propiedades texturales inducidas por la exfoliación del GNC 180, como el aumento de área superficial, reducción del tamaño de partícula y generación de defectos superficiales, probablemente contribuyen a mejorar la

separación de cargas y disminuir parcialmente la recombinación electrón-hueco, incrementando así la eficiencia fotocatalítica global del sistema.

Sin embargo, aunque este método mostró el mejor desempeño fotocatalítico, también presentó mayores pérdidas relativas de material inmovilizado. Esto probablemente se relaciona con la naturaleza del solvente utilizado durante la inmovilización. La dispersión acuosa utilizada en el Ultrasonic-Coating favorece una excelente distribución del GNC 180 debido a la cavitación ultrasónica y alta polaridad del agua; no obstante, durante el secado, las interacciones generadas entre el fotocatalizador y la fibra parecen estar dominadas principalmente por fuerzas físicas relativamente débiles, como puentes de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals y atrapamiento mecánico superficial. Como consecuencia, el recubrimiento presenta menor cohesión mecánica y mayor susceptibilidad al arrastre hidráulico durante la operación.

Por otro lado, la *figura 31b* presenta el mecanismo propuesto para las fibras inmovilizadas mediante Dip-Coating. Al igual que en el sistema Ultrasonic-Coating, los estudios de adsorción demostraron una participación conjunta de la fibra carbonosa y del GNC 180 en la adsorción del IC, indicando nuevamente un mecanismo sinérgico adsorción–fotocatálisis. Las moléculas del colorante son retenidas tanto sobre la superficie del carbón activado como sobre las regiones fotoactivas del  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , donde posteriormente son atacadas por especies oxidantes generadas bajo irradiación.

No obstante, las cinéticas de degradación mostraron una actividad fotocatalítica ligeramente inferior respecto al Ultrasonic-Coating. Este comportamiento probablemente se relaciona con la naturaleza del depósito formado mediante Dip-coating. El uso de

isopropanol como solvente favorece una mejor humectación de las regiones gráficas parcialmente hidrofóbicas de la fibra y del propio g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, promoviendo un contacto interfacial más íntimo entre ambas fases. Durante el secado térmico a 80 °C, la evaporación progresiva del solvente probablemente induce una reorganización más compacta de las láminas exfoliadas del GNC 180, generando depósitos más continuos y cohesionados.

Sin embargo, esta compactación también pudo favorecer cierta reaglomeración parcial de las láminas exfoliadas y una menor exposición efectiva de sitios activos a la irradiación incidente. Como consecuencia, aunque el sistema presentó una mejor estabilidad mecánica y menores pérdidas relativas de material inmovilizado, parte del GNC 180 pudo permanecer menos accesible ópticamente, o parcialmente compactado, reduciendo ligeramente la eficiencia fotocatalítica respecto al Ultrasonic-coating.

La *figura 32* presenta la propuesta del mecanismo de adsorción–degradación fotocatalítica del acetaminofén (AC) utilizando fibras de carbón activado funcionalizadas con GNC 180 mediante los métodos Ultrasonic-Coating (*ver figura 32a*) y Dip-coating (*ver figura 32b*) bajo irradiación en el sistema SolarBox. A diferencia del comportamiento observado para el índigo carmín, el acetaminofén mostró una afinidad considerablemente mayor por la superficie carbonosa de la fibra que por la superficie del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Este comportamiento desempeñó un papel fundamental en las diferencias observadas entre ambos métodos de inmovilización.

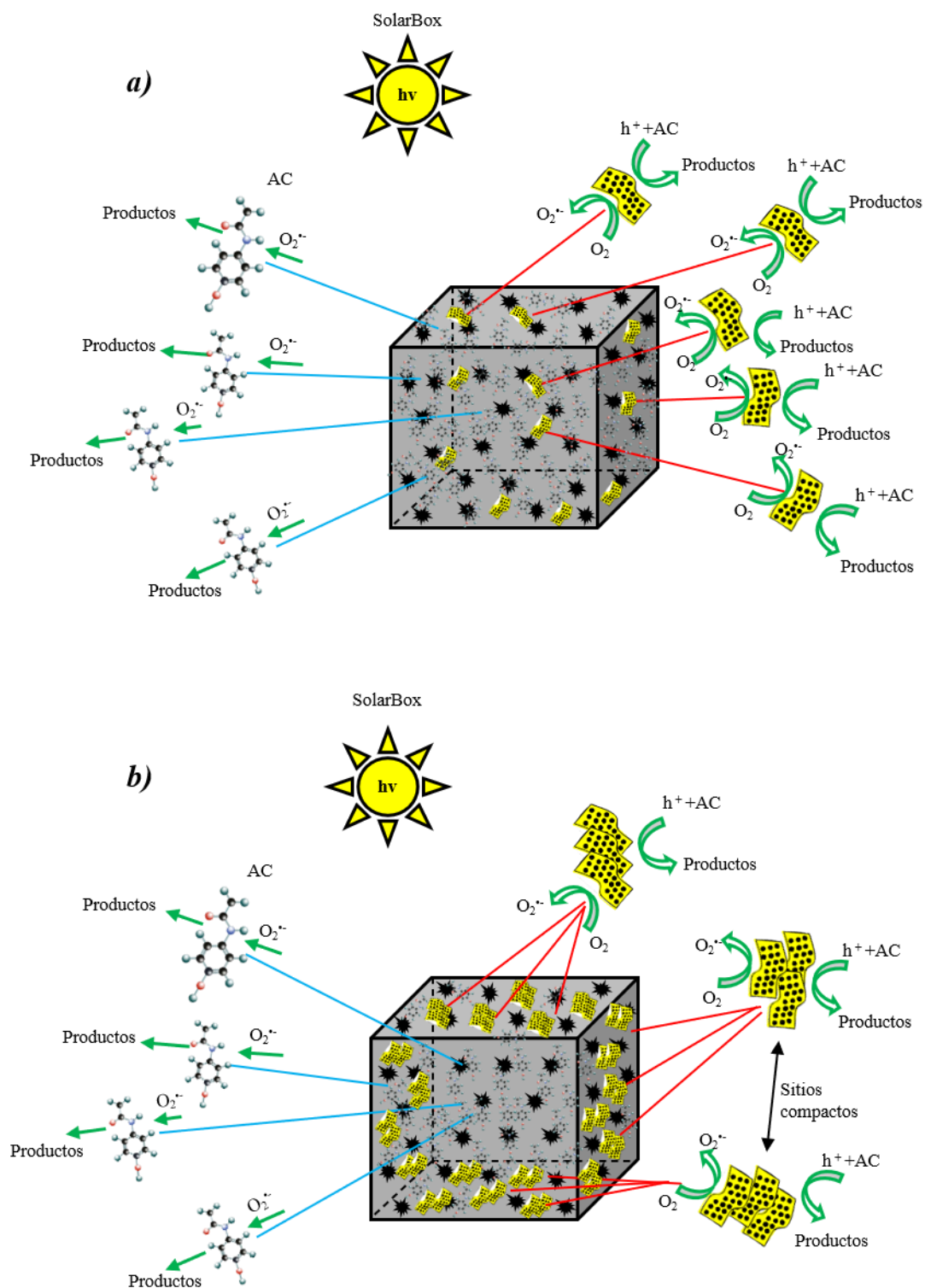


Figura 32 Propuesta de mecanismo de degradación de AC con fibras impregnadas de GNC 180 por el método Ultrasonic-coating a) y Dip-coating b).

En la *figura 32a* se representa el mecanismo correspondiente a las fibras inmovilizadas mediante Ultrasonic-Coating. Como se discutió previamente, la cavitación ultrasónica favorece una dispersión más homogénea de las láminas exfoliadas de GNC 180 sobre la superficie externa y regiones porosas internas de la fibra de carbón activado. Debido al pequeño tamaño de partícula y elevada área superficial del GNC 180 exfoliado, el fotocatalizador probablemente penetró parcialmente dentro de cavidades mesoporosas y microporosas de la matriz carbonosa, generando una cobertura más uniforme de la fibra.

Sin embargo, debido a la baja afinidad del acetaminofén por la superficie del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y su mayor interacción con regiones carbonosas, esta cobertura más homogénea del GNC 180 probablemente redujo parcialmente la cantidad de superficie adsorbente disponible del carbón activado. Como consecuencia, las fibras inmovilizadas mediante Ultrasonic-Coating presentaron menores porcentajes de adsorción del AC respecto al sistema Deep-Coating y a la fibra sin GNC 180. Aun así, la elevada dispersión superficial del GNC 180 favoreció una mayor accesibilidad fotoactiva y una generación más eficiente de especies reactivas oxidantes bajo irradiación visible. Tal como se observó en las pruebas de scavengers, las principales especies involucradas en la degradación fotocatalítica corresponden principalmente a radicales superóxido ( $O_2^{\cdot-}$ ) y huecos fotogenerados ( $h^+$ ). Bajo irradiación, el GNC 180 absorbe fotones y genera pares electrón-hueco; posteriormente, los electrones transferidos al oxígeno disuelto producen radicales superóxido capaces de oxidar progresivamente las moléculas del acetaminofén adsorbidas en regiones cercanas a la superficie fotoactiva.

En este sistema, el mecanismo sinérgico adsorción–fotocatálisis probablemente ocurre de manera localizada entre regiones carbonosas parcialmente expuestas y sitios activos del

GNC 180 distribuidos homogéneamente sobre la fibra. La cercanía entre las moléculas adsorbidas y las especies reactivas favorece la oxidación superficial del contaminante, compensando parcialmente la menor adsorción inicial observada para este método. De igual manera, como se mencionó previamente, las propiedades texturales inducidas por la exfoliación del GNC 180, como el incremento del área superficial, reducción del tamaño de partícula y generación de defectos superficiales, probablemente favorecieron una mayor densidad de sitios activos expuestos y una mejor separación de cargas fotogeneradas. Esto explica por qué, a pesar de presentar menor adsorción inicial, las fibras inmovilizadas mediante Ultrasonic-Coating mostraron una elevada eficiencia fotocatalítica durante la degradación del AC.

Por otro lado, la *figura 32b* representa el mecanismo propuesto para las fibras preparadas mediante Dip-coating. En este caso, el comportamiento del acetaminofén estuvo fuertemente dominado por la adsorción sobre la superficie carbonosa de la fibra. Los resultados experimentales mostraron porcentajes de adsorción considerablemente mayores respecto al Ultrasonic-coating, indicando que el método Dip-coating probablemente genera depósitos más compactos y continuos de GNC 180 principalmente sobre las superficies externas de la fibra, mientras que gran parte de la porosidad interna del carbón activado permanece expuesta y disponible para adsorción.

Este comportamiento puede relacionarse con las propiedades fisicoquímicas del isopropanol utilizado durante la inmovilización. La menor tensión superficial y mejor humectación del solvente probablemente favorecieron una reorganización más compacta del recubrimiento durante el secado térmico, promoviendo la formación de capas continuas de GNC 180 sobre las regiones externas de la fibra. Como consecuencia, las



regiones internas carbonosas conservaron una mayor disponibilidad de sitios adsorbentes para el acetaminofén.

En este sistema, el mecanismo sinérgico adsorción–degradación ocurre mediante una adsorción preferencial del AC sobre la matriz carbonosa, seguida de la oxidación progresiva del contaminante por especies reactivas generadas en las regiones fotoactivas cercanas del GNC 180. Aunque parte del fotocatalizador puede permanecer más compactado o parcialmente reaglomerado, la proximidad entre las zonas adsorbentes y el recubrimiento fotoactivo permite mantener una degradación fotocatalítica eficiente.

No obstante, las cinéticas de degradación mostraron una actividad ligeramente inferior respecto al Ultrasonic-Coating. Esto probablemente se relaciona con la compactación parcial de las láminas exfoliadas del GNC 180 y una menor exposición efectiva de sitios activos a la irradiación incidente. La reorganización más compacta del recubrimiento pudo disminuir parcialmente la accesibilidad óptica y la transferencia de masa superficial, limitando la generación efectiva de especies reactivas oxidantes.

Sin embargo, el método Dip-Coating presentó una mayor cohesión mecánica y menores pérdidas relativas de material inmovilizado. Esto sugiere que las interacciones interfaciales entre el GNC 180 y la fibra fueron más fuertes debido a la formación de interacciones  $\pi$ – $\pi$ , dipolo–dipolo y puentes de hidrógeno favorecidos por el solvente alcohólico y el secado térmico del sistema.

En conjunto, la Figura 32 demuestra que el comportamiento del acetaminofén dentro del sistema híbrido fibra–GNC 180 depende fuertemente de la interacción preferencial del contaminante con la superficie carbonosa del adsorbente. Mientras que el método

Ultrasonic-Coating favorece principalmente la dispersión homogénea del fotocatalizador y la accesibilidad fotoactiva, el método Dip-Coating conserva una mayor disponibilidad de sitios adsorbentes del carbón activado, favoreciendo una adsorción más elevada del AC y una mejor estabilidad mecánica del recubrimiento. Esto evidencia nuevamente el compromiso estructural existente entre adsorción, accesibilidad fotocatalítica y cohesión mecánica dentro de los sistemas híbridos de tratamiento fotocatalítico continuo.

## Capítulo IV

### 4. Conclusiones.

Las conclusiones generales de este trabajo demuestran que la exfoliación ultrasónica del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> permitió modificar exitosamente sus propiedades texturales y superficiales, favoreciendo significativamente su desempeño fotocatalítico en suspensión, por otro lado, el material inmovilizado sobre las fibras de carbón activado mostraron tendencias más a la adsorción, sin embargo, no se puede descartar completamente un proceso de degradación fotocatalítica, por lo tanto es necesario realizar más estudios para observar la interacción superficial de los contaminantes en las fibras. Los análisis estructurales realizados mediante DRX confirmaron que el proceso de exfoliación no alteró la estructura grafitica característica del material, preservándose los planos cristalinos típicos del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Sin embargo, la disminución progresiva del tamaño de cristalito y los cambios morfológicos observados mediante SEM evidenciaron una fragmentación parcial de los dominios cristalinos y una reducción del tamaño de partícula conforme aumentó la potencia de exfoliación ultrasónica.

La exfoliación del GNC 180 favoreció un incremento del área superficial específica y probablemente un aumento en la densidad de defectos superficiales, vacancias y bordes activos, generando una mayor disponibilidad de sitios reactivos para adsorción, transferencia electrónica y generación de especies oxidantes [71]. Estas modificaciones texturales permitieron mejorar la interacción entre el fotocatalizador y las moléculas contaminantes, favoreciendo la separación de cargas fotogeneradas y reduciendo parcialmente la recombinación electrón-hueco. Como consecuencia, el GNC 180 presentó

la mejor actividad fotocatalítica, alcanzando degradaciones completas de índigo carmín y elevados porcentajes de mineralización en tiempos cortos de 25 a 30 minutos, así como degradaciones casi completas de acetaminofén en sistemas puntuales con espectros lámparas de simulación solar con espectros localizados únicamente en el visible.

Los estudios mecanísticos demostraron que la degradación fotocatalítica del índigo carmín estuvo gobernada principalmente por radicales superóxido ( $O_2^{\bullet-}$ ), seguidos por la participación de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) como especie oxidante derivada del superóxido ( $O_2^{\bullet-}$ ) y huecos fotogenerados ( $h^+$ ), y finalmente en menor medida radicales hidroxilo ( $\cdot OH$ ). Esto indica que el mecanismo dominante corresponde a una vía impulsada por electrones fotogenerados, donde el oxígeno disuelto actúa como aceptor electrónico formando especies oxidantes reactivas capaces de degradar eficientemente la molécula contaminante.

La inmovilización del GNC 180 sobre fibras de carbón activado permitió desarrollar sistemas híbridos adsorción–fotocatálisis con capacidad de operar tanto en configuración de recirculación como en flujo continuo. En ambos casos, las propiedades texturales obtenidas tras la exfoliación del GNC 180 desempeñaron un papel fundamental durante la inmovilización. La reducción del tamaño de partícula, el aumento del área superficial y la presencia de defectos y bordes activos probablemente favorecieron una mejor interacción interfacial entre el g- $C_3N_4$  y la matriz carbonosa, incrementando la accesibilidad superficial del fotocatalizador y facilitando su dispersión sobre las fibras.

El método Ultrasonic-coating mostró una mayor eficiencia fotocatalítica y una mejor sinergia adsorción–fotocatálisis. La cavitación ultrasónica favoreció una dispersión más

homogénea del GNC 180 sobre la superficie y cavidades internas de la fibra, permitiendo que las partículas exfoliadas y de menor tamaño penetraran parcialmente en regiones porosas y mesoporosas del carbón activado. Esta distribución homogénea incrementó la exposición de sitios fotoactivos a la irradiación incidente y favoreció una generación más eficiente de especies reactivas oxidantes. Asimismo, la proximidad entre sitios adsorbentes de la fibra y regiones fotoactivas del GNC 180 probablemente promovió procesos localizados de adsorción–oxidación simultánea, particularmente para el índigo carmín, mejorando las cinéticas de degradación bajo condiciones de flujo continuo.

Sin embargo, el método Ultrasonic-coating también presentó mayores pérdidas relativas de material inmovilizado después de la reacción fotocatalítica. Esto sugiere que, aunque la exfoliación y dispersión del GNC 180 favorecieron la accesibilidad superficial y la actividad fotocatalítica, las interacciones entre el recubrimiento y la fibra estuvieron dominadas principalmente por anclaje físico superficial, fuerzas de Van der Waals y atrapamiento mecánico, haciéndolo más susceptible al arrastre hidráulico en sistemas dinámicos.

Por otro lado, el método Dip-coating mostró una mayor estabilidad mecánica y cohesión del recubrimiento fotocatalítico. El uso de isopropanol como solvente probablemente favoreció una mejor humectación de las regiones gráficas parcialmente hidrofóbicas de la fibra y del propio GNC 180 exfoliado. Debido a la elevada área superficial y naturaleza conjugada del fotocatalizador, el contacto interfacial entre ambas fases probablemente se fortaleció mediante interacciones  $\pi$ – $\pi$ , dipolo–dipolo y puentes de hidrógeno. Durante el secado térmico, estas interacciones favorecieron la formación de recubrimientos más compactos, continuos y resistentes al arrastre hidráulico.

Asimismo, las láminas exfoliadas y defectos superficiales del GNC 180 probablemente facilitaron una mayor área de contacto entre partículas y la matriz carbonosa, promoviendo una mejor compactación del recubrimiento generado mediante Dip-coating. Como consecuencia, este método presentó menores pérdidas relativas de material y una mayor estabilidad mecánica durante la operación en recirculación y flujo continuo.

No obstante, aunque el Dip-coating permitió inmovilizar mayores cantidades de GNC 180 y mejorar la cohesión del recubrimiento, parte del fotocatalizador pudo permanecer menos accesible a la irradiación o parcialmente compactado, limitando en algunos casos la eficiencia fotocatalítica respecto al Ultrasonic-coating. Esto demuestra que una mayor cantidad de material inmovilizado no necesariamente implica un mejor desempeño fotocatalítico, ya que factores como la dispersión superficial, accesibilidad óptica, transferencia de masa y exposición de sitios activos juegan un papel fundamental en el comportamiento global del sistema.

Finalmente, los resultados obtenidos demuestran que ambos métodos de inmovilización presentan ventajas complementarias dependiendo de la aplicación deseada. El Ultrasonic-Coating favorece principalmente la actividad fotocatalítica, accesibilidad superficial y sinergia adsorción–oxidación, mientras que el Dip-coating optimiza la estabilidad mecánica, cohesión del recubrimiento y resistencia hidráulica. En conjunto, este trabajo demuestra que las propiedades texturales inducidas por la exfoliación del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> influyen directamente tanto en su actividad fotocatalítica como en su comportamiento durante la inmovilización, estableciendo una relación estrecha entre estructura, dispersión, estabilidad y funcionalidad del sistema híbrido fibra–GNC 180 para futuras aplicaciones en tratamiento continuo y descentralizado de agua.

## 5. Productos a partir de este trabajo.

### Anexo I.

MRS Advances  
<https://doi.org/10.1557/s43580-026-01630-7>



ORIGINAL PAPER



## Enhancement of the specific surface area of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> by ultrasonic exfoliation to improve its photocatalytic properties in removing indigo carmine in aqueous medium

D. A. Ortiz-Ramírez<sup>1</sup> · D. B. Hernández-Uresti<sup>2</sup> · R. Alfaro-Cruz<sup>1</sup> · D. Sánchez-Martínez<sup>1</sup>

Received: 9 September 2025 / Accepted: 19 March 2026  
© The Author(s), under exclusive licence to The Materials Research Society 2026

### Abstract

An exfoliation process for g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> was investigated to increase its specific surface area and enhance its photocatalytic activity in the degradation of indigo carmine (IC) dye. The exfoliation was carried out via ultrasonic homogenization, varying the frequency generation powers (130, 150, and 180 Watts). The base material exhibited a specific surface area of 10 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, which increased to 112 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> after exfoliation. Degradation tests of IC were performed and evaluated using UV–Vis spectroscopy and TOC analysis to study photocatalytic activity. Scavenger and recyclability tests were conducted to monitor the process and identify the main oxidizing species. Complete degradation (100%) of the IC dye and 50% mineralization were achieved using the sample with the best photocatalytic properties, i.e., the sample exfoliated at 180 Watts. Superoxide (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) was identified as the predominant reactive species. Recyclability tests demonstrate 75% efficiency after four cycles.

<https://doi.org/10.1557/s43580-026-01630-7>

## Anexo II.





### Anexo III.

## CONMEMORACIÓN DEL **25° ANIVERSARIO** del Posgrado en Ingeniería Física

La UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
a través de la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

otorga a

**Diego Arturo Ortiz Ramirez, Daniel Sánchez Martínez,  
Diana B. Hernández Uresti y Isaías Járez Ramírez**

el presente

## RECONOCIMIENTO

Por su valiosa participación en la presentación del cartel científico "**Desarrollo de materiales fotocatalíticos inmovilizados sobre soportes para descontaminación del medio ambiente**", en el marco del 25° Aniversario del Posgrado en Ingeniería Física de nuestra Facultad.

"Alere Flammam Veritatis"  
Ciudad Universitaria a 19 de septiembre de 2025.

  
Dr. Alvaro Eduardo Cordero Franco  
Subdirector de Posgrado



FACULTAD DE CIENCIAS  
FÍSICO-MATEMÁTICAS  
POSGRADO/FCFM



La  
excelencia  
por principio  
la educación  
como instrumento



## Anexo IV.



## Anexo V.



A quien corresponda,

Por medio de la presente, yo, Luisa Maria Pastrana Martinez, profesora del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias, acepto la orientación del Ing. Diego Arturo Ortiz Ramirez, estudiante de la Universidad Autónoma de Nuevo León (México) para una estancia con duración desde 15/12/2025 hasta 28/03/2026 en el grupo de Investigación "Nanomateriales y Tecnologías Químicas Sostenibles, RNM- 945" del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada (España).

Actuaré como su tutora y supervisaré su investigación centrada en el "Desarrollo e inmovilización de materiales fotocatalíticos basados en nitruros de carbono para descontaminación ambiental". Durante la estancia, mi grupo de investigación ofrecerá acceso al Departamento, así como a los laboratorios de investigación necesarios para la realización de la estancia.

En Granada, a 10 de octubre de 2025



Dra. Luisa M. Pastrana Martinez  
Responsable institución receptora UDG

Ing. Diego Arturo Ortiz Ramirez  
Solicitante

Dr. Daniel Sánchez Martinez.  
Tutor UANL.



Dr. Isaias Juárez Ramirez  
Coordinador Académico de la FIC-UANL  
FIC-UANL

### Bibliografía.

- [1] S. Kato and Y. Kansha, “Comprehensive review of industrial wastewater treatment techniques,” *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 31, no. 39, pp. 51064–51097, Aug. 2024, doi: 10.1007/s11356-024-34584-0.
- [2] Y. Luo *et al.*, “A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment,” *Science of The Total Environment*, vol. 473–474, pp. 619–641, Mar. 2014, doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.12.065.
- [3] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, M. Á. Ferro-García, G. Prados-Joya, and R. Ocampo-Pérez, “Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review,” *Chemosphere*, vol. 93, no. 7, pp. 1268–1287, Oct. 2013, doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.07.059.
- [4] M. Chaplin, “Do we underestimate the importance of water in cell biology?,” *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.*, vol. 7, no. 11, pp. 861–866, Nov. 2006, doi: 10.1038/nrm2021.
- [5] F. Ordóñez Sánchez, “La educación ambiental ante la crisis del medio ambiente del planeta: Avances y retos en el marco de los acuerdos internacionales,” Universidad Autónoma Nacional de México, 2013. Accessed: Mar. 12, 2026. [Online]. Available:  
<https://tesiunamdocumentos.dgb.unam.mx/ptd2014/enero/0707606/0707606.pdf>
- [6] Manuel Guerrero Legarreta, *El agua*. Fondo de Cultura Económica, 2012.

- [7] World Health Organization, “Drinking-Water Fact Sheet,” WHO. Accessed: Mar. 13, 2026. [Online]. Available: <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/drinking-water>
- [8] Instituto Mexicano Para la Competitividad A.C., *AGUAS EN MÉXICO, ¿ESCASEZ O MALA GESTIÓN?* IMCO, 2020. Accessed: Mar. 12, 2026. [Online]. Available: <https://imco.org.mx/wp-content/uploads/2023/02/Situacion-del-agua-en-Mexico>
- [9] Comisión Nacional del Agua, “Estadísticas del agua en México,” 2017. [Online]. Available: [www.gob.mx/conagua](http://www.gob.mx/conagua)
- [10] Vallejo Julio, “Desarrollo de compositos g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> para su evaluación en la degradación fotocatalíticas de contaminantes emergentes y en la producción de hidrógeno,” Universidad Autónoma de Nuevo León, 2020. [Online]. Available: <http://fic.uanl.mx>
- [11] Mica José Abraham Rivera Jaimes, “Investigación y evaluación de contaminantes emergentes (productos farmacéuticos) presentes en la cuenca del río Apatlaco en el estado de Morelos,” 2018.
- [12] M. Stuart, D. Lapworth, E. Crane, and A. Hart, “Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater,” *Science of The Total Environment*, vol. 416, pp. 1–21, Feb. 2012, doi: 10.1016/j.scitotenv.2011.11.072.
- [13] T. Reemtsma, J. B. Quintana, R. Rodil, M. Garcí'a-López, and I. Rodri'guez, “Organophosphorus flame retardants and plasticizers in water and air I. Occurrence and fate,” *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 27, no. 9, pp. 727–737, Oct. 2008, doi: 10.1016/j.trac.2008.07.002.

- [14] L. Lamastra, M. Balderacchi, and M. Trevisan, “Inclusion of emerging organic contaminants in groundwater monitoring plans,” *MethodsX*, vol. 3, pp. 459–476, 2016, doi: 10.1016/j.mex.2016.05.008.
- [15] M. Janet Gil, A. María Soto, J. Iván Usma, and O. Darío Gutiérrez, “Emerging contaminants in waters: effects and possible treatments Contaminantes emergentes em águas, efeitos e possíveis tratamentos,” 2012.
- [16] D. Barceló, “Emerging pollutants in water analysis,” *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 22, no. 10, pp. xiv–xvi, Nov. 2003, doi: 10.1016/S0165-9936(03)01106-3.
- [17] V. K. Parida, D. Saidulu, A. Majumder, A. Srivastava, B. Gupta, and A. K. Gupta, “Emerging contaminants in wastewater: A critical review on occurrence, existing legislations, risk assessment, and sustainable treatment alternatives,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 5, p. 105966, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.105966.
- [18] C. Tejada, E. Quiñonez, and M. Peña, “Contaminantes Emergentes en Aguas: Metabolitos de Fármacos. Una Revisión,” May 19, 2014. doi: <https://doi.org/10.18359/rfcb.341>.
- [19] K. FENT, A. WESTON, and D. CAMINADA, “Ecotoxicology of human pharmaceuticals,” *Aquatic Toxicology*, vol. 76, no. 2, pp. 122–159, Feb. 2006, doi: 10.1016/j.aquatox.2005.09.009.
- [20] H. J. Lee, S.-W. Shin, and H. J. Jang, “The Combined Antiallodynic Effect of Gabapentin and Milnacipran in a Rat Neuropathic Pain Model,” *Korean J. Pain*, vol. 20, no. 1, p. 8, 2007, doi: 10.3344/kjp.2007.20.1.8.

- [21] S. D. Richardson, “Water analysis: Emerging contaminants and current issues,” Jun. 15, 2007. doi: 10.1021/ac070719q.
- [22] M. J. Gómez, M. Petrović, A. R. Fernández-Alba, and D. Barceló, “Determination of pharmaceuticals of various therapeutic classes by solid-phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry analysis in hospital effluent wastewaters,” *J. Chromatogr. A*, vol. 1114, no. 2, pp. 224–233, May 2006, doi: 10.1016/j.chroma.2006.02.038.
- [23] H.-R. Buser, T. Poiger, and M. D. Müller, “Occurrence and Environmental Behavior of the Chiral Pharmaceutical Drug Ibuprofen in Surface Waters and in Wastewater,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 33, no. 15, pp. 2529–2535, Aug. 1999, doi: 10.1021/es981014w.
- [24] M. Petrović, S. Gonzalez, and D. Barceló, “Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water.”
- [25] O. A. H. Jones, N. Voulvoulis, and J. N. Lester, “Human Pharmaceuticals in the Aquatic Environment a Review,” *Environ. Technol.*, vol. 22, no. 12, pp. 1383–1394, Dec. 2001, doi: 10.1080/09593332208618186.
- [26] D. De, C. Biológicas, Y. De, and L. A. Salud, “Ecofarmacovigilancia: detección de antibióticos de la familia de las tetraciclinas presentes en aguas residuales de la Ciudad de México,” 2161.
- [27] J. Meléndez-Marmolejo *et al.*, “Emerging contaminants. Environmental problems associated with antibiotic use. New detection and remediation techniques and legislative perspectives in Latin America.”

- [28] E. Serna-Galvis, Y. L. Martínez-Mena, J. Porras, and R. A. Torres-Palma, “Antibióticos de alto consumo en Colombia, excreción en orina y presencia en aguas residuales – una revisión bibliográfica,” *INGENIERÍA Y COMPETITIVIDAD*, vol. 24, no. 1, Dec. 2021, doi: 10.25100/iyv24i1.11267.
- [29] H. Bártíková, R. Podlipná, and L. Skálová, “Veterinary drugs in the environment and their toxicity to plants,” *Chemosphere*, vol. 144, pp. 2290–2301, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.10.137.
- [30] G. Di Marco, A. Gismondi, L. Canuti, M. Scimeca, A. Volpe, and A. Canini, “Tetracycline accumulates in *Iberis sempervirens* L. through apoplastic transport inducing oxidative stress and growth inhibition,” *Plant Biol.*, vol. 16, no. 4, pp. 792–800, Jul. 2014, doi: 10.1111/plb.12102.
- [31] Enrique Hernández-Cortez, “Acetaminofén: el medicamento más usado en pediatría,” *Anestesia en México*, vol. 18, no. 3, Sep. 2016.
- [32] Ceballos Javier and González Cesar, “Incremento del INR por el uso contaminante de acetaminofén y warfarina,” Facultad de Medicina, Medellín, 2011. Accessed: May 26, 2026. [Online]. Available: <http://hdl.handle.net/10946/920>
- [33] A. Torres, H. A. Rodríguez, and M. Ayala, “Contaminantes emergentes en México: panorama actual, retos y una posible solución biotecnológica,” *TIP Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas*, vol. 26, Oct. 2023, doi: 10.22201/fesz.23958723e.2023.590.



- [34] P. Esteban *et al.*, “Los Colorantes Textiles Industriales Y Tratamientos Óptimos De Sus Efluentes De Agua Residual: Una Breve Revisión Textile Industrial Dyes and optimal wastewater effluents treatments: A short review,” 2018.
- [35] F. D. S. A. R. Rafael Paz, “La industria de la moda: la segunda más contaminante del mundo,” UNAM global REVISTA. Accessed: Oct. 01, 2025. [Online]. Available: [https://unamglobal.unam.mx/global\\_revista/la-industria-de-la-moda-la-segunda-mas-contaminante-del-mundo/](https://unamglobal.unam.mx/global_revista/la-industria-de-la-moda-la-segunda-mas-contaminante-del-mundo/)
- [36] JAZMIN AYDEE REYES PÉREZ, “REMOCIÓN DE ÍNDIGO CARMÍN EN AGUA RESIDUAL INDUSTRIAL APLICANDO FENTON-LIKE Y FITORREMEDIACIÓN CON *M. aquaticum*,” Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca, 2018. Accessed: May 26, 2026. [Online]. Available: <http://hdl.handle.net/20.500.11799/80117>
- [37] Parlamento Europeo, “El impacto de la producción textil y de los residuos en el medio ambiente,” Parlamento Europep. Accessed: Oct. 01, 2025. [Online]. Available: <https://www.europarl.europa.eu/topics/es/article/20201208STO93327/el-impacto-de-la-produccion-textil-y-de-los-residuos-en-el-medio-ambiente>
- [38] I. Oller, S. Malato, and J. A. Sánchez-Pérez, “Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review,” *Science of The Total Environment*, vol. 409, no. 20, pp. 4141–4166, Sep. 2011, doi: 10.1016/j.scitotenv.2010.08.061.

- [39] M. A. Al-Ghouti, J. Li, Y. Salamh, N. Al-Laqtah, G. Walker, and M. N. M. Ahmad, “Adsorption mechanisms of removing heavy metals and dyes from aqueous solution using date pits solid adsorbent,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 176, no. 1–3, pp. 510–520, Apr. 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.11.059.
- [40] Evlyn Cervantes Silva, “Va NOM-001 contra descargas de agua con color de la industria textil,” Evlyn. Accessed: Oct. 01, 2025. [Online]. Available: <https://evlyn.online/va-nom-001-contra-descargas-de-agua-con-color-de-la-industria-textil/>
- [41] Bridgen Kevin, Cadena Alejandro, and Casper Kristin, “Hilos Tóxicos: Al desnudo. Exponiendo el papel de la industria textil en la contaminación de los ríos de México.” Accessed: Oct. 01, 2025. [Online]. Available: <https://archivo-es.greenpeace.org/espana/Global/espana/report/contaminacion/Hilos-toxicos-mexico.pdf>
- [42] INEGI, “FABRICACIÓN DE INSUMOS, ACABADOS TEXTILES Y PRENDAS DE VESTIR,” 2019. Accessed: Oct. 02, 2025. [Online]. Available: [https://www.inegi.org.mx/contenidos/programas/ce/2019/doc/m\\_ftv\\_ce19.pdf](https://www.inegi.org.mx/contenidos/programas/ce/2019/doc/m_ftv_ce19.pdf)
- [43] S. Hashemian, B. Sadeghi, and M. Mangeli, “Hydrothermal synthesis of nano cavities of Al-MCF for adsorption of indigo carmine from aqueous solution,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 21, pp. 423–427, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.jiec.2014.02.055.
- [44] Martínez Luz Andrea, “Evaluación de cal hidratada comercial para la adsorción del colorante índigo carmín,” Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla,

2018. Accessed: May 26, 2026. [Online]. Available: <https://hdl.handle.net/20.500.12371/8710>
- [45] A.-A. Peláez-Cid, A.-M. Herrera-González, M. Salazar-Villanueva, and A. Bautista-Hernández, “Elimination of textile dyes using activated carbons prepared from vegetable residues and their characterization,” *J. Environ. Manage.*, vol. 181, pp. 269–278, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.jenvman.2016.06.026.
- [46] Santiago María Del Carmen, “TRATAMIENTO POR ELECTROCOAGULACIÓN O<sub>3</sub> /UV PARA LA DEGRADACIÓN DE ÍNDIGO CARMÍN PRESENTE EN AGUA CONTAMINADA,” Instituto Tecnológico De Toluca, Metepec, 2016. Accessed: May 26, 2026. [Online]. Available: <https://rinacional.tecnm.mx/jspui/handle/TecNM/4076>
- [47] X. Domènech, W. F. Jardim, and M. I. Litter, “Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes,” Jan. 2004. Accessed: May 13, 2026. [Online]. Available: [https://www.researchgate.net/publication/237764122\\_Procesos\\_avanzados\\_de\\_oxidacion\\_para\\_la\\_eliminacion\\_de\\_contaminantes](https://www.researchgate.net/publication/237764122_Procesos_avanzados_de_oxidacion_para_la_eliminacion_de_contaminantes)
- [48] C. Garcés Giraldo, L. Fernando, M. Franco, E. Alejandro, S. Arango, and J. Julián, “La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales”, [Online]. Available: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=69511013>
- [49] A. Mills and S. Le Hunte, “An overview of semiconductor photocatalysis,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 108, no. 1, pp. 1–35, Jul. 1997, doi: 10.1016/S1010-6030(97)00118-4.

- [50] D. Friedmann, C. Mendive, and D. Bahnemann, “TiO<sub>2</sub> for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis,” *Appl. Catal. B*, vol. 99, no. 3–4, pp. 398–406, Dec. 2010, doi: 10.1016/j.apcatb.2010.05.014.
- [51] C. Augusto Jaramillo Páez and G. Taborda Ocampo, “LA FOTOCATÁLISIS: ASPECTOS FUNDAMENTALES PARA UNA BUENA REMOCIÓN DE CONTAMINANTES,” *Revista Universidad de Caldas*, pp. 71–88, Dec. 2006.
- [52] A. Ibhaddon and P. Fitzpatrick, “Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications,” *Catalysts*, vol. 3, no. 1, pp. 189–218, Mar. 2013, doi: 10.3390/catal3010189.
- [53] P. Du *et al.*, “The effect of surface OH-population on the photocatalytic activity of rare earth-doped P25-TiO<sub>2</sub> in methylene blue degradation,” *J. Catal.*, vol. 260, no. 1, pp. 75–80, Nov. 2008, doi: 10.1016/j.jcat.2008.09.005.
- [54] Y. P. Xie, Z. B. Yu, G. Liu, X. L. Ma, and H.-M. Cheng, “CdS–mesoporous ZnS core–shell particles for efficient and stable photocatalytic hydrogen evolution under visible light,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 6, p. 1895, 2014, doi: 10.1039/c3ee43750g.
- [55] H. Liang, K. Liu, and Y. Ni, “Ceramic Processing Research Cellulose nanocrystals-assisted hydrothermal synthesis of mesoporous  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for photocatalysis,” 2016.
- [56] G. Di Carmine *et al.*, “Heterogeneous Organocatalysts for Light-Driven Reactions in Continuous Flow,” *Molecules*, vol. 29, no. 10, p. 2166, May 2024, doi: 10.3390/molecules29102166.

- [57] X. Wang *et al.*, “A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light,” *Nat. Mater.*, vol. 8, no. 1, pp. 76–80, Jan. 2009, doi: 10.1038/nmat2317.
- [58] W. K. Darkwah and K. A. Oswald, “Photocatalytic Applications of Heterostructure Graphitic Carbon Nitride: Pollutant Degradation, Hydrogen Gas Production (water splitting), and CO<sub>2</sub> Reduction,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 14, no. 1, p. 234, Dec. 2019, doi: 10.1186/s11671-019-3070-3.
- [59] K. Qi, S. Liu, and A. Zada, “Graphitic carbon nitride, a polymer photocatalyst,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 109, pp. 111–123, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.jtice.2020.02.012.
- [60] Y. Shen, A. J. Dos santos-Garcia, and M. J. Martín de Vidales, “Graphitic Carbon Nitride-Based Composite in Advanced Oxidation Processes for Aqueous Organic Pollutants Removal: A Review,” *Processes*, vol. 9, no. 1, p. 66, Dec. 2020, doi: 10.3390/pr9010066.
- [61] D. Bhandari, P. Lakhani, and C. K. Modi, “Graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) as an emerging photocatalyst for sustainable environmental applications: a comprehensive review,” *RSC Sustainability*, vol. 2, no. 2, pp. 265–287, 2024, doi: 10.1039/D3SU00382E.
- [62] G. Palani *et al.*, “Metal-Doped Graphitic Carbon Nitride Nanomaterials for Photocatalytic Environmental Applications—A Review,” *Nanomaterials*, vol. 12, no. 10, p. 1754, May 2022, doi: 10.3390/nano12101754.

- [63] S. Lu *et al.*, “Advances in the photocatalytic reduction functions of graphitic carbon nitride-based photocatalysts in environmental applications: A review,” *J. Clean. Prod.*, vol. 378, p. 134589, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.jclepro.2022.134589.
- [64] J. Wen, J. Xie, X. Chen, and X. Li, “A review on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> -based photocatalysts,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 391, pp. 72–123, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.07.030.
- [65] F. A. Filippin and H. J. Fasoli, “Photophysical and photochemical systems with semiconductors for the conversion of solar energy. A review,” *Anales de la Asociacion Fisica Argentina*, vol. 32, no. 1, pp. 22–31, 2021, doi: 10.31527/analesafa.2021.32.1.22.
- [66] A. : Sheila and G. Romero, “Métodos de exfoliación del nitruro de carbono grafitico para optimizar la eficiencia de la radiación solar en la descontaminación del agua,” Jul. 2023. Accessed: May 17, 2026. [Online]. Available: <https://crea.ujaen.es/server/api/core/bitstreams/acad1c81-889b-4cc3-934a-a661e1be1e65/content>
- [67] W.-J. Ong, L.-L. Tan, Y. H. Ng, S.-T. Yong, and S.-P. Chai, “Graphitic Carbon Nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer To Achieving Sustainability?,” *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 12, pp. 7159–7329, Jun. 2016, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00075.
- [68] L. X. Nong and O. T. K. Nguyen, “Synthesis of ZnO/NiO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanocomposite Materials for Photocatalytic Degradation of Tetracycline Antibiotic,” *Bulletin of*

*Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, vol. 18, no. 4, pp. 604–614, Dec. 2023, doi: 10.9767/bcrec.20039.

- [69] M. A. Ahmed, S. A. Mahmoud, and A. A. Mohamed, “Unveiling the photocatalytic potential of graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>): a state-of-the-art review,” Aug. 15, 2024, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/d4ra04234d.
- [70] D. A. Ortiz-Ramírez, D. B. Hernández-Uresti, R. Alfaro-Cruz, and D. Sánchez-Martínez, “Enhancement of the specific surface area of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> by ultrasonic exfoliation to improve its photocatalytic properties in removing indigo carmine in aqueous medium,” *MRS Adv.*, Apr. 2026, doi: 10.1557/s43580-026-01630-7.
- [71] L. Chen, M. A. Maigbay, M. Li, and X. Qiu, “Synthesis and modification strategies of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets for photocatalytic applications,” Feb. 01, 2024, *KeAi Communications Co.* doi: 10.1016/j.apmate.2023.100150.
- [72] T. Montalvo-Herrera, D. Sánchez-Martínez, D. B. Hernandez-Uresti, and E. Zarazua-Morin, “Facile preparation of KBiO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites with microwave irradiation for photocatalytic hydrogen production,” *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 94, no. 11, pp. 3440–3446, Nov. 2019, doi: 10.1002/jctb.5921.
- [73] S. P. Pattnaik, A. Behera, S. Martha, R. Acharya, and K. Parida, “Facile synthesis of exfoliated graphitic carbon nitride for photocatalytic degradation of ciprofloxacin under solar irradiation,” *J. Mater. Sci.*, vol. 54, no. 7, pp. 5726–5742, Apr. 2019, doi: 10.1007/s10853-018-03266-x.

- [74] H. Zhu, K. J. Wu, and C. H. He, “Ultrasound-assisted synthesis of visible-light-driven Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> catalysts in a continuous flow reactor,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 429, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2021.132412.
- [75] T. Montalvo-Herrera, J. C. Vallejo-Márquez, D. B. Hernández-Uresti, and D. Sánchez-Martínez, “Enhanced visible light photoactivity of polymeric g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> by twice exfoliation in the degradation of acetaminophen and ibuprofen,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 33, no. 20, pp. 16210–16218, Jul. 2022, doi: 10.1007/s10854-022-08515-z.
- [76] C. Leonelli and T. J. Mason, “Microwave and ultrasonic processing: Now a realistic option for industry,” Sep. 2010. doi: 10.1016/j.cep.2010.05.006.
- [77] S. Kumar, T. Surendar, B. Kumar, A. Baruah, and V. Shanker, “Synthesis of highly efficient and recyclable visible-light responsive mesoporous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst via facile template-free sonochemical route,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 16, pp. 8132–8137, 2014, doi: 10.1039/c3ra43942a.
- [78] M. Ou, Q. Zhong, S. Zhang, and L. Yu, “Ultrasound assisted synthesis of heterogeneous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BiVO<sub>4</sub> composites and their visible-light-induced photocatalytic oxidation of NO in gas phase,” *J. Alloys Compd.*, vol. 626, pp. 401–409, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.11.148.
- [79] Y. Ma *et al.*, “A simple process to prepare few-layer g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets with enhanced photocatalytic activities,” in *Applied Surface Science*, Elsevier B.V., Dec. 2015, pp. 246–251. doi: 10.1016/j.apsusc.2015.08.174.



- [80] J. Wu, Y. Zhang, J. Zhou, K. Wang, Y.-Z. Zheng, and X. Tao, “Uniformly assembling n-type metal oxide nanostructures (TiO<sub>2</sub> nanoparticles and SnO<sub>2</sub> nanowires) onto P doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets for efficient photocatalytic water splitting,” *Appl. Catal. B*, vol. 278, p. 119301, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.apcatb.2020.119301.
- [81] F. Dong, Z. Wang, Y. Li, W. K. Ho, and S. C. Lee, “Immobilization of polymeric g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> on structured ceramic foam for efficient visible light photocatalytic air purification with real indoor illumination,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 48, no. 17, pp. 10345–10353, Sep. 2014, doi: 10.1021/es502290f.
- [82] Y. Yang, Q. Zhang, R. Zhang, T. Ran, W. Wan, and Y. Zhou, “Compressible and recyclable monolithic g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/melamine sponge: A facile ultrasonic-coating approach and enhanced visible-light photocatalytic activity,” *Front. Chem.*, vol. 6, no. MAY, May 2018, doi: 10.3389/fchem.2018.00156.
- [83] K. Ravichandran, K. Kalpana, M. Mohamed Ibrahim, and K. Shantha Seelan, “Effect of source material of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> on the photocatalytic activity of ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> thin film coated on stainless steel mesh substrate,” in *Materials Today: Proceedings*, Elsevier Ltd, 2019, pp. 207–215. doi: 10.1016/j.matpr.2020.06.508.
- [84] M. J. Lima, A. M. T. Silva, C. G. Silva, J. L. Faria, and N. M. Reis, “Selective photocatalytic synthesis of benzaldehyde in microcapillaries with immobilized carbon nitride,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 430, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2021.132643.

- [85] A. Pérez Molina *et al.*, “Nitruro de carbono grafitico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) inmovilizado sobre substratos inorgánicos para la eliminación de fármacos citostáticos de agua,” *Boletín Grupo Español de Carbono (BGEC)*, 2024. Accessed: Mar. 05, 2026. [Online]. Available: [https://www.gecarbon.org/boletines/boletin71/BoletinGEC\\_071\\_art51.pdf](https://www.gecarbon.org/boletines/boletin71/BoletinGEC_071_art51.pdf)
- [86] J. Wen, J. Xie, X. Chen, and X. Li, “A review on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> -based photocatalysts,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 391, pp. 72–123, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.07.030.
- [87] Á. Pérez-Molina *et al.*, “Synthesis and immobilization of BiVO<sub>4</sub>/graphene oxide composites on 3D/2D-structured supports for the solar-LED photocatalytic oxidation of cytostatic drugs in polluted water,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 13, no. 4, p. 117148, Aug. 2025, doi: 10.1016/j.jece.2025.117148.
- [88] ThermoFisher SCIENTIFIC, “Band Gap Analysis through UV-Visible Spectroscopy,” 2023. Accessed: Jun. 17, 2026. [Online]. Available: <https://documents.thermofisher.com/TFS-Assets/CAD/Application-Notes/band-gap-analysis-uv-visible-spectroscopy-an54685-en.pdf>
- [89] W. Wang, G. Li, T. An, D. K. L. Chan, J. C. Yu, and P. K. Wong, “Photocatalytic hydrogen evolution and bacterial inactivation utilizing sonochemical-synthesized g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/red phosphorus hybrid nanosheets as a wide-spectral-responsive photocatalyst: The role of type I band alignment,” *Appl. Catal. B*, vol. 238, pp. 126–135, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.07.004.

- [90] X. Wang, X. Chen, A. Thomas, X. Fu, and M. Antonietti, “Metal-Containing Carbon Nitride Compounds: A New Functional Organic–Metal Hybrid Material,” *Advanced Materials*, vol. 21, no. 16, pp. 1609–1612, Apr. 2009, doi: 10.1002/adma.200802627.
- [91] Z.-A. Lan, G. Zhang, and X. Wang, “A facile synthesis of Br-modified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> semiconductors for photoredox water splitting,” *Appl. Catal. B*, vol. 192, pp. 116–125, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.03.062.
- [92] Y. Ma *et al.*, “A simple process to prepare few-layer g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets with enhanced photocatalytic activities,” in *Applied Surface Science*, Elsevier B.V., Dec. 2015, pp. 246–251. doi: 10.1016/j.apsusc.2015.08.174.
- [93] L. Ge and C. Han, “Synthesis of MWNTs/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite photocatalysts with efficient visible light photocatalytic hydrogen evolution activity,” *Appl. Catal. B*, vol. 117–118, pp. 268–274, May 2012, doi: 10.1016/j.apcatb.2012.01.021.
- [94] S. Cao, J. Low, J. Yu, and M. Jaroniec, “Polymeric Photocatalysts Based on Graphitic Carbon Nitride,” *Advanced Materials*, vol. 27, no. 13, pp. 2150–2176, Apr. 2015, doi: 10.1002/adma.201500033.
- [95] Z. Teng *et al.*, “Edge-Functionalized g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanosheets as a Highly Efficient Metal-free Photocatalyst for Safe Drinking Water,” *Chem*, vol. 5, no. 3, pp. 664–680, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.chempr.2018.12.009.
- [96] Y. Li, X. Li, H. Zhang, J. Fan, and Q. Xiang, “Design and application of active sites in g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based photocatalysts,” *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 56, pp. 69–88, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.jmst.2020.03.033.

- [97] N. K. Kalagatur *et al.*, “Application of activated carbon derived from seed shells of *Jatropha curcas* for decontamination of zearalenone mycotoxin,” *Front. Pharmacol.*, vol. 8, no. OCT, Oct. 2017, doi: 10.3389/fphar.2017.00760.
- [98] G. Y. Cui, C. Y. Wang, G. Q. Xiang, and B. Zhou, “An electrochemical sensor based on nitrogen doped carbon material prepared from nitrogen-containing precursors,” in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Institute of Physics Publishing, Feb. 2018. doi: 10.1088/1757-899X/292/1/012034.
- [99] Esneyder Puello-Polo, Mónica V. Ayala, and Joaquín L. Brito, “Carburos de cobalto-molibdeno soportados sobre carbón activado: efecto en el método de síntesis, velocidad de calentamiento, tipo de precursor de cobalto y agente presulfurante en la hidrodesulfuración de tiofeno”.
- [100] H. W. W. Shuahua, W. Meixia, X. Qiaoli, and N. Mei, “The Comparison Of Different Activation Techniques To Prepare Activated Carbon Materials From Waste Cotton Fabric,” *Autex Research Journal*, vol. 17, no. 3, pp. 287–294, Sep. 2017, doi: 10.1515/aut-2016-0026.
- [101] C. Brasquet, B. Rousseau, H. Estrade-Szwarckopf, and P. Le Cloirec, “Observation of activated carbon fibres with SEM and AFM correlation with adsorption data in aqueous solution,” *Carbon N. Y.*, vol. 38, no. 3, pp. 407–422, 2000, doi: 10.1016/S0008-6223(99)00120-7.
- [102] W. Post, L. J. Kuijpers, M. Zijlstra, M. van der Zee, and K. Molenveld, “Effect of Mineral Fillers on the Mechanical Properties of Commercially Available

- Biodegradable Polymers,” *Polymers (Basel)*., vol. 13, no. 3, p. 394, Jan. 2021, doi: 10.3390/polym13030394.
- [103] M. Thommes *et al.*, “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report),” *Pure and Applied Chemistry*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, Oct. 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- [104] Á. Pérez-Molina, L. M. Pastrana-Martínez, S. Morales-Torres, and F. J. Maldonado-Hódar, “Photodegradation of cytostatic drugs by g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: Synthesis, properties and performance fitted by selecting the appropriate precursor,” *Catal. Today*, vol. 418, p. 114068, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.cattod.2023.114068.
- [105] B. T. Huy, D. S. Paeng, C. Thi Bich Thao, N. T. Kim Phuong, and Y.-I. Lee, “ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/graphitic carbon nitride photocatalytic system with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-assisted enhanced degradation of Indigo carmine under visible light,” *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 13, no. 2, pp. 3790–3800, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.arabjc.2019.01.003.
- [106] Ö. TUNA, “Construction of CaTiO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Heterostructure for Boosting Photodegradation of Indigo Carmine under Visible Light Illumination,” *International Journal of Advances in Engineering and Pure Sciences*, vol. 35, no. 1, pp. 1–9, Mar. 2023, doi: 10.7240/jeps.1062072.
- [107] A. Toghan and A. Modwi, “Boosting unprecedented indigo carmine dye photodegradation via mesoporous MgO@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposite,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 419, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.jphotochem.2021.113467.

- [108] N. M., V. S., and Keerthi, “A novel g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MnV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> heterojunction photocatalyst for the removal of methylene blue and indigo carmine,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 737, p. 136832, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.cplett.2019.136832.
- [109] R. Xu *et al.*, “V<sub>2</sub>C MXene–modified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for enhanced visible-light photocatalytic activity,” *J. Alloys Compd.*, vol. 970, p. 172656, Jan. 2024, doi: 10.1016/j.jallcom.2023.172656.
- [110] Miranda Mulato and Geovanny Erick, “Adsorción del colorante índigo carmín: interacción con sustratos grafénicos,” Universidad Autónoma Nacional de México, Cd. De México, 2021. Accessed: May 23, 2026. [Online]. Available: <https://ru.dgb.unam.mx/items/5d1dce9f-d9d2-4224-a779-0d882bad1b4e>
- [111] Pedrozo Roxana, “REMOCIÓN DE ÍNDIGO CARMÍN A PARTIR DE CARBÓN ACTIVADO OBTENIDO DE NEUMÁTICOS USADOS ,” UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA, Medellín, 2015. Accessed: May 23, 2026. [Online]. Available: <https://repository.upb.edu.co/server/api/core/bitstreams/a0496155-9ab6-47d0-9a85-cfc14119f980/content>
- [112] Z. Wang *et al.*, “Photocatalytic Degradation of Acetaminophen in Aqueous Environments: A Mini Review,” *Toxics*, vol. 11, no. 7, p. 604, Jul. 2023, doi: 10.3390/toxics11070604.
- [113] A. Toolabi, M. Tahergorabi, J. Mehralipour, N. Seyedi, and N. Nasseh, “Photocatalytic Degradation of Acetaminophen by g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQD/Ag

- Nanocomposites from Aqueous Media,” *Journal of Composites Science*, vol. 9, no. 5, p. 197, Apr. 2025, doi: 10.3390/jcs9050197.
- [114] A. Smýkalová, B. Sokolová, K. Foniok, V. Matějka, and P. Praus, “Photocatalytic Degradation of Selected Pharmaceuticals Using g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and TiO<sub>2</sub> Nanomaterials,” *Nanomaterials*, vol. 9, no. 9, p. 1194, Aug. 2019, doi: 10.3390/nano9091194.
- [115] M. Shabil Sha *et al.*, “Photocatalytic degradation of organic dyes using reduced graphene oxide (rGO),” *Sci. Rep.*, vol. 14, no. 1, p. 3608, Feb. 2024, doi: 10.1038/s41598-024-53626-8.
- [116] L. N. Thi *et al.*, “Activated carbon/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system with enhanced photocatalytic activity for Rhodamine-B degradation under the visible light,” *Environmental Engineering Research*, vol. 30, no. 1, pp. 240121–0, Jun. 2024, doi: 10.4491/eer.2024.121.
- [117] E. Shahini, N. Chaulagain, K. Shankar, and T. Tang, “Functional group chemistry as a determinant of graphitic carbon nitride nanosheet dispersibility: A molecular dynamics study,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 699, p. 163142, Aug. 2025, doi: 10.1016/j.apsusc.2025.163142.
- [118] T. Jeong *et al.*, “Atomic and electronic structures of graphene-decorated graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) as a metal-free photocatalyst under visible-light,” *Appl. Catal. B*, vol. 256, p. 117850, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.117850.
- [119] E. M. Pérez and N. Martín, “ $\pi$ – $\pi$  interactions in carbon nanostructures,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 18, pp. 6425–6433, 2015, doi: 10.1039/C5CS00578G.

- [120] S. Cheng and G. S. Grest, “Dispersing Nanoparticles in a Polymer Film via Solvent Evaporation,” *ACS Macro Lett.*, vol. 5, no. 6, pp. 694–698, Jun. 2016, doi: 10.1021/acsmacrolett.6b00263.
- [121] H. N. Le, C. Lee, W. Jung, and J. Kim, “Effect of the Solvent Type on the Colloidal Stability and the Degree of Condensation of Silica Sols Stabilized by Amphiphilic Urethane Acrylate and the Properties of Their Coating Films,” *Coatings*, vol. 13, no. 12, p. 1997, Nov. 2023, doi: 10.3390/coatings13121997.
- [122] A. R. Boccaccini, S. Keim, R. Ma, Y. Li, and I. Zhitomirsky, “Electrophoretic deposition of biomaterials,” *J. R. Soc. Interface*, vol. 7, no. suppl\_5, Oct. 2010, doi: 10.1098/rsif.2010.0156.focus.