

Universidad Autónoma de Baja California

Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño



“Síntesis sencilla de un nanocomposito basado en $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ con propiedades magnéticas para degradación de colorantes bajo radiación de luz visible”

Tesis para cubrir los requisitos necesarios para obtener el título de
Ingeniero en Nanotecnología

Presenta:

Alberto Simón Cárdenas Rodríguez

Dirigida por:

Director de tesis: Dr. Raúl Avilés Monreal

Codirectora de tesis: Dra. Eunice Vargas Viveros

Ensenada, Baja California. Noviembre de 2023

Universidad Autónoma De Baja California

Facultad De Ingeniería, Arquitectura Y Diseño.

Síntesis sencilla de un nanocomposito basado en g-C₃N₄/Fe₃O₄ con propiedades magnéticas para degradación de colorantes bajo radiación de luz visible.

TESIS

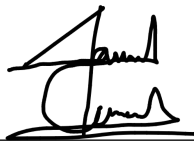
Para cubrir los requisitos necesarios para obtener el título de

Ingeniero en Nanotecnología

Presenta:

Alberto Simón Cárdenas Rodríguez

Y aprobada por el comité:



Dr. Raúl Avilés Monreal

Director



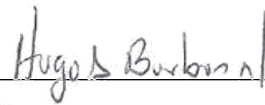
Dra. Eunice Vargas Viveros

Codirector



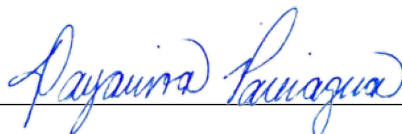
Dr. Felipe Francisco Castellón Barraza

Sinodal



Dr. Hugo Alejandro Borbón Núñez

Sinodal



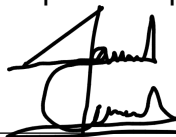
Dra. Dayanira Sheira Paniagua Meza

Sinodal

Resumen de la tesis que presenta Alberto Simón Cardenas Rodríguez como requisito parcial para la obtención del título de Ingeniero en Nanotecnología.

Síntesis sencilla de un nanocomposito basado en g-C₃N₄/Fe₃O₄ con propiedades magnéticas para degradación de colorantes bajo radiación de luz visible.

Resumen aprobado por:



Dr. Raúl Avilés Monreal
Director de tesis



Dra. Eunice Vargas Viveros
Codirector de tesis

Hoy en día, la contaminación del agua representa uno de los principales problemas ambientales. Las industrias alimentarias, farmacéuticas y textiles producen y vierten desechos de colorantes orgánicos sin ningún tipo de tratamiento al ambiente. Como respuesta a esta problemática, la fotocatalisis se ha presentado con un método de tratamiento de agua prometedor, porque permite catalizar reacciones químicas para degradar estos colorantes. En este trabajo se sintetizaron catalizadores tipo composito de g-C₃N₄/Fe₃O₄ en diferentes condiciones para su aplicación en fotocatalisis y reacción Fenton de la degradación del azul de metileno presente en cuerpos de agua. Las nanoestructuras 2D de g-C₃N₄ se sintetizaron por policondensación térmica a partir de Tiourea con un subsecuente tratamiento térmico de exfoliación para mejorar sus propiedades físicas. Posteriormente, se sintetizaron nanopartículas de Fe₃O₄ sobre las nanoestructuras 2D de g-C₃N₄ por el método de coprecipitación de sales de hierro. Se realizaron caracterizaciones fisicoquímicas a los nanomateriales sintetizados por medio de: microscopía electrónica de barrido y transmisión, difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X y espectroscopía UV-Vis. De igual forma, se evaluó la eficiencia fotocatalítica, la cual se llevó a cabo con irradiación de luz visible y colorante azul de metileno como objetivo. Se compararon los resultados de g-C₃N₄, g-C₃N₄ exfoliado, g-C₃N₄/ Fe₃O₄ y g-C₃N₄/Fe₃O₄ exfoliado. Siendo los resultados más destacables 78% y 87% de degradación de azul de metileno después de 120 min con una pequeña porción de H₂O₂ para las muestras de g-C₃N₄/Fe₃O₄ y g-C₃N₄/ Fe₃O₄ exfoliado. De acuerdo con los resultados obtenidos se concluyó que la exfoliación mejora las propiedades catalíticas de degradación de azul de metileno. Los nanocatalizadores obtenidos en este trabajo podrían ser utilizados para la degradación de contaminantes orgánicos presentes en el agua desechada por industrias alimentarias, farmacéuticas y textiles, utilizando luz visible o radiación solar y ser recuperados y reutilizados mediante campo magnético.

Palabras clave: nancomposito, nanopartículas magnéticas, Fe₃O₄, g-C₃N₄, Nanoestructuras 2D, fotodegradación, azul de metileno.

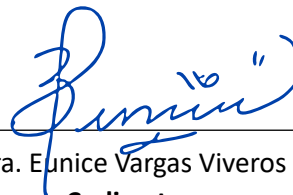
Abstract of the thesis presented by Alberto Simón Cárdenas Rodríguez as a partial requirement to obtain the degree of Engineer in Nanotechnology.

Facile synthesis of a g-C₃N₄/Fe₃O₄ based nanocomposite with magnetic properties for dye degradation under visible light irradiation.

Abstract approved by:



Dr. Raúl Avilés Monreal
Director of thesis



Dra. Eunice Vargas Viveros
Codirector

Nowadays, water pollution represents one of the main environmental problems. The food, pharmaceutical and textile industries produce and discharge organic dye wastes without any treatment into the environment. In response to this problem, photocatalysis has been presented as a promising water treatment method, because it allows catalyzing chemical reactions to degrade these dyes. In this work, g-C₃N₄/Fe₃O₄ composite catalysts were synthesized under different conditions for their application in photocatalysis and Fenton reaction for the degradation of methylene blue present in water bodies. 2D g-C₃N₄ nanostructures were synthesized by thermal polycondensation from Thiourea with subsequent exfoliation heat treatment to improve their physical properties. Subsequently, Fe₃O₄ nanoparticles were synthesized on the 2D g-C₃N₄ nanostructures by iron salt coprecipitation method. Physicochemical characterizations of the synthesized nanomaterials were carried out by means of: scanning and transmission electron microscopy, X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and UV-Vis spectroscopy. Likewise, the photocatalytic efficiency was evaluated, which was carried out with visible light irradiation and methylene blue dye as a target. The results of g-C₃N₄, exfoliated g-C₃N₄, g-C₃N₄/Fe₃O₄ and exfoliated g-C₃N₄/Fe₃O₄ were compared. The most remarkable results were 78% and 87% degradation of methylene blue after 120 min with a small portion of H₂O₂ for the samples of g-C₃N₄/Fe₃O₄ and g-C₃N₄/Fe₃O₄ exfoliated. According to the obtained results it was concluded that the exfoliation improves the catalytic properties of methylene blue degradation. The nanocatalysts obtained in this work could be used for the degradation of organic pollutants present in waste water from food, pharmaceutical and textile industries, using visible light or solar radiation and be recovered and reused by magnetic field.

Keywords: Composite, heterogeneous catalysts, magnetic nanoparticles, 2D nanostructures, photodegradation, organic dye

Dedicatoria.

Este trabajo de tesis va principalmente dedicado a mis padres Mario Alberto Cárdenas Gómez y Ma. Isidra Rodríguez Valenzuela y mi hermana Laura Cárdenas quienes siempre estuvieron apoyándome en cada momento durante en el transcurso de la carrera y la realización de este trabajo. Agradecer el tiempo y la paciencia que tuvieron en cada una de las cosas que he querido realizar.

También quiero dedicar este trabajo a novia Alejandra García quien siempre estuvo conmigo a lo largo de la carrera universitaria, apoyándome en los momentos más difíciles, dándome la motivación e inspiración en momentos que lo necesitaba, apoyarme en las decisiones, el crecimiento juntos y los momentos vividos en esta etapa.

A mis amigos más cercanos Cesar Beltrán, Antonio Valenzuela y Jesús García que me acompañaron en esta etapa de vida, que siempre estuvieron apoyándome, dándome consejos y manteniendo la confianza en mí.

Agradecimientos

Un agradecimiento especial a mi director de tesis, el Dr. Raúl Avilés Monreal quien fue quien me inspiró a realizar este trabajo, apoyándome en todo momento desde inicio, compartiendo conocimiento y orientándome en cada momento.

A mi codirector de tesis, la Dra. Eunice Vargas Viveros por su tiempo y paciencia en la realización de este trabajo, por darme la confianza y orientarme en el desarrollo de este trabajo.

A los doctores Felipe Francisco Castellón Barraza y Hugo Alejandro Borbón Núñez por darme el acercamiento al trabajo al equipo de trabajo en CNyN-UNAM y darme conocimientos necesarios para la realización de esta tesis.

Un agradecimiento al Sr Francisco Ruiz Medina por el apoyo en el TEM, al Ing. Israel Gradilla por su apoyo en el SEM, a la M.C Eloísa Aparicio Ceja por el estudio de XRD, al Dr. David Domínguez por su apoyo en el análisis elemental XPS y al Dr. Luis Enrique López por su apoyo y enseñanza para el proceso del estudio FTIR.

También quiero agradecer al M.C Michel Molina y al Ing. Daniel Ormat que me ayudaron en el uso de equipos de laboratorio y trabajo en el mismo.

A mis compañeros de clases Jesús Nava, Luis Sánchez, Erick Moreno, Luis Siero, Eduardo Magaña, Adbeel Velasco y todos los demás compañeros que estuvieron en mi grupo de clases, por todas las experiencias, enseñanzas y momentos que pasamos a lo largo de esta carrera universitaria.

A la Universidad Autónoma de Baja California por la oportunidad de estudiar en su campus y las experiencias adquiridas.

Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México por permitir el trabajo en sus laboratorios y oportunidad de realizar esta investigación.

Trabajo realizado con el apoyo de los proyectos vigentes DGAPA UNAM y PAPIIT IN111622.

Índice

Dedicatoria.	1
Agradecimientos	3
Capítulo 1	7
1. Introducción	7
Capítulo 2	9
2. Marco teórico	10
2.1 Fotocatálisis	10
2.2 Nanotecnología	17
2.3 Materiales	21
Capítulo 3	28
3. Hipótesis y objetivos	28
3.1 Hipótesis	28
3.2 Objetivos	28
Capítulo 4	29
4. Metodología	29
4.1 Materiales	29
4.2 Métodos	29
4.3 Caracterizaciones morfológicas	31
4.4 Caracterizaciones estructurales	31
4.5 Evaluación de composición elemental y estados de oxidación.	31
4.6 Análisis de propiedades ópticas y banda de energía prohibida	32
4.7 Pruebas de fotodegradación	32
Capítulo 5	33
5. Resultados y discusiones	33
5.1 Propiedades morfológicas	33
5.2 Propiedades estructurales	36
5.3 Evaluación de la composición elemental y estados de oxidación.	39
5.4 Propiedades ópticas y estudio de banda de energía prohibida	42
5.5 Evaluación de las propiedades fotocatalíticas	44
5.5 Cinética química de degradación	46
Capítulo 6	48
Conclusiones	49
Referencias	50
Apéndices	66
1 Técnicas de caracterización	66

Índice de figuras

- Figura 1.** Esquema del funcionamiento de la fotocatalisis, utilizando una fuente de radiación que pueda excitar electrones del óxido metálico para catalizar reacciones químicas que degradan un compuesto [16]. 11
- Figura 2.** Gráfica que representa la cinética química de primer orden en conjunto con la ecuación que la determina [30]. 15
- Figura 3.** Esquema que muestra de forma gráfica la diferencia entre los métodos bottom up y top down, así como algunos ejemplos de los mismos [42]. 19
- Figura 4.** Los nanomateriales se dividen en 4 tipos en forma de dimensión. 0D todas las dimensiones del material están por debajo de 100 nm. 1D al menos una de sus dimensiones está por arriba de 100nm. 2D al menos 2 de sus dimensiones están por encima de los 100 nanómetros. 3D todas las dimensiones del material son mayores a 100 nm [45]. 20
- Figura 5.** Imagen representativa de la estructura molecular de la melamina y carbonitruro grafítico. a) Estructura molecular de la melamina en forma de triazina. b) Estructura del g-C₃N₄ después de su síntesis en policondensación de la melamina [58]. 23
- Figura 6.** Imágenes de las estructuras cristalinas de cada fase del óxido de hierro. a) hematita con fase romboédrica, b) magnetita con fase cúbica, c) la maghemita que posee una fase cúbica y tetragonal [75]. 25
- Figura 7.** a) Esquema del procedimiento de síntesis de g-C₃N₄ y tratamiento de exfoliación. b) Esquema de la síntesis de coprecipitación sobre la nanoestructura g-C₃N₄. 31
- Figura 8.** Resultados de SEM del g-C₃N₄ sintetizado en diferentes condiciones: A) g-C₃N₄, B) g-C₃N₄ exfoliado, C) g-C₃N₄/Fe₃O₄, D) g-C₃N₄/Fe₃O₄ exfoliado. 35
- Figura 9.** Imágenes de TEM de la muestra de g-C₃N₄/Fe₃O₄ con diferentes magnificaciones e histograma de la distribución de los tamaños de partícula. a) magnificación a 50 nm. b) magnificación a 20 nm. c) magnificación a 20 nm. d) histograma de distribución de tamaños de partícula. 36
- Figura 10.** Imágenes de TEM de la muestra de g-C₃N₄/Fe₃O₄ exfoliado con diferentes magnificaciones e histograma de la distribución de tamaños de partícula. a) magnificación a 50 nm. b) magnificación a 20 nm. c) magnificación a 100 nm. d) histograma de distribución de tamaños de partícula. 37
- Figura 11.** Patrones de XRD de los nanomateriales sintetizados. 38
- Figura 12.** Espectros de IR de las muestras sintetizadas: a) g-C₃N₄ b) g-C₃N₄ exfoliado, c) g-C₃N₄/Fe₃O₄ d) g-C₃N₄/Fe₃O₄ exfoliado. 39
- Figura 13.** Espectros de XPS de las muestras de g-C₃N₄, g-C₃N₄ exfoliado, g-C₃N₄/Fe₃O₄ y g-C₃N₄/Fe₃O₄ exfoliado. 41
- Figura 14.** Ventanas de alta resolución de XPS de los picos C 1s, N 1s, Fe 2p y O 1s de a) g-C₃N₄. b) g-C₃N₄ exfoliado, c) g-C₃N₄/Fe₃O₄, d) g-C₃N₄/Fe₃O₄ exfoliado. 42
- Figura 15.** a) Espectro de absorción UV-Vis. b) Gráfico del cálculo de energía

prohibida de los nanomateriales sintetizados.	45
Figura 16. Fotodegradación de azul de metileno catalizadas por los nanomateriales sintetizados con excitación de luz visible.	47
Figura 17. Ajuste a cinética química de primer orden de la degradación de azul de metileno de los nanocatalizadores sintetizados.	48
Figura 18. Esquema del funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido [93].	68
Figura 19. Esquema del funcionamiento y partes del microscopio electrónico de transmisión [93].	70
Figura 20. Esquema del funcionamiento del difractor de rayos X [99].	72
Figura 21. Esquema del funcionamiento de la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, la cual se añade un interferómetro de FTIR [104].	74
Figura 22. Esquema representativo del funcionamiento del dispositivo del XPS [108].	76
Figura 23. Diagrama del funcionamiento del interior de un espectrofotómetro.	78

Índice de ecuaciones

Ecuación 1. Ecuaciones que relacionan las reacciones pertinentes en el momento de una reacción Fenton.	15
Ecuación 2. Reacción principal para la síntesis de nanopartículas por medio de la coprecipitación.	24

Índice de tablas

Tabla 1. Análisis elemental de los nanomateriales obtenido por XPS.	51
Tabla 2. Cinética de la degradación de azul de metileno catalizadas por los nanomateriales sintetizados. Capítulo 6	55

Capítulo 1

1. Introducción

Actualmente, la contaminación del agua por colorantes, es un problema ambiental significativo que podría tener efectos adversos en la salud humana, la vida acuática y la calidad del agua en general [1]. Los colorantes son sustancias químicas utilizadas en diversos procesos industriales, incluyendo la fabricación de textiles, alimentos, papel y productos farmacéuticos [2]. Cuando estos colorantes son liberados en el agua sin ser tratados adecuadamente, pueden causar una serie de problemas [3]. En primer lugar, los colorantes pueden disminuir la calidad del agua y hacer que sea menos segura para beber. Además, pueden afectar la vida acuática al reducir la cantidad de oxígeno en el agua y crear un ambiente menos favorable para los organismos acuáticos [4].

En 2016 la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) [5], publicó un estudio donde se reportaba que el agua en los ríos y arroyos cercanos a los centros de producción textil contenía altas concentraciones (1 g/L) de colorantes orgánicos en zonas como el Estado de México, Morelos y Baja California. En México, el tratamiento de agua residuales que contenga colorantes producidos por las industrias es aún muy limitado, por esta razón debemos proponer nuevas metodologías para el tratamiento de aguas residuales industriales.

Una alternativa para tratar la contaminación del agua por colorantes podría ser la fotocatalisis heterogénea [6]. La fotocatalisis heterogénea es un proceso químico en el cual se aceleran las reacciones químicas con ayuda de un catalizador en una fase diferente de los reactivos, y promovido por luz de diferentes longitudes de onda [7].

Los catalizadores más utilizados para la degradación de sustancias orgánicas han sido los materiales semiconductores, mayormente los óxidos metálicos nanoestructurados. Los catalizadores más utilizados para la degradación de sustancias orgánicas han sido los materiales semiconductores, mayormente los

óxidos metálicos nanoestructurados. Entre los nanomateriales más utilizados se encuentran el Óxido de Manganeso (MnO_2), Óxido de Hierro (Fe_3O_4), el Óxido de Titanio (TiO_2), etc [8].

El óxido de titanio (TiO_2) es uno de los nanomateriales más estudiados para el área de catálisis en la degradación de colorantes orgánicos. El TiO_2 es un material semiconductor con alta estabilidad química, baja toxicidad, amplia absorción en la luz ultravioleta y superficie activa. Debido a ello, se ha convertido en uno de los materiales más utilizados para la degradación de residuos orgánicos. Sin embargo, el TiO_2 presenta algunas desventajas como en la recombinación de portadores de carga donde los pares electrón-hueco, la dificultad en la recuperación y reutilización del material, problemas con la aglomeración de las nanopartículas y su absorción de luz ultravioleta que no le permite aprovechar la radiación solar para la fotocatalisis [9].

El carbonitruro grafitico ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) es un semiconductor orgánico de gran área superficial el cual posee características atractivas como su estabilidad química, su síntesis sencilla y su band gap de 2.7 eV que le permite absorber en la luz visible [10]. Es posible modular las propiedades físicas del $\text{g-C}_3\text{N}_4$ mediante procesos de exfoliación por métodos físicos y químicos. La exfoliación de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ aumenta el área superficial del nanomaterial formando estructuras 2D (hojas), permitiendo combinarse con otros nanomateriales para mejorar sus propiedades fisicoquímicas [11].

Las nanopartículas de Fe_3O_4 presentan propiedades interesantes como la absorción de luz visible debido a su banda de energía prohibida de 2.0-2.4 eV, propiedades magnéticas que permite facilitar la recuperación del material, son económicas, y fáciles de sintetizar [12]. No obstante, puede tener problemas en la recombinación de pares de electrón-huecos si no tienen una buena dispersión, se aglomera o se sedimenta en el proceso. Es por ello, que una posible solución para mejorar las propiedades físicas y químicas de las nanopartículas de óxido de hierro es combinarse con el $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ya que podría mejorar su área superficial, la

dispersión del material y propiedades catalíticas, que pudiera presentar una sinergia de las propiedades combinadas de los dos materiales [13].

Capítulo 2

2. Marco teórico

2.1 Fotocatálisis

2.1.1 Fotocatálisis

La fotocatalisis es un proceso en el que se aceleran reacciones químicas mediante excitación con luz visible o ultravioleta a un catalizador y las sustancias que se desean reaccionar, comúnmente la degradación de un contaminante orgánico (colorantes orgánicos, medicamentos, pesticidas, etc.) [14]. En este proceso se utilizan mayormente óxidos metálicos semiconductores que absorban luz y puedan fotogenerar pares electrón-hueco. Estos huecos y electrones excitados son capaces de reaccionar con moléculas de agua y oxígeno para formar radicales libres altamente reactivos, como el radical hidroxilo y superóxido ($\text{OH}\cdot$ y $\text{OO}\cdot$); proceso que se puede visualizar en la Figura 1 [15].

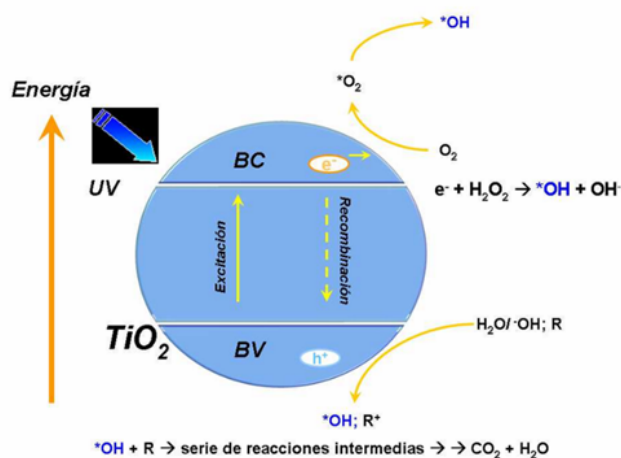


Figura 1. Esquema del funcionamiento de la fotocatalisis, utilizando una fuente de radiación que pueda excitar electrones del óxido metálico para catalizar reacciones químicas que degradan un compuesto [16].

Cuando los fotones de luz inciden en la superficie del semiconductor, pueden ser absorbidos por los electrones en la banda de valencia, que se excitan a una banda de conducción superior. Esto genera un electrón libre en la banda de conducción y

deja un hueco (ausencia de electrón) en la banda de valencia. Estos electrones y huecos generados son los pares electrón-hueco. Estos pueden participar en procesos como las reacciones químicas de oxidación y reducción. De forma que los electrones en la banda de conducción pueden transferirse a especies químicas adsorbidas en la superficie del catalizador, lo que provoca reacciones de oxidación. Por otro lado, los huecos en la banda de valencia pueden reaccionar con especies químicas aceptoras de electrones, lo que resulta en reacciones de reducción.

Los radicales libres generados por la fotocatalisis son altamente reactivos y pueden oxidar y degradar contaminantes orgánicos e inorgánicos presentes en el medio ambiente. Estos contaminantes pueden incluir compuestos orgánicos volátiles, hidrocarburos aromáticos policíclicos, pesticidas, herbicidas, tintes, colorantes, etc. [17].

El azul de metileno es un colorante orgánico ampliamente utilizado en diversos tipos de industria como la textil. Este colorante en concentraciones altas llega a ser perjudicial a nivel celular, generando daños citotóxicos a las especies animales que interactúan con el agua que presenta este contaminante [18]. Este puede generar problemas de bioacumulación, que se refiere a la acumulación de azul de metileno a través de la cadena alimenticia. Este colorante ha sido utilizado ampliamente como modelo para estudiar la reacción de degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos [19].

El proceso de fotocatalisis es más sostenible y respetuoso con el ambiente, debido a que es posible utilizar la energía del sol ya que utiliza la energía solar para llevar a cabo reacciones químicas que degradan contaminantes [20]. Además, el proceso no genera subproductos tóxicos y no requiere la adición de productos químicos adicionales para llevar a cabo la reacción. Como resultado, la fotocatalisis se considera una tecnología prometedora para la eliminación de contaminantes en el medio ambiente [21].

Por otra parte, el material que mejor se ha destacado en la investigación de la fotocatalisis es el óxido metálico TiO_2 . Este material tiene buenas propiedades como alta estabilidad química, actividad fotocatalítica al absorber en luz UV, bajo costo que lo hace atractivo hacia el área industrial y su biocompatibilidad que le permite no ser un riesgo al medio ambiente [22].

Sin embargo, presenta algunas desventajas como en la recombinación de portadores de carga donde los pares electrón-hueco generados durante la absorción de luz pueden recombinarse rápidamente en el óxido de titanio, lo que reduce la eficiencia fotocatalítica [23]. La recuperación de las nanopartículas de TiO_2 no es sencilla debido a que se dispersan en el agua durante la fotocatalisis y requiere métodos complejos de filtración. También se puede agregar que el TiO_2 tiende a aglomerarse afectando negativamente su área superficial y capacidad catalítica. Y, por último, el TiO_2 es catalíticamente activo principalmente mediante la luz UV [24]. Por lo que es necesario buscar alternativas económicas y efectivas.

2.1.2 Cinética química

La cinética química es una rama fundamental de la química que se dedica al estudio de las velocidades y mecanismos de las reacciones químicas. En esencia, se centra en comprender cómo y a qué velocidad ocurren las transformaciones químicas, es decir, cómo los reactivos se convierten en productos durante una reacción química. Esta área de la química es crucial porque nos permite entender y controlar una amplia gama de procesos, desde la síntesis de productos químicos en la industria hasta las reacciones que tienen lugar en nuestro organismo [25].

La velocidad de reacción es un concepto clave en cinética química y se refiere a la rapidez con la que los reactivos se consumen y los productos se forman. Para medir esta velocidad, observamos cómo cambian las concentraciones de los reactivos y productos con respecto al tiempo. Además, la cinética química explora los factores que afectan esta velocidad, como la concentración de reactivos, la temperatura y la presencia de catalizadores. Aumentar la concentración de reactivos generalmente acelera la reacción, ya que hay más partículas colisionando entre sí. La temperatura también influye, ya que las moléculas tienen

más energía cinética a temperaturas más altas y colisionan con mayor fuerza. Los catalizadores, por otro lado, son sustancias que aceleran las reacciones químicas al proporcionar una ruta de reacción alternativa con una energía de activación más baja [26].

Para describir la velocidad de una reacción química de manera cuantitativa, se utilizan las leyes de velocidad. Estas ecuaciones matemáticas relacionan la velocidad de la reacción con las concentraciones de los reactivos elevadas a ciertas potencias, conocidas como órdenes de reacción. Las reacciones químicas pueden ser de primer orden (dependen de la concentración de un solo reactivo) o de segundo orden (dependen de la concentración de dos reactivos), y las ecuaciones de velocidad varían según el orden de la reacción [27].

La cinética química de primer orden es un concepto fundamental en la rama de la cinética química que describe cómo la velocidad de una reacción química depende de la concentración de un solo reactivo. En otras palabras, en una reacción de primer orden, la rapidez con la que se consume un reactivo o se forma un producto está directamente relacionada con la cantidad de ese reactivo presente en la mezcla reactiva. A medida que la concentración del reactivo disminuye, la velocidad de reacción también disminuye de manera proporcional [28].

Un ejemplo común de una reacción de primer orden es la descomposición de un compuesto A en productos B y C, donde la velocidad de la reacción se describe mediante la ecuación de velocidad:

$$\text{Velocidad} = k[A]$$

Donde:

- "Velocidad" es la velocidad de reacción.
- "k" es la constante de velocidad, que depende de la temperatura y la naturaleza específica de la reacción.
- "[A]" es la concentración del reactivo A.

La cinética química de primer orden también está relacionada con la vida media de una reacción. La vida media es el tiempo necesario para que la concentración de un reactivo disminuya a la mitad de su valor inicial. En una reacción de primer orden, la vida media es constante y no depende de la concentración inicial del reactivo. Esto significa que, independientemente de cuánto reactivo tengamos al principio, después de una vida media, la mitad de ese reactivo se habrá consumido [29].

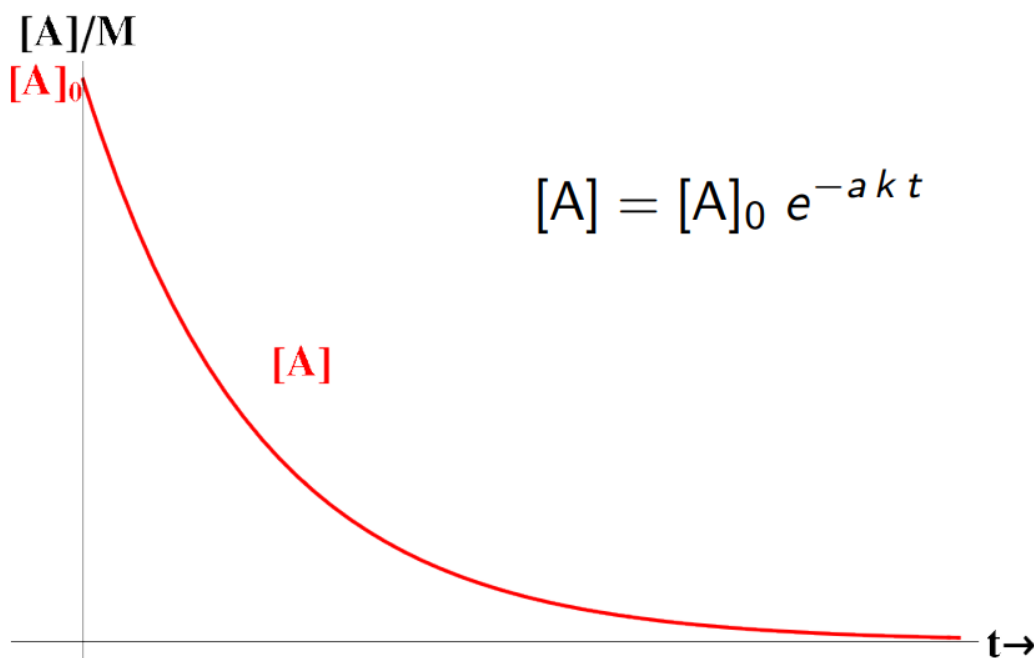


Figura 2. Gráfica que representa la cinética química de primer orden en conjunto con la ecuación que la determina [30].

La cinética química de primer orden es especialmente útil para el estudio en la eliminación de contaminantes orgánicos mediante la fotocatalisis, dentro de los compuestos que se pueden evaluar se encuentran los colorantes orgánicos o los contaminantes emergentes en el agua, ya que proporciona una forma eficaz y eficiente de eliminarlos mediante la acción de la luz y un fotocatalizador. De forma que la cinética química puede evaluar cómo suceden las reacciones químicas efectuadas durante el proceso de fotocatalisis, así como sus predicciones con respecto al tiempo [31].

2.1.3 Efecto foto-Fenton

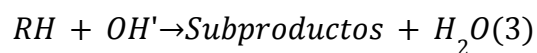
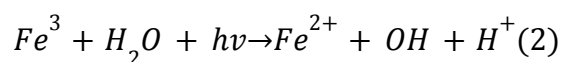
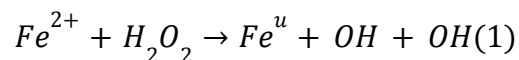
El efecto foto-Fenton es un proceso avanzado de oxidación que se utiliza en tratamiento de aguas residuales y eliminación de contaminantes orgánicos persistentes en el medio ambiente. Este proceso combina la fotocatalisis y la reacción de Fenton, aprovechando la luz ultravioleta o visible junto con la acción de los iones de hierro [32].

La reacción de Fenton se basa en la acción de los iones de hierro, especialmente el hierro ferroso (Fe^{2+}), que se utiliza como catalizador. Cuando se añade peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al agua que contiene iones de hierro, se produce una reacción altamente oxidante. Esta reacción genera radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$), que son especies químicas muy reactivas capaces de degradar una amplia variedad de contaminantes orgánicos en el agua. Los radicales hidroxilos atacan y oxidan los enlaces de los compuestos orgánicos, descomponiéndolos en productos menos tóxicos y más fáciles de tratar [33].

En lugar de utilizar solo la reacción de Fenton, se emplea luz ultravioleta o visible para activar el catalizador (generalmente Fe_3O_4 , TiO_2) en la presencia de oxígeno. Cuando la luz incide en el fotocatalizador, se generan pares de electrones y huecos en su estructura, lo que da lugar a radicales libres, incluyendo radicales hidroxilos, a través de reacciones de transferencia de electrones y oxígeno. Estos radicales libres aumentan significativamente la eficiencia de oxidación de los contaminantes orgánicos en el agua [34].

El efecto foto-Fenton combina estos dos procesos, aprovechando la reacción de Fenton y la fotocatalisis de manera sinérgica. Cuando la luz incide en el sistema foto-Fenton, se generan radicales hidroxilos a partir del hierro y se producen radicales libres adicionales a través de la fotocatalisis. Esta combinación potencia la capacidad de oxidación, lo que resulta en una degradación más efectiva y rápida de los contaminantes orgánicos. Además, el proceso foto-Fenton es altamente eficiente en un amplio rango de pH, lo que lo hace versátil para su aplicación en diversas condiciones de tratamiento de agua [35].

Las reacciones que se llevan a cabo en la reacción Fenton se pueden observar en la Ecuación 1. En la primera ecuación se muestra la disociación del peróxido de hidrógeno al reaccionar con el hierro (II), de forma que se producen iones de hidróxido (OH⁻) y radicales de hidroxilo. Después, en presencia de hierro (III) y luz visible se produce la disociación del agua y como producto se obtienen iones de hidroxilo (OH⁻), así como iones de hidrógeno (H⁺). La combinación de los productos anteriores (OH⁻, H⁺) produce radicales hidroxilos (·OH). Por último, los radicales libres de hidrógeno y los radicales de hidroxilo reaccionan con el azul de metileno degradándolo, el cual obtiene como resultados subproductos orgánicos y agua. Estos subproductos pueden ser compuestos orgánicos más pequeños y con menor índice de toxicidad [36].



Ecuación 1. Ecuaciones que relacionan las reacciones pertinentes en el momento de una reacción Fenton.

El efecto foto-Fenton se utiliza en aplicaciones de tratamiento de aguas residuales para eliminar contaminantes orgánicos persistentes, como colorantes textiles, productos farmacéuticos, pesticidas y otros compuestos químicos. También se ha explorado su uso en la desinfección del agua y la purificación de agua potable. A medida que se investiga y se desarrollan tecnologías más eficientes, el efecto foto-Fenton sigue siendo una opción prometedora para abordar desafíos ambientales relacionados con la contaminación del agua y la protección de la salud pública [37].

2.2 Nanotecnología

2.2.1 Definición de nanotecnología

La nanotecnología es un área de la ciencia multidisciplinaria que se enfoca en manipular y controlar la materia a nivel nanométrico una escala en la que los materiales y estructuras tienen dimensiones en el intervalo de nanómetros, que equivale a mil millonésimas partes de un metro (1×10^{-9} m). Esta escala se encuentra en el nivel de los átomos y las moléculas, lo que permite una forma única de manipular los materiales [38].

En la nanotecnología, se buscan continuamente ramas de investigación con el área científica para la manipulación y aplicación de materiales y dispositivos que tienen propiedades y comportamientos únicos a esta escala. Esto implica que no solo se enfoca en materiales inorgánicos o procesos químicos comunes, sino, poder entrar en campos de la biología haciendo materiales basados en materia viva. Por lo que incluye una amplia gama de materiales, como nanotubos de carbono, nanocristales, nanopartículas y nanocompuestos, entre otros [39].

2.2.2 Enfoques en el diseño de nanomateriales

2.2.2.1 Bottom-Up

El enfoque "bottom-up" se refiere a la construcción de nanomateriales partiendo desde la escala más pequeña, es decir, desde átomos, moléculas o nanopartículas. En este proceso, los nanomateriales se sintetizan y ensamblan gradualmente mediante reacciones químicas o procesos de autoensamblaje controlados. Esta estrategia permite la creación de nanomateriales con propiedades precisas y personalizadas. El enfoque bottom-up es esencial en aplicaciones como la nanomedicina, donde se diseñan nanopartículas para administrar fármacos de manera controlada o para marcado de imágenes médicas [40].

2.2.2.2 Top-Down

Por otro lado, el enfoque "top-down" implica la reducción de materiales más grandes a la escala nanométrica mediante técnicas de tallado, grabado o fragmentación. En este proceso, partes de un material más grande se eliminan o modifican para crear estructuras más pequeñas. Esto se logra mediante técnicas como la litografía, donde se utiliza luz o haces de electrones para esculpir patrones en una superficie, o la molienda de alta energía, que fragmenta partículas más grandes en nanopartículas. La estrategia top-down es esencial en la fabricación de dispositivos electrónicos y microelectrónicos, ya que permite crear componentes precisos y reproducibles a escalas nanométricas. También se aplica en la producción de circuitos integrados y sensores [41].

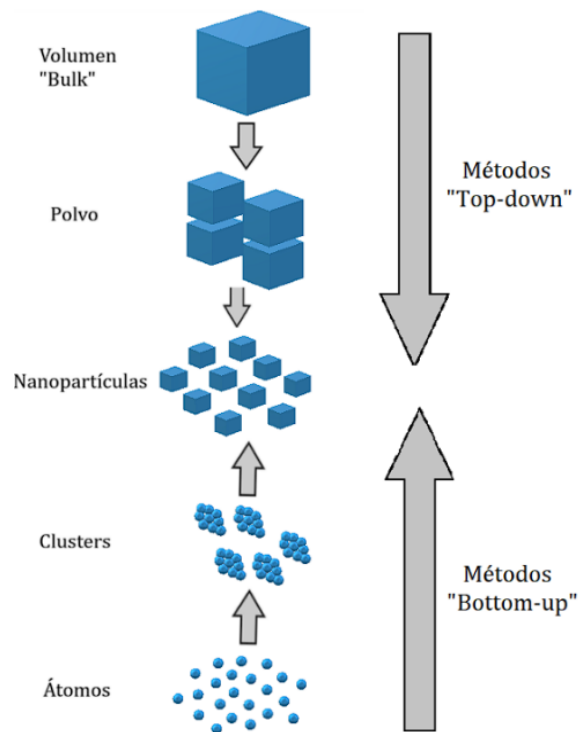


Figura 3. Esquema que muestra de forma gráfica la diferencia entre los métodos bottom up y top down, así como algunos ejemplos de los mismos [42].

2.2.2 Nanomateriales

Los nanomateriales son materiales diseñados y estructurados en una escala nanométrica, son una parte importante de la nanotecnología debido a que son el resultado de los procesos y aplicaciones nanotecnológicas hacia un material. Uno de los ejemplos más conocidos de nanomaterial es el grafeno, una estructura bidimensional de átomos de carbono dispuestos en una estructura hexagonal. El grafeno es notable por su extrema ligereza, excepcional conductividad eléctrica y térmica, así como su resistencia mecánica. Estas propiedades únicas han llevado a una amplia gama de aplicaciones en la electrónica, la ciencia de materiales y la nanotecnología [43].

Los nanomateriales también incluyen nanotubos de carbono, nanopartículas metálicas, nanocompuestos poliméricos, nanocristales semiconductores y muchos otros. Cada tipo de nanomaterial tiene propiedades distintivas y se utiliza en diversas aplicaciones. Por ejemplo, los nanotubos de carbono son extremadamente resistentes y conductores y se aplican en la fabricación de materiales compuestos y dispositivos electrónicos [44].

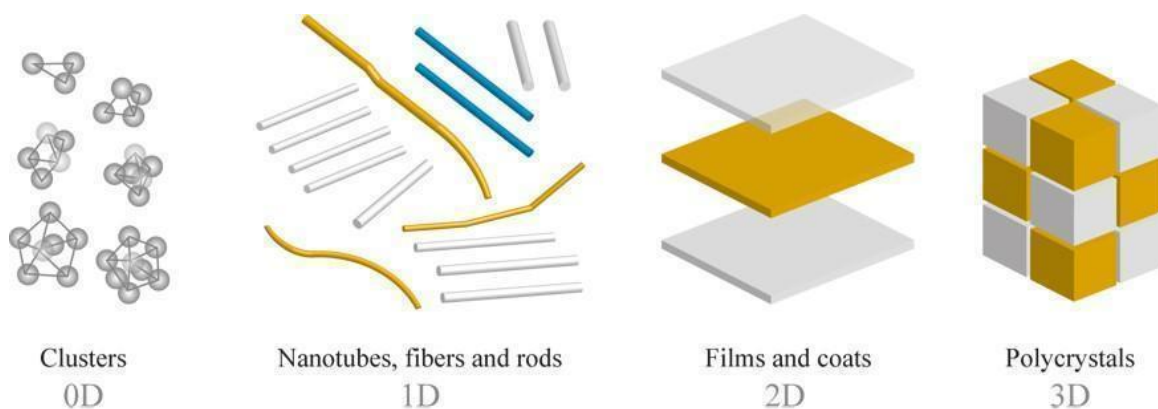


Figura 4. Los nanomateriales se dividen en 4 tipos en forma de dimensión. 0D todas las dimensiones del material están por debajo de 100 nm. 1D al menos una de sus dimensiones está por arriba de 100nm. 2D al menos 2 de sus dimensiones están por encima de los 100 nanómetros. 3D todas las dimensiones del material son mayores a 100 nm [45].

2.2.3 Nanohojas

Las nanohojas son estructuras nanométricas planas y delgadas que se asemejan a hojas microscópicas. Estas estructuras bidimensionales (2D) tienen un espesor extremadamente reducido, generalmente solo unos pocos átomos o moléculas de espesor, mientras que su extensión en el plano es mucho mayor. Las nanohojas pueden estar compuestas de diversos materiales, como carbono, metales, semiconductores o compuestos orgánicos, y su propiedad más destacada es su tamaño y forma extremadamente delgados y planos, lo que les confiere propiedades únicas y diversas aplicaciones [46].

Los materiales utilizados en la fabricación de nanohojas pueden variar ampliamente y dependen del objetivo deseado. Además, existen nanohojas de otros materiales bidimensionales, como el disulfuro de molibdeno (MoS_2) [47] y el diseleniuro de tungsteno (WSe_2) [48], que exhiben propiedades semiconductoras y dieléctricas únicas. Por otra parte, el $\text{g-C}_3\text{N}_4$ es un material semiconductor orgánico 2D con estructura de nanhoja que ha tenido relevancia recientemente [49].

Las nanohojas representan una tecnología con un enorme potencial en múltiples áreas, desde la electrónica hasta la medicina y la energía. Se anticipa una mejora relevante en la fabricación de dispositivos más eficientes y rápidos, así como en la creación de estructuras más resistentes y ligeras. La mejora en el almacenamiento de energía y el avance en la detección precisa de sustancias a través de sensores son proyecciones emocionantes. La investigación en curso sigue avanzando el camino para la implementación práctica y exitosa de las nanohojas, lo que podría generar innovaciones significativas en un futuro próximo [50].

2.2.4 Nanopartículas magnéticas

Las nanopartículas magnéticas son un tipo de nanomaterial con propiedades magnéticas únicas que se manifiestan en una escala nanométrica. Estas diminutas partículas están compuestas por materiales magnéticos, como el óxido de hierro, que les confieren la capacidad de responder a campos magnéticos

externos. Gracias a su tamaño nanométrico, las nanopartículas magnéticas exhiben una gran área superficial en relación con su volumen, lo que les otorga una reactividad y un comportamiento magnético distintivos. Estas propiedades las hacen valiosas en diversas aplicaciones tecnológicas y científicas [51].

En términos de materiales utilizados para nanopartículas magnéticas, los óxidos de hierro, como la magnetita (Fe_3O_4) y la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), son los más comunes debido a sus propiedades magnéticas excepcionales y su biocompatibilidad [52].

Las aplicaciones de las nanopartículas magnéticas son amplias y abarcan varios campos. En medicina, estas partículas se utilizan en la terapia de hipertermia magnética, donde se aplican campos magnéticos para calentar selectivamente células cancerosas. También son esenciales en la imagenología médica, como agentes de contraste en resonancia magnética (RMN) para la detección temprana de enfermedades. En el ámbito medioambiental, las nanopartículas magnéticas son utilizadas en la remediación de aguas contaminadas, permitiendo la eliminación eficiente de contaminantes. Además, en la industria, estas partículas se aplican en la separación y purificación de sustancias, así como en la fabricación de dispositivos magnéticos de almacenamiento de datos y sensores altamente sensibles [53].

2.3 Materiales

2.3.3 Carbonitruro grafítico ($\text{g-C}_3\text{N}_4$)

El $\text{g-C}_3\text{N}_4$ es un material con propiedades fotocatalíticas y gran área superficial en 2D, el cual posee propiedades atractivas como alta estabilidad térmica y química, banda de energía prohibida de 2.7 eV adecuada para la absorción de luz visible [54], su bajo costo y abundancia de sus componentes (carbono y nitrógeno) [55], una buena superficie específica grande y propiedades electrónicas y ópticas ajustables. Posee cierta relación con el grafeno debido a la estructura

bidimensional que presenta y al ser principalmente compuestos por enlaces de carbono [56].

La estructura del $g-C_3N_4$ se caracteriza por una red tridimensional de átomos de carbono y nitrógeno dispuestos en una configuración similar al grafito. Aunque no existe una única estructura cristalina definida para el $g-C_3N_4$, se ha propuesto un modelo comúnmente aceptado conocido como estructura de red de tri-s-triazina, que se puede observar en la Figura 5. En esta estructura, los átomos de carbono y nitrógeno se alternan en una disposición hexagonal, formando anillos de tri-s-triazina. Cada anillo de tri-s-triazina consiste en tres átomos de carbono y tres átomos de nitrógeno dispuestos en una configuración plana. Estos anillos se conectan entre sí a través de enlaces covalentes fuertes, formando una red bidimensional en el plano del $g-C_3N_4$ [57].

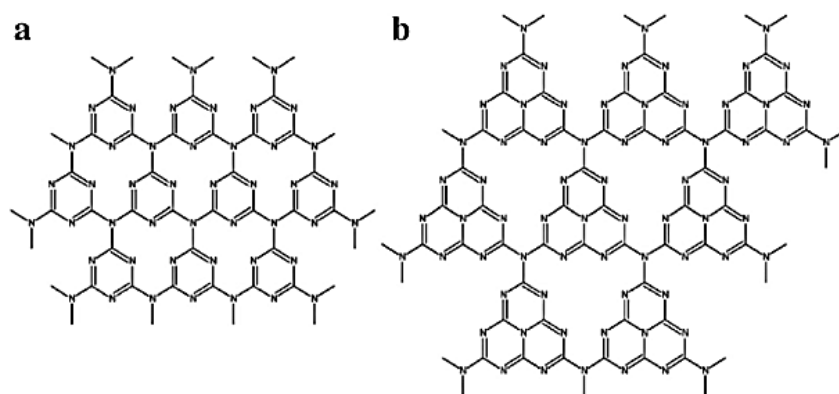


Figura 5. Imagen representativa de la estructura molecular de la melamina y carbonitruro grafitico. a) Estructura molecular de la melamina en forma de triazina. b) Estructura del $g-C_3N_4$ después de su síntesis en policondensación de la melamina [58].

Es por ello que el $g-C_3N_4$ es un material prometedor para aplicaciones de fotocatalisis debido a su capacidad para absorber la luz visible y su alta eficiencia en la generación de pares de electrón-hueco. Estas características permiten utilizar este nanomaterial como catalizador para la descomposición de contaminantes orgánicos y la producción de hidrógeno a partir de agua.

Existen varios métodos para sintetizar el g-C₃N₄, pero la policondensación térmica de precursores con fuente de carbono y nitrógeno como tiourea, urea, cianamida y melamina son uno de los más sencillos [59]. El método se basa en poner una cantidad específica del precursor y someterla a un tratamiento térmico a alta temperatura (400 – 700 °C) y enfriado al ambiente. Durante la reacción, la tiourea se somete a una reacción de polimerización para formar un polímero de cianamida. El polímero se somete a continuación a un tratamiento térmico a alta temperatura, que lleva a la formación de la estructura de g-C₃N₄ mediante una serie de reacciones de ciclación y condensación [60-62].

La tiourea podría ser un buen precursor para la obtención del g-C₃N₄ debido a que por un método simple y económico es posible producir grandes cantidades de material. Sin embargo, la calidad del g-C₃N₄ producido puede verse afectada por factores como la relación molar entre tiourea y agua, la temperatura y el tiempo de tratamiento térmico, y la presencia de impurezas [63].

Se puede optar por una exfoliación para mejorar las propiedades fisicoquímicas del g-C₃N₄ se utiliza la exfoliación con la finalidad de obtener estructuras de hojas en 2D del material. La exfoliación consiste en la separación de sus capas, lo que resulta en la formación de láminas de espesor reducido, esto confiere una mejor formación de sus capas y una mejor área superficial [64].

Existen varios métodos de exfoliación de g-C₃N₄, como la exfoliación térmica [65] y la exfoliación química [66]. Sin embargo, la exfoliación térmica es una de las más sencillas y eficientes que se pueden aplicar, se basa en la aplicación de calor a la muestra en una atmósfera de gas inerte para obtener capas delgadas de g-C₃N₄. Este método se basa en la expansión térmica y la separación de las capas de g-C₃N₄ debido a la liberación de gases y la contracción térmica resultante [67].

La exfoliación del g-C₃N₄ es útil porque las capas del material tienen un espesor reducido, lo que aumenta el área superficial del material, mejorando sus propiedades ópticas, eléctricas y mecánicas. Además, las láminas del material pueden ser utilizadas como soporte para catalizadores y otros materiales, lo que

puede mejorar su actividad catalítica y su selectividad en diferentes reacciones químicas [68].

2.2.5 Nanopartículas de óxido de hierro

Las nanopartículas de Fe_3O_4 son un semiconductor con una banda de energía prohibida de 2.5 eV que debido a su tamaño inferior a los 100 nm posee propiedades químicas y físicas bastante interesantes como una buena absorción de la luz visible [69], baja toxicidad al ambiente [70], separación eficiente de pares de electrón-hueco que permite evitar la recombinación de los portadores de carga y mejora la eficiencia catalítica [71], además, poseen propiedades magnéticas que lo hacen muy atractivo debido a su sencilla recuperación [72]. Por ello, es un nanomaterial ampliamente estudiado y utilizado dentro del campo de investigación de la nanotecnología debido a sus buenas características.

Las nanopartículas de Fe_3O_4 pueden encontrarse en varias fases cristalinas, dependiendo de las condiciones de síntesis [73]. Las fases cristalinas comunes de las nanopartículas de óxido de hierro incluyen la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), la magnetita (Fe_3O_4), y la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [74].

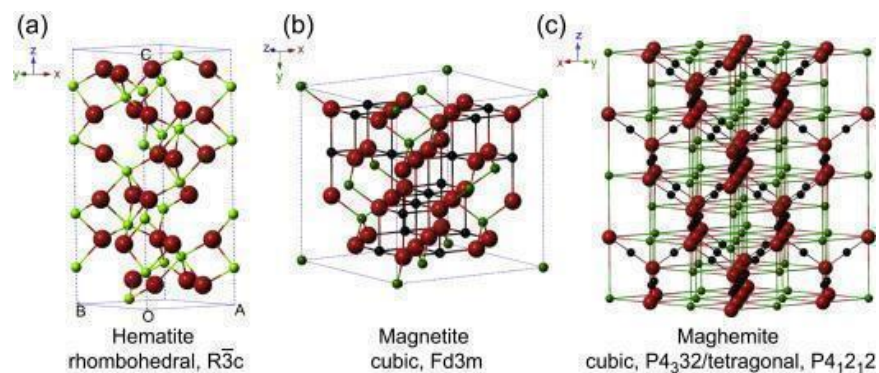


Figura 6. Imágenes de las estructuras cristalinas de cada fase del óxido de hierro. a) hematita con fase romboédrica, b) magnetita con fase cúbica, c) la maghemita que posee una fase cúbica y tetragonal [75].

Estas nanopartículas se pueden sintetizar utilizando diferentes métodos, como la precipitación química, la descomposición térmica, la reducción química, etc. Estos métodos permiten controlar el tamaño, la forma y la estructura de las

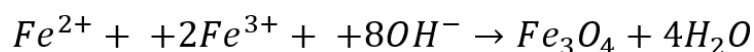
nanopartículas de óxido de hierro, lo que afecta a sus propiedades y aplicaciones [76].

Dentro de los campos de aplicación se encuentra, la medicina, la catálisis, la electrónica y el medio ambiente. Por ejemplo, se pueden utilizar en la eliminación de contaminantes del agua y del aire debido a su capacidad para adsorber y degradar contaminantes. También se pueden utilizar en la medicina, como agentes de contraste en imágenes médicas, en terapias de hipertermia y como vectores de liberación de fármacos [77].

2.3.6 Magnetita

La magnetita es una fase cristalina de las nanopartículas de óxido de hierro bastante atractiva para su utilización dentro del área de fotocatalisis, debido a su estructura cristalina cúbica (cúbica centrada en las caras con estructura de espinela inversa) que le da propiedades magnéticas únicas [78]. Además, su fácil funcionalización le permite ser acoplada en una gran variedad de materiales, esto le permite tener una combinación de propiedades y utilizarlas para aplicaciones específicas [79]. Otra propiedad interesante es su estabilidad química ya que son estables en solución y se pueden utilizar en una variedad de entornos químicos, incluyendo ambientes ácidos y básicos [80].

Uno de los métodos más sencillos y utilizados para sintetizar la magnetita es el método de co-precipitación que se basa en la reacción de una solución acuosa de sales de hierro con un agente precipitante alcalino, como hidróxido de sodio o hidróxido de amonio, a una temperatura y pH específicos. La reacción produce una suspensión coloidal de nanopartículas de óxido de hierro que pueden ser separadas y purificadas por diferentes métodos. La reacción química que sigue el proceso es la siguiente [81].



Ecuación 2. Reacción principal para la síntesis de nanopartículas por medio de la co-precipitación.

Debido a sus propiedades magnéticas que presentan, éstas facilitan su manipulación y recuperación en aplicaciones específicas [82]. Esto es esencial para su aplicación en la recuperación de materiales, además de que al combinarse con otros materiales permite tener sinergia con esta propiedad [83].

2.3.7 Nanocomposito de carbonitruro grafítico y nanopartículas de magnetita (g-C₃N₄/Fe₃O₄)

El g-C₃N₄ se puede dopar o formar materiales híbridos tipo composito con una variedad de materiales, incluyendo metales, óxidos, sulfuros, grafeno, nanotubos de carbono, entre otros, para modificar sus propiedades físicas. La formación de compositos pueden afectar significativamente las propiedades del g-C₃N₄, mejorando su actividad fotocatalítica, su estabilidad y su capacidad para absorber diferentes longitudes de onda de luz [84].

Uno de estos compositos más interesantes se han estudiado es el composito de carbonitruro grafítico y nanopartículas de óxido de hierro en fase de magnetita (g-C₃N₄/Fe₃O₄). La combinación de estos dos materiales puede mejorar las propiedades con un efecto sinérgico, creando un material con potencial en aplicaciones de catálisis y separación magnética [85].

La síntesis del nanocomposito de g-C₃N₄ y Fe₃O₄ puede ser realizada por varios métodos, incluyendo la co-precipitación, deposición química de vapor [86] e hidrotérmal [87]. Estos métodos se basan en la combinación de precursores de ambos materiales, seguida de un proceso de tratamiento térmico para obtener el nanocompuesto final.

En 2016 Yang et al. [88] reportaron la síntesis del composito g-C₃N₄/Fe₃O₄ con tratamiento térmico de 520 °C en 4h de melamina, el g-C₃N₄ obtenido se pasó por

baño ultrasónico para dispersarse y utilizar como la solución base para la síntesis de co-precipitación de las nanopartículas de magnetita. El composito se utilizó para degradar el colorante 2,4,6-trichlorophenol bajo radiación de luz visible y diferentes condiciones en el pH de la solución del composito. Los autores obtuvieron una degradación de 95.7% y ajustaron el proceso de degradación del colorante a una cinética de primer orden.

En 2018 Zhu et al. [89] reportaron la síntesis del carbonitruro grafitico por tratamiento térmico de 2 h a 550 °C con precursor de melanina. El compuesto formado se colocó en un baño de ultrasonido y se utilizó como base para la síntesis de co-precipitación de las nanopartículas de óxido de hierro. Se realizó una síntesis de Fe₃O₄ paralelamente para su comparación. Los autores utilizaron el colorante Rodamina B para la prueba fotocatalítica bajo la radiación de luz visible, siendo un resultado de 97 % en la solución con un pH de 3 y cuando este varía de 9 a 11 de pH llegó a degradar un 52 % y 47 % respectivamente.

Por otra parte, en el año 2021 Zhang et al. [90] reportaron la fabricación de un nanocomposito para la eliminación de Uranio (VI) presente en agua con residuos nucleares. Se le dio un tratamiento térmico a melanina de 3 h a 550 °C. El C₃N₄ se colocó en un baño de ultrasonido para dispersar el nanomaterial y realizar la síntesis de co-precipitación de las nanopartículas de Fe₃O₄. Las pruebas se realizaron bajo la radiación de luz visible y una solución de 60 mg/L Uranio (VI) en agua. Los autores reportan un resultado de entre el 60 % y 70 % de eliminación después de 1 h de tratamiento.

Capítulo 3

3. Hipótesis y objetivos

3.1 Hipótesis

El nanomaterial $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ compuesto sintetizado por el método de co-precipitación y con tratamiento de exfoliación, degradará azul de metileno bajo la radiación de luz visible.

3.2 Objetivos

3.2.1 Objetivo general

Sintetizar un nanomaterial de $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ compuesto con propiedades magnéticas por el método de co-precipitación y evaluar sus propiedades fotocatalíticas para la degradación de azul de metileno utilizando luz visible.

3.2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar el nanomaterial $g\text{-C}_3\text{N}_4$ por el método de policondensación térmica.
- Exfoliar el nanomaterial $g\text{-C}_3\text{N}_4$ mediante tratamientos térmicos.
- Sintetizar el compuesto $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ utilizando $g\text{-C}_3\text{N}_4$ con y sin exfoliación por el método de co-precipitación.
- Caracterizar las propiedades morfológicas del nanomaterial compuesto por medio de las técnicas de SEM y TEM.
- Realizar un análisis de composición elemental y estados de oxidación del nanomaterial compuesto por medio de la técnica XPS.
- Evaluar las propiedades estructurales del nanomaterial compuesto por medio de las técnicas XRD y FTIR.
- Caracterizar las propiedades ópticas y de la banda de energía prohibida del nanomaterial compuesto por medio de la técnica UV-Vis
- Evaluar las propiedades fotocatalíticas de los nanocompuestos para la degradación del colorante azul de metileno utilizando luz visible.

Capítulo 4

4. Metodología

4.1 Materiales

Los materiales utilizados en esta tesis fueron en grado reactivo sin ningún tipo de modificación. Tiourea (99%), Cloruro de hierro (II) tetrahidratado (98%) y Cloruro de hierro (III) hexahidratado (97%) por parte de la empresa Sigma-Aldrich e Hidróxido de amonio (28.7%) de la empresa Fermont.

4.2 Métodos

4.2.1 Síntesis de g-C₃N₄ y g-C₃N₄ exfoliado

Se colocaron 10 g de tiourea en un crisol con tapa en un horno a 550 °C con una razón de calentamiento de 1 °C/min manteniendo las muestras a 550 °C durante 2 h para después enfriar hasta temperatura ambiente, posteriormente las muestras fueron trituradas en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino. Para exfoliar térmicamente las muestras de g-C₃N₄, se colocaron ~ 1 g de la muestra previamente sintetizada en un crisol sin tapa en un horno a 550 °C con una razón de calentamiento de 5 °C/min manteniendo las muestras a 550 °C durante 3 h para después enfriar hasta temperatura ambiente, posteriormente las muestras fueron trituradas en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino de g-C₃N₄ exfoliado.

4.2.2 Síntesis de g-C₃N₄/Fe₃O₄ y g-C₃N₄/Fe₃O₄ exfoliado

Para la síntesis de g-C₃N₄/Fe₃O₄ se utilizó el método de co-precipitación con una solución de los compuestos previamente sintetizados (g-C₃N₄ y g-C₃N₄ exfoliado). Primeramente, se dispersaron 0.2315 g de g-C₃N₄ o 0.2315 g de g-C₃N₄ exfoliado 100 mL de agua desionizada según sea el caso en un baño de ultrasonido durante 4 h. Posteriormente, se añadieron 0.5406 g de FeCl₃ y 0.1988 g de FeCl₂ en relación molar 2:1 a la solución de g-C₃N₄ o g-C₃N₄ exfoliado y los precursores se

agitaron magnéticamente durante 30 min a 500 rpm. Posteriormente se agregaron 40 mL de NH_4OH 1 M por goteo como agente precipitante a cada solución de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ o $\text{g-C}_3\text{N}_4$ exfoliado, dejando reaccionar durante 30 min a 800 rpm a temperatura ambiente. Posteriormente los precipitados obtenidos se separaron utilizando una centrífuga a 5500 rpm durante 15 min y se lavaron con agua desionizada para eliminar residuos. Finalmente, los precipitados obtenidos de $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ y $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ exfoliado, se secaron a temperatura ambiente con vacío durante al menos 4 h, para ser caracterizados en polvo.

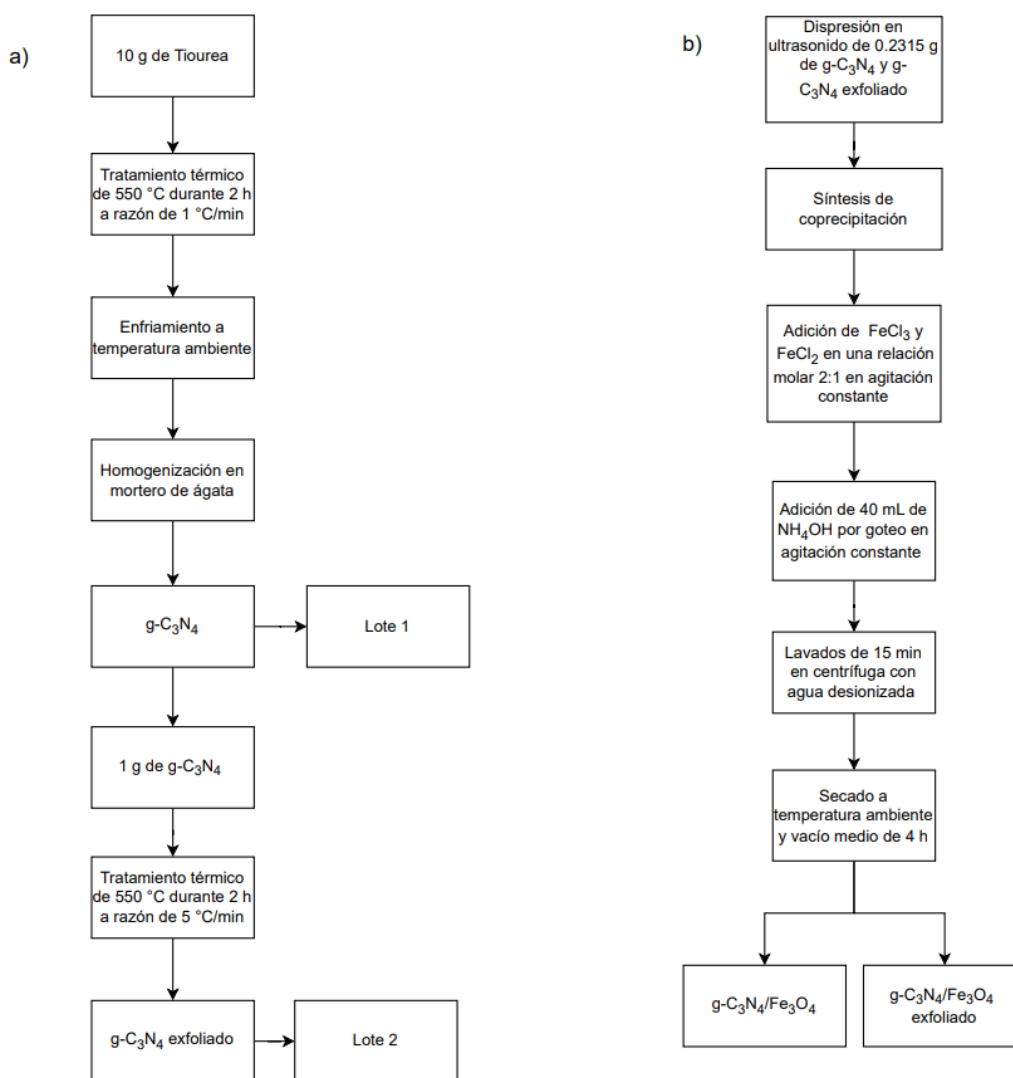


Figura 7. a) Esquema del procedimiento de síntesis de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ y tratamiento de exfoliación. b) Esquema de la síntesis de co-precipitación sobre la nanoestructura $\text{g-C}_3\text{N}_4$.

4.3 Caracterizaciones morfológicas

4.3.1 Microscopía electrónica de barrido y transmisión

Para el análisis morfológico de las muestras sintetizadas se utilizó microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) y de transmisión (TEM por sus siglas en inglés). El mapeo morfológico de la microestructura fue realizado en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5300, con un voltaje de aceleración a 10 kV. El análisis morfológico de la estructura interna se llevó a cabo con el microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM-2010 con un voltaje de 200 kV.

4.4 Caracterizaciones estructurales

4.4.1 Difracción de rayos X

La evaluación estructural se llevó a cabo con la difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés) mediante el difractómetro de rayos X Philips X'pert MPD. Haciendo un barrido de 10° a 80° con una radiación emitida por un ánodo de cobre Cu K α de 1.5405 Å con un tamaño de paso de 0.02° por cada segundo.

4.4.2 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

La funcionalización química, así como el híbrido TiO₂-GR fueron analizados mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés) utilizando un espectrómetro marca Bruker, modelo Tensor 27, en el rango de número de onda de 400-4000 cm⁻¹, con una resolución de 6 cm⁻¹ y 100 barridos para cada espectro. Los análisis se realizaron en modo transmitancia, utilizando pastillas que contienen la muestra mezclada con KBr (espectralmente puro), previamente comprimida (5 toneladas) durante 3 min.

4.5 Evaluación de composición elemental y estados de oxidación.

4.5.1 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos x

El análisis elemental y los estados de oxidación de las especies químicas presentes en las muestras se realizó mediante la espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS por sus siglas en inglés) por medio de un espectrofotómetro SPECS, con una presión base de 10^{-9} torr. Los ajustes de las ventanas de alta resolución se obtuvieron a través del análisis de las curvas obtenidas mediante el software comercial CasaXPS Version 2.3.25.

4.6 Análisis de propiedades ópticas y banda de energía prohibida

4.6.1 Espectroscopía UV-Vis

El estudio de la banda de energía prohibida y las propiedades ópticas se realizaron mediante el uso del espectrofotómetro Varian Cary 60 UV-Vis con un barrido lento de 200 - 800 nm. Se utilizó el método de la relación Tauc para el análisis de la banda de energía prohibida.

4.7 Pruebas de fotodegradación

La evaluación fotocatalítica de la degradación de azul de metileno con los nanomateriales sintetizados se llevó a cabo en un fotorreactor Reagent el cual está equipado con lámparas de $\lambda = 420$ nm (luz visible), un sistema de agitación mecánica y flujo de aire constante. Para las pruebas fotocatalíticas se utilizaron 125 mg de catalizador en 250 mL de una solución de azul de metileno de 20 ppm y se añadieron 2.5 mL de H_2O_2 en algunos casos para evaluar la reacción Fenton, la solución resultante se mantuvo 30 min en agitación en oscuro y posteriormente se encendieron las lámparas para comenzar la prueba. La descomposición fotocatalítica del azul de metileno se evaluó *in-situ* por medio de la absorbancia característica del colorante a 664 nm tomando alícuotas de 3 ml cada 15 min durante 120 min de reacción, el cual fue medida por el espectrofotómetro Varian Cary 60 UV-Vis.

Capítulo 5

5. Resultados y discusiones

5.1 Propiedades morfológicas

Las imágenes de SEM de las muestras sintetizadas $g\text{-C}_3\text{N}_4$, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ exfoliado, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ y $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ exfoliado. En la Figura 8. En la Figura 8a se muestran aglomerados de estructuras como nanohojas no homogéneas. La figura 8b muestra al $g\text{-C}_3\text{N}_4$ con tratamiento térmico de exfoliación, en la cual se observa una forma más definida estructuras de hojas más homogéneas y que podrían estar formadas por pocas capas con mayor superficie para crecer Fe_3O_4 . En la figura 8c se observa el $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$, el cual presenta estructuras no homogéneas, que parecen ser aglomerados de $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$, además de una superficie lisa en comparación con las muestras de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ puras que podría ser indicativo de crecimiento de las nanopartículas de Fe_3O_4 . Por último, en la figura 8d se observan aglomerados más homogéneos y definidos en comparación con los nos exfoliados; además, la imagen presenta una superficie más lisa en comparación de las muestras de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ que podría ser indicativo de crecimiento de las nanopartículas de Fe_3O_4 sobres las nanohojas del $g\text{-C}_3\text{N}_4$, de forma que parecen estar más uniformemente distribuidas.

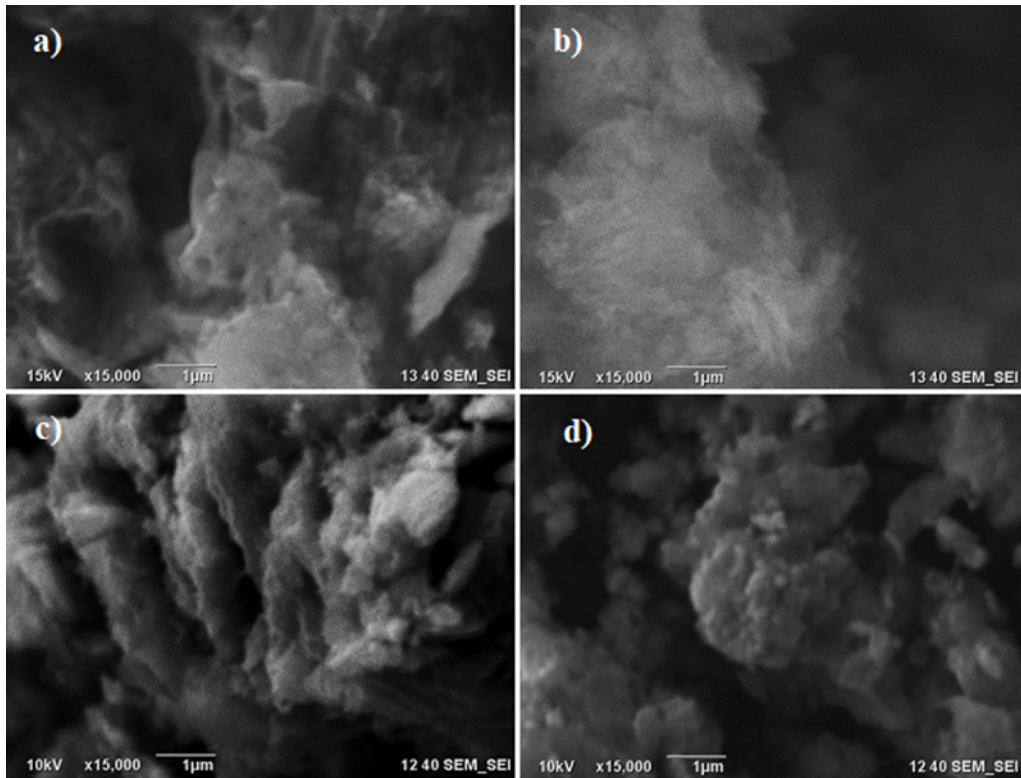


Figura 8. Resultados de SEM del g-C₃N₄ sintetizado en diferentes condiciones: A) g-C₃N₄, B) g-C₃N₄ exfoliado, C) g-C₃N₄/Fe₃O₄, D) g-C₃N₄/Fe₃O₄ exfoliado.

En la figura 9 se observa las muestras evaluadas por TEM del g-C₃N₄/Fe₃O₄ con diferentes magnificaciones para mejorar su apreciación se encuentra la distribución de tamaño de partícula. Se observan aglomerados de nanopartículas de Fe₃O₄ sobre la superficie de la nanhoja del g-C₃N₄. Esto indica la formación de un compuesto donde las nanopartículas de óxido de hierro crecieron mediante el método de co-precipitación sobre las estructuras de g-C₃N₄. Cabe destacar que esta estructura resulta similar al material reportado en los antecedentes [82]. En la gráfica de la distribución aproximadamente normal de tamaños, se muestran tamaños de entre 4-15 nm siendo más predominantes los tamaños entre los 7 nm y 10 nm. Estas aglomeraciones pueden deberse a cómo se encuentra el g-C₃N₄ sin ningún otro tipo de tratamiento extra al mismo.

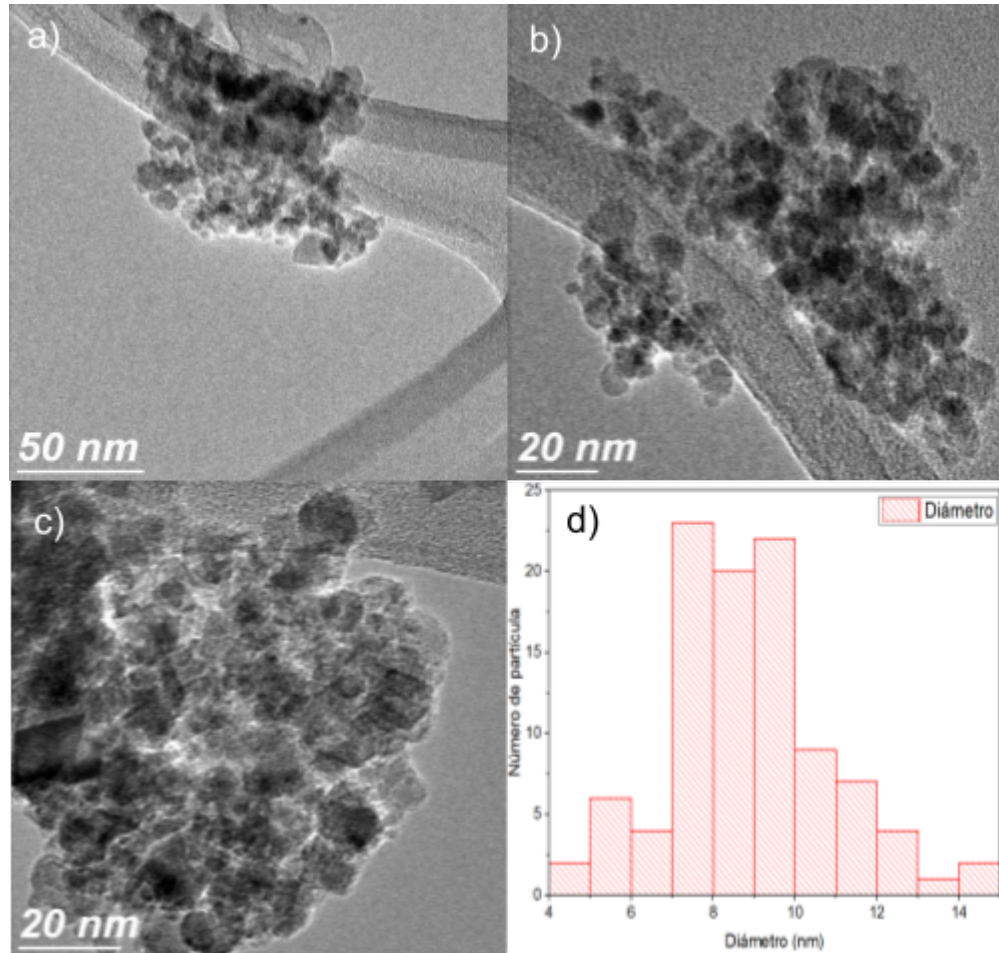


Figura 9. Imágenes de TEM de la muestra de g-C₃N₄/Fe₃O₄ con diferentes magnificaciones e histograma de la distribución de los tamaños de partícula. a) magnificación a 50 nm. b) magnificación a 20 nm. c) magnificación a 20 nm. d) histograma de distribución de tamaños de partícula.

En la figura 10 se observan las imágenes TEM del g-C₃N₄/Fe₃O₄ exfoliado. Se puede observar en la figura 10 que hay una mejor distribución de las nanopartículas de Fe₃O₄ sobre la superficie de las nanohojas con respecto a la muestra no exfoliada; además, se observan nanohojas con apilamientos de una o pocas capas. La distribución de tamaño presentada en la gráfica de la figura 10d, muestra tamaños de partícula entre 5 y 21 nm, siendo más predominantes los tamaños entre los 9 nm y 14 nm. Sin embargo, se observan aglomerados de la

nanopartículas de Fe_3O_4 , aunque en menor cantidad, lo cual puede deberse al tratamiento térmico de exfoliación realizado a la muestra de $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ exfoliado.

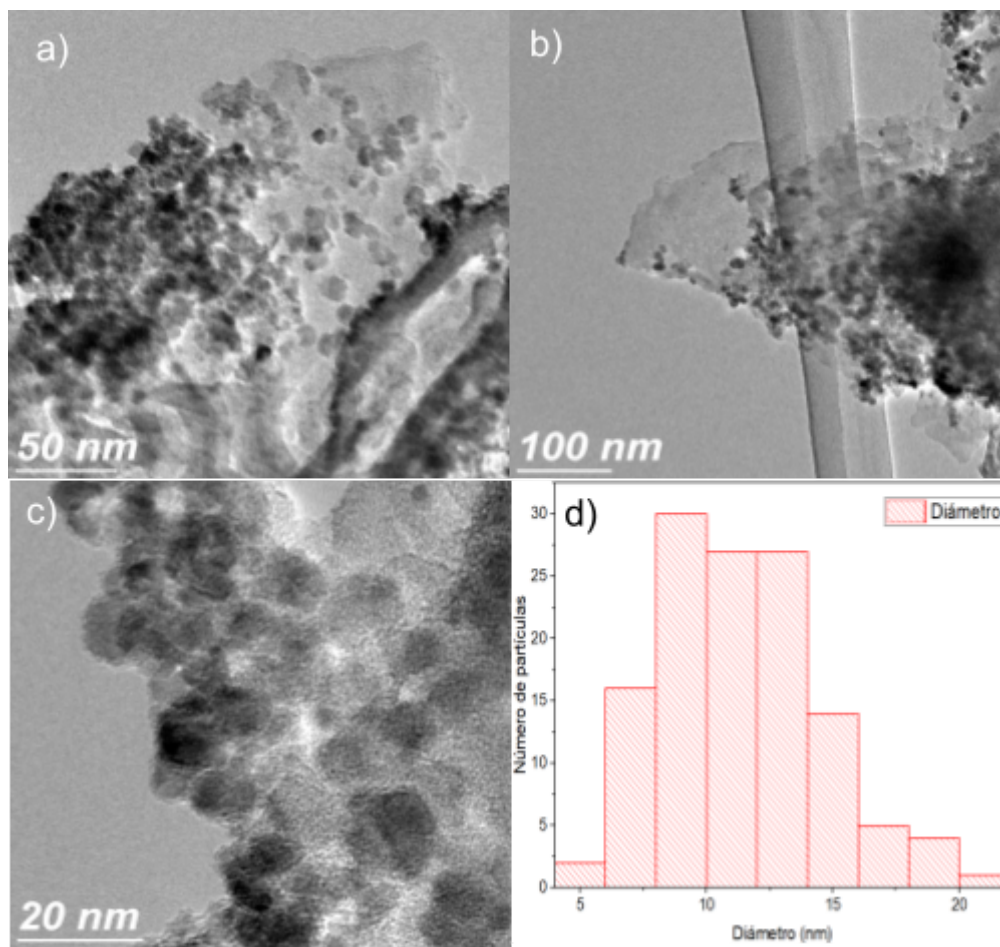


Figura 10. Imágenes de TEM de la muestra de $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ exfoliado con diferentes magnificaciones e histograma de la distribución de tamaños de partícula. a) magnificación a 50 nm. b) magnificación a 20 nm. c) magnificación a 100 nm. d) histograma de distribución de tamaños de partícula.

5.2 Propiedades estructurales

Las propiedades estructurales de los nanomateriales sintetizados fueron evaluadas mediante la técnica de difracción de rayos X. Los patrones de difracción de las muestras de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ fueron indexadas en base a la carta cristalográfica 87-1526. En la figura 11 se observan los dos picos característicos indexados a los planos (100) y (002), para las muestras de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ y $\text{g-C}_3\text{N}_4$ exfoliado. Sin

embargo, para las muestras compuesto con Fe_3O_4 , los patrones de difracción fueron indexados en base a la carta cristalográfica 19-0629, referente al Fe_3O_4 , presentando un pico extra relacionado con la presencia $\text{g-C}_3\text{N}_4$. En la figura 18 se muestra los difractogramas correspondientes a las muestras de $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ y $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ exfoliado, con los picos característicos indexados a los planos (002), (220), (311), (400), (422), (511) y (440) que corresponden a los picos de difracción reportados en la literatura, los cuales, utilizaron la misma carta cristalográfica; para $\text{g-C}_3\text{N}_4$ [113] y Fe_3O_4 [114], respectivamente.

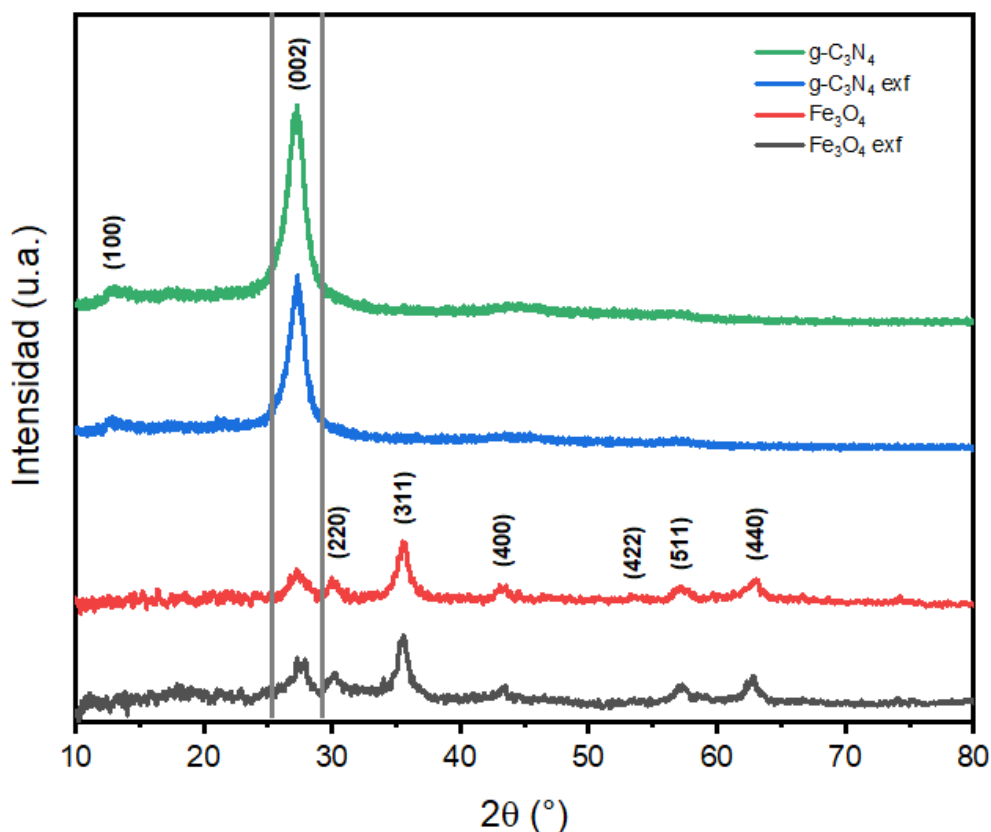


Figura 11. Patrones de XRD de los nanomateriales sintetizados.

Las propiedades estructurales fueron estudiadas por espectroscopia infrarroja (FT-IR). En la Figura 12 se muestran los espectros de IR correspondientes a los patrones de vibración de los nanomateriales sintetizados. Se pueden observar una banda ancha $3000\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ que se deben a las vibraciones de estiramiento de

los enlaces N-H y el enlace O-H [115] y pueden deberse a la presencia de grupos amino terminales o no condensados. También se puede ver una fuerte banda de vibración desde 1100-1700 cm^{-1} , la cual se debe a las vibraciones de estiramiento comunes de los heterociclos de los enlaces C=N. La banda estrecha ubicada en 810 cm^{-1} se atribuye a las vibraciones del anillo de triazina para todos los nanomateriales sintetizados. Por otro lado, para los materiales composito sintetizado $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ y $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ exfoliado se observa una banda estrecha en 550 cm^{-1} que es debido al vibración característica de los estiramientos de enlace Fe-O [116], que correspondería a la presencia de Nps de Fe_3O_4 sobre la superficie de $\text{g-C}_3\text{N}_4$.

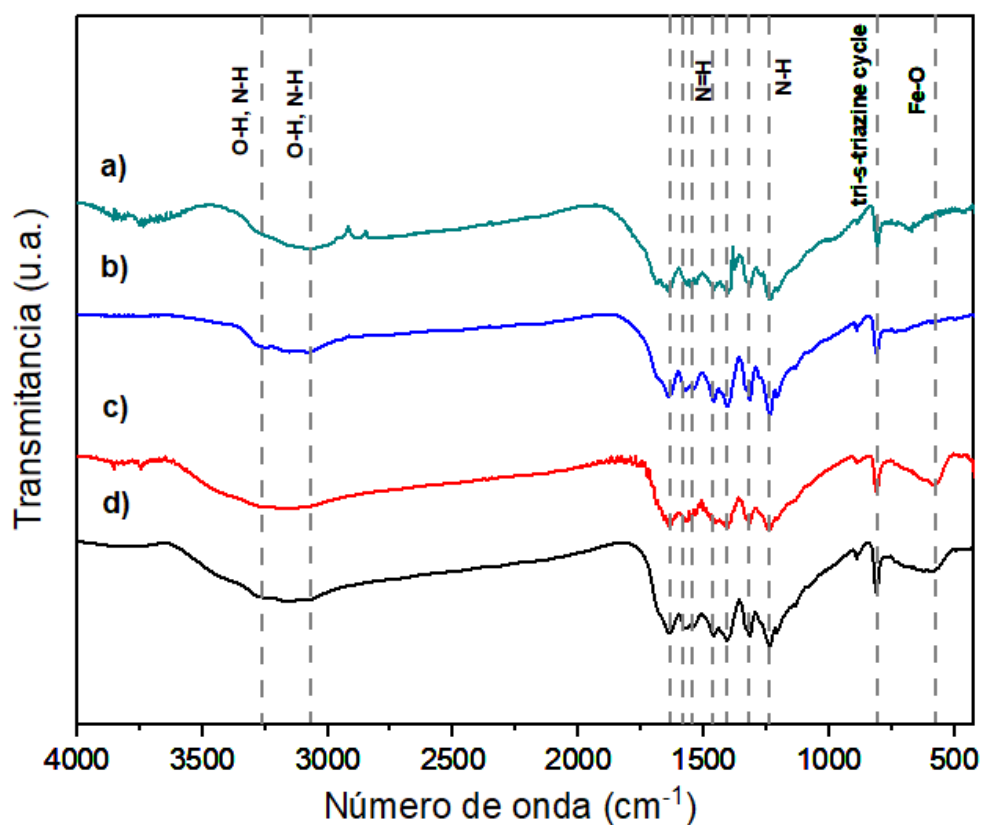


Figura 12. Espectros de IR de las muestras sintetizadas: a) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ b) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ exfoliado, c) $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ d) $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ exfoliado.

5.3 Evaluación de la composición elemental y estados de oxidación.

El estudio de la composición química y los estados de oxidación se realizó mediante la técnica de caracterización de XPS. En la figura 13 se muestran los espectros de XPS los nanomateriales sintetizados se observan picos en 288 eV, 399 eV y 533 eV correspondientes a C 1s, N 1s y O 1s respectivamente para las muestras de g-C₃N₄ y g-C₃N₄ exfoliado, indicando la formación de compuesto deseado mientras que para las muestras de g-C₃N₄/Fe₃O₄ y g-C₃N₄/Fe₃O₄ exfoliados presentaron picos a 708-738 eV representativos para Fe 2p adicionalmente a los picos anteriormente mencionados para el resto de las muestras, indicando la correcta incorporación del Fe, además se observa un aumento importante del pico O 1s para las muestras composito.

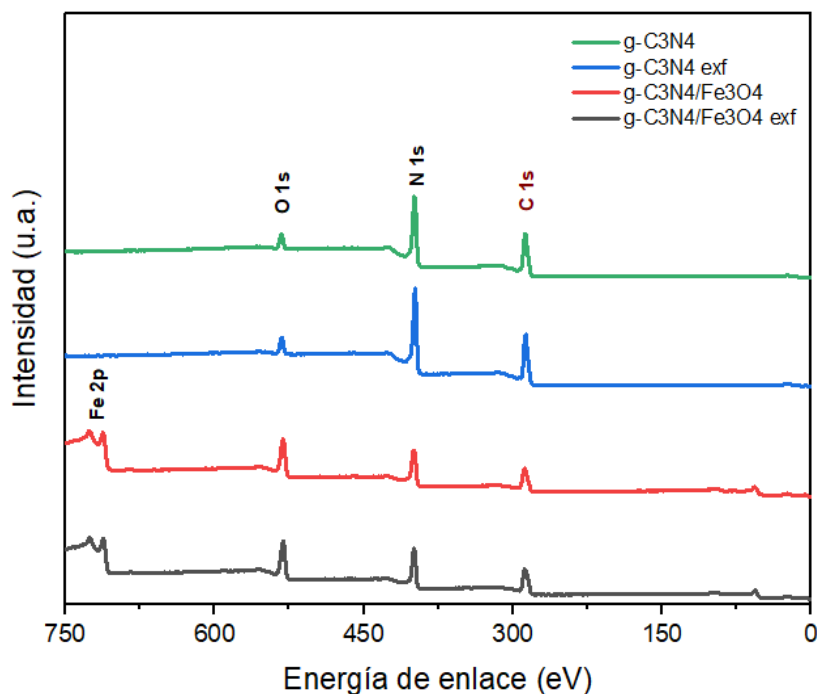


Figura 13. Espectros de XPS de las muestras de g-C₃N₄, g-C₃N₄ exfoliado, g-C₃N₄/Fe₃O₄ y g-C₃N₄/Fe₃O₄ exfoliado.

En la figura 14 se presentan las ventanas de alta resolución de las muestras sintetizadas. En esta Figura se observa el pico de C 1s, que fue ajustado a tres

picos individuales con diferentes energías de enlace relacionados con carbonos unidos con enlace sencillo a átomos de nitrógeno (289 eV), carbonos unidos a N con doble enlace (288 eV) y carbonos unidos por doble enlace a otros átomos de carbono (285 eV), todas las muestras sintetizadas presentan estos picos relacionados con la correcta formación del compuesto $g-C_3N_4$ parece haber un disminución de la señal correspondiente a C=C para las muestras exfoliadas que podría estar relacionada con la formación de nuevos enlaces C-N presentes en la estructura de $g-C_3N_4$. Por su parte, la ventana de alta resolución de N 1s fue ajustada a tres picos individuales con diferentes energías de enlace relacionados con enlace sencillo carbono nitrógeno (401 eV), Carbono unido con doble enlace a Nitrógeno (400 eV) y carbono unido con doble enlace a grupo amino terminal N-H (398 eV). Todas las muestras sintetizadas presentan los tres picos en las ventanas de alta resolución de N 1s debido a la presencia de $g-C_3N_4$ en las muestras, se puede apreciar una disminución de la señal C-N y un aumento en las señales C=N para las muestras exfoliadas que podría deberse a un aumento en la formación del compuesto $g-C_3N_4$ por policondensación térmica, generando nuevos enlaces C=N. La ventana de alta resolución del pico Fe 2p fue ajustada para 4 picos con energías de enlace de 727.2 eV, 724.6 eV, 713.2 eV, 711 eV relacionados con átomos de Fe^{2+} y Fe^{3+} respectivamente, que son indicativos de la formación del compuesto Fe_3O_4 en las muestras composito sintetizadas, debido a que este compuesto posee hierro con ambos estados de oxidación. Por último, el pico O 1s fue ajustado a 2 picos característicos ubicados en la energías de enlace de 532 eV atribuido a oxígenos enlazados con hidrógeno probablemente relacionados con humedad adsorbida por los compositos sintetizados y otro pico ubicado en 530 eV debido a la presencia de átomos de oxígeno enlazados con hierro enlace O-Fe relacionados con la formación del compuesto deseado (Fe_3O_4) en los compositos sintetizados, no se observa una diferencia importante entre las muestras de $g-C_3N_4/Fe_3O_4$ y $g-C_3N_4/Fe_3O_4$ exfoliado [117-118].

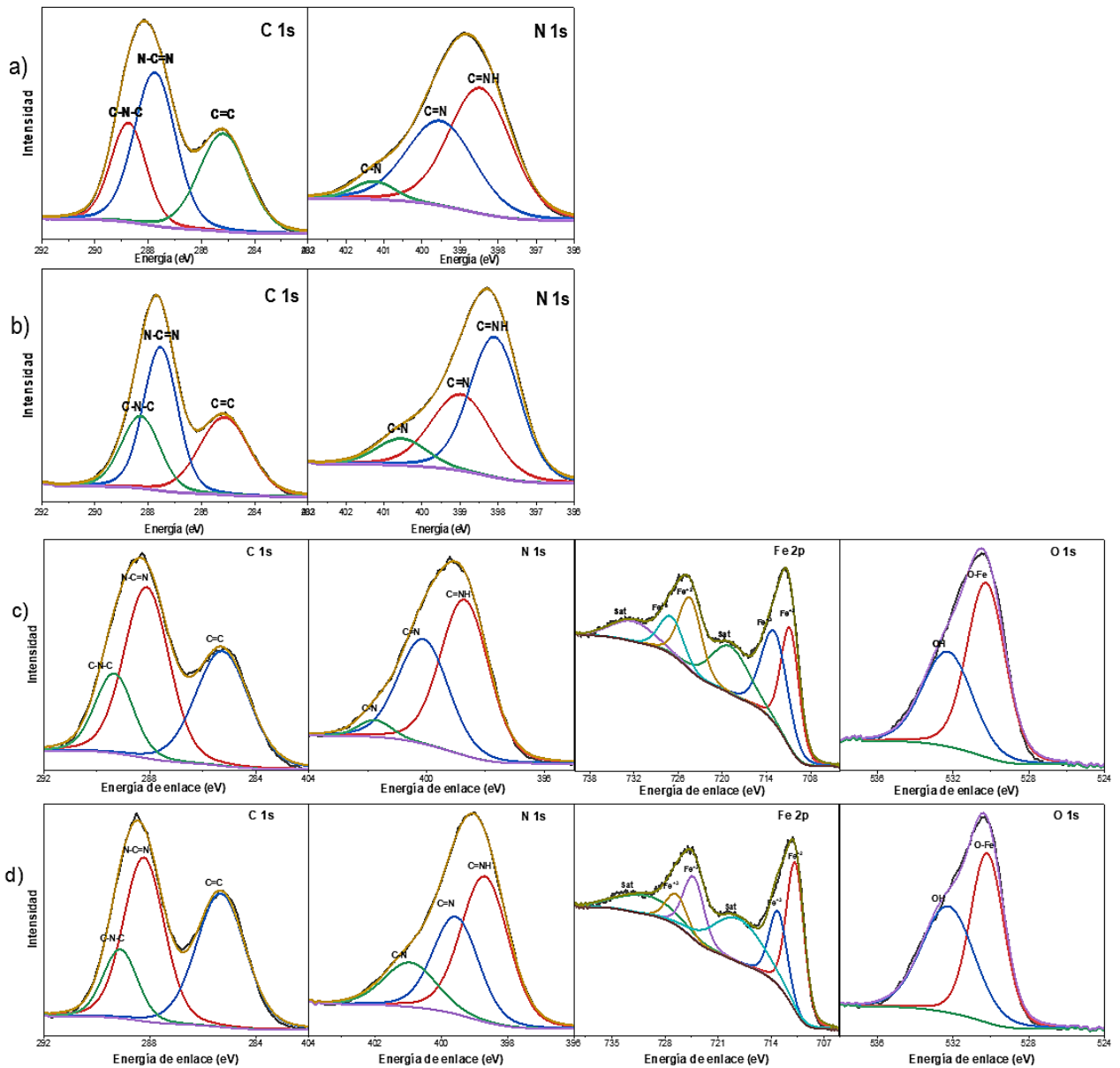


Figura 14. Ventanas de alta resolución de XPS de los picos C 1s, N 1s, Fe 2p y O 1s de a) g-C₃N₄. b) g-C₃N₄ exfoliado, c) g-C₃N₄/Fe₃O₄, d) g-C₃N₄/Fe₃O₄ exfoliado.

En la Tabla 1 se presentan los porcentajes atómicos de los elementos presentes en cada muestra llevada a cabo en este trabajo. En las primeras dos muestras son correspondientes a g-C₃N₄ y g-C₃N₄ exfoliado, poseen un porcentaje de carbono

de 53.7 % y 52.6 % respectivamente, siendo el elemento más presente el material, el nitrógeno es el segundo material más presente con un porcentaje de 41.4 % y 42.5 %, también se puede encontrar un porcentaje menor de oxígeno que pudiera deberse a oxígeno o H₂O adsorbidos en las muestras relacionado con las propiedades físicas de los nanomateriales sintetizados. Por otro lado, se encuentran las muestras de g-C₃N₄/Fe₃O₄ y g-C₃N₄/Fe₃O₄ exfoliado, en las cuales el carbono sigue siendo el material con mayor porcentaje, 41.3 % y 46.1 % respectivamente, así como el nitrógeno con un 32.5 % y 29.8 %, se aumenta el porcentaje de oxígeno debido a la presencia de las nanopartículas de óxido de hierro, siendo que el porcentaje de hierro es de 6.3 % y 5.6 % respectivamente y el oxígeno con 19.8 % y 18.5 % respectivamente.

Tabla 1. Análisis elemental de los nanomateriales obtenido por XPS.

Muestras	C (% At)	N (% At)	O (% At)	Fe (% At)
g-C ₃ N ₄	53.7	41.4	4.9	
g-C ₃ N ₄ Exf	52.6	42.5	4.9	
g-C ₃ N ₄ /Fe ₃ O ₄	41.3	32.5	19.8	6.3
g-C ₃ N ₄ /Fe ₃ O ₄ Exf	46.1	29.8	18.5	5.6

5.4 Propiedades ópticas y estudio de banda de energía prohibida

Las propiedades ópticas de los nanomateriales sintetizados fueron estudiadas mediante la espectroscopia de UV-Vis y sus resultados se muestran en la figura 15a; se puede observar que todas las muestras son muy similares entre sí, lo cual podría deberse a la presencia de g-C₃N₄ en todas las muestras. Los nanomateriales sintetizados presentan máximos de absorción en 350 nm y 450

nm, además de una importante absorción ancha de 400 a 650 nm que podrían permitirles a las muestras sintetizadas absorber luz visible para fotogenerar portadores de carga necesarios para la fotocatalisis. Los valores de absorbancia en las muestras de g-C₃N₄ puro corresponden valores reportados en la literatura con un ligero corrimiento [119-120]

Para la estimación de la banda de energía prohibida (E_g) de los materiales sintetizados se utilizó la relación propuesta por Tauc [121]:

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

Donde α corresponde a el coeficiente de absorción, h la constante de Planck y ν frecuencia de la luz, A una constante de proporcionalidad, n toma un valor de 2 para materiales semiconductores directos. para la obtención de los valores de banda de energía prohibida se traza el gráfico $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ y se extrae por extrapolación de la porción lineal de la curva.

En la Figura 15b se presentan los valores de E_g obtenidos siendo de 2.47 eV para muestra del g-C₃N₄ y de 2.7 eV para la muestra exfoliada, el aumento en el E_g es atribuido al proceso de exfoliación. Para las muestras del composito, se puede ver que el E_g disminuye con la incorporación de los óxidos de hierro, siendo 2.52 eV para las las muestras de g-C₃N₄/Fe₃O₄ y 2.39 eV para las muestras g-C₃N₄/Fe₃O₄ la disminución en la banda de energía prohibida podría mejorar la respuesta fotocatalítica de los materiales sintetizados al utilizar luz visible como fuente de excitación [119,122].

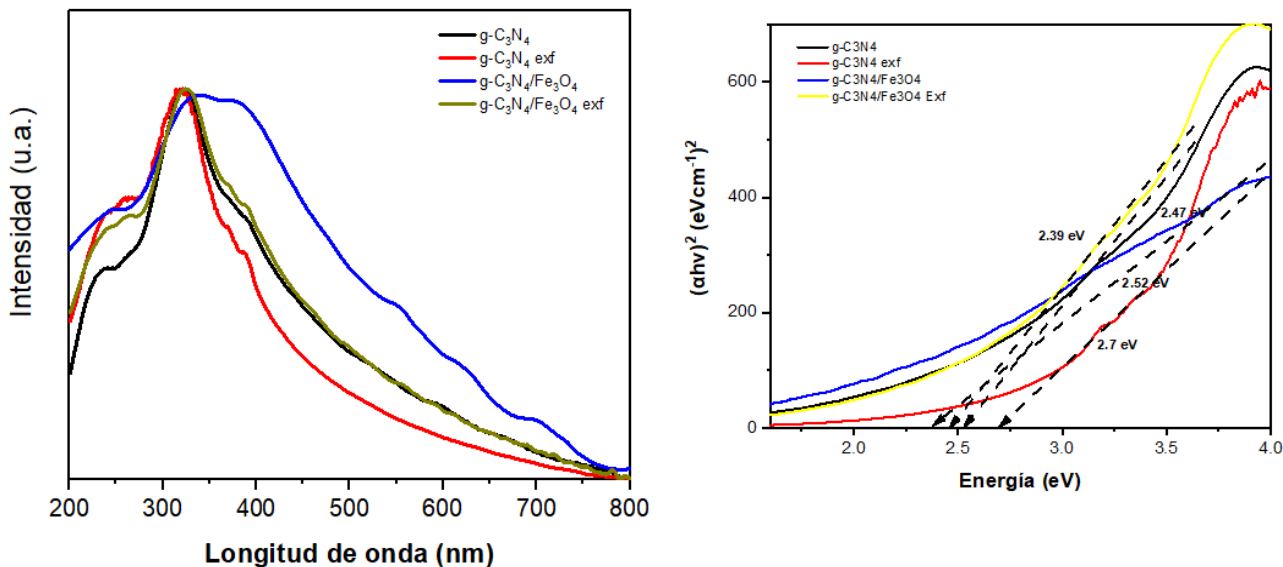


Figura 15. a) Espectro de absorción UV-Vis. b) Gráfico del cálculo de energía prohibida de los nanomateriales sintetizados.

5.5 Evaluación de las propiedades fotocatalíticas

En la figura 16 se muestran los resultados de la fotodegradación del azul de metileno bajo radiación de luz visible, los cuales fueron evaluados durante 120 min de reacción bajo luz visible de 420 nm, agitación y un flujo constante de aire. Los catalizadores de g-C₃N₄, g-C₃N₄ exfoliado, g-C₃N₄/Fe₃O₄ y g-C₃N₄/Fe₃O₄ exfoliado presentaron resultados similares después de 120 min de irradiación con luz visible de 420 nm. Los resultados indican un incremento en el porcentaje de degradación de azul de metileno para las muestras con tratamiento de exfoliación, para las muestras de g-C₃N₄ y g-C₃N₄ exfoliado se obtuvo una degradación de azul de metileno, 22% y del 29% respectivamente, mientras que para los catalizadores compuesto de g-C₃N₄/Fe₃O₄ y g-C₃N₄/Fe₃O₄ exfoliado se obtuvieron porcentajes de degradación de 13 y 30 %, respectivamente. Los resultados indican que las muestras sintetizadas son activas catalíticamente bajo luz visible, y que el proceso de exfoliación mejora las propiedades fotocatalíticas. Por otra parte, de acuerdo con los resultados de aumento de la degradación de azul de metileno para los

materiales compósito podrían estar relacionados con la formación de una heterounión entre las nanopartículas de Fe_3O_4 sobre las nanoestructuras de $\text{g-C}_3\text{N}_4$, lo que podría indicar una mejora en separación de los pares electrón-hueco fotoinducidos, evitando la recombinación y mejorando las propiedades foto catalíticas [123].

Debido a que los catalizadores sintetizados poseen nanopartículas de Fe_3O_4 (fuente de iones Fe^{3+} y Fe^{2+}) se buscó mejorar las propiedades de degradación de azul de metileno aprovechando la reacción Fenton. Los porcentajes de degradación de azul de metileno aumentaron considerablemente para los catalizadores compósito después de añadir 2.5 mL de H_2O_2 . Los catalizadores sintetizados de $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ con H_2O_2 obtuvieron una degradación de azul de metileno de 78 % después de 120 min de irradiación con luz visible. De igual forma, la muestra de $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ exfoliado con el H_2O_2 obtuvo el mejor resultado, una degradación de azul de metileno de 87 % después de 120 min de irradiación con luz visible. Los resultados obtenidos muestran un efecto sinérgico entre las nanopartículas Fe_3O_4 y las nanoestructuras 2D de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ mejorando las propiedades catalíticas y dando la posibilidad de recuperar y reutilizar los nanocatalizadores sintetizados.

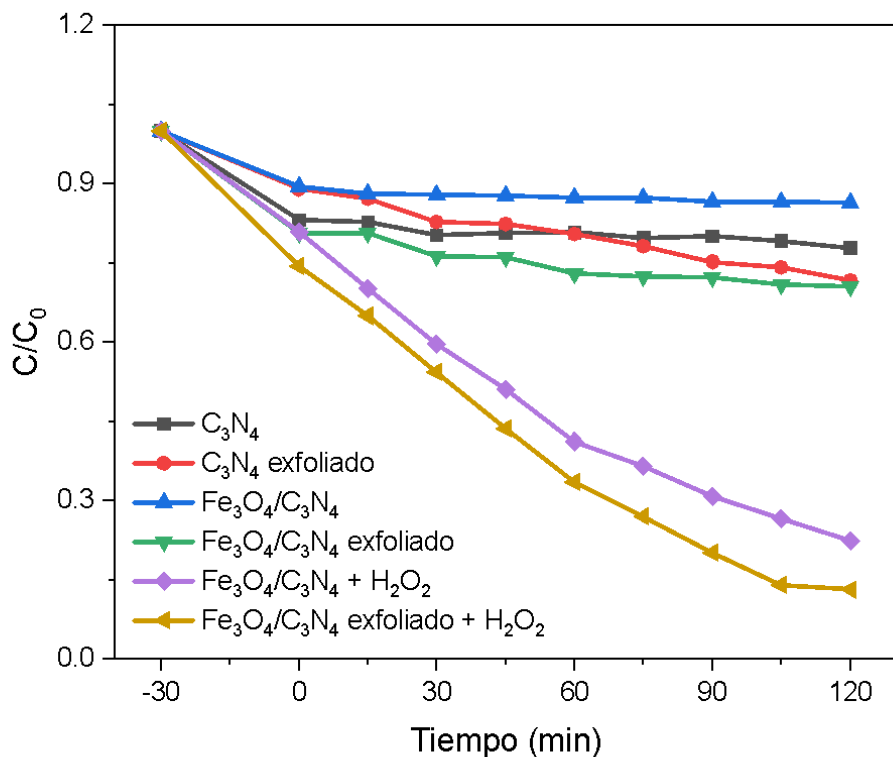


Figura 16. Fotodegradación de azul de metileno catalizadas por los nanomateriales sintetizados con excitación de luz visible.

5.5 Cinética química de degradación

A partir de los resultados de degradación de azul de metileno obtenidos, se hizo un ajuste para una cinética de primer orden y obtener la constante de reacción (k). En la Figura 17 se muestran los resultados de degradación de azul de metileno ajustados a cinética química de primer orden para los diferentes nanocatalizadores sintetizados [88].

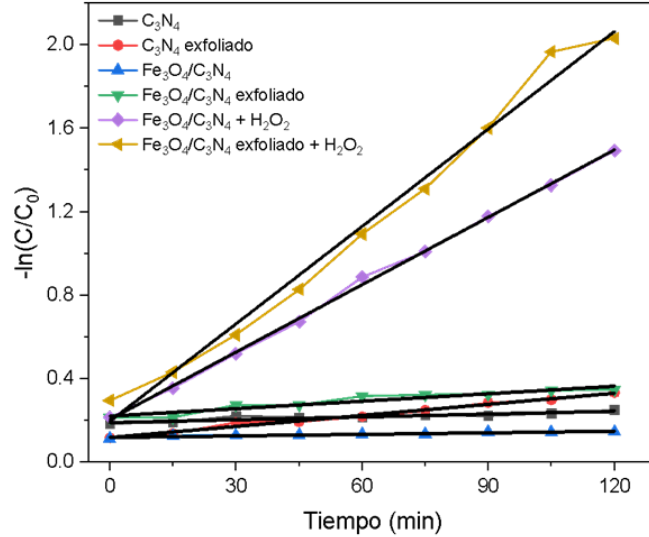


Figura 17. Ajuste a cinética química de primer orden de la degradación de azul de metileno de los nanocatalizadores sintetizados.

Como se describió en el apartado anterior, y de acuerdo con los resultados de la cinética, las constantes de velocidad más altas fueron las obtenidas de los nanocatalizadores de $g-C_3N_4/Fe_3O_4$ y $g-C_3N_4/Fe_3O_4$ exfoliado con H_2O_2 , aprovechando el efecto sinérgico de la fotocatalisis y la reacción Fenton, las cuales presentaron valores de constantes de velocidad de 0.0108 min^{-1} y 0.0156 min^{-1} , respectivamente. El resto de las constantes de velocidad de reacción se encuentran en la Tabla 2.

Tabla 2. Cinética de la degradación de azul de metileno catalizadas por los nanomateriales sintetizados.

Muestras	% degradación	k ($\times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$)	R ²
g-C ₃ N ₄	22%	0.045	0.82
g-C ₃ N ₄ exfoliado	29%	0.18	0.99
g-C ₃ N ₄ /Fe ₃ O ₄	13%	0.025	0.87
g-C ₃ N ₄ /Fe ₃ O ₄ exfoliado	30%	0.12	0.91
g-C ₃ N ₄ /Fe ₃ O ₄ + H ₂ O ₂	78%	1.08	0.99
g-C ₃ N ₄ /Fe ₃ O ₄ exfoliado + H ₂ O ₂	87%	1.56	0.99

Capítulo 6

Conclusiones

Se llevó a cabo la síntesis de catalizadores nanoestructurados basados en $g\text{-C}_3\text{N}_4$ y nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 crecidas sobre la superficie de este. Las nanoestructuras 2D de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ se sintetizaron de forma sencilla con un único precursor y tratamiento térmico. Se aplicó satisfactoriamente un subsecuente tratamiento térmico al nanomaterial $g\text{-C}_3\text{N}_4$ con la finalidad de exfoliar y mejorar sus propiedades. Los resultados morfológicos confirmaron el crecimiento de las nanopartículas de óxido de hierro sobre las estructuras 2D de $g\text{-C}_3\text{N}_4$, obteniendo tamaños de partícula entre 7 a 10 nm para la muestra $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ y 7 a 15 nm para la muestra exfoliada. El análisis elemental por XPS de las muestras confirmó la presencia de las especies químicas propuestas sin ningún otro elemento extraño. También se evaluaron las ventanas de alta resolución, ajustando picos para cada elemento en las muestras, encontrando picos relacionados con enlaces presentes en grupos funcionales de los compuestos obtenidos ($g\text{-C}_3\text{N}_4$ y Fe_3O_4). Por otra parte, en el análisis estructural por XRD se indexaron todos los picos de difracción característicos de magnetita y $g\text{-C}_3\text{N}_4$, sin presencia de picos extraños. Además, los espectros infrarrojos obtenidos confirman la presencia de grupos funcionales presentes para los compuestos $g\text{-C}_3\text{N}_4$ y Fe_3O_4 . En la evaluación fotocatalítica se encontró que, los nanomateriales sintetizados con una pequeña porción de H_2O_2 después de 120 min de exposición a luz visible degradaron azul de metileno en un 78 % y 87 % para las muestras $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ y $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ exfoliado, respectivamente. De acuerdo con los resultados obtenidos, los nanomateriales sintetizados en este trabajo podrían ser propuestos como fotocatalizadores alternativos para la degradación de contaminantes orgánicos con luz visible que pueden ser recuperados y reutilizados mediante un campo magnético.

Referencias

- [1] S. Madhav, A. Ahamad, P. Singh, y P. K. Mishra, «A review of textile industry: Wet processing, environmental impacts, and effluent treatment methods», *Environ. Qual. Manag.*, vol. 27, n.º 3, pp. 31-41, 2018, doi: 10.1002/tqem.21538.
- [2] «Los Colorantes Textiles Industriales Y Tratamientos Óptimos De Sus Efluentes De Agua Residual: Una Breve Revisión | Revista de la Facultad de Ciencias Químicas». Accedido: 28 de octubre de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://publicaciones.ucuenca.edu.ec/ojs/index.php/quimica/article/view/2216>
- [3] R. Al-Tohamy *et al.*, «A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety», *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 231, p. 113160, feb. 2022, doi: 10.1016/j.ecoenv.2021.113160.
- [4] B. Lellis, C. Z. Fávaro-Polonio, J. A. Pamphile, y J. C. Polonio, «Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms», *Biotechnol. Res. Innov.*, vol. 3, n.º 2, pp. 275-290, jul. 2019, doi: 10.1016/j.biori.2019.09.001.
- [5] «EAM_2016.pdf». Accedido: 3 de abril de 2023. [En línea]. Disponible en: https://sina.conagua.gob.mx/publicaciones/EAM_2016.pdf
- [6] C. A. J. Páez y G. T. Ocampo, «LA FOTOCATÁLISIS: ASPECTOS FUNDAMENTALES PARA UNA BUENA REMOCIÓN DE CONTAMINANTES», 2006.
- [7] «Fotocatálisis heterogénea para el abatimiento de tensoactivos aniónicos en aguas residuales». Accedido: 28 de octubre de 2023. [En línea]. Disponible en: http://www.scielo.org.co/scielo.php?pid=S1909-04552011000200009&script=sci_arttext

- [8] I. Ahmad *et al.*, «Semiconductor photocatalysts: A critical review highlighting the various strategies to boost the photocatalytic performances for diverse applications», *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 311, p. 102830, ene. 2023, doi: 10.1016/j.cis.2022.102830.
- [9] H. N. C. Dharma *et al.*, «A Review of Titanium Dioxide (TiO₂)-Based Photocatalyst for Oilfield-Produced Water Treatment», *Membranes*, vol. 12, n.º 3, Art. n.º 3, mar. 2022, doi: 10.3390/membranes12030345.
- [10] M. A. Qamar *et al.*, «Synthesis and applications of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) based membranes for wastewater treatment: A critical review», *Heliyon*, vol. 9, n.º 1, p. e12685, ene. 2023, doi: 10.1016/j.heliyon.2022.e12685.
- [11] F. Chang *et al.*, «Fabrication, characterization, and photocatalytic performance of exfoliated g-C₃N₄-TiO₂ hybrids», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 311, pp. 574-581, ago. 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.05.111.
- [12] T. Saragi, B. Depi, S. Butarbutar, B. Permana, y R. Risdiana, «The impact of synthesis temperature on magnetite nanoparticles size synthesized by co-precipitation method», *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1013, p. 012190, may 2018, doi: 10.1088/1742-6596/1013/1/012190.
- [13] G. Başkan, Ü. Açikel, y M. Levent, «Investigation of adsorption properties of oxytetracycline hydrochloride on magnetic zeolite/Fe₃O₄ particles», *Adv. Powder Technol.*, vol. 33, n.º 6, p. 103600, jun. 2022, doi: 10.1016/j.appt.2022.103600.
- [14] V. Hasija *et al.*, «Advanced activation of persulfate by polymeric g-C₃N₄ based photocatalysts for environmental remediation: A review», *J. Hazard. Mater.*, vol. 413, p. 125324, jul. 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.125324.
- [15] H. Wang *et al.*, «A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies», *Chin. J. Catal.*, vol. 43, n.º 2, pp. 178-214, feb. 2022, doi: 10.1016/S1872-2067(21)63910-4.

- [16] C. Guarín, J. Avendaño, B. Belloso, J. Carvajal-Muñoz, y A. C. Mera, «Fotocatálisis heterogénea para el tratamiento de desechos líquidos, utilizando 24. dióxido de titanio E-171 y Degussa P-25», *Rev. RE´TAKVN Fac. Ing. - Univ. Magdal.*, vol. 1, pp. 33-43, dic. 2008.
- [17] F. E. Osterloh, «Photocatalysis versus Photosynthesis: A Sensitivity Analysis of Devices for Solar Energy Conversion and Chemical Transformations», *ACS Energy Lett.*, vol. 2, n.º 2, pp. 445-453, feb. 2017, doi: 10.1021/acsenergylett.6b00665.
- [18] L. Á. García Flores, «Evaluación de la degradación del azul de metileno mediante fotocátalisis heterogénea (ZnO/TiO₂) y biodegradación con consorcios bacterianos», mar. 2022, Accedido: 28 de octubre de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://hdl.handle.net/20.500.12371/16467>
- [19] C. V. Chaparro, R. Cabanzo, y E. M. Ospino, «ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO SOBRE ÓXIDO DE GRAFENO», *Rev. Colomb. Mater.*, n.º 5, Art. n.º 5, may 2014, doi: 10.17533/udea.rcm.19442.
- [20] Z. Wei, J. Liu, y W. Shangguan, «A review on photocatalysis in antibiotic wastewater: Pollutant degradation and hydrogen production», *Chin. J. Catal.*, vol. 41, n.º 10, pp. 1440-1450, oct. 2020, doi: 10.1016/S1872-2067(19)63448-0.
- [21] Q. Tian *et al.*, «Synergetic effects of the interfacial dyadic structure on the interfacial charge transfer between surface-complex and TiO₂», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 496, p. 143711, dic. 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.143711.
- [22] A. S. M. Nur *et al.*, «A review on the development of elemental and codoped TiO₂ photocatalysts for enhanced dye degradation under UV-vis irradiation», *J. Water Process Eng.*, vol. 47, p. 102728, jun. 2022, doi: 10.1016/j.jwpe.2022.102728.

- [23] Y. Shi *et al.*, «Recent progress of silver-containing photocatalysts for water disinfection under visible light irradiation: A review», *Sci. Total Environ.*, vol. 804, p. 150024, ene. 2022, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.150024.
- [24] M. Liu *et al.*, «Nitrogen-doped graphene/graphitic carbon nitride with enhanced charge separation and two-electron-transferring reaction activity for boosting photocatalytic hydrogen peroxide production», *Sustain. Energy Fuels*, vol. 5, n.º 5, pp. 1511-1520, mar. 2021, doi: 10.1039/D0SE01828G.
- [25] P. B. Navas y A. Carrasquero-Durán, «Introducción a la cinética química: efecto de un extracto vegetal sobre el mecanismo de oxidación del fe (ii)», *Paradigma*, vol. 29, n.º 2, pp. 81-96, dic. 2008.
- [26] E. Denisov, O. Sarkisov, y G. I. Likhtenshtein, *Chemical Kinetics: Fundamentals and Recent Developments*. Elsevier, 2003.
- [27] H. E. Avery, *Cinética química básica y mecanismos de reacción*. Reverte, 1982.
- [28] J. E. House, *Principles of Chemical Kinetics*. Academic Press, 2007.
- [29] K. A. Connors, *Chemical Kinetics: The Study of Reaction Rates in Solution*. John Wiley & Sons, 1990.
- [30] «Tema4.pdf». Accedido: 6 de noviembre de 2023. [En línea]. Disponible en: <http://www.qfa.uam.es/labqui/presentaciones/Tema4.pdf>
- [31] G. Hammes, *Principles of Chemical Kinetics*. Elsevier, 2012.
- [32] B. Jain, A. K. Singh, H. Kim, E. Lichtfouse, y V. K. Sharma, «Treatment of organic pollutants by homogeneous and heterogeneous Fenton reaction processes», *Environ. Chem. Lett.*, vol. 16, n.º 3, pp. 947-967, sep. 2018, doi: 10.1007/s10311-018-0738-3.

- [33] M. Bayat, M. Sohrabi, y S. J. Royae, «Degradation of phenol by heterogeneous Fenton reaction using Fe/clinoptilolite», *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 18, n.º 3, pp. 957-962, may 2012, doi: 10.1016/j.jiec.2011.09.004.
- [34] S. Rahim Pourn, A. A. Abdul Raman, y W. M. A. Wan Daud, «Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions», *J. Clean. Prod.*, vol. 64, pp. 24-35, feb. 2014, doi: 10.1016/j.jclepro.2013.09.013.
- [35] M. C. Pereira, L. C. A. Oliveira, y E. Murad, «Iron oxide catalysts: Fenton and Fentonlike reactions – a review», *Clay Miner.*, vol. 47, n.º 3, pp. 285-302, sep. 2012, doi: 10.1180/claymin.2012.047.3.01.
- [36] D. M. García Jiménez y E. Oré Núñez, «Degradación del Azul de Metileno con Hierro Recuperado del Drenaje Ácido de Mina aplicando el proceso Fenton Like Homogéneo», *LACCEI Inc*, jul. 2020, doi: 10.18687/LACCEI2020.1.1.270.
- [37] «TRATAMIENTO POR OXIDACIÓN AVANZADA (REACCIÓN FENTON) DE AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA TEXTIL | Revista Peruana de Química e Ingeniería Química». Accedido: 28 de octubre de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://revistasinvestigacion.unmsm.edu.pe/index.php/quim/article/view/4551>
- [38] F. Sanchez y K. Sobolev, «Nanotechnology in concrete – A review», *Constr. Build. Mater.*, vol. 24, n.º 11, pp. 2060-2071, nov. 2010, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2010.03.014.
- [39] «Nanotechnology: History and future - JE Hulla, SC Sahu, AW Hayes, 2015». Accedido: 16 de octubre de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://journals.sagepub.com/doi/full/10.1177/0960327115603588>
- [40] M. Shimomura y T. Sawadaishi, «Bottom-up strategy of materials fabrication: a new trend in nanotechnology of soft materials», *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 6, n.º 1, pp. 11-16, feb. 2001, doi: 10.1016/S1359-0294(00)00081-9.

- [41] P. Iqbal, J. A. Preece, y P. M. Mendes, «Nanotechnology: The “Top-Down” and “Bottom-Up” Approaches», en *Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, 2012. doi: 10.1002/9780470661345.smc195.
- [42] M. L. Gramajo, «Parámetros que afectan el crecimiento de nanoestructuras de ZnO por síntesis hidrotermal.».
- [43] C. Bréchnac, P. Houdy, y M. Lahmani, *Nanomaterials and Nanochemistry*. Springer Science & Business Media, 2008.
- [44] G. Chen, J. Seo, C. Yang, y P. N. Prasad, «Nanochemistry and nanomaterials for photovoltaics», *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, n.º 21, pp. 8304-8338, oct. 2013, doi: 10.1039/C3CS60054H.
- [45] L. Cornejo, «Clasificación nano materiales», Nuevas Tecnologías y Materiales. Accedido: 6 de noviembre de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://nuevastecnologiasymateriales.com/clasificacion-de-los-nano-materiales/>
- [46] «Boron Nitride Nanotubes and Nanosheets | ACS Nano». Accedido: 16 de octubre de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn1006495>
- [47] Z. Wang y B. Mi, «Environmental Applications of 2D Molybdenum Disulfide (MoS₂) Nanosheets», *Environ. Sci. Technol.*, vol. 51, n.º 15, pp. 8229-8244, ago. 2017, doi: 10.1021/acs.est.7b01466.
- [48] H. Li, J. Wu, Z. Yin, y H. Zhang, «Preparation and Applications of Mechanically Exfoliated Single-Layer and Multilayer MoS₂ and WSe₂ Nanosheets», *Acc. Chem. Res.*, vol. 47, n.º 4, pp. 1067-1075, abr. 2014, doi: 10.1021/ar4002312.
- [49] C. Wu *et al.*, «Making g-C₃N₄ ultra-thin nanosheets active for photocatalytic overall water splitting», *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 282, p. 119557, mar. 2021, doi: 10.1016/j.apcatb.2020.119557.

- [50] T. P. Ngo, Q. B. Bui, N. T. Nguyen, T. Le, y V. T.-A. Phan, «Application of nanotechnology for earth materials: An exploratory study with graphene-based nanosheets», *Constr. Build. Mater.*, vol. 324, p. 126677, mar. 2022, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2022.126677.
- [51] I. T. K y L. P. K, «Magnetic Nanoparticles – A Review», *Int. J. Pharm. Sci. Nanotechnology/IJPSN*, vol. 3, n.º 3, Art. n.º 3, nov. 2010, doi: 10.37285/ijpsn.2010.3.3.1.
- [52] E. A. Campos, D. V. B. S. Pinto, J. I. S. de Oliveira, E. da C. Mattos, y R. de C. L. Dutra, «Synthesis, Characterization and Applications of Iron Oxide Nanoparticles - a Short Review», *J. Aerosp. Technol. Manag.*, vol. 7, pp. 267-276, sep. 2015, doi: 10.5028/jatm.v7i3.471.
- [53] «Applications and Potential Toxicity of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles - Liu - 2013 - Small - Wiley Online Library». Accedido: 16 de octubre de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/sml.201201531>
- [54] Y. Yang *et al.*, «Recent advances in application of graphitic carbon nitride-based catalysts for degrading organic contaminants in water through advanced oxidation processes beyond photocatalysis: A critical review», *Water Res.*, vol. 184, p. 116200, oct. 2020, doi: 10.1016/j.watres.2020.116200.
- [55] J. Wen, J. Xie, X. Chen, y X. Li, «A review on g-C₃N₄-based photocatalysts», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 391, pp. 72-123, ene. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.07.030.
- [56] Y. Hong *et al.*, «A direct one-step synthesis of ultrathin g-C₃N₄ nanosheets from thiourea for boosting solar photocatalytic H₂ evolution», *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 44, n.º 14, pp. 7194-7204, mar. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.01.274.

- [57] J. Ran, T. Y. Ma, G. Gao, X.-W. Du, y S. Z. Qiao, «Porous P-doped graphitic carbon nitride nanosheets for synergistically enhanced visible-light photocatalytic H₂ production», *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, n.º 12, pp. 3708-3717, nov. 2015, doi: 10.1039/C5EE02650D.
- [58] A. Thomas *et al.*, «Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts», *J. Mater. Chem.*, vol. 18, n.º 41, p. 4893, 2008, doi: 10.1039/b800274f.
- [59] Q. Liang, Z. Li, Z.-H. Huang, F. Kang, y Q.-H. Yang, «Holey Graphitic Carbon Nitride Nanosheets with Carbon Vacancies for Highly Improved Photocatalytic Hydrogen Production», *Adv. Funct. Mater.*, vol. 25, n.º 44, pp. 6885-6892, 2015, doi: 10.1002/adfm.201503221.
- [60] M. Ou, S. Wan, Q. Zhong, S. Zhang, y Y. Wang, «Single Pt atoms deposition on g-C₃N₄ nanosheets for photocatalytic H₂ evolution or NO oxidation under visible light», *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 42, n.º 44, pp. 27043-27054, nov. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.09.047.
- [61] Y.-J. Yuan *et al.*, «Liquid exfoliation of g-C₃N₄ nanosheets to construct 2D-2D MoS₂/g-C₃N₄ photocatalyst for enhanced photocatalytic H₂ production activity», *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 246, pp. 120-128, jun. 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.01.043.
- [62] I. Papailias *et al.*, «Chemical vs thermal exfoliation of g-C₃N₄ for NO_x removal under visible light irradiation», *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 239, pp. 16-26, dic. 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.07.078.
- [63] Y. Yang, L. Geng, Y. Guo, J. Meng, y Y. Guo, «Easy dispersion and excellent visible-light photocatalytic activity of the ultrathin urea-derived g-C₃N₄ nanosheets», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 425, pp. 535-546, dic. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.06.323.

- [64] X. Yang *et al.*, «Facile fabrication of acidified g-C₃N₄/g-C₃N₄ hybrids with enhanced photocatalysis performance under visible light irradiation», *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 193, pp. 22-35, sep. 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.03.060.
- [65] P. P. Singh y V. Srivastava, «Recent advances in visible-light graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) photocatalysts for chemical transformations», *RSC Adv.*, vol. 12, n.º 28, pp. 18245-18265, 2022, doi: 10.1039/D2RA01797K.
- [66] X. Dong y F. Cheng, «Recent development in exfoliated two-dimensional g-C₃N₄ nanosheets for photocatalytic applications», *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, n.º 47, pp. 23642-23652, nov. 2015, doi: 10.1039/C5TA07374J.
- [67] Y. Wang *et al.*, «Engineering ferrite nanoparticles with enhanced magnetic response for advanced biomedical applications», *Mater. Today Adv.*, vol. 8, p. 100119, dic. 2020, doi: 10.1016/j.mtadv.2020.100119.
- [68] D. Kang, M. Lee, S. J. Lee, J.-H. Kim, y G. Hee Ryu, «Enhanced adhesion and corrosion resistance of reduced graphene oxide coated-steel with iron oxide nanoparticles», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 624, p. 157121, jul. 2023, doi: 10.1016/j.apsusc.2023.157121.
- [69] G. S. Parkinson, «Iron oxide surfaces», *Surf. Sci. Rep.*, vol. 71, n.º 1, pp. 272-365, mar. 2016, doi: 10.1016/j.surfrep.2016.02.001.
- [70] H. Liu y C. Di Valentin, «Band Gap in Magnetite above Verwey Temperature Induced by Symmetry Breaking», *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, n.º 46, pp. 25736-25742, nov. 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b09387.
- [71] S. Wu *et al.*, «Fe₃O₄ magnetic nanoparticles synthesis from tailings by ultrasonic chemical co-precipitation», *Mater. Lett.*, vol. 65, n.º 12, pp. 1882-1884, jun. 2011, doi: 10.1016/j.matlet.2011.03.065.
- [72] S. Sun *et al.*, «Monodisperse MFe₂O₄ (M = Fe, Co, Mn) Nanoparticles», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, n.º 1, pp. 273-279, ene. 2004, doi: 10.1021/ja0380852.

- [73] J. Gao, H. Gu, y B. Xu, «Multifunctional Magnetic Nanoparticles: Design, Synthesis, and Biomedical Applications», *Acc. Chem. Res.*, vol. 42, n.º 8, pp. 1097-1107, ago. 2009, doi: 10.1021/ar9000026.
- [74] A. Ali *et al.*, «Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles», *Nanotechnol. Sci. Appl.*, vol. 9, pp. 49-67, dic. 2016, doi: 10.2147/NSA.S99986.
- [75] A. Escobaro, L. Pizzioa, y G. Romanelli, «Magnetic catalysts based on Iron Oxides: Synthesis, Properties and Applications», *Cienc. EN Desarro.*, vol. 10, pp. 79-101, jun. 2019, doi: 10.19053/01217488.v10.n1.2019.88111.
- [76] «Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications | Chemical Reviews». Accedido: 6 de abril de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr068445e>
- [77] A. K. Gupta y M. Gupta, «Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications», *Biomaterials*, vol. 26, n.º 18, pp. 3995-4021, jun. 2005, doi: 10.1016/j.biomaterials.2004.10.012.
- [78] A.-H. Lu, E. L. Salabas, y F. Schüth, «Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application», *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 46, n.º 8, pp. 1222-1244, 2007, doi: 10.1002/anie.200602866.
- [79] N. Ghane, S. K. Sadrnezhaad, y S. M. Hosseini H., «Combustion synthesis of g-C₃N₄/Fe₂O₃ nanocomposite for superior photoelectrochemical catalytic performance», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 534, p. 147563, dic. 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.147563.
- [80] S. Kumar, S. T, B. Kumar, A. Baruah, y V. Shanker, «Synthesis of Magnetically Separable and Recyclable g-C₃N₄-Fe₃O₄ Hybrid Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Performance under Visible-Light Irradiation», *J.*

Phys. Chem. C, vol. 117, n.º 49, pp. 26135-26143, dic. 2013, doi: 10.1021/jp409651g.

[81] E. Nyankson *et al.*, «Characterization and Evaluation of Zeolite A/Fe₃O₄ Nanocomposite as a Potential Adsorbent for Removal of Organic Molecules from Wastewater», *J. Chem.*, vol. 2019, p. e8090756, ago. 2019, doi: 10.1155/2019/8090756.

[82] S. Ghodsi, A. Esrafil, H. R. Sobhi, R. Rezaei Kalantary, M. Gholami, y R. maleki, «Synthesis and application of g-C₃N₄/Fe₃O₄/Ag nanocomposite for the efficient photocatalytic inactivation of Escherichia coli and Bacillus subtilis bacteria in aqueous solutions», *AMB Express*, vol. 11, p. 161, dic. 2021, doi: 10.1186/s13568-021-01324-3.

[83] M. R. Housaindokht, A. Jamshidi, F. M. Zonoz, y M. Firouzi, «A novel nanocomposite (g-C₃N₄/Fe₃O₄@P₂W₁₅V₃) with dual function in organic dyes degradation and cysteine sensing», *Chemosphere*, vol. 304, p. 135305, oct. 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.135305.

[84] Y. Li, Z. Xia, Q. Yang, L. Wang, y Y. Xing, «Review on g-C₃N₄-based S-scheme heterojunction photocatalysts», *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 125, pp. 128-144, oct. 2022, doi: 10.1016/j.jmst.2022.02.035.

[85] «S-Scheme α -Fe₂O₃/g-C₃N₄ Nanocomposites as Heterojunction Photocatalysts for Antibiotic Degradation | ACS Applied Nano Materials». Accedido: 30 de octubre de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsnm.2c00741>

[86] S. Kang, J. Jang, R. C. Pawar, S.-H. Ahn, y C. Sunyong Lee, «Low temperature fabrication of Fe₂O₃ nanorod film coated with ultra-thin g-C₃N₄ for a direct z-scheme exerting photocatalytic activities», *RSC Adv.*, vol. 8, n.º 59, pp. 33600-33613, 2018, doi: 10.1039/C8RA04499F.

- [87] J. Wang *et al.*, «Hydrothermal supramolecular preorganization synthesis of multi-morphological g-C₃N₄/Fe₂O₃ for photocatalytic removal of indoor formaldehyde under visible light», *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 11, n.º 2, p. 109395, abr. 2023, doi: 10.1016/j.jece.2023.109395.
- [88] J. Yang *et al.*, «Synthesis of Fe₃O₄/g-C₃N₄ nanocomposites and their application in the photodegradation of 2,4,6-trichlorophenol under visible light», *Mater. Lett.*, vol. 164, pp. 183-189, feb. 2016, doi: 10.1016/j.matlet.2015.10.130.
- [89] D. Zhu, S. Liu, M. Chen, J. Zhang, y X. Wang, «Flower-like-flake Fe₃O₄/g-C₃N₄ nanocomposite: Facile synthesis, characterization, and enhanced photocatalytic performance», *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 537, pp. 372-382, ene. 2018, doi: 10.1016/j.colsurfa.2017.10.053.
- [90] X.-Y. Zhang *et al.*, «Removal of U(VI) from aqueous solution via photoreduction over Fe₃O₄/g-C₃N₄ composite under visible light irradiation», *J. Hazard. Mater. Adv.*, vol. 3, p. 100017, nov. 2021, doi: 10.1016/j.hazadv.2021.100017.
- [91] J. I. Clavijo Penagos, «Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM)», *Elementos*, vol. 3, n.º 3, pp. 133-146, 2013.
- [92] A. Mohammed y A. Abdullah, «SCANNING ELECTRON MICROSCOPY (SEM): A REVIEW».
- [93] «▷ PARTES del microscopio electrónico», MICROSCOPIO ELECTRÓNICO. Accedido: 6 de noviembre de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.microscopioelectronico.top/partes-del-microscopio-electronico/>
- [94] M. A. (Eric) Hayat, *Basic Techniques For Transmission Electron Microscopy*. Elsevier, 2012.

[95] M. Winey, J. B. Meehl, E. T. O'Toole, y T. H. Giddings, «Conventional transmission electron microscopy», *Mol. Biol. Cell*, vol. 25, n.º 3, pp. 319-323, feb. 2014, doi: 10.1091/mbc.e12-12-0863.

[96] C. Y. Tang y Z. Yang, «Chapter 8 - Transmission Electron Microscopy (TEM)», en *Membrane Characterization*, N. Hilal, A. F. Ismail, T. Matsuura, y D. Oatley-Radcliffe, Eds., Elsevier, 2017, pp. 145-159. doi: 10.1016/B978-0-444-63776-5.00008-5.

[97] Á. Justo y E. Morillo González, *Técnicas de difracción de Rayos X para la identificación cualitativa y cuantitativa de minerales de la arcilla*. Ayuntamiento de Castellón de la Plana, 1999. Accedido: 15 de octubre de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://digital.csic.es/handle/10261/79501>

[98]

[99] «Cristalografía. Difracción». Accedido: 6 de noviembre de 2023. [En línea]. Disponible en: https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_06_2.html

[100] «Utilidad de la difracción de rayos x en las nanociencias». Accedido: 15 de octubre de 2023. [En línea]. Disponible en: https://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2448-56912010000200062

[101] A. A. Bunaciu, E. gabriela Udriştioiu, y H. Y. Aboul-Enein, «X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications», *Crit. Rev. Anal. Chem.*, vol. 45, n.º 4, pp. 289-299, oct. 2015, doi: 10.1080/10408347.2014.949616.

[102] C. Berthomieu y R. Hienerwadel, «Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy», *Photosynth. Res.*, vol. 101, n.º 2, pp. 157-170, sep. 2009, doi: 10.1007/s11120-009-9439-x.

[103] D. Naumann, «Ft-Infrared and Ft-Raman Spectroscopy in Biomedical Research», *Appl. Spectrosc. Rev.*, vol. 36, n.º 2-3, pp. 239-298, jun. 2001, doi: 10.1081/ASR-100106157.

- [104] G. Zúñiga Verdugo, «Desarrollo de recubrimiento de baja emisividad basados en ZnO:Al sintetizados por la metodología combinada de ALD-APLD», 2019, Accedido: 6 de noviembre de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://hdl.handle.net/20.500.12930/468>
- [105] X. Chen, X. Wang, y D. Fang, «A review on C1s XPS-spectra for some kinds of carbon materials», *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostructures*, vol. 28, n.º 12, pp. 1048-1058, jul. 2020, doi: 10.1080/1536383X.2020.1794851.
- [106] C. Ronning, H. Feldermann, R. Merk, H. Hofsäss, P. Reinke, y J.-U. Thiele, «Carbon nitride deposited using energetic species: A review on XPS studies», *Phys. Rev. B*, vol. 58, n.º 4, pp. 2207-2215, jul. 1998, doi: 10.1103/PhysRevB.58.2207.
- [107] T. Yamashita y P. Hayes, «Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, n.º 8, pp. 2441-2449, feb. 2008, doi: 10.1016/j.apsusc.2007.09.063.
- [108] J. V. González-Fernández, «Espectroscopías ópticas y su aplicación para el estudio de nanoestructuras semiconductoras», 2015. doi: 10.13140/RG.2.1.3991.7288.
- [109] H.-H. Perkampus, *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [110] H. Förster, «UV/VIS Spectroscopy», en *Characterization I: -/-*, H. G. Karge y J. Weitkamp, Eds., en *Molecular Sieves – Science and Technology*, Berlin, Heidelberg: Springer, 2004, pp. 337-426. doi: 10.1007/b94239.
- [111] «Sensors | Free Full-Text | Applications of Online UV-Vis Spectrophotometer for Drinking Water Quality Monitoring and Process Control: A Review». Accedido: 15 de octubre de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.mdpi.com/1424-8220/22/8/2987>

- [112] M. Picollo, M. Aceto, y T. Vitorino, «UV-Vis spectroscopy», *Phys. Sci. Rev.*, vol. 4, n.º 4, abr. 2019, doi: 10.1515/psr-2018-0008.
- [113] S. Fang, Y. Xia, K. Lv, Q. Li, J. Sun, y M. Li, «Effect of carbon-dots modification on the structure and photocatalytic activity of g-C₃N₄», *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 185, pp. 225-232, may 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.12.025.
- [114] H. Wu, G. Wu, y L. Wang, «Peculiar porous α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃ and Fe₃O₄ nanospheres: Facile synthesis and electromagnetic properties», *Powder Technol.*, vol. 269, pp. 443-451, ene. 2015, doi: 10.1016/j.powtec.2014.09.045.
- [115] Z. Huang, Q. Sun, K. Lv, Z. Zhang, M. Li, y B. Li, «Effect of contact interface between TiO₂ and g-C₃N₄ on the photoreactivity of g-C₃N₄/TiO₂ photocatalyst: (001) vs (101) facets of TiO₂», *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 164, pp. 420-427, mar. 2015, doi: 10.1016/j.apcatb.2014.09.043.
- [116] J. Yang, J. Li, J. Qiao, H. Lian, y H. Chen, «Solid phase extraction of magnetic carbon doped Fe₃O₄ nanoparticles», *J. Chromatogr. A*, vol. 1325, pp. 8-15, ene. 2014, doi: 10.1016/j.chroma.2013.11.052.
- [117] F. Qiao, J. Wang, S. Ai, y L. Li, «As a new peroxidase mimetics: The synthesis of selenium doped graphitic carbon nitride nanosheets and applications on colorimetric detection of H₂O₂ and xanthine», *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 216, abr. 2015, doi: 10.1016/j.snb.2015.04.074.
- [118] Q. Ai *et al.*, «One-pot co-precipitation synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles embedded in 3D carbonaceous matrix as anode for lithium ion batteries», *J. Mater. Sci.*, vol. 54, mar. 2019, doi: 10.1007/s10853-018-3141-3.
- [119] S. C. Yan, Z. S. Li, y Z. G. Zou, «Photodegradation Performance of g-C₃N₄ Fabricated by Directly Heating Melamine», *Langmuir*, vol. 25, n.º 17, pp. 10397-10401, sep. 2009, doi: 10.1021/la900923z.
- [120] C. Liu, H. Huang, W. Cui, F. Dong, y Y. Zhang, «Band structure engineering and efficient charge transport in oxygen substituted g-C₃N₄ for superior

photocatalytic hydrogen evolution», *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 230, pp. 115-124, ago. 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.02.038.

[121] J. M. R. Zuluaga y A. C. Castillo, «Estudio comparativo de la obtención de la banda prohibida mediante el método de Tauc y el método de Tauc modificado en elementos calcogenuros depositados por baño químico: Resumen 2CP21-158», *Mem. Científicas Tecnológicas*, vol. 1, n.º 2, Art. n.º 2, nov. 2021, Accedido: 2 de noviembre de 2023. [En línea]. Disponible en: <http://erevistas.uacj.mx/ojs/index.php/memoriascyt/article/view/4797>

[122] N. Aslan, «Synthesis and Characterization of ZnO@Fe₃O₄ Composite Nanostructures by Using Hydrothermal Synthesis Method», *Türk Doğa Ve Fen Derg.*, vol. 11, n.º 1, pp. 95-101, mar. 2022, doi: 10.46810/tdfd.1011220.

[123] X. Zhou, B. Jin, R. Chen, F. Peng, y Y. Fang, «Synthesis of porous Fe₃O₄/g-C₃N₄ nanospheres as highly efficient and recyclable photocatalysts», *Mater. Res. Bull.*, vol. 48, n.º 4, pp. 1447-1452, abr. 2013, doi: 10.1016/j.materresbull.2012.12.038

Apéndices

1 Técnicas de caracterización

1. 1 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es una técnica de microscopía que utiliza un haz de electrones para producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra. En el SEM, los electrones son acelerados en un campo eléctrico y se enfocan en la muestra para producir diferentes tipos de señales que son recogidas por detectores. La información obtenida en los detectores se transforma en una imagen de alta definición con una resolución de 0,4 a 20 nanómetros. El SEM es capaz de proporcionar información detallada sobre la topografía de la superficie de la muestra [91-92].

- **Fuente de electrones:** el SEM también utiliza un cañón de electrones como fuente. El cañón emite electrones de alta energía, pero en este caso, el objetivo no es transmitir los electrones a través de la muestra, sino escanear la superficie de la muestra con ellos.
- **Columna de electrones:** La columna de electrones se compone de varias lentes electromagnéticas que enfocan y dirigen el haz de electrones hacia la muestra. La lente de condensación inicial concentra el haz, y la lente objetivo final lo enfoca en un punto muy pequeño en la superficie de la muestra.
- **Escaneo de la muestra:** El haz de electrones se barre de manera controlada y precisa sobre la superficie de la muestra en un patrón raster. En cada punto de este patrón, los electrones interactúan con la muestra de varias formas, lo que resulta en la emisión de electrones secundarios y retrodispersados.
- **Detectores de electrones:** Los electrones secundarios y retrodispersados se recogen mediante detectores específicos. Los electrones secundarios se emiten desde la superficie de la muestra debido a la interacción del haz

incidente, mientras que los electrones retrodispersados se generan por la interacción de los electrones incidentes con los átomos de la muestra. Estos electrones secundarios y retrodispersados son sensibles a las características topográficas y composicionales de la muestra.

- **Procesamiento de la señal:** La señal recolectada por los detectores se procesa para generar una imagen. La intensidad de la señal se mapea en una escala de grises para crear una imagen de contraste. Las áreas más brillantes en la imagen corresponden a las zonas de la muestra que emiten más electrones secundarios o retrodispersados.
- **Formación de la imagen:** El escaneo y la detección continúan hasta que se haya barrido toda la superficie de interés. La imagen resultante es una representación detallada de la topografía y la composición de la muestra, con la capacidad de ampliar para examinar características incluso a nivel nanométrico.

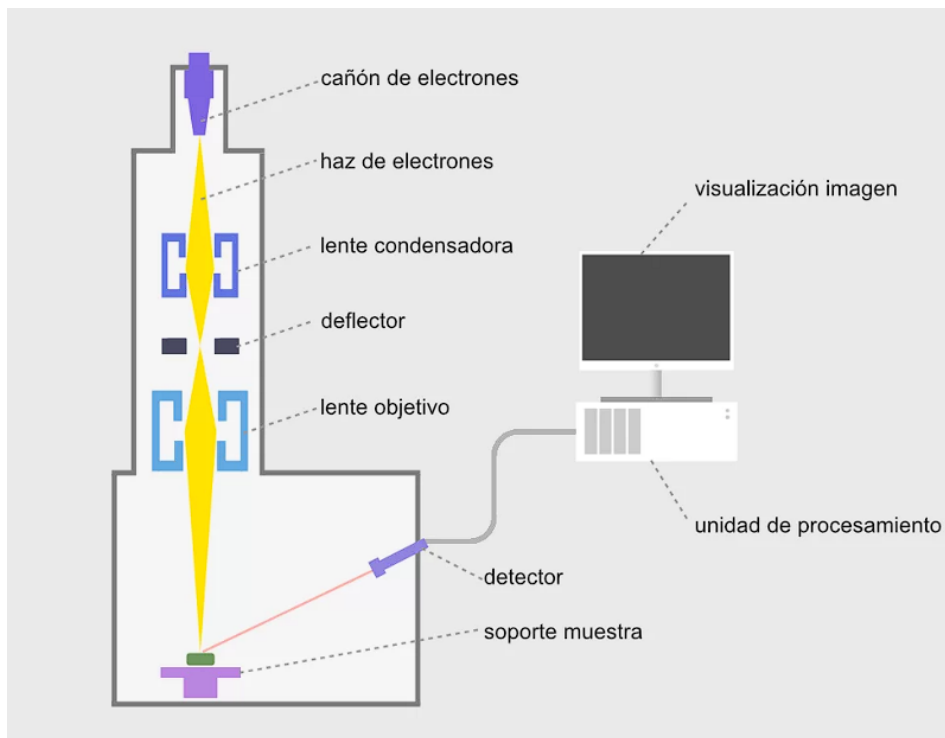


Figura 18. Esquema del funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido [93].

1. 2 Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés) es una técnica de microscopía que utiliza un haz de electrones para visualizar objetos. Esta técnica es capaz de proporcionar información detallada sobre la estructura y composición de la materia a nivel atómico [78]. El TEM se basa en la transmisión/dispersión de los electrones para formar imágenes, la difracción de los electrones para obtener información acerca de la estructura cristalina y la emisión de rayos X característicos para conocer la composición elemental de la muestra [95-96].

- **Fuente de electrones:** En lugar de usar luz, el microscopio electrónico utiliza un cañón de electrones como fuente de radiación. Este cañón emite electrones de alta energía a partir de un filamento caliente (emisor de tungsteno) o mediante un cañón de emisión de campo, que acelera los electrones a velocidades muy altas.
- **Lentes electromagnéticas:** Al igual que un microscopio óptico utiliza lentes para enfocar la luz, el TEM utiliza lentes electromagnéticas para enfocar y dirigir los electrones. Estas lentes magnéticas consisten en bobinas de alambre que generan campos magnéticos que desvían los electrones y los enfocan en un punto preciso.
- **Condensador y objetivos:** El haz de electrones emitido por la fuente es enfocado y concentrado por una serie de lentes condensadoras y objetivas electromagnéticas. Estas lentes aseguran que el haz de electrones sea fino y preciso, lo que permite lograr una alta resolución.
- **Muestra:** La muestra, que generalmente es una muestra ultrafina y transparente (por ejemplo, una lámina muy delgada de tejido biológico o una película de material), se coloca en el camino del haz de electrones. Los electrones interactúan con los átomos en la muestra, lo que da como resultado una serie de procesos, incluida la dispersión y la absorción.
- **Sistema de detección:** Los electrones que pasan a través de la muestra forman una imagen en el plano focal de una lente de

proyección. Esta imagen se proyecta en una pantalla fluorescente o en un detector de estado sólido, como una cámara CCD, que convierte la señal electrónica en una imagen visualizable.

- **Formación de la imagen:** La imagen resultante es una representación visual de los electrones que pasaron a través de la muestra. Las áreas densas y más opacas en la muestra absorben más electrones, lo que resulta en regiones más oscuras en la imagen. Las áreas menos densas aparecen más claras. Esto permite visualizar las estructuras internas y las características de la muestra con una resolución extremadamente alta, a menudo en el rango de los nanómetros e incluso los átomos.

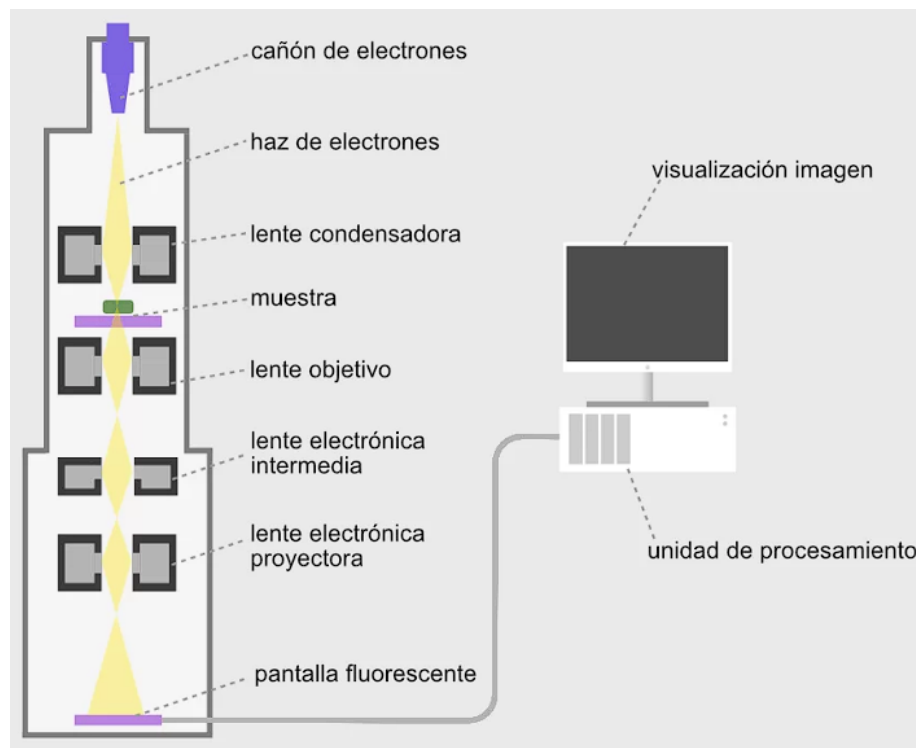


Figura 19. Esquema del funcionamiento y partes del microscopio electrónico de transmisión [93].

1.3 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés) es una técnica experimental para el estudio y análisis de materiales cristalinos. Esta técnica se basa en la interferencia óptica que se produce cuando una radiación

monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación. Los rayos X son difractados por los electrones que rodean los átomos por ser su longitud de onda del mismo orden de magnitud que el radio atómico [90]. Los cristales, gracias a su estructura periódica, dispersan elásticamente los haces de rayos X en ciertas direcciones y los amplifican por interferencia constructiva, originando un patrón de difracción. La difracción de rayos X permite abordar la identificación de fases cristalinas y la determinación de la geometría tridimensional de materiales cristalinos [98].

El dispositivo fundamental utilizado para llevar a cabo la difracción de rayos X es el difractómetro de rayos X, que consta de varios componentes esenciales:

- **Fuente de rayos X:** Esta parte emite rayos X con una longitud de onda conocida. Puede ser un tubo de rayos X que genera rayos X mediante la aceleración de electrones en un ánodo.
- **Muestra:** La muestra es el material que se va a estudiar. Debe ser cristalino para que la difracción sea efectiva, ya que los átomos en una disposición regular son capaces de producir patrones de difracción definidos. La muestra se coloca en el camino de los rayos X emitidos.
- **Goniómetro:** Es un dispositivo que permite rotar la muestra con precisión alrededor de diferentes ejes. Esto es esencial para cambiar el ángulo de incidencia de los rayos X sobre la muestra y obtener diferentes patrones de difracción.
- **Detector:** El detector captura los rayos X dispersados después de interactuar con los átomos en la muestra. Puede ser una placa fotográfica, un detector de estado sólido o incluso una cámara CCD. La información capturada se utiliza para construir el patrón de difracción.

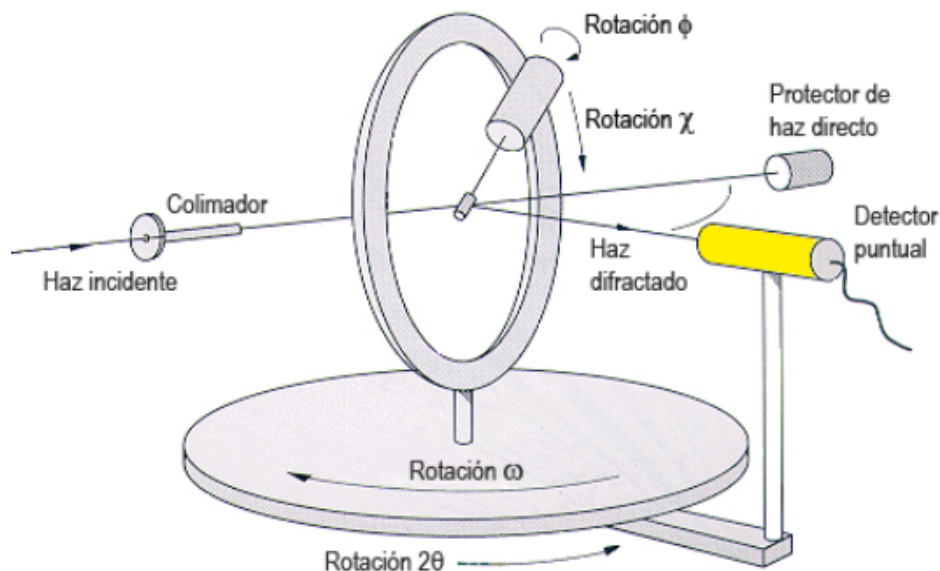


Figura 20. Esquema del funcionamiento del difractor de rayos X [99].

El proceso de difracción de rayos X ocurre de forma que los rayos X de la fuente inciden sobre la muestra con un ángulo específico. Los rayos X son dispersados por los átomos en la muestra debido a la interacción con los electrones en sus órbitas. Luego, los rayos X dispersados interfieren entre sí después de pasar a través de la muestra. La interferencia es constructiva (resultando en intensidades más altas) cuando las ondas de rayos X dispersadas están en fase, y destructiva (resultando en intensidades más bajas) cuando están fuera de fase [92]. Con ello, los rayos X dispersados se recogen en el detector, que registra la intensidad de los rayos X en función del ángulo de dispersión. El detector registra un patrón de puntos brillantes (picos) y oscuros (valles), que son características del arreglo atómico en la muestra. El patrón de difracción resultante es analizado mediante técnicas matemáticas y computacionales para determinar la disposición precisa de los átomos en la muestra. Esto se hace comparando los picos de difracción observados con patrones de referencia de materiales con estructuras conocidas [93].

1. 4 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés) es una técnica de análisis estructural. Esta técnica permite estudiar la interacción entre la luz infrarroja y los compuestos presentes en una muestra. A través de la absorción, reflexión o emisión de luz infrarroja por la muestra, se pueden identificar y analizar los enlaces químicos, grupos funcionales y compuestos presentes en la muestra. En FTIR, se emplea un interferómetro de transformada de Fourier para obtener un espectro infrarrojo de la muestra [102-103].

Generación de luz infrarroja: Una fuente de luz emite radiación infrarroja. Esta luz infrarroja es conducida hacia la muestra que se desea analizar.

Interferómetro de transformada de Fourier: La luz infrarroja se divide en dos haces: uno que incide directamente en la muestra y otro que se dirige hacia un espejo de referencia. La luz reflejada desde la muestra y la luz reflejada desde el espejo se combinan nuevamente en el interferómetro.

Interferencia y creación del interferograma: Al combinarse, se produce interferencia entre las dos fuentes de luz, lo que da lugar a un patrón llamado interferograma. Este patrón contiene información sobre cómo la muestra absorbe o refleja la luz infrarroja a diferentes frecuencias.

Transformada de Fourier: El interferograma se somete a una transformación matemática llamada transformada de Fourier. Esta transformación convierte la información en el dominio del tiempo del interferograma al dominio de la frecuencia, generando un espectro infrarrojo.

Análisis del espectro infrarrojo: El espectro infrarrojo muestra picos y valles, cada uno correspondiente a diferentes frecuencias de vibración molecular. Estas bandas o picos en el espectro son característicos de diferentes enlaces químicos y grupos funcionales en la muestra.

Identificación de compuestos y análisis: El espectro infrarrojo se compara con bases de datos conocidas para identificar los compuestos presentes en la muestra. Cada pico en el espectro está asociado a ciertos enlaces o grupos funcionales, lo que permite determinar la composición química de la muestra analizada.

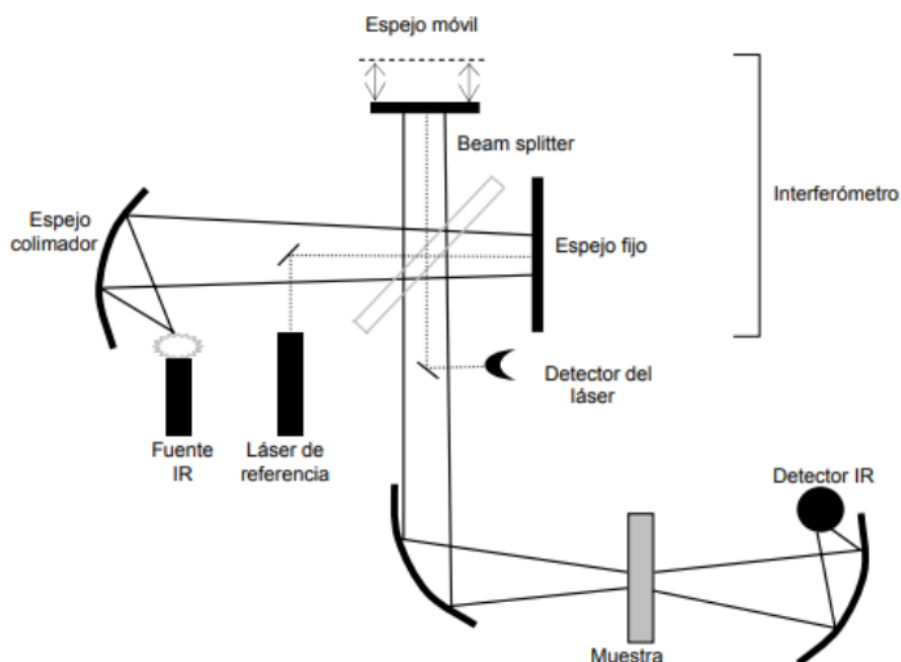


Figura 21. Esquema del funcionamiento de la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, la cual se añade un interferómetro de FTIR [104].

1.5 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X

La espectroscopia de fotoelectrones emitidos (XPS, por sus siglas en inglés), es una técnica analítica utilizada para investigar la composición química y la estructura de superficies sólidas. Su funcionamiento se basa en la interacción de una muestra con rayos X de alta energía. Cuando los rayos X inciden en la muestra, los electrones en los niveles internos de los átomos pueden absorber la energía y ser expulsados de la muestra en forma de fotoelectrones [105]. La energía cinética de estos fotoelectrones está relacionada con la energía de enlace de los electrones en la muestra. Un analizador de electrones mide la energía y el número de fotoelectrones emitidos a diferentes ángulos, lo que permite construir

un espectro de fotoelectrones. Cada pico en el espectro representa un elemento químico presente en la superficie de la muestra y proporciona información sobre su composición elemental [106-107].

Generación de rayos X: En un instrumento de XPS, se genera un haz de rayos X de alta energía mediante una fuente de rayos X. Los rayos X utilizados en XPS son de energía suficientemente alta (generalmente varios keV) para penetrar en la superficie de la muestra y excitar los electrones que están más cercanos a la superficie.

Interacción con la muestra: El haz de rayos X incide sobre la superficie de la muestra que se está analizando. Cuando los rayos X interactúan con la muestra, ocurren dos procesos principales:

Ionización fotoeléctrica: Los rayos X son absorbidos por los átomos de la muestra, lo que provoca que los electrones de los niveles internos sean expulsados de sus órbitas. Estos electrones son llamados fotoelectrones. La energía de los rayos X incidentes debe ser mayor que la energía de unión de los electrones internos para que ocurra este proceso.

Emisión de electrones Auger: Además de la ionización fotoeléctrica, la interacción de los rayos X puede causar la emisión de electrones Auger. En este proceso, un electrón de nivel interno es excitado, y cuando regresa a su estado fundamental, emite un electrón de menor energía.

Detección de electrones emitidos: Los electrones fotoemisores y Auger emitidos son recogidos por un analizador de electrones. Este analizador mide la energía y el número de electrones emitidos a diferentes ángulos, lo que permite obtener información sobre la energía cinética de los fotoelectrones.

Espectro de fotoelectrones: La información recopilada se representa en un espectro de fotoelectrones, que muestra la intensidad de los electrones emitidos en función de su energía cinética. Cada elemento químico en la muestra produce picos característicos en el espectro debido a la energía de enlace única de sus electrones internos. La posición y la forma de estos picos proporcionan

información sobre la composición elemental de la superficie y la cantidad de cada elemento presente.

Análisis cuantitativo y cualitativo: A partir del espectro de fotoelectrones, es posible realizar análisis cuantitativos y cualitativos de la composición química de la superficie de la muestra. Los picos en el espectro se identifican mediante comparación con espectros de referencia de elementos conocidos, y la intensidad de los picos se utiliza para determinar la concentración relativa de los elementos.

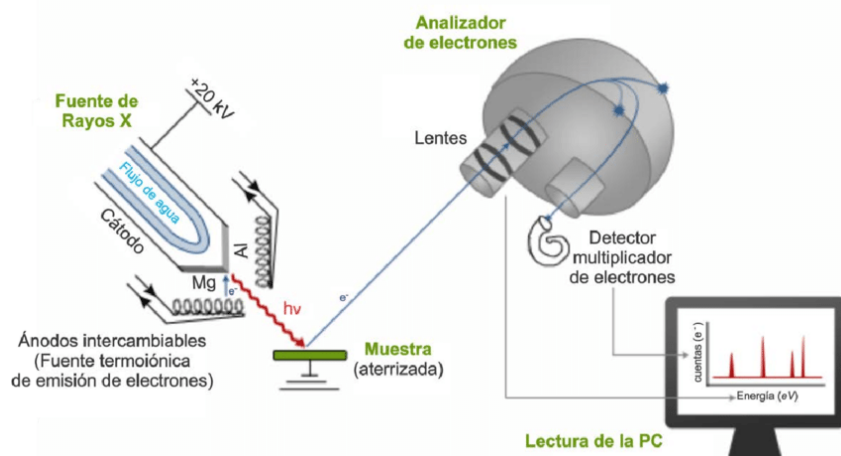


Figura 22. Esquema representativo del funcionamiento del dispositivo del XPS [108].

1.6 Espectroscopia Ultravioleta-Visible

La espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) es una técnica analítica que se basa en la absorción de la radiación ultravioleta-visible por un compuesto químico. La absorción de esta radiación causa la promoción de un electrón a un estado excitado. Los electrones que se excitan al absorber radiación de esta frecuencia son los electrones de enlace de las moléculas, por lo que los picos de absorción se pueden correlacionar con los distintos tipos de enlace presentes en el compuesto [109]. Debido a ello, la espectroscopía UV-Vis se utiliza para la identificación de los grupos funcionales presentes en una molécula. Las bandas que aparecen en un espectro UV-Vis son anchas debido a la superposición de transiciones vibracionales y electrónicas [110].

El espectrofotómetro UV-Vis, que consta de varios componentes clave:

- **Fuente de luz:** El espectrofotómetro UV-Vis tiene una fuente de luz que emite radiación electromagnética en el rango ultravioleta y visible. En el rango UV, se utilizan lámparas de deuterio como fuente de luz, y en el rango visible, se pueden usar lámparas de tungsteno.
- **Monocromador:** La radiación de la fuente de luz pasa a través de un monocromador, que es un dispositivo que selecciona un rango estrecho de longitudes de onda y filtra el resto. Esto permite obtener una radiación electromagnética con una longitud de onda específica para irradiar la muestra.
- **Muestra:** La muestra se coloca en el camino de la radiación electromagnética que sale del monocromador. La muestra puede ser un líquido, una solución o incluso un sólido pulverizado. La interacción de la radiación con los componentes de la muestra resulta en absorción de fotones de ciertas longitudes de onda.
- **Celda de muestra:** La muestra se coloca en una celda de muestra transparente, generalmente de cuarzo, para permitir que la radiación pase a través de ella. La celda de muestra se coloca en una posición que asegura que la radiación incidente y la transmitida se midan de manera precisa.
- **Detector:** El detector mide la intensidad de la radiación electromagnética antes y después de pasar a través de la muestra. La diferencia entre estas dos intensidades se utiliza para determinar la cantidad de radiación absorbida por la muestra. Los detectores pueden ser fotodiodos, fotomultiplicadores u otros dispositivos sensibles a la radiación.

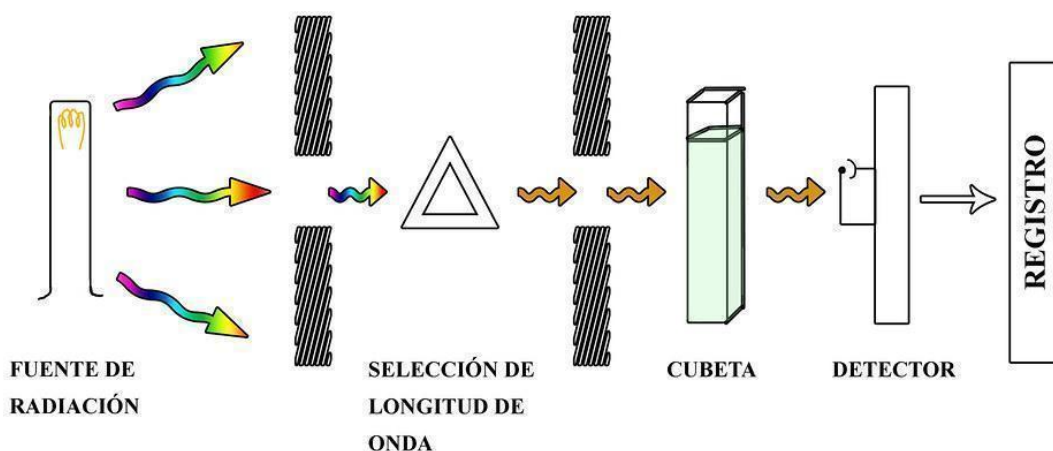


Figura 23. Diagrama del funcionamiento del interior de un espectrofotómetro.

La radiación electromagnética de la fuente de luz pasa a través del monocromador, que selecciona una longitud de onda específica. La radiación seleccionada incide sobre la muestra en la celda de muestra. Algunas longitudes de onda son absorbidas por los electrones en los átomos y moléculas de la muestra, lo que provoca que los electrones se exciten a niveles de energía superiores [111]. El detector mide la intensidad de la radiación que pasa a través de la muestra. La diferencia entre la intensidad incidente y la transmitida se utiliza para calcular la absorbancia. La absorbancia se relaciona con la concentración de la muestra y la ley de Lambert-Beer [112]. Esto permite determinar cuánta radiación ha sido absorbida por la muestra y, por lo tanto, la concentración de los componentes presentes. El resultado se representa en un gráfico llamado espectro de absorción, que muestra cómo la absorbancia varía en función de la longitud de onda.