



Universidad Autónoma de Baja California



Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño

SINTESIS DE NANOMATERIALES CON PROPIEDADES BIOCIDAS Y FOTOBIOCIDAS

Tesis para obtener título de
Bioingeniería

Presenta:

David Alejandro Mercado García

Directora de Tesis:

Dra. Karina Portillo Cortez

Codirectora de Tesis:

Dra. Dayanira Sheira Paniagua Meza

Ensenada, Baja California, México, 2024



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE INGENIERÍA, ARQUITECTURA Y DISEÑO



**"SINTESIS DE NANOMATERIALES CON PROPIEDADES BIOCIDAS Y
FOTOBIOCIDA"**
TESIS

PARA CUBRIR LOS REQUISITOS NECESARIOS PARA OBTENER EL TÍTULO DE

Bioingeniería

PRESENTA

David Alejandro Mercado García
364508

A quien el Comité de Tesis autoriza el trabajo terminal, después de haber efectuado una revisión minuciosa del mismo y de acuerdo con el Art. 19 del R.G.E.P.E.P, las y los señores profesores emiten los siguientes votos aprobatorios mediante rubrica:

(Dra. Karina Portillo Cortez)

DIRECTOR

Dra. Dayanira Sheira
Paniagua Meza
CODIRECTOR

(Dr. Uriel Caudillo Flores)

SINODAL

Dr. David Cervantes
Vásquez

SINODAL

Dra. Eunice Vargas Viveros
SINODAL

"Por la Realización Plena del Ser"

Resumen

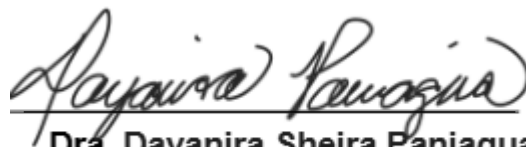
De la tesis de David Alejandro Mercado García, presentada como requisito para la obtención del título de BIOINGENIERIA. Ensenada, Baja California, Noviembre de 2024.

SINTESIS DE NANOMATERIALES CON PROPIEDADES BIOCIDAS Y FOTOBIOCIDA

Resumen aprobado por:



Dra. Karina Portillo Cortez
Directora



Dra. Dayanira Sheira Paniagua Meza
Codirectora

En los últimos años, el $g-C_3N_4$ ha ganado interés como fotocatalizador para aplicaciones en desinfección y tratamiento de contaminantes en agua, debido a sus propiedades fotobiocidas y su capacidad de activarse bajo irradiación visible. Sin embargo, una limitante en su eficiencia fotocatalítica consiste en la rápida recombinación de los pares electrón hueco generados durante la reacción, lo que afecta negativamente el proceso. Para mejorar su eficiencia, en este estudio se sintetizó $g-C_3N_4$ por termopolicondensación, aplicando después un proceso de exfoliación térmica para incrementar su área superficial y modificar su morfología. La caracterización estructural y óptica del material mostró que la exfoliación produce láminas dispersas de mayor área superficial. Además, en los ensayos de actividad fotocatalítica, el $g-C_3N_4$ exfoliado demostró una mayor efectividad en la inactivación de *Escherichia coli*, así como en la degradación de fármacos. Estos resultados resaltan el potencial del $g-C_3N_4$ exfoliado como materiales fotocatalítico altamente eficiente para la desinfección de agua y el tratamiento de contaminantes ambientales.

Palabras clave: *Fotocatálisis heterogenea, $g-C_3N_4$, Exfoliación térmica, Especies reactivas de oxígeno (ROS), inactivación de Escherichia coli.*

Abstract

From the thesis of David Alejandro Mercado García, presented as a requirement to obtain the degree of BIOENGINEER. Ensenada, Baja California, June 2023.

SYNTHESIS OF NANOMATERIALS WITH BIOCIDAL AND PHOTOBIOCIDAL PROPERTIES

Abstract approved by:



**Dra. Karina Portillo
Cortez**
Advisor



Dra. Dayanira Sheira Paniagua Meza
Codirectora

In recent years, g-C₃N₄ has gained interest as a photocatalyst for applications in disinfection and treatment of contaminants in water, due to its photobiocidal properties and its ability to activate under visible irradiation. However, a limitation in its photocatalytic efficiency consists in the rapid recombination of the electron-hole pairs generated during the reaction, which negatively affects the process. To improve its efficiency, in this study g-C₃N₄ was synthesized by thermopolycondensation, then applying a thermal exfoliation process to increase its surface area and modify its morphology. The structural and optical characterization of the material showed that the exfoliation produced highly dispersed films with a larger active area. In addition, in photocatalytic activity tests, the exfoliated g-C₃N₄ showed higher effectiveness in the inactivation of *Escherichia coli*, as well as in the degradation of pharmaceuticals. These results highlight the potential of exfoliated g-C₃N₄ as a highly efficient photocatalytic materials for water disinfection and treatment of environmental pollutants.

Keywords: *Heterogeneous photocatalysis, g-C₃N₄, Thermal exfoliation, Reactive oxygen species (ROS), inactivation of Escherichia coli.*

Dedicatoria

Este trabajo va dedicado principalmente a mis asesores de tesis Dra. Karina Portillo Cortez y al Dr. Uriel Caudillo Flores ya que la mayoría de mi conocimiento adquirido en el área de fotocatalisis y microbiología es gracias a ellos, siendo excelentes guías, por todo su tiempo, paciencia y el apoyo que me ha brindado, este trabajo también les pertenece.

Dedico mi Tesis a mi familia, por su amor incondicional, su comprensión y su constante apoyo. A mis padres, Alejandro Mercado y Angelina García, por enseñarme el valor del esfuerzo y la perseverancia, y por ser mi pilar inquebrantable. A mi hermano, Gustavo Mercado, por su compañía y apoyo incondicional durante todo este tiempo. Sin ellos, este logro no hubiera sido posible.

A mis amigos: Brandon, Fernando, Rodrigo, Robert, Ivan, Ruht, Vianey, Verónica, Atzimba, Noory, por su compañerismo y su constante motivación, su amistad me ha permitido encontrar momentos de alegría en los días más difíciles. A todas las personas que, con su apoyo y confianza, han sido una fuente constante de motivación y fortaleza a lo largo de este proceso.

Finalmente, me dedico este trabajo a mí mismo, por el esfuerzo y la disciplina demostrada que soy capaz de lograr mis metas. Este logro refleja no solo el apoyo de quienes me rodean, sino también la fortaleza interna que me ha permitido superar obstáculos y seguir adelante, incluso en los momentos de duda.

"El éxito es la habilidad de ir de fracaso en fracaso sin perder el entusiasmo."

– Winston Churchill

Agradecimientos

A la Universidad Autónoma de Baja California y a la Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño, por la preparación y las herramientas que me brindaron para mi crecimiento profesional. Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México, por permitirme trabajar en sus instalaciones, brindarme los recursos y conocimientos necesarios para realizar este trabajo.

De igual manera, al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM, por el apoyo brindado a través de los proyectos IV100124, IN116424 e IN112922. Al Dr. David A. Dominguez y al M.C. Pedro Casillas Figueroa por su apoyo técnico para el desarrollo de este trabajo de tesis.

A mis directores de tesis Dra. Karina Portillo Cortez y Dr. Uriel Caudillo Flores por asesorarme, aconsejarme y guiarme en la realización de mi tesis; por compartir sus conocimientos en el área, agradezco enormemente su paciencia y tiempo dedicado.

A mi codirectora de tesis la Dra. Dayanira Paniagua, por ser una maestra gentil, paciente y comprensiva. A mi comité de sinodales conformado por el Dr. Uriel Caudillo Flores, el Dr. David Cervantes Vázquez y la Dra. Eunice Vargas Viveros; por su tiempo dedicado y guía para la finalización del presente trabajo.

A mis padres, por su dedicación y sacrificio, por estar siempre a mi lado y por ser mi ejemplo de perseverancia y trabajo duro. A mi hermano, por su compañía y por los momentos de alegría. A mis amigos y conocidos, por su constante aliento y por ser mi refugio en los momentos de duda. Cada palabra de apoyo, cada gesto de amistad y cada consejo me ha ayudado a seguir adelante.

Índice

Introducción.....	10
Justificación.....	12
Hipótesis	25
Objetivos.....	25
-General.....	25
-Particulares	25
Capítulo 2 Antecedentes.....	12
Fotocatálisis heterogénea.....	12
Fotocatalisis para eliminacion de bacterias.....	13
Fotocatalizador (semiconductores)	15
Síntesis de g-C3N4 por Termopolicondensacion.....	17
g-C3N4 con diferentes áreas superficiales	18
Exfoliación Térmica.....	20
Exfoliado con temperaturas distintas	20
Capítulo 3 Metodología	26
Síntesis de g-C3N4.....	26
Caracterización de los materiales	26
Desinfección Fotocatalítica.....	27
Capítulo 4 Resultados y discusión	30
Síntesis	30
Difracción de Rayos X (DRX).....	30
Microscopia electrónica de transmisión (MET).....	31
Área superficial, volumen de poro y tamaño de poro	33
Espectroscopia UV-Vis.....	34
Ensayos de Desinfección.....	35
Capítulo 5: Conclusiones	46

Trabajo a futuro	47
Referencias	48

Índice de imágenes

Figura 1. Mecanismo de reacción de la fotocatalisis heterogénea. ¹⁹	13
Figura 2. Esquema representativo del mecanismo fotocatalítico antibacterial.	15
Figura 3. Degradación de contaminantes orgánicos. Fuente: Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment. ¹⁷	16
Figura 4. a) Estructura de g-C ₃ N ₄ base triazina. b) Base tri-s-triazina/heptazina ³³	17
Figura 5. Esquema representativo de algunas nanoestructuras en g-C ₃ N ₄	19
Figura 6. Métodos de obtención de las nanoestructuras del g-C ₃ N ₄ a partir del material en escala macroscópica. ⁴⁶	19
Figura 7. Eficacia bactericida frente a A. E. coli y B. S. aureus con diferentes muestras; Actividades antibacterianas fotocatalíticas de (a) BiOI, (b) g-C ₃ N ₄ y c) 20 por ciento g-C ₃ N ₄ /Compuesto de BiOI contra C. E. coli y DS. aureus en diferentes tiempos de irr. 23	
Figura 8. Nanopartículas sintetizadas de g-C ₃ N ₄ y g-C ₃ N ₄ exfoliado.....	30
Figura 9. a) Patrones de XRD y b) ampliación del pico (002) del material g-C ₃ N ₄ y g-C ₃ N ₄ exfoliado.....	31
Figura 10. Imágenes de MET de (a) g-C ₃ N ₄ e bulto, (b) g-C ₃ N ₄ de manera transversal, (c) g-C ₃ N ₄ termoexfoliado morfología de hojas, (d) disposición transversal del material exfoliado.	32
Figura 11. Espectros de UV-Vis del material g-C ₃ N ₄ exfoliado y g-C ₃ N ₄	35
Figura 12. Cultivos con diferentes concentraciones de E. coli.	36
Figura 13. Efecto del g- C ₃ N ₄ y g-C ₃ N ₄ exfoliado y luz UV en E.coli, a 0hr y 24hr.....	37
Figura 14. Cajas Petri con diferentes diluciones, que muestran el efecto del g-C ₃ N ₄ exfoliado irradiado por UV contra el E. coli.	38
Figura 15. Cajas Petri con diferentes diluciones, que muestran el efecto de la toxicidad de la luz UV contra E. coli.	40

Figura 16. (A) Cajas Petri con diferentes diluciones, que muestran el efecto del g-C3N4 exfoliado contra el *E. coli*. 41

Figura 17. Muestras después de repetir el ensayo con diferentes diluciones de *E. coli*, irradiados por luz visible y encubados por 24hr. 42

Figura 18. a) Espectro de absorción del fármaco ceftriaxona a diferentes tiempos de degradación. **b)** Cambio en la concentración de ceftriaxona a diferentes tiempos de reacción..... 44

Índice de tablas

Tabla 1. Contenido de matraces T1, T2, T3, T4, T5. 27

Tabla 2. Valores de área superficial, volumen de poro y tamaño de poro obtenidos para las muestras g-C3N4 y g-C3N4 exfoliado. 34

Nomenclatura

Símbolo o abreviatura

Significado

g-C₃N₄

Nitruro de carbono grafitico

CO₂

Dióxido de carbono

H₂

Hidrògeno

h+

Huecos

°O₂⁻

Radicales aniones superóxidos

N₂

Gas Nitrógeno

OH⁰

Radical hidroxilo

H₂O₂

Peróxido de hidrógeno

Cu₂O

Óxido de cobre

Ag₂O

Óxido de plata

DBPs

Disinfection By-Products (subproductos
de desinfección)

ROS

Especies reactivas del oxígeno

PO₂	Presión parcial de oxígeno
UV	Ultra violeta
E.coli	Escherichia coli
BET	Brunauer-Emmett-Teller
XRD	Difracción de rayos X
EDS	Espectroscopía de Energía Dispersiva
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
E_g	Ancho de banda prohibida
L	Litros
g	Gramos
Nm	Nanómetros
m²	Metros cuadrados
UFC	Unidad Formadora de colonias

Introducción

En el mundo, más de 2 mil millones de personas utilizan fuentes de agua potable que contienen, en cierta medida, contaminación fecal. Se estima que el agua potable contaminada, con heces fecales, causan en el orden de 485,000 muertes al año sólo por diarrea, la mayoría de ellas en países en vías desarrollo. ¹

A pesar de los grandes avances en saneamiento y distribución de agua los microorganismos patógenos que se encuentran presentes en la misma, siguen siendo un motivo de preocupación para los operadores de plantas de tratamiento, ya que pueden causar algunas enfermedades en caso de su consumo, entre las que se incluyen la poliomielitis, el cólera, la diarrea, la fiebre tifoidea, la hepatitis A y E, las cuales suponen una grave amenaza para la salud pública e impiden el desarrollo social y económico. ^{2,3}

Capítulo 1

Problemática

Entre los distintos patógenos que existen en la naturaleza, la *Escherichia coli* (*E. coli*) es una de las bacterias más comunes que se encuentran en el agua de consumo humano, y existen informes donde se especifica que más de 80,000 personas en el mundo mueren a causa de diarrea cada año, provocada por esta bacteria.^{3,4} Además, la *E. coli* también puede provocar otras enfermedades como la púrpura trombocitopénica trombótica, (es una enfermedad rara y potencialmente mortal que afecta el sistema de coagulación de la sangre.) Síndrome urémico hemolítico e infecciones del tracto urinario.⁵

Actualmente existen distintos métodos de desinfección que se utilizan para eliminar este tipo de bacteria como lo son la cloración, la ozonización y la irradiación ultravioleta. Sin embargo, el uso de estos métodos de tratamiento genera limitaciones significativas que afectan su aplicación. Por ejemplo, la cloración y la ozonización son eficaces para la desinfección del agua, pero su uso está restringido debido al elevado costo y la generación de subproductos peligrosos de la desinfección (por sus siglas en inglés DBPs), los cuales pueden ser cancerígenos. Por ejemplo en el caso de la cloración se generan trihalometanos (THMs) como: Cloroformo (CHCl_3), Bromodiclorometano (CHBrCl_2), Dibromoclorometano (CHBr_2Cl) y Bromoformo (CHBr_3). Al igual que Ácidos Haloacéticos (HAAs) como: Ácido tricloracético (TCAA), Ácido monobromoacético (MBAA), Ácido dibromoacético (DBAA), Cloratos y Cloritos. En cuanto a la ozonización se generan: Bromatos (BrO_3^-), Ácidos Carboxílicos y Aldehídos.)^{6 7 8 9 10 11 9 12 13} En el caso de la irradiación con luz ultravioleta, aunque puede inactivar patógenos a través del daño directo en la estructura del ADN sin el uso de productos químicos, también presenta desventajas como la posibilidad de reactivación de los microorganismos, lo que implica procesos de reparación y un elevado gasto de energía.¹⁴ Por lo tanto, existe una necesidad urgente del uso de técnicas alternativas para llevar a cabo una desinfección eficaz del agua. En este sentido, la fotocatalisis heterogénea se puede considerar como una de esas técnicas alternas, ya que no solo inactiva bacterias de manera eficiente, sino que también evita la generación de residuos nocivos.

Justificación

La contaminación bacteriana en el agua potable, especialmente por *E. coli*, representa un riesgo para la salud pública. Los métodos tradicionales de desinfección, como la cloración y la ozonización, son efectivos pero generan subproductos peligrosos, mientras que la irradiación UV es costosa y puede permitir la reactivación bacteriana. La fotocatalisis heterogénea, utilizando $g\text{-C}_4\text{N}_3$, se presenta como una alternativa prometedora por su activación con luz visible. Sin embargo, su efectividad es limitada por su baja área superficial. Es por ello que este estudio propone optimizar el $g\text{-C}_3\text{N}_4$ mediante la exfoliación térmica, y de esta manera aumentar su área superficial y su posterior efecto en la inactivación de *E. coli*. De esta manera será posible obtener una metodología alterna, sostenible y económica para la desinfección de agua.

Capítulo 2 Antecedentes

Fotocatalisis heterogénea

La fotocatalisis se trata de un proceso donde un material absorbe, de manera directa o indirecta, energía radiante (luz visible o ultravioleta) que estimula la velocidad de una reacción química, donde una o más especies participan para la eliminación de algún contaminante.^{15,16} Las reacciones fotocatalíticas se clasifican en función al estado físico de los reactivos (el catalizador y reactante). Cuando ambos se encuentran en el mismo estado físico se considera como fotocatalisis homogénea, pero cuando se encuentran en fases diferentes, la reacción se conoce como fotocatalisis heterogénea.¹⁷

En la fotocatalisis heterogénea, comúnmente se utiliza un material semiconductor como fotocatalizador, el cual absorbe la radiación suficiente para llegar hasta la generación de radicales OH° en su superficie. En este sentido, cuando al fotocatalizador se le incide radiación suficiente para promover el movimiento de un electrón de la banda de valencia a su banda de conducción, las partículas del semiconductor son excitadas creando un fenómeno de pares electrón-hueco que promueve la producción de

reacciones de oxidación-reducción en la superficie del material.^{17,18} La energía necesaria para provocar este salto de electrones dependerá de la banda prohibida del semiconductor, los cuales normalmente son de banda ancha y absorben de manera directa o indirecta la luz visible o UV. Por otra parte, si los pares electrón hueco no alcanzan a reaccionar con las especies de la superficie, se recombinan y provocan que la energía de la reacción disminuya.^{16 19}

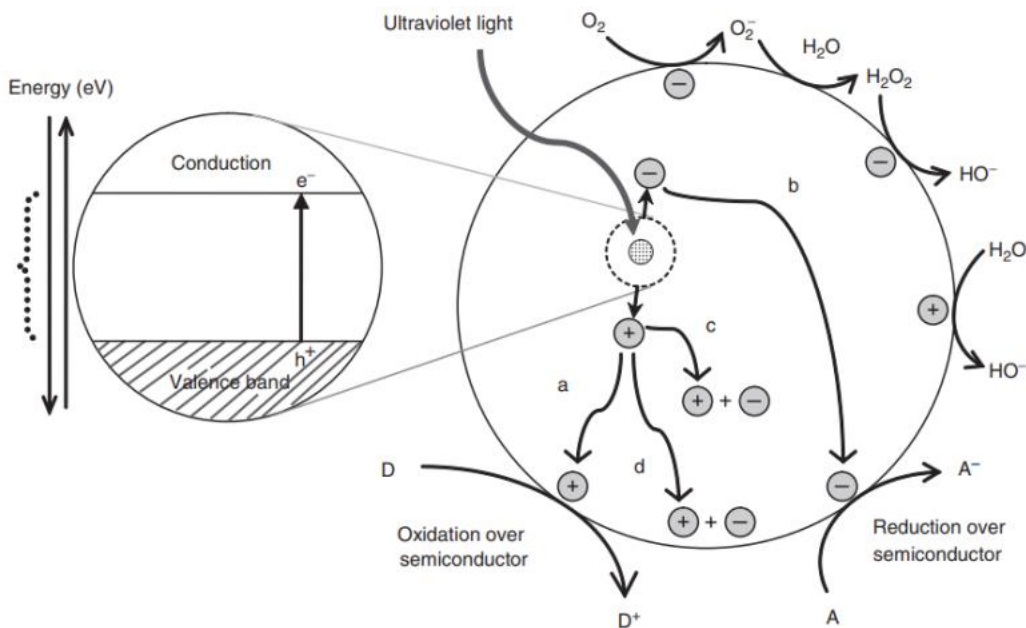


Figura 1. Mecanismo de reacción de la fotocatalisis heterogénea.¹⁹

Fotocatalisis para eliminación de bacterias

La desinfección fotocatalítica del agua se ha considerado como una alternativa tecnológica prometedora para eliminar los patógenos con un alto grado de eficacia. Esto no sólo porque puede utilizar energía solar, sino también por el uso sostenible de algunos fotocatalizadores y puede evitar la generación de DBPs tóxicos y nocivos.^{20 9 21 22}

En la inactivación por fotocatalisis se ha encontrado que durante los primeros 10 a 15 minutos se produce un período de inducción, donde las especies reactivas del oxígeno comienzan a atacar la membrana, pero no lo suficiente para causar daños

graves, posteriormente la membrana bacteriana es poco a poco oxidada, aunque en este proceso el microorganismo intenta resistir el ataque oxidativo con la producción de enzimas que contrarresten la presencia de peróxido y otras sustancias, durante este proceso se da la formación de aldehídos insaturados durante el rompimiento de hidroperóxidos o endoperóxidos y la aparición de puentes de C-O durante la formación de grupos carboxi. También se presentan cambios importantes en el perfil de las bandas PO₂ (presión parcial de oxígeno) y formación de bandas de amida que varían en función de la radiación, y finalmente los ataques repetidos de las especies reactivas del oxígeno (ROS) en la membrana de *E. coli* pueden resultar en una perforación que acelera el proceso de inactivación bacteriana.²³

En la actualidad, existen numerosos informes sobre las propiedades antibacterianas y los mecanismos de los materiales bidimensionales.^{24,25} El mecanismo antibacteriano del g-C₃N₄ implica principalmente los siguientes aspectos: en primer lugar, el estrés de la membrana celular causado por el corte físico, la inserción de las nanohojas de grafeno en la película y la extracción de los componentes de la película por el g-C₃N₄; en segundo lugar, la encapsulación de las células bacterianas (bloqueando el intercambio de nutrientes y residuos entre las células y su medio ambiente); y, por último, el estrés oxidativo generado por el grafeno. Además, se ha descubierto que el efecto fototérmico afecta a la actividad antibacteriana del grafeno y sus derivados. Los mecanismos antibacterianos mencionados pueden funcionar simultáneamente de forma sinérgica.²⁶

El mecanismo antibacterial es el resultado del estrés oxidativo en las bacterias promoviendo la degradación de la membrana celular ²⁷, generando así la muerte celular, como se observa en la **Figura 2**.

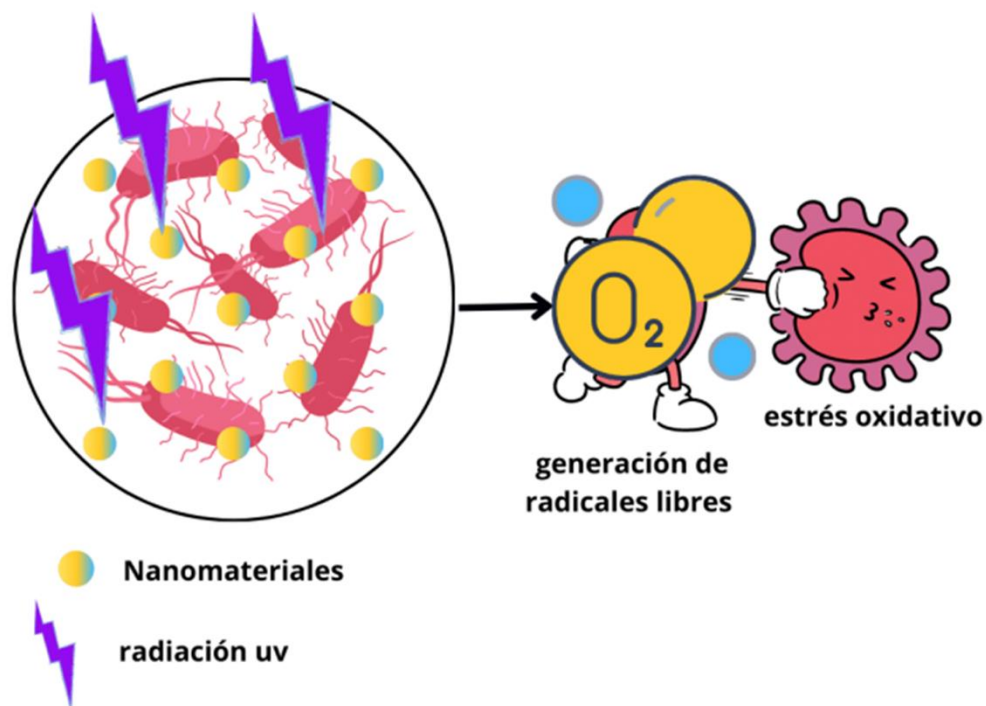


Figura 2. Esquema representativo del mecanismo fotocatalítico antibacterial.

En diferentes estudios se puede confirmar la actividad fotocatalítica antibacterial, en cepas de *E. coli*. Bajo la irradiación UV se formaron especies reactivas de oxígeno promoviendo la muerte celular debido al rompimiento de la membrana celular generado por el estrés oxidativo.²⁷

Estos resultados son relevantes para el área de investigación del g-C₃N₄ ya que tiene un potencial importante de carácter biológico, debido a sus características ópticas.²⁸

Fotocatalizador (semiconductores)

El término fotocatalizador es una combinación de dos palabras: foto relacionada con la irradiación con la luz y catalizador, que es una sustancia que altera la velocidad de reacción en su presencia. Por lo tanto, los fotocatalizadores son materiales que cambian la velocidad de una reacción química al exponerse a la luz.¹⁷

La fotocatálisis mediada por semiconductores ha ganado una gran atención ya que ayuda a superar el problema relacionado con la recombinación de carga rápida.¹⁷

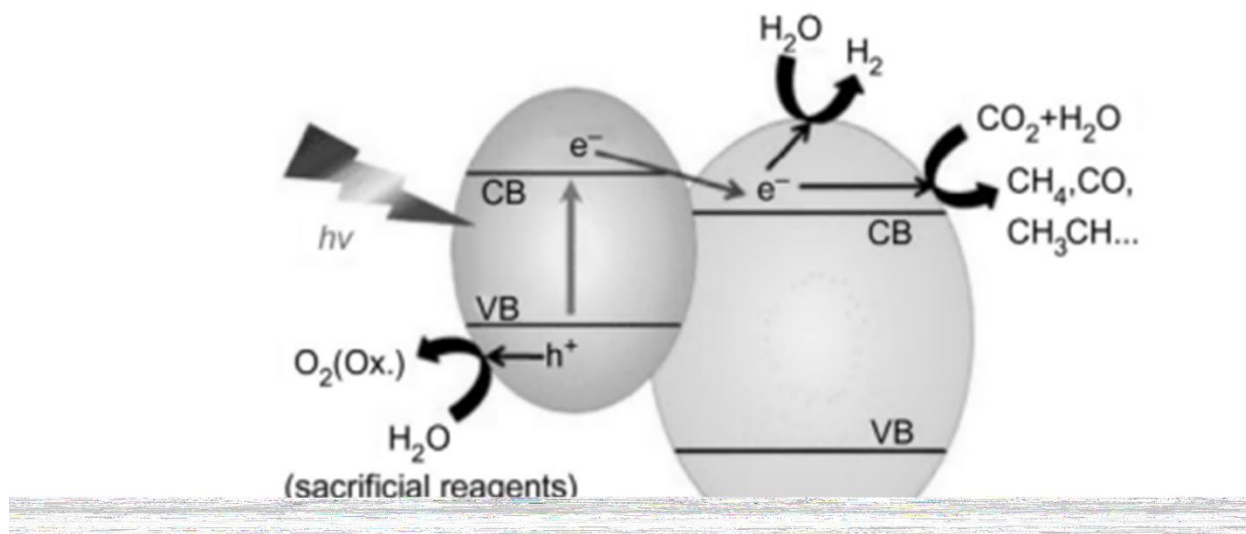


Figura 3. Degradación de contaminantes orgánicos. Fuente: Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment. ¹⁷

De los distintos fotocatalizadores que pueden ser utilizados en la FH, uno de los materiales más prometedores para poder escalar esta tecnología es el nitruro de carbono grafítico (g-C₃N₄) ya que, además de ser de bajo costo, fácil de sintetizar y compatible con el medioambiente, este fotocatalizador es activo bajo luz visible (460 nm).^{29,30}

El nitruro de carbono grafítico (g-C₃N₄) es un polímero semiconductor con estructura lineal de tri-s-triazina, la cual se interconecta a través de nitrógenos secundarios.³¹ Existen siete fases cristalinas de C₃N₄ las cuales son: α-C₃N₄, β-C₃N₄, C₃N₄ cúbica, C₃N₄ pseudo cúbica, g-h-triazina, g-o-triazina y g-h-heptazina. Se conoce que las unidades básicas de formación del g-C₃N₄ son los anillos de triazina (C₃N₄) y los anillos de tri-s-triazina/heptazina (C₆N₇) (**Figura 4**). De las siete fases que presenta el g-C₃N₄ la base (C₆N₇) es la más estable a condiciones ambientales.^{32 33} La mayoría de los reportes de este material, indican que la policondensación de melamina, cianamida, diciandiamida o urea, forman un polímero con estructura parecida a la de la tri-s-triazina, estructura reconocida como el bloque fundamental para la formación de g-C₃N₄.^{34 31}

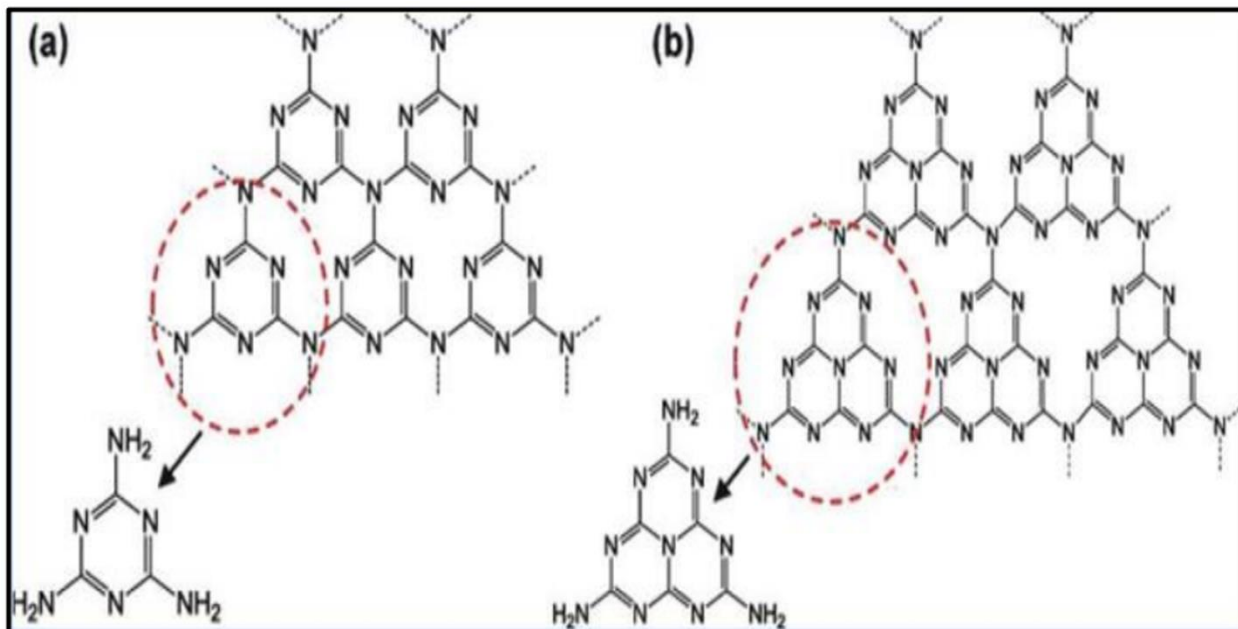


Figura 4. a) Estructura de g-C₃N₄ base triazina. b) Base tri-s-triazina/heptazina ³³

El g-C₃N₄ es un material semiconductor que ha mostrado buenas propiedades químicas y eléctricas, elevada estabilidad térmica, naturaleza no tóxica, así como bajo costo de precursores y una banda prohibida de 2.7 eV (460 nm). La energía de banda prohibida ha permitido que el g-C₃N₄ se active con luz visible propiciando un canal flexible para que los electrones fotogenerados puedan migrar a la banda de conducción y facilitar las reacciones de división de agua y oxidación de diversos bioalcoholes.^{35 36} Además este semiconductor, es un material biocompatible, el cual permite su uso en aplicaciones de carácter biológico.

Síntesis de g-C₃N₄ por Termopolicondensación

El polvo de g-C₃N₄ a granel puede prepararse por policondensación térmica de precursores orgánicos que contienen nitrógeno de bajo coste, por ejemplo, urea, tiourea, melamina, cianamida, dicianidamida, clorhidrato de guanidina, etc. ^{37,38}

La policondensación es el proceso de formación de polímeros mediante la combinación de diferentes monómeros. El proceso suele ir acompañado de la liberación de varios productos secundarios de bajo peso molecular (agua, alcohol, sal). Para la

policondensación, los siguientes monómeros son característicos: compuestos con moléculas de al menos 2 grupos funcionales. Normalmente se dividen por conveniencia en tres grupos: grupos funcionales idénticos que no reaccionan entre sí (diaminas) grupos funcionales diferentes que pueden reaccionar entre sí y formar así polímeros (aminoácidos); grupos funcionales idénticos que pueden reaccionar entre sí, formando poliéteres simples. La policondensación es un proceso de varias etapas sucesivas.³⁹

Una de las desventajas del fotocatalizador g-C₃N₄, se encuentra en su limitada eficiencia fotocatalítica para la alta velocidad de recombinación de los pares hueco-electro fotogenerados, su baja porosidad y superficie reducida hacen que tenga menos área superficial específica para que ocurran reacciones catalíticas, lo que afecta su eficiencia. También, su estructura desordenada y su pobre dispersión complican su procesamiento. Sin embargo, se están explorando soluciones, como combinarlo con polímeros y exfoliarlo a distintas temperaturas, para mejorar sus propiedades y abrir nuevas posibilidades.^{40 41} En esta propuesta de investigación se pretende llevar a cabo la exfoliación del g-C₃N₄ con la finalidad de incrementar el área superficial, aumentando así la disponibilidad de los sitios activos, y en consecuencia la velocidad de reacción.

g-C₃N₄ con diferentes áreas superficiales

Las propiedades físicas del g-C₃N₄, se han visto mejoradas gracias a los diferentes métodos de obtención de las nanoestructuras en donde se busca la disminución de tamaño de partícula (métodos top-Down), provocando un efecto de confinamiento cuántico, dándole una mayor área superficial, así como el mejoramiento de sus propiedades físicas y fotocatalíticas.^{42,43} Precisamente por estas razones, el empleo de este material a escala nanométrica ha capturado gran interés científico. A esta escala, es posible obtener diversas nanoestructuras, tales como láminas de pocas capas y puntos cuánticos, tal como se ilustra en la **Figura 5**.^{42,44, 45}

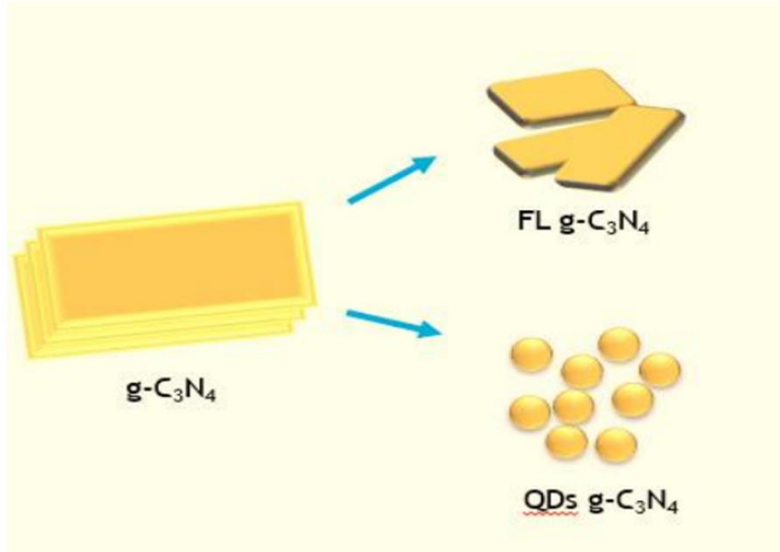


Figura 5. Esquema representativo de algunas nanoestructuras en g-C₃N₄.

La **Figura 6** resalta varios métodos para obtener nanoestructuras de g-C₃N₄ a partir del material a una escala macroscópica.⁴⁶

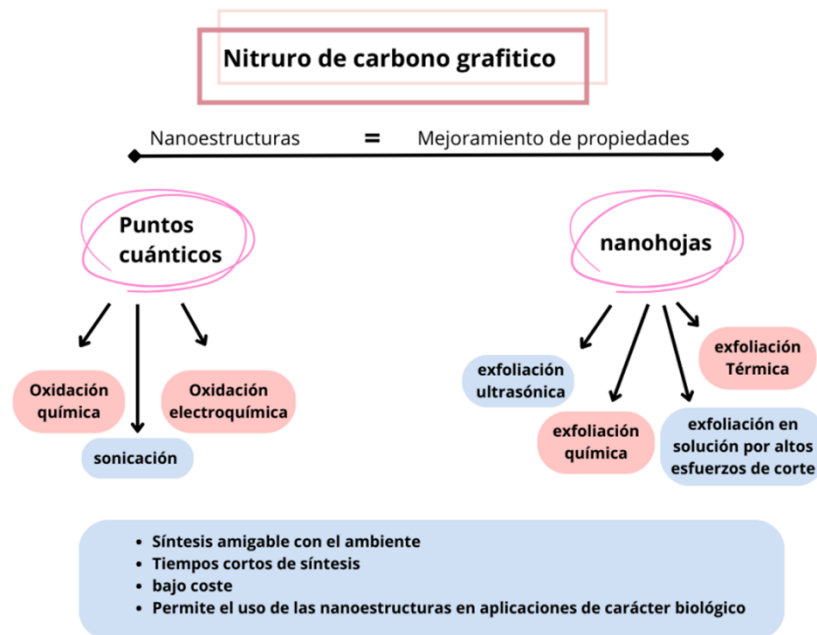


Figura 6. Métodos de obtención de las nanoestructuras del g-C₃N₄ a partir del material en escala macroscópica.⁴⁶

Para el caso de las nano hojas del g-C₃N₄, se busca la separación entre capas. La estructura de este material se encuentra formado por átomos de carbono y nitrógeno unidos por enlaces covalentes, en el arreglo tridimensional las capas se encuentran unidas por fuerzas de Van der Waals, las cuales se pueden separar en nano hojas 2D cuando se le proporciona la suficiente energía para romper dichas atracciones de Van der Waals.⁴⁷ Algunos métodos para lograr dicha separación son mediante procesos de exfoliación como química, térmica y ultrasónica.

Exfoliación Térmica

Tratamiento térmico.⁴⁸ La exfoliación térmica es el método de exfoliación más empleado, obteniéndose nanocapas de gC₃N₄. Se basa en la ruptura de los enlaces de hidrógeno cohesionados en las capas de gC₃N₄. Este método implica la exposición de gC₃N₄ a altas temperaturas, lo que conduce a la exfoliación gradual y a la descomposición de las unidades poliméricas de melanina. El espesor de las láminas obtenidas puede ser controlado mediante la variación del tiempo de retención y la temperatura.⁴⁹ La exfoliación térmica ha demostrado ser una buena estrategia para modificar la estructura electrónica del g-C₃N₄, lo que permite mejorar su actividad fotocatalítica.⁵⁰

Exfoliados con temperaturas distintas

Investigaciones recientes han revelado que los nanomateriales de carbonitruro exfoliados tienen propiedades fotocatalíticas sobresalientes, debido a su elevada área superficial y en consecuencia una mayor disponibilidad de sitios activos, lo que los hace efectivos en la eliminación de colorantes orgánicos, la producción de hidrógeno, la reducción de CO₂ y aplicado a inactivar bacterias. Los siguientes estudios resaltan las propiedades y aplicaciones del carbonitruro exfoliado:

En la investigación reportada por Darkwah y Oswald (2019), en la cual se discute la degradación de contaminantes, producción de H₂ y reducción de CO₂ utilizando nitruro de carbono gráfico exfoliado. Los resultados revelan que la actividad fotocatalítica es notablemente alta en la degradación de colorantes, la producción de hidrógeno y la

reducción de CO₂. Esta eficiencia se ve potenciada cuando se añaden materiales carbonáceos, como el grafeno y los puntos cuánticos de carbono.⁵¹ El estudio reportado por («Scholar», 2014) se centró en cómo la exfoliación del carbonitruro grafitico mejora la producción de hidrógeno mediante fotocatalisis. Obteniendo como resultado un aumento significativo en la eficiencia de producción de H₂ debido al incremento del área superficial y la separación eficaz de cargas.⁵² De manera similar en Rodríguez-Nava et al. (2022), examinaron el efecto sinérgico entre el nitruro de carbono exfoliado y óxidos metálicos en la producción de H₂. Y los nanocompuestos resultantes mostraron una actividad fotocatalítica superior, lo que sugiere una mejorada producción de hidrógeno.⁵³

También, existen otros estudios que demuestran la aplicación del carbonitruro para la degradación de colorantes orgánicos. Por ejemplo, en la investigación reportada por Aires, B et al.(2023), se explora el uso de nanohojas de g-C₃N₄ exfoliados para la degradación de colorantes orgánicos, obteniendo como resultado que la degradación de colorantes mejoró significativamente bajo luz visible, con una reducción notable del tiempo de reacción, al comparar el material termoexfoliado con el material sin termoexfoliación.⁵⁴ Del mismo modo, otra investigación reciente, reportada por ⁵⁵ confirma cómo el g-C₃N₄ exfoliado puede desempeñar un doble papel, al degradar colorantes y generar hidrógeno al mismo tiempo. En el cual se observó una alta eficiencia en ambas aplicaciones, lo que demuestra la versatilidad del material termoexfoliado comparado con el material de g-C₃N₄ sin exfoliar.⁵⁵ Por último, en la investigación reportada por Asiva Noor Rachmayani (2015), se evaluó el g-C₃N₄ exfoliado como fotocatalizador para la división del agua y la degradación de colorantes, los experimentos demostraron una mayor eficiencia en ambas aplicaciones, con tasas de reacción mejoradas en comparación con las obtenidas por el g-C₃N₄ sin exfoliar.¹⁵

En cuanto a la reducción de CO₂ varios estudios han documentado el potencial del carbonitruro exfoliado como un nanomaterial prometedor, como se menciona en el artículo reportado por Scholar (2022). En este trabajo se exploran los recientes avances en la reducción de CO₂, enfocándose en el uso de fotocatalizadores basados en nitruro de carbono exfoliado. La investigación se centra en las mejoras logradas en la eficiencia del proceso, la estabilidad de los materiales y las condiciones óptimas para maximizar la

reducción de CO₂. Donde se destacaron varios enfoques prometedores que aumentan la eficiencia en la conversión de CO₂ en productos químicos útiles.⁵⁶ En otro estudio reportado por Matem, S (2018), se examina cómo el proceso de exfoliación incrementa significativamente el área superficial del g-C₃N₄, lo que a su vez optimiza su capacidad para la fotoreducción de CO₂. Al aumentar la superficie disponible, se facilita una mayor interacción con las moléculas de CO₂, lo que mejora la eficiencia del material en aplicaciones fotocatalíticas. Este incremento de la superficie activa es crucial, ya que permite que el g-C₃N₄ capture y convierta con mayor eficiencia el CO₂ bajo la influencia de la luz, lo que lo convierte en un material prometedor para la reducción de gases de efecto invernadero.⁵⁷

Finalmente, se han realizado también diversos estudios de la aplicación de los g-C₃N₄ para la inactivación de bacterias. Por ejemplo, Li et al. (2018), reportó la preparación y caracterización de compuestos a base de g-C₃N₄ termoexfoliado (g-C₃N₄/BiOI), los cuales fueron investigados por su capacidad antibacteriana bajo iluminación con luz LED. Los compuestos se sintetizaron mediante un método de generación *in situ* a temperatura ambiente y se caracterizaron utilizando técnicas como XRD, TEM, HRTEM, SEM, EDS, BET, XPS, FT-IR, UV-Vis, fotocorriente y EIS. Los resultados mostraron que los compuestos de g-C₃N₄/BiOI presentaron un excelente rendimiento antibacteriano frente a *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus* bajo luz LED, logrando la inactivación completa de las bacterias en 30 minutos. Además, se investigó el mecanismo antibacteriano mediante experimentos de atrapamiento, identificando que los huecos (h⁺), los radicales aniones superóxidos (°O₂⁻) y el peróxido de hidrógeno (H₂O₂) fueron las especies activas responsables de la inactivación bacteriana, con h⁺ teniendo el efecto principal. El estudio concluyó que los compuestos g-C₃N₄/BiOI son materiales prometedores para la desinfección del agua mediante fotocatalisis. La eficiencia en la inactivación de *E. coli* y otros patógenos mejoró notablemente comparado con el material sin exfoliar, ofreciendo una solución potencial para el tratamiento de agua.⁵⁸

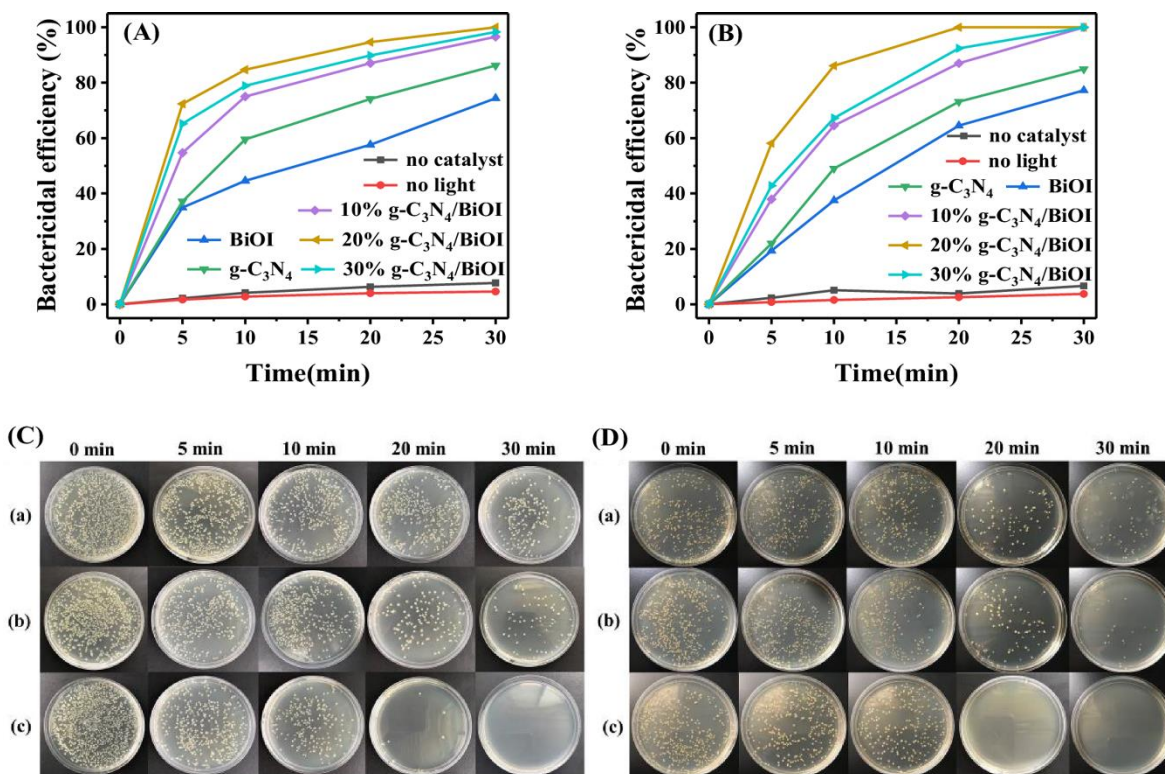


Figura 7. Eficacia bactericida frente a A. *E. coli* y B. *S. aureus* con diferentes muestras; Actividades antibacterianas fotocatalíticas de (a) BiOI, (b) g-C₃N₄ y c) 20 por ciento g-C₃N₄/Compuesto de BiOI contra *C. E. coli* y *D. S. aureus* en diferentes tiempos de irr

Por último, Arasavilli et al. (2023), abordan la síntesis y caracterización de un nuevo compuesto por carbono gráfico verde termoexfoliado (GGC), Cu₂O y Ag₂O, el cual se evalúa por sus propiedades antibacterianas potenciadas por fotocatalisis. Este compuesto fue sintetizado utilizando un método de co-precipitación, y su actividad antibacteriana fue evaluada bajo irradiación de diodos emisores de luz (LED) de baja intensidad. Dando como resultados la Inactivación bacteriana: El compuesto GGC-Cu₂O-Ag₂O logró una inactivación del 100% de *Escherichia coli* en 15 minutos y de *Enterococcus faecalis* en 60 minutos bajo condiciones óptimas de fotocatalisis (longitud de onda de luz: 440-625 nm, intensidad de luz: 950 W m⁻², pH: 6.4, dosificación del catalizador: 1 g L⁻¹). Identificando que los huecos generados en el proceso de fotocatalisis son los principales responsables de la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS), las cuales causan cambios morfológicos en las células bacterianas. Y sin reactivación bacteriana: Además, no se observó re-crecimiento de bacterias a través de fotoreactivación o reparación en oscuridad, lo que sugiere que el compuesto puede

ser un desinfectante eficaz. En el caso específico del compuesto GGC-Cu₂O-Ag₂O, la exfoliación del material de soporte (carbono gráfico verde) es clave para maximizar la actividad catalítica y la estabilidad del compuesto, lo que se traduce en una mayor eficiencia en aplicaciones ambientales como la desinfección de agua y la degradación de colorantes.⁵⁹

Los estudios descritos previamente demuestran la eficacia del g-C₃N₄ termoexfoliado en las distintas aplicaciones fotocatalíticas donde ha sido utilizado este semiconductor polimérico, y específicamente en la inactivación de bacterias. No obstante, con la mayoría de los materiales g-C₃N₄ termoexfoliados reportado, se obtienen áreas superficiales que se encuentran en el orden de los 100 m²/g, por lo que si se consiguen materiales con mayor disponibilidad de sitios activos (mayor área superficial específica) se podrían obtener fotocatalizadores a base de g-C₃N₄ más eficientes. Esto último, se puede llevar a cabo mediante la variación de las condiciones de tratamiento de termopolicondensación: temperatura de calcinación y rampa de calentamiento.

Hipótesis

La variación de las condiciones de síntesis por termopolicondensación, temperatura de calcinación y rampa de calentamiento, permitirá obtener g-C₃N₄ exfoliado con áreas superficiales mayores (>100 m²/g), las cuales mejorarán las propiedades de inactivación de la bacteria *E. Coli* en comparación con el material sin exfoliar.

Objetivos

-General

Sintetizar g-C₃N₄ termoexfoliado por el método de termopolicondensación y evaluar sus propiedades fotobiocidas.

-Particulares

1. Sintetizar nanomateriales de g-C₃N₄ en bulto por el método de polimerización térmica.
2. Sintetizar nanomateriales de g-C₃N₄ termoexfoliado a 550 °C.
3. Evaluar las propiedades estructurales, morfológicas, texturales, ópticas y eléctricas de los nanomateriales resultantes.
4. Evaluar la actividad biocida y fotobiocida de los nanomateriales mediante ensayos de inactivación de la bacteria *E. coli*.
5. Evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales obtenidos por medio de la degradación del fármaco ceftriaxona.

Capítulo 3 Metodología

Síntesis de g-C₃N₄.

La preparación de las nanopartículas de g-C₃N₄ se llevó a cabo mediante la síntesis de polimerización térmica. Primero se pesó 20 g de Diciandiamida y se colocan en un crisol. Se llevó a la mufla donde se somete a tratamiento térmico de 550 °C por 2 h con una rampa de 5 °C por minuto. Transcurrido el tiempo y el enfriamiento, se sacó el crisol de la mufla y el polvo resultante se trituro con un mortero. Posteriormente, los polvos se colocaron en un crisol y se sometieron a un segundo tratamiento térmico de 550°C por 2 h usando una rampa de 5°C por minuto.

Caracterización de los materiales

Para la caracterización de los materiales sintetizados, se utilizó la difracción de rayos X (XRD, modelo Ultima IV, Japón) con radiación Cu K α , abarcando un rango de 10 a 80°, para identificar las fases cristalinas y evaluar la cristalinidad. Las morfologías de los fotocatalizadores fueron analizadas mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM, modelo JEM-2100HR). La determinación del área superficial se determinó mediante la teoría de Brunauer-Emmett-Teller (BET) usando un equipo TriStar II Surface Area and Porosity Analyzer y midiendo la adsorción de N₂ a -196.15°C. Además, el volumen y tamaño de los poros se calcularon utilizan la técnica de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) a través de adsorción y desorción de N₂. Las propiedades ópticas de los materiales se analizaron por reflectancia difusa en un espectrómetro UV-Vis Cary 5000 UV-Vis-NIR, abarcando el rango de 200 a 900 nm con incrementos de 1 nm. Los espectros resultantes se obtuvieron en valores de porcentaje de reflectancia (R%) que fueron convertidos a unidades de absorbancia Kubelka-Munk (Reyes-Coronado et al., 2008; Makula & Macyk, 2018). Esta conversión de los espectros de R% a absorbancia se realizó haciendo uso de la corrección de Kubelka-Munk.

Desinfección Fotocatalítica

Para el estudio, se seleccionaron cepas de *Escherichia coli* como representativas de bacterias Gram-negativas, debido a su relevancia y prevalencia en estudios de contaminación bacteriana y desinfección. Para el cultivo bacteriano, se prepararon 50 ml de medio LB (Luria-Bertani) en un matraz de 150 ml. La preparación del medio se realizó calculando 1.25 g de LB por 50 ml de agua. Se tomó una colonia aislada de un cultivo en placa de *E. coli* y se propagaron en el medio de cultivo LB líquido, se cultivaron a 37°C durante 24 horas, con agitación suave para asegurar un crecimiento óptimo de las bacterias.

Posteriormente, se dispusieron cinco matraces Erlenmeyer previamente lavados y etiquetados como T1, T2, T3, T4 y T5. En cada matraz, se añadieron 50 ml de medio LB, preparados de manera similar a la solución inicial. A cada uno se le incorporaron diferentes concentraciones de nanopartículas de g-C₃N₄, distribuidas de la siguiente forma: T1 con 0.1 g/L, T2 con 0.05 g/L, T3 con 0.025 g/L, T4 sin nanopartículas, y T5 con 0.01 g/L y sin *E. coli*. Los matraces fueron tapados con algodón y gasas, cubiertos con aluminio. La **Tabla 1** muestra el contenido final de los matraces.

Tabla 1. Contenido de matraces T1, T2, T3, T4, T5.

T1	T2	T3	T4 Control positivo	T5 Control negativo
0.1 g/L, <i>E. coli</i> y medio LB	0.05 g/L, <i>E. coli</i> y medio LB	0.025g/L, <i>E. coli</i> y medio LB	<i>E. coli</i> y medio LB	0.01g/L y medio LB

Se prepararon también 150 ml de medio de cultivo LB y Agar (con 3.75 g de LB y 2.25 g de agar), además de 20 ml de medio LB líquido extra para diluciones seriadas. Todo el material, incluidas puntas de micropipeta, tubos Eppendorf de 2 ml y pipetas de 10 ml, fue esterilizado en autoclave.

La inoculación de los matraces se realizó en una zona estéril preparada con un mechero Bunsen y etanol para desinfección. Se extrajeron 100 microlitros de *E. coli*

cultivado con una micropipeta y se adicionaron a los matraces de acuerdo con las concentraciones correspondientes. Los matraces fueron incubados con agitación a 37°C y 120 rpm. Se colocaron dos lámparas UV de 8W en la incubadora, distribuyendo los matraces de la siguiente manera: T1 y T2 en el punto de mayor irradiación, T3 y T4 en una posición de menor irradiación, y T5 fuera de la incubadora. Las lámparas UV se encendieron y la incubadora se cubrió para mantener condiciones de oscuridad y facilitar la reacción durante 24 horas. Para la preparación de las cajas Petri, se vertieron aproximadamente 15-20 ml de medio LB + Agar derretido en cada una de las 13 placas. Estas se dejaron enfriar y luego se taparon. A continuación, en zona estéril, se dispusieron 13 tubos Eppendorf estériles para realizar diluciones seriadas en concentraciones de 1:100, 1:1000 y 1:10,000 para los matraces T1 a T4. Para el matraz T5, se tomaron 10 microlitros directamente.

La siembra en placas de agar se llevó a cabo en condiciones estériles, utilizando 100 microlitros de cada dilución seriada correspondientes a los matraces T1 a T5, que se extendieron en las placas con un asa de Digradsky. Finalmente, las placas se incubaron durante 24 horas a 37°C y se contó el número de colonias mediante inspección visual en intervalos de tiempo definidos para evaluar la efectividad de la desinfección fotocatalítica.

Ensayo de degradación con g-C₃N₄ y ceftriaxona.

Inicialmente, se lleva a cabo la disposición del reactor tubular de cuarzo, procediendo con la apertura de la toma de aire y la puesta en marcha de la bomba recirculadora. Simultáneamente, se introduce un agitador magnético y se inicia la agitación mediante la colocación de la parrilla en movimiento. En una probeta separada, se dispone de manera precisa 130 ml del fármaco ceftriaxona previamente preparado. Se realiza una preparación meticulosa de la lámpara UV mediante una limpieza exhaustiva con metanol y aire. Posteriormente, se procede a la adición controlada del fármaco en la probeta al reactor tubular. En este punto, se introduce la lámpara UV, manteniéndola apagada por el momento. La primera alícuota, designada como -30min, se toma directamente de la solución del fármaco. La fase inicial de degradación se inicia a los -15 minutos, momento en el cual se incorpora el fotocatalizador g-C₃N₄ en una

proporción de 1:1 con respecto al fármaco. Se permite transcurrir un período de 30 minutos antes de tomar la alícuota 0, que ahora contiene tanto el fármaco como el fotocatalizador. Se enciende la lámpara UV y se establece un protocolo de toma de alícuotas cada 10 minutos, desde la alícuota inicial hasta la 90min. A partir de la alícuota 90min, el intervalo de recolección de las alícuotas se ajusta a 30 minutos, extendiéndose hasta la marca de 180min, momento en el cual se detiene el proceso de degradación. Se incorpora el excedente del fármaco en los residuos, seguido de la desactivación de la bomba de recirculación. Se procede con el enjuague y lavado del reactor utilizando agua, jabón y metanol para asegurar la limpieza y preparación adecuada para futuros análisis y experimentos.

Capítulo 4 Resultados y discusión

SINTESIS

En la **Figura 8** se puede observar las imágenes de las muestras de g-C₃N₄ y g-C₃N₄ exfoliado, donde a simple vista se puede apreciar la diferencia en la coloración. La muestra g-C₃N₄ presenta una totalidad amarilla mientras que la muestra de g-C₃N₄ exfoliado presenta una tonalidad amarillo claro. La diferencia en la coloración indica un cambio en las propiedades finales del material debido al proceso de exfoliado.



Figura 8. Nanopartículas sintetizadas de g-C₃N₄ y g-C₃N₄ exfoliado.

Difracción de Rayos X (DRX)

La **Figura 9** presenta los patrones de difracción de rayos X de las muestras de g-C₃N₄ y g-C₃N₄ exfoliado. Como se puede observar en la imagen, los patrones presentan dos picos característicos de difracción los cuales fueron indexados usando la carta JCPDS 41-1487. El primer pico está ubicado en un valor de 2θ de 13° aproximadamente, el cual es asociado al plano (100) y es atribuido a la reflexión de empaquetamiento interno de las unidades de tri-s-triazina del material. Por su parte, el segundo pico de mayor intensidad se encuentra localizado en el valor de 2θ de aproximadamente 26° que

corresponde al plano (002) y el cual es asociado a la reflexión de apilamiento entre capas de heterociclos C-N aromáticos conjugados de la muestra.

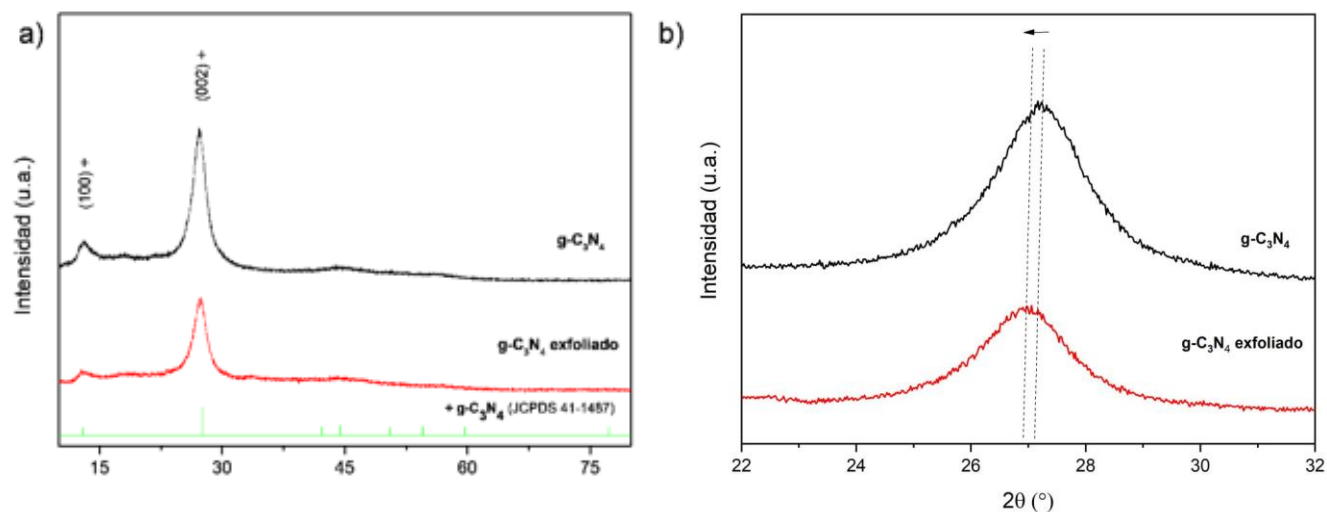


Figura 9. a) Patrones de XRD y b) ampliación del pico (002) del material $g\text{-C}_3\text{N}_4$ y $g\text{-C}_3\text{N}_4$ exfoliado.

Por otro lado, haciendo una ampliación del pico (002) (**Figura 9b**) se puede observar un ligero desplazamiento hacia la izquierda de la posición del pico para la muestra $g\text{-C}_3\text{N}_4$ exfoliado con respecto al $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Además, también es posible observar una disminución en la intensidad del pico. Este resultado puede ser atribuido al proceso de deslaminación o separación de las capas del $g\text{-C}_3\text{N}_4$ en bulto que ocurre durante el tratamiento de exfoliado, como lo reportan.^{15 49 60}

Microscopía electrónica de transmisión (MET)

En la **Figura 10a** se puede observar que el material $g\text{-C}_3\text{N}_4$ muestra una morfología tipo hojas o capas las cuales se encuentran apiladas y no presentan alguna porosidad relevante. La **Figura 10b** muestra la imagen donde se observan las nanohojas dispuestas de manera transversal donde se ve el apilamiento de estas estructuras de manera densa (cantidad de hojas por unidad de longitud), que es característico del material en bulto. Por su parte, en la **Figura 10c** presenta la muestra $g\text{-C}_3\text{N}_4$ exfoliado donde se observa la misma morfología de hojas; además, se puede apreciar que estas estructuras son más delgadas debido a que la región del borde revela la característica transparente de las nanoestructuras. Asimismo, es posible notar la mayor dispersión de

estas estructuras debido a la exfoliación térmica. La **Figura 10d** muestra la disposición transversal del material exfoliado donde se nota el apilamiento de un conjunto de las nanohojas, sin embargo, es menos denso que el material en bulto. Estos resultados y los analizados por DRX confirman una exfoliación efectiva sobre la muestra de g-C₃N₄, el cual resultó en el desprendimiento de las capas del material produciendo hojas más delgadas y dispersas.

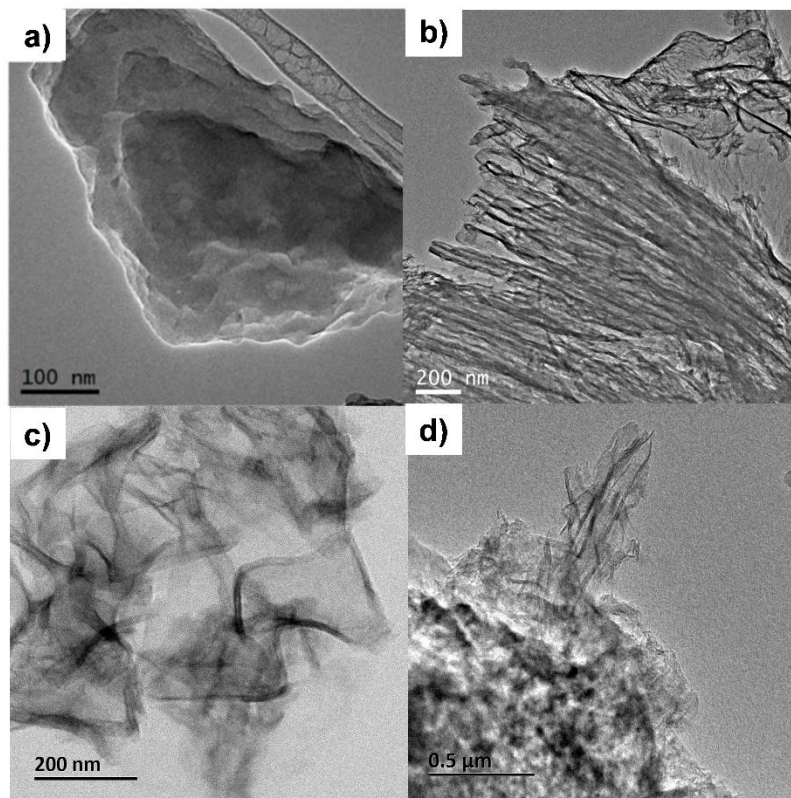


Figura 10. Imágenes de MET de (a) g-C₃N₄ e bulto, (b) g-C₃N₄ de manera transversal, (c) g-C₃N₄ termoexfoliado morfología de hojas, (d) disposición transversal del material exfoliado.

Área superficial, volumen de poro y tamaño de poro

Las propiedades texturales de las muestras fueron analizadas por la técnica de fisisorción de N₂ para determinar el valor del área superficial, el volumen de poro y el tamaño de poro y de esta manera analizar el efecto del proceso de la exfoliación térmica sobre la capacidad de adsorción de la muestra y en su actividad biocida.

La **Tabla 2** presenta los valores de área superficial, volumen de poro y tamaño de poro obtenidos para las muestras g-C₃N₄ y g-C₃N₄ exfoliado. De los datos obtenidos, la muestra presenta un valor de área superficial de 9.2 m²/g mientras que el valor de área superficial para la muestra de g-C₃N₄ exfoliado fue de 153.3 m²/g, el cual fue 16.6 veces mayor que el valor obtenido para el material en bulto. Por su parte, el valor de volumen de poro y tamaño de poro para la muestra g-C₃N₄ exfoliado fue de 0.039 cm³/g y 7.4 nm, respectivamente. Estos valores fueron 3 y 1.07 mayores que los obtenidos por el material g-C₃N₄ (0.013 cm³/g y 6.9 nm, respectivamente). El incremento en los valores de las propiedades texturales pueden ser resultado del proceso de exfoliación generado por los gases formados durante el tratamiento térmico que transforma el material en bulto a nanohojas mayormente dispersadas.^{49 15}

Los resultados obtenidos nuevamente demuestran el efecto que tuvo el tratamiento de exfoliación térmica sobre las propiedades texturales de la muestra exfoliada destacando el notable incremento en la superficie activa disponible en el material por unidad de masa. Del mismo modo, se evidencia la estructura porosa del material, la cual concuerda con los resultados obtenidos por TEM. Estos resultados sugieren un beneficio en la interacción entre el g-C₃N₄ y la bacteria *E. coli* debido a los procesos de adsorción que ocurren en la superficie del material.

Tabla 2. Valores de área superficial, volumen de poro y tamaño de poro obtenidos para las muestras g-C₃N₄ y g-C₃N₄ exfoliado.

Fotocatalizador	Área superficial BET (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Tamaño de poro (nm)
g-C ₃ N ₄	9.2	0.013	6.9
g-C ₃ N ₄ exfoliado	153.3	0.039	7.4

Espectroscopía de UV-Vis

El análisis de las propiedades ópticas de los materiales g-C₃N₄ y g-C₃N₄ exfoliado fue realizado usando la técnica espectroscopía de UV-Vis, esto con el objetivo de determinar el cambio en el borde de absorción y determinar el ancho de banda prohibida. En la **Figura 11** se puede observar que los materiales g-C₃N₄ y g-C₃N₄ exfoliado presentan un espectro de absorción que es similar entre sí. La muestra g-C₃N₄ presenta una caída del borde de absorción en el orden de los 490-495 nm (aproximadamente) mientras que el para g-C₃N₄ exfoliado presenta una ligera variación con la caída del borde de absorción cercano a los 485 nm. Ambos materiales presentan en su espectro los picos de absorción en el rango de 300 a 400 nm los cuales corresponden a las transiciones π - π^* de los sistemas de anillos conjugados, incluyendo aromáticos heterocíclicos.

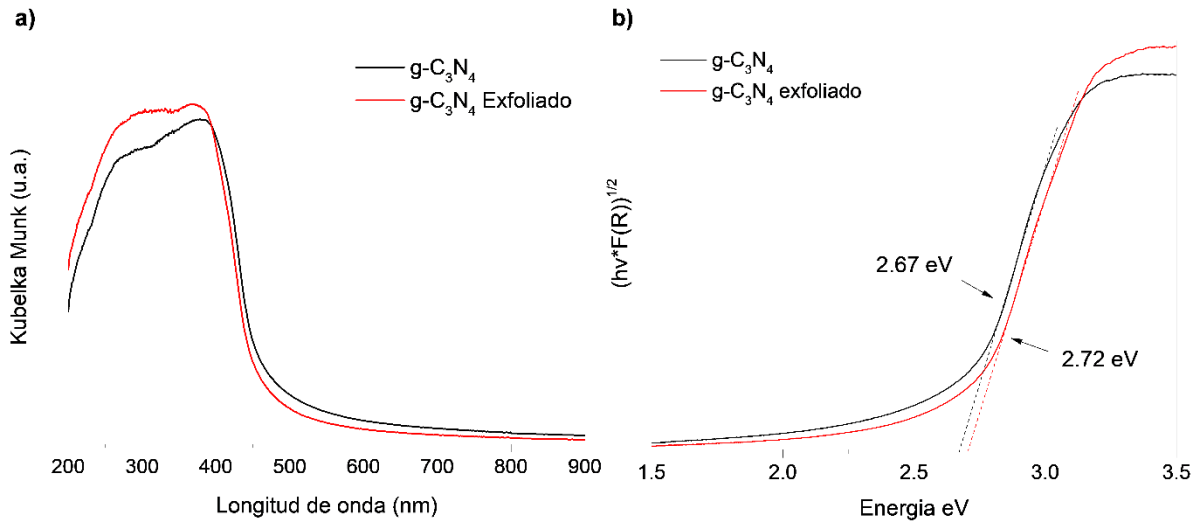


Figura 11. Espectros de UV-Vis del material g-C₃N₄ exfoliado y g-C₃N₄.

La **Figura 11b** muestra los espectros de la brecha de banda de las muestras de g-C₃N₄ y g-C₃N₄ exfoliado donde la estimación del valor del ancho de la brecha prohibida se realizó usando el método de Tauc. En la imagen se observa que el material g-C₃N₄ tiene un valor de bandgap de 2.67 eV mientras que dicho valor para la muestra g-C₃N₄ exfoliado fue de 2.72 eV. Este ligero cambio en el valor del bandgap puede estar asociado al efecto del proceso de exfoliación térmica en el material exfoliado. De esta manera, es posible concluir que el proceso de exfoliación térmica genera cambios favorables en las propiedades estructurales, morfológicas y texturales en el material lo que lo hace adecuado para su uso en aplicaciones de fotocatalisis.

Ensayos de Desinfección

Para llevar a cabo las pruebas de degradación de la bacteria *E. coli*, primero, mediante una prueba de cultivo se determinó la disolución óptima de la bacteria para poder observar y realizar el conteo de las células *E. coli* en el cultivo estudiado. En la **Figura 12** se observan las muestras preparadas a diferentes diluciones, de las cuales, la muestra preparada a una dilución de 1:100 000 (marcada en el recuadro amarillo) es la única muestra que exhibe una mayor dispersión de células *E. coli*, sin embargo, debido

a que aún presentan cierto grado de agrupación, no es posible visualizar colonia individual. Con base a lo anterior, se determina que la concentración (1:100 000) de *E. coli* será empleada para las posteriores pruebas antimicrobianas.

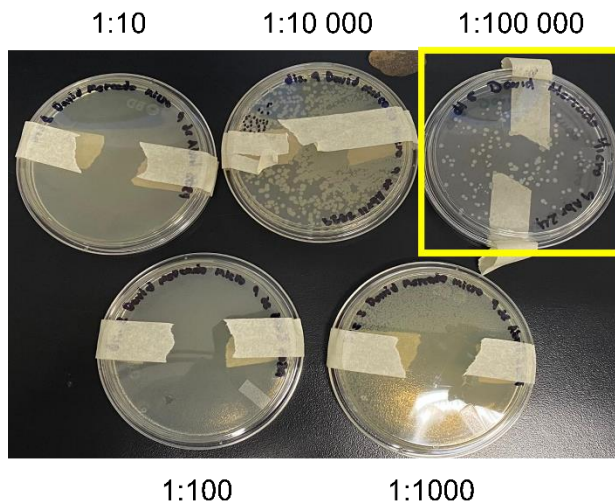


Figura 12. Cultivos con diferentes concentraciones de *E. coli*.

Una vez que se determinó la concentración óptima de *E. coli*, se procedió a evaluar la actividad antimicrobiana de las muestras sintetizadas de g-C₃N₄ y g-C₃N₄ exfoliado. La **Figura 13** muestra la diferencia del crecimiento de *E. coli* sobre placas de cultivo con medio LB observadas a un tiempo de 0 h y a 24 h posterior a la prueba antimicrobiana bajo radiación UV.

En la imagen se puede observar el análisis de tres muestras las cuales fueron: la muestra de referencia que contiene el medio LB y células *E. coli* (muestras superiores). La segunda muestra contiene el medio LB, células *E. coli* y las nanopartículas de g-C₃N₄ (muestras de en medio). Finalmente, la tercera muestra contiene el medio LB, células *E. coli* y las nanopartículas de g-C₃N₄ exfoliado (muestras inferiores). De las imágenes presentadas, en la columna de la izquierda se observan las cajas de Petri que contienen las tres muestras anteriormente descritas a un tiempo de 0 h, es decir, sin radiación. Posteriormente, las muestras fueron irradiadas con luz UV durante 24 h (muestras de la columna derecha) y de las imágenes se puede observar que tanto la muestra de referencia como aquella que contiene las nanopartículas de g-C₃N₄ presentaron un crecimiento bacteriano después de las 24 h de radiación. Por su parte, la muestra que

contiene el g-C₃N₄ exfoliado presentó una mayor inhibición del crecimiento bacteriano, lo cual evidencia una mejor actividad bactericida del material comparado con el material en bulto.

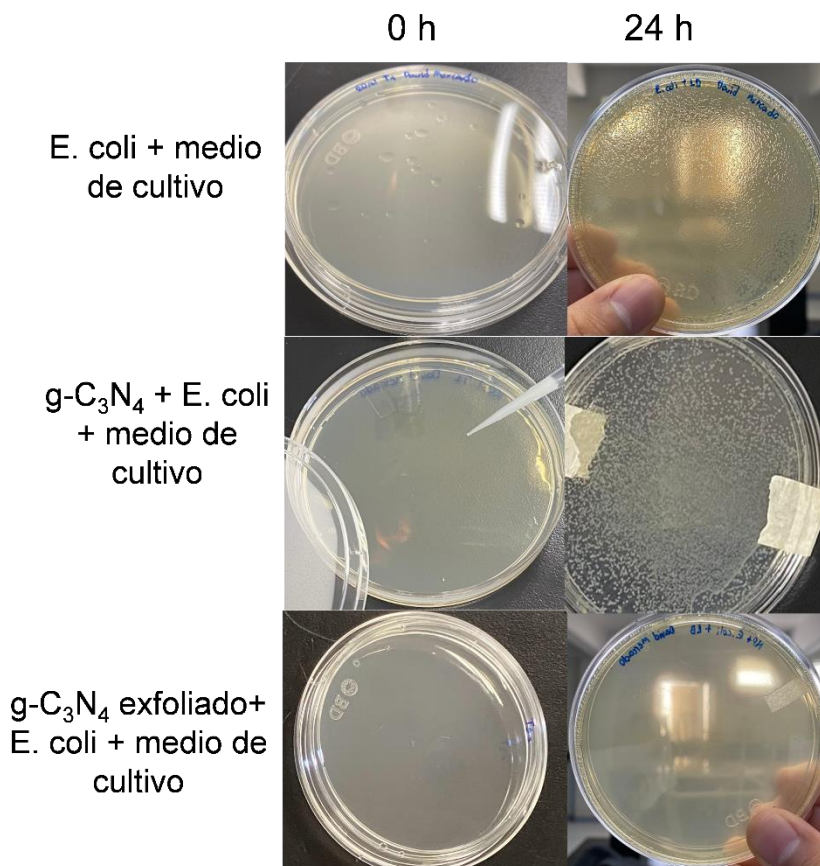


Figura 13. Efecto del g- C₃N₄ y g-C₃N₄ exfoliado y luz UV en E.coli, a 0hr y 24hr.

La **Figura 14** presenta los resultados obtenidos de las pruebas antimicrobianas variando la concentración de la muestra de g-C₃N₄ exfoliado. Para ello, se prepararon cinco muestras de cultivo, tres de ellas presentan diferentes concentraciones del fotocatalizador las cuales fueron de 0.1 g/L, 0.05 g/L y 0.025 g/L y que corresponden a las muestras 1, 2 y 3 de la imagen, respectivamente. Por otro lado, la muestra control positivo se usó como referencia para analizar el control del crecimiento bacteriano en ausencia del fotocatalizador y la muestra control negativo se usó como referencia para confirmar la correcta esterilización de los materiales empleados.

Las primeras cuatro muestras se usaron a diferentes diluciones de *E. coli*, las cuales fueron 1:100 (muestras superiores), 1:1000 (muestras de en medio) y 1:10 000 (muestras inferiores), esto es debido a que la dilución madre empleada fue de 1:100 000, que como se discutió anteriormente, presenta poco grado de aglomeración de las bacterias, pero aún no es posible contarlas de manera individual.

Una vez que se prepararon todas las muestras, estas se pusieron en agitación (120 rpm) y temperatura (37°C) constante y se irradiaron usando una lámpara UV para promover el proceso antimicrobiano. De la imagen se puede observar que todas las muestras presentan crecimiento bacteriano incluso después de 24 h de iluminación (UV), lo que sugiere una baja o nula actividad antibacteriana por parte de los g-C₃N₄ exfoliados. Sin embargo, debido a que incluso la muestra control (muestra 4) también presenta crecimiento bacteriano bajo radiación UV, se concluye que el arreglo de iluminación no es el adecuado para activar la actividad antimicrobiana de los fotocatalizadores. Considerando lo anterior, se propone usar una lámpara adicional para hacer efectiva la radiación en todas las muestras.

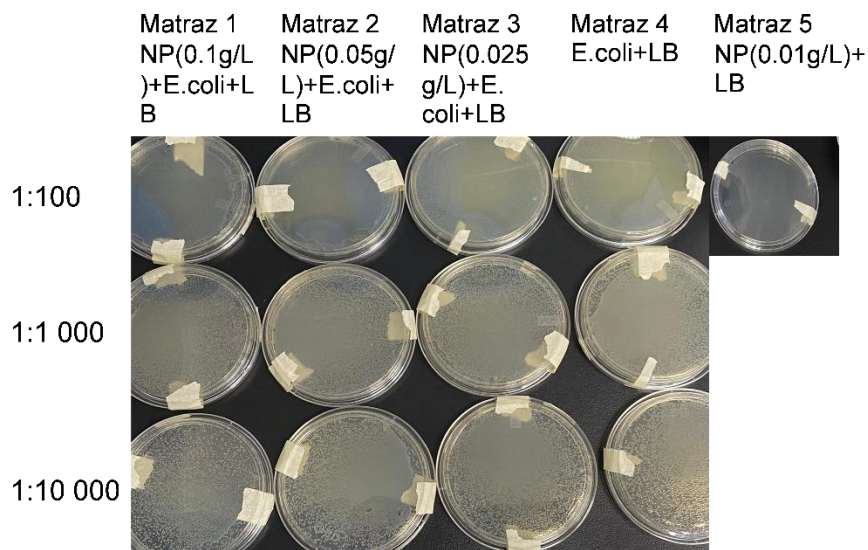


Figura 14. Cajas Petri con diferentes diluciones, que muestran el efecto del g-C₃N₄ exfoliado irradiado por UV contra el *E. coli*.

La **Figura 15** presenta los resultados de la prueba antibacteriana que se llevó a cabo usando las mismas condiciones de preparación de las muestras que en el experimento

anterior, pero en esta ocasión se usaron dos lámparas para garantizar que todas las muestras fueran completamente irradiadas.

En la **Figura 15** se puede observar dos conjuntos de muestras, donde las muestras de la izquierda que contienen la bacteria *E. coli* y LB (muestra 4) y bacterias *E. coli*, LB y g-C₃N₄ exfoliado presentaron inhibición del crecimiento bacteriano. Por otro lado, las muestras 3 y 1 que contienen bacterias *E. coli*, LB y diferentes concentraciones de g-C₃N₄ exfoliado presentaron crecimiento bacteriano. La diferencia entre estos resultados fue atribuida a que las últimas dos muestras (3 y 1) sólo fueron expuestas a una lámpara UV debido a que la segunda lámpara se desactivó durante la prueba. Este resultado coincide con la prueba anterior donde se denota que la necesidad de usar más de una lámpara para poder activar el fotocatalizador.

Es importante resaltar que no se repitió la prueba debido al resultado observado en el conjunto de muestras irradiadas por las dos lámparas durante las 24 h de la prueba. En este caso se puede observar que el uso de dos lámparas no fue adecuado para el experimento debido a que las bacterias *E. coli* fueron degradadas por la fuente de radiación y no por el fotocatalizador. Se observó inhibición de crecimiento en el control positivo. Por lo tanto, en este experimento se demuestra que la radiación UV es tóxica para las bacterias por lo que fue necesario usar una fuente de iluminación del rango visible.

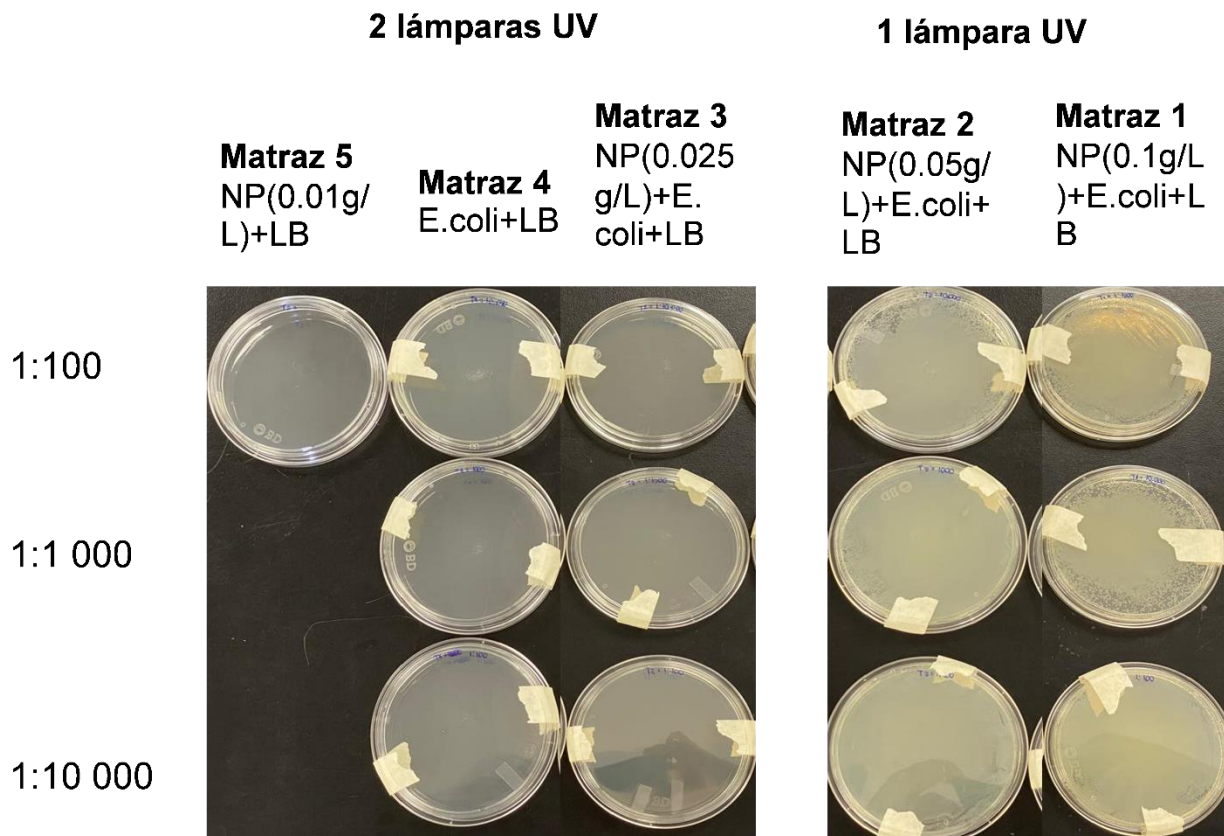


Figura 15. Cajas Petri con diferentes diluciones, que muestran el efecto de la toxicidad de la luz UV contra *E. coli*.

La **Figura 16** muestra los resultados obtenidos después de irradiar las diferentes muestras con 2 lámparas de luz visible durante 24 h. La preparación de las muestras fue similar a la anterior prueba y la prueba se realizó por duplicado, donde fue posible observar los mismos resultados. Con base a las imágenes, los resultados indican de manera general que todas las muestras presentan poca o nula inhibición del crecimiento bacteriano posterior al tiempo de radiación. Lo anterior sugiere que, bajo condiciones de radiación visible, la actividad antibacteriana de los fotocatalizadores no es suficiente para degradar la bacteria. Asimismo, se confirma que dicha fuente no es perjudicial o tóxica a las bacterias debido a que el control positivo también muestra crecimiento bacteriano.

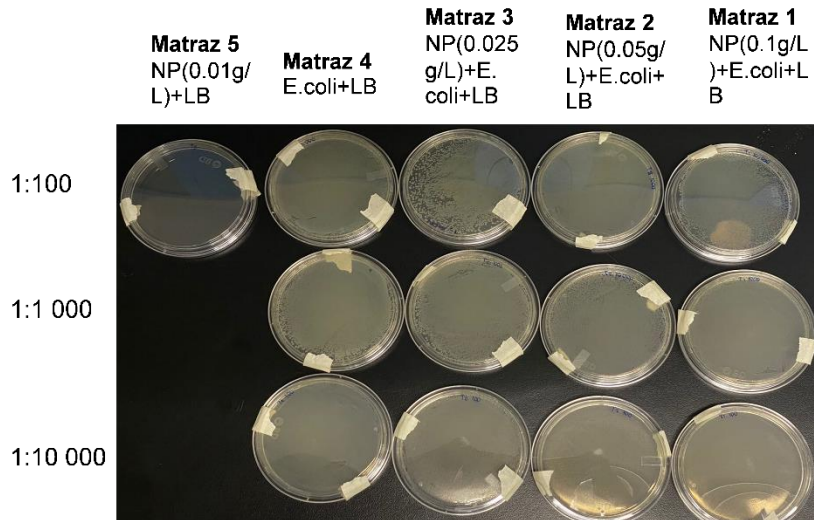


Figura 16. (A) Cajas Petri con diferentes diluciones, que muestran el efecto del g-C₃N₄ exfoliado contra el *E. coli*.

Considerando los resultados obtenidos, se hace evidencia de que todas las placas presentan una gran cantidad de bacterias *E. coli* (incluso cúmulos) que dificulta el conteo individual para poder establecer el efecto de las diferentes concentraciones del fotocatalizador empleado, así como de las diferentes diluciones de UFC de *E. coli* usadas. Por ello, el siguiente experimento se realizó usando una solución inicial (1:10) la cual fue preparada a partir de la disolución madre (1: 100 000). Posteriormente, de la dilución 1:10 se prepararon tres diluciones seriadas de 1:100, 1:1 000 y 1:10 000. El propósito de preparar las disoluciones de esta manera es para lograr obtener una menor cantidad de bacterias *E. coli* que sean cuantificables para analizar el efecto de la variación de los parámetros experimentales (tipo de lámpara, número de lámparas, concentración del catalizador, etc.).

Las muestras preparadas fueron sometidas a radiación visible por 24 h usando dos lámparas. Como se puede ver en la **Figura 17**, a excepción de la muestra M5 todas las placas presentan crecimiento bacteriano posterior a las 24 h de radiación. Además, se puede observar que la placa de referencia control positivo (M4) también presenta el crecimiento bacteriano, mientras que la placa control negativa (M5) no presentó dicho crecimiento.

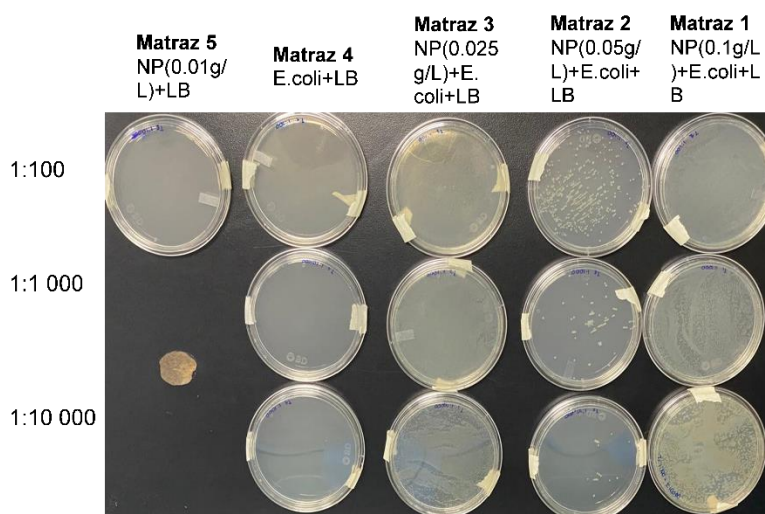


Figura 17. Muestras después de repetir el ensayo con diferentes diluciones de *E. coli*, irradiados por luz visible y encubados por 24hr.

Se observa que la muestra M2 presentó una inhibición del crecimiento bacteriano en comparación con las muestras M1 y M3 ya que es posible identificar unidades de bacterias o pocos cúmulos de estas. La diferencia entre las muestras (M1, M2 y M3) radica en la diferencia de concentración de nanopartículas g-C3N4 exfoliadas contenidas en las placas, siendo una concentración de 0.1 g/L y 0.05 g/L y 0.025 g/L para las placas M1, M2, y M3, respectivamente.

Considerando lo anterior, el crecimiento presentado por las muestras M3 sugiere que la actividad antimicrobiana del fotocatalizador no fue efectiva debido a que una baja cantidad de nanopartículas lleva a la generación de pocas especies reactivas ROS, que podrían ser insuficientes para lograr inhibir completamente el crecimiento microbiano. Por su parte, la muestra M2 presentó poco crecimiento bacteriano y puede ser atribuido a una efectiva actividad fotocatalítica del material. Sin embargo, a mayores concentraciones la actividad biocida puede disminuir, como se observa para la muestra M1. Este resultado puede ser consecuencia del exceso de nanopartículas en la muestra que podrían aglomerarse disminuyendo el área superficial efectiva. Esta disminución en el área podría resultar en dos efectos: (1) poca adsorción de bacterias en la superficie del catalizador para ser degradadas, (2) el catalizador no absorba la luz de manera

efectiva y en consecuencia disminuiría la cantidad de especies ROS generadas para degradar el contaminante. ⁶¹ Los resultados analizados demuestran que una concentración de 0.05 g/L de g-C₃N₄ exfoliado es una cantidad óptima para obtener una disminución considerable del crecimiento bacteriano.

Anteriormente se mencionó que la actividad antibacteriana por fotocátalisis es regida por la formación de especies reactivas de oxígeno (ROS) las cuales, tienen la función de inactivar los contaminantes, siendo *E. coli* la bacteria de estudio. Por lo tanto, es de suma importancia confirmar que el material sintetizado sea capaz de generar dichas especies ROS. Para corroborar que el material (g-C₃N₄ exfoliado) preparado en este trabajo presenta propiedades fotocatalíticas y es capaz de generar las especies ROS, se decidió realizar una prueba rápida de degradación del fármaco ceftriaxona bajo radiación UV.

La **Figura 18a** presenta los espectros de absorción del fármaco ceftriaxona a diferentes tiempos de degradación. Como se puede observar, el pico principal de absorción ubicado a 241 nm presentó una disminución de su intensidad, este dato fue monitoreado a diferentes tiempos durante 3 h. Por otro lado, la **Figura 18b** presenta el cambio en la concentración del fármaco a diferentes tiempos de reacción donde se muestra una disminución cercana al 70 % de su concentración inicial. Los resultados obtenidos demuestran que el material sintetizado (g-C₃N₄ exfoliado) si posee una actividad fotocatalítica y, por lo tanto, es capaz de generar especies ROS. En la literatura se reporta que la degradación de ceftriaxona se lleva a cabo principalmente por huecos e iones superóxidos ⁶², por lo que el g-C₃N₄ exfoliado debería generar estas especies. Sin embargo, no se debe omitir la generación de otras especies ROS como los electrones y los radicales hidróxilos, estos últimos poseen un alto valor de potencial de oxidación y pueden ser generados por reacciones adicionales que involucran los huecos y electrones. ⁶³

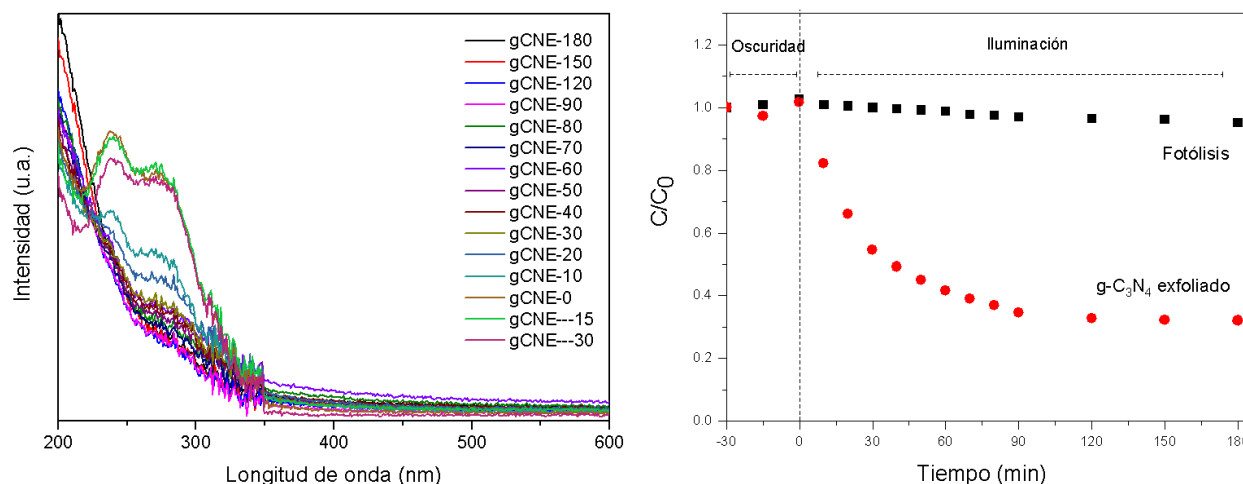


Figura 18. a) Espectro de absorción del fármaco ceftriaxona a diferentes tiempos de degradación. **b)** Cambio en la concentración de ceftriaxona a diferentes tiempos de reacción.

De los resultados obtenidos en este trabajo se puede destacar la obtención del fotocatalizador g-C₃N₄ exfoliado obtenido por el método de exfoliación térmica. El material exfoliado presentó principalmente modificaciones en sus propiedades morfológicas y texturales debido a que las láminas u hojas exfoliadas se encontraban mayormente dispersas mientras que el valor de área superficial tuvo un notable incremento respecto al material en bulto. Todas estas propiedades fueron obtenidas usando un método sencillo (exfoliación térmica) y sin la necesidad de emplear tratamientos químicos adicionales.

Por otro lado, en las pruebas de actividad biocida. Entre los principales resultados destacan el efecto del tipo de lámpara a emplear (visible o UV) que active el material sin degradar el contaminante, en este caso, se mostró que una fuente UV es tóxica para la bacteria *E. coli*, por lo que se empleó una lámpara visible. Además, es importante considerar la concentración de células *E. coli* que se usarán para poder realizar un adecuado conteo antes y después de las pruebas, así como la cantidad de fotocatalizador usado para optimizar la actividad biocida.

Asimismo, los resultados obtenidos en los últimos experimentos de actividad biocida, demuestran que existe una concentración óptima del fotocatalizador a emplear que resulta en una mejora de la actividad fotocatalítica. Además, la prueba de degradación del fármaco ceftriaxona permitió confirmar las propiedades fotocatalíticas del material. Estos resultados revelan el potencial de aplicación de los materiales sintetizados para la degradación de contaminantes.

Capítulo 5: Conclusiones

Se sintetizaron nanomateriales de g-C₃N₄ en bulto por el método de termopolicondensación. Adicionalmente, utilizando un tratamiento de exfoliación térmica fue posible obtener g-C₃N₄ exfoliado que presentó un incremento en el área superficial (153.3 m²/g) en comparación con el material en bulto (9.2 m²/g).

La caracterización mediante DRX y MET mostró que el g-C₃N₄ exfoliado no presentó modificaciones significativas en su estructura cristalina, y las micrografías revelaron una morfología de capas delgadas y dispersas.

Las pruebas realizadas con radiación visible mostraron que el g-C₃N₄ exfoliado tiene un efecto biocida, determinando una concentración óptima de 0.05 g/L del fotocatalizador.

Además se demostró la importancia de tener un control sobre los parámetros de medición (tipo de radiación, concentración de la bacteria y fotocatalizador, etc.) para evitar que inhiban la actividad antimicrobiana del fotocatalizador.

Finalmente, la prueba de degradación del fármaco ceftriaxona mostró que el material exfoliado presenta una actividad fotocatalítica. Este estudio evalúa el potencial de g-C₃N₄ exfoliado como un fotocatalizador efectivo en aplicaciones de desinfección ambiental, demostrando su viabilidad para la eliminación de contaminantes bajo condiciones de luz UV o Visible, lo cual representa una alternativa sostenible para el tratamiento de aguas residuales.

Trabajo a futuro

1. Realizar pruebas de cinética para monitorear el porcentaje de inactivación de las bacterias a diferentes tiempos para determinar el tiempo de efectividad del material. Con lo cual se podría generar una curva de degradación bacteriana.
2. Optimizar las condiciones experimentales (concentración de E.coli, pH del medio, tiempo de la exposición de luz, etc.) para realizar las pruebas de actividad biocida.
3. Pruebas de recuperación y reutilización de los nanocompuestos de g-C₃N₄ como centrifugarlas y esterilizarlas para aplicaciones a gran escala.

Referencias

- (1) Lin, L.; Su, Z.; Li, Y.; Zhang, C. Comparative Performance and Mechanism of Bacterial Inactivation Induced by Metal-Free Modified g-C₃N₄ under Visible Light: Escherichia Coli versus Staphylococcus Aureus. *Chemosphere* **2021**, 265. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129060>.
- (2) Bennett, A. Drinking Water: Pathogen Removal from Water - Technologies and Techniques. *Filtr. Sep.* **2008**, 45 (10), 14–16. [https://doi.org/10.1016/S0015-1882\(08\)70495-6](https://doi.org/10.1016/S0015-1882(08)70495-6).
- (3) López-Vinent, N.; Cruz-Alcalde, A.; Moussavi, G.; del Castillo Gonzalez, I.; Hernandez Lehmann, A.; Giménez, J.; Giannakis, S. Improving Ferrate Disinfection and Decontamination Performance at Neutral PH by Activating Peroxymonosulfate under Solar Light. *Chem. Eng. J.* **2022**, 450 (April). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137904>.
- (4) Rodríguez-Chueca, J.; Giannakis, S.; Marjanovic, M.; Kohantorabi, M.; Gholami, M. R.; Grandjean, D.; de Alencastro, L. F.; Pulgarín, C. Solar-Assisted Bacterial Disinfection and Removal of Contaminants of Emerging Concern by Fe²⁺-Activated HSO₅⁻ vs. S₂O₈²⁻ in Drinking Water. *Appl. Catal. B Environ.* **2019**, 248 (February), 62–72. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.02.018>.
- (5) Alkeskas, A.; Ogrodzki, P.; Saad, M.; Masood, N.; Rhoma, N. R.; Moore, K.; Farbos, A.; Paszkiewicz, K.; Forsythe, S. The Molecular Characterisation of Escherichia Coli K1 Isolated from Neonatal Nasogastric Feeding Tubes. *BMC Infect. Dis.* **2015**, 15 (1). <https://doi.org/10.1186/s12879-015-1210-7>.
- (6) Richardson, S. D. Disinfection By-Products and Other Emerging Contaminants in Drinking Water. *TrAC - Trends Anal. Chem.* **2003**, 22 (10), 666–684. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(03\)01003-3](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(03)01003-3).
- (7) Shahi, N. K.; Maeng, M.; Choi, I.; Dockko, S. Degradation Effect of Ultraviolet-Induced Advanced Oxidation of Chlorine, Chlorine Dioxide, and Hydrogen Peroxide and Its Impact on Coagulation of Extracellular Organic Matter Produced by Microcystis Aeruginosa. *Chemosphere* **2021**, 281 (May), 130765. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130765>.
- (8) WHO. Bromate in Drinking-Water. *World Heal. Organ. Guidel. Drink. Qual.* **2005**.
- (9) Chen, H.; Lin, T.; Wang, P.; Zhang, X.; Jiang, F.; Wang, Y. Novel Solar/Sulfite Advanced Oxidation Process for Carbamazepine Degradation: Radical Chemistry, Transformation Pathways, Influence on Disinfection Byproducts and Toxic Changes. *Chem. Eng. J.* **2023**, 451 (P3), 138634. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138634>.
- (10) Nieuwenhuijsen, M. J.; Toledano, M. B.; Eaton, N. E.; Fawell, J.; Elliott, P. Chlorination Disinfection Byproducts in Water and Their Association with Adverse Reproductive Outcomes: A Review. *Occup. Environ. Med.* **2000**, 57 (2), 73–85. <https://doi.org/10.1136/oem.57.2.73>.

- (11) • Domènech, X., Jardim, W. F., & Litter, M. I. (2004). No Tit. *J. Adv. Oxid. Technol.* **2011**, 14 (1), 23–30. <https://doi.org/doi:10.1515/jaots-2011-0103>.
- (12) Li, Y.; Yang, M.; Zhang, X.; Jiang, J.; Liu, J.; Yau, C. F.; Graham, N. J. D.; Li, X. Two-Step Chlorination: A New Approach to Disinfection of a Primary Sewage Effluent. *Water Res.* **2017**, 108, 339–347. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.11.019>.
- (13) Li, Y.; Zhang, X.; Yang, M.; Liu, J.; Li, W.; Graham, N. J. D.; Li, X.; Yang, B. Three-Step Effluent Chlorination Increases Disinfection Efficiency and Reduces DBP Formation and Toxicity. *Chemosphere* **2017**, 168, 1302–1308. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.11.137>.
- (14) Song, K.; Mohseni, M.; Taghipour, F. Application of Ultraviolet Light-Emitting Diodes (UV-LEDs) for Water Disinfection: A Review. *Water Res.* **2016**, 94, 341–349. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.03.003>.
- (15) Asiva Noor Rachmayani. No 主観的健康感を中心とした在宅高齢者における健康関連指標に関する共分散構造分析Title. **2015**, 6.
- (16) Dong, H.; Zeng, G.; Tang, L.; Fan, C.; Zhang, C.; He, X.; He, Y. An Overview on Limitations of TiO₂-Based Particles for Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants and the Corresponding Countermeasures. *Water Res.* **2015**, 79, 128–146. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.04.038>.
- (17) Chapter Ameta, R.; Solanki, M. S.; Benjamin, S.; Ameta, S. C. Chapter 6 - Photocatalysis. In *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*; Ameta, S. C., Ameta, R., Eds.; Academic Press, 2018; pp 135–175. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00006-1>.
- (18) Saharan, V. K.; Pinjari, D. V.; Gogate, P. R.; Pandit, A. B. Chapter 3 - Advanced Oxidation Technologies for Wastewater Treatment: An Overview. In *Industrial Wastewater Treatment, Recycling and Reuse*; Ranade, V. V, Bhandari, V. M., Eds.; Butterworth-Heinemann: Oxford, 2014; pp 141–191. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-099968-5.00003-9>.
- (19) Linden, K. G.; Mohseni, M. 2.8 - Advanced Oxidation Processes: Applications in Drinking Water Treatment. In *Comprehensive Water Quality and Purification*; Ahuja, S., Ed.; Elsevier: Waltham, 2014; pp 148–172. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-382182-9.00031-1>.
- (20) Sayilkan, F.; Asiltürk, M.; Kiraz, N.; Burunkaya, E.; Arpaç, E.; Sayilkan, H. Photocatalytic Antibacterial Performance of Sn⁴⁺-Doped TiO₂ Thin Films on Glass Substrate. *J. Hazard. Mater.* **2009**, 162 (2–3), 1309–1316. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.043>.
- (21) Ayekoe, C. Y. P.; Robert, D.; Lanciné, D. G. Combination of Coagulation-Flocculation and Heterogeneous Photocatalysis for Improving the Removal of Humic Substances in Real Treated Water from Agbô River (Ivory-Coast). *Catal. Today* **2017**, 281, 2–13. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.09.024>.

- (22) Li, Q.; Mahendra, S.; Lyon, D. Y.; Brunet, L.; Liga, M. V.; Li, D.; Alvarez, P. J. J. Antimicrobial Nanomaterials for Water Disinfection and Microbial Control: Potential Applications and Implications. *Water Res.* **2008**, *42* (18), 4591–4602. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.08.015>.
- (23) Benabbou, A. K.; Derriche, Z.; Felix, C.; Lejeune, P.; Guillard, C. Photocatalytic Inactivation of *Escherichia Coli*. Effect of Concentration of TiO₂ and Microorganism, Nature, and Intensity of UV Irradiation. *Appl. Catal. B Environ.* **2007**, *76* (3–4), 257–263. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.05.026>.
- (24) Rasool, K.; Helal, M.; Ali, A.; Ren, C. E.; Gogotsi, Y.; Mahmoud, K. A. Antibacterial Activity of Ti₃C₂T_x MXene. *ACS Nano* **2016**, *10* (3), 3674–3684. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b00181>.
- (25) Tu, Y.; Lv, M.; Xiu, P.; Huynh, T.; Zhang, M.; Castelli, M.; Liu, Z.; Huang, Q.; Fan, C.; Fang, H.; Zhou, R. Destructive Extraction of Phospholipids from *Escherichia Coli* Membranes by Graphene Nanosheets. *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8* (8), 594–601. <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.125>.
- (26) Wang, L.; Yuan, Z.; Karahan, H. E.; Wang, Y.; Sui, X.; Liu, F.; Chen, Y. Nanocarbon Materials in Water Disinfection: State-of-the-Art and Future Directions. *Nanoscale* **2019**, *11* (20), 9819–9839. <https://doi.org/10.1039/c9nr02007a>.
- (27) Chen, X.; Weng, M.; Lan, M.; Weng, Z.; Wang, J.; Guo, L.; Lin, Z.; Qiu, B. Superior Antibacterial Activity of Sulfur-Doped g-C₃N₄ Nanosheets Dispersed by Tetrastigma Hemsleyanum Diels & Gilg's Polysaccharides-3 Solution. *Int. J. Biol. Macromol.* **2021**, *168*, 453–463. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.11.155>.
- (28) Yuan, Y.; Zhang, L.; Xing, J.; Utama, M. I. B.; Lu, X.; Du, K.; Li, Y.; Hu, X.; Wang, S.; Genç, A.; Dunin-Borkowski, R.; Arbiol, J.; Xiong, Q. High-Yield Synthesis and Optical Properties of g-C₃N₄. *Nanoscale* **2015**, *7* (29), 12343–12350. <https://doi.org/10.1039/c5nr02905h>.
- (29) Koutsouroubi, E. D.; Vamvasakis, I.; Minotaki, M. G.; Papadas, I. T.; Drivas, C.; Choulis, S. A.; Kopidakis, G.; Kennou, S.; Armatas, G. S. Ni-Doped MoS₂ Modified Graphitic Carbon Nitride Layered Hetero-Nanostructures as Highly Efficient Photocatalysts for Environmental Remediation. *Appl. Catal. B Environ.* **2021**, *297* (May), 120419. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120419>.
- (30) Ismael, M. A Review on Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄) Based Nanocomposites: Synthesis, Categories, and Their Application in Photocatalysis. *J. Alloys Compd.* **2020**, *846*, 156446. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156446>.
- (31) Wang, L.; Wang, K.; He, T.; Zhao, Y.; Song, H.; Wang, H. Graphitic Carbon Nitride-Based Photocatalytic Materials: Preparation Strategy and Application. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8* (43), 16048–16085. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c05246>.
- (32) Sharma, R.; Almáši, M.; Nehra, S. P.; Rao, V. S.; Panchal, P.; Paul, D. R.; Jain, I. P.; Sharma, A. Photocatalytic Hydrogen Production Using Graphitic Carbon Nitride (GCN): A Precise Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2022**, *168* (April).

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112776>.

- (33) Shen, M.; Zhang, L.; Wang, M.; Tian, J.; Jin, X.; Guo, L.; Wang, L.; Shi, J. Carbon-Vacancy Modified Graphitic Carbon Nitride: Enhanced CO₂ Photocatalytic Reduction Performance and Mechanism Probing. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (4), 1556–1563. <https://doi.org/10.1039/c8ta09302d>.
- (34) Wang, C.; Liu, G.; Song, K.; Wang, X.; Wang, H.; Zhao, N.; He, F. Three-Dimensional Hierarchical Porous Carbon/Graphitic Carbon Nitride Composites for Efficient Photocatalytic Hydrogen Production. *ChemCatChem* **2019**, *11* (24), 6364–6371. <https://doi.org/10.1002/cctc.201901598>.
- (35) Caudillo-Flores, U.; Muñoz-Batista, M. J.; Luque, R.; Fernández-García, M.; Kubacka, A. G-C₃N₄/TiO₂ Composite Catalysts for the Photo-Oxidation of Toluene: Chemical and Charge Handling Effects. *Chem. Eng. J.* **2019**, *378* (May). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122228>.
- (36) Geng, P.; Tang, Y.; Pan, G.; Wang, W.; Hu, J.; Cai, Y. A G-C₃N₄-Based Heterogeneous Photocatalyst for Visible Light Mediated Aerobic Benzylic C-H Oxygenations. *Green Chem.* **2019**, *21* (22), 6116–6122. <https://doi.org/10.1039/c9gc02870f>.
- (37) Si, Y.; Zhong, J.; Li, J.; Liu, X.; Hu, W.; Song, J.; Zhang, F.; Liu, K.; Huang, K.; Wu, S.; Yang, R.; Zeng, T.; Li, M. Comparative Investigation of Simulated Solar-Driven Photocatalytic Performance of g-C₃N₄ Prepared by Different Precursors. *J. Adv. Oxid. Technol.* **2016**, *19* (1), 158–164. <https://doi.org/10.1515/jaots-2016-0120>.
- (38) Zhang, J.; Chen, Y.; Wang, X. Two-Dimensional Covalent Carbon Nitride Nanosheets: Synthesis, Functionalization, and Applications. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8* (11), 3092–3108. <https://doi.org/10.1039/c5ee01895a>.
- (39) Fernandez-Lopez, S. Tafonomía y Fosilización. *Tratado Paleontol. (tomo 1)* **1999**, *1* (1), 51–107.
- (40) Perales-Martínez, I. A.; Rodríguez-González, V.; Lee, S. W.; Obregón, S. Facile Synthesis of InVO₄/TiO₂ Heterojunction Photocatalysts with Enhanced Photocatalytic Properties under UV-Vis Irradiation. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2015**, *299*, 152–158. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2014.11.021>.
- (41) Lozano-Sánchez, L. M.; Obregón, S.; Díaz-Torres, L. A.; Lee, S. W.; Rodríguez-González, V. Visible and Near-Infrared Light-Driven Photocatalytic Activity of Erbium-Doped CaTiO₃ System. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2015**, *410*, 19–25. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.09.005>.
- (42) Chan, M. H.; Liu, R. S.; Hsiao, M. Graphitic Carbon Nitride-Based Nanocomposites and Their Biological Applications: A Review. *Nanoscale* **2019**, *11* (32), 14993–15003. <https://doi.org/10.1039/c9nr04568f>.
- (43) Liu, H.; Wang, X.; Wang, H.; Nie, R. Synthesis and Biomedical Applications of Graphitic Carbon Nitride Quantum Dots. *J. Mater. Chem. B* **2019**, *7* (36), 5432–5448. <https://doi.org/10.1039/c9tb01410a>.

- (44) Dong, J.; Zhang, Y.; Hussain, M. I.; Zhou, W.; Chen, Y.; Wang, L. N. G-C3 N4: Properties, Pore Modifications, and Photocatalytic Applications. *Nanomaterials* **2022**, *12* (1), 1–35. <https://doi.org/10.3390/nano12010121>.
- (45) 1-9.; Dolnicar, S.; Chapple, A.; Beck, A. (1967). Depression: Clinical, Experimental & Theoretical Aspects. Philadelphia, P. U. of P. P.; ĐCengel, Y. A. B., ĐCengel, M. A. Y. A., Boles, M. A., ĐCengel, Y. A. C., ĐCengel, J. M. Y. A., & Cimbala, J. M. (2012). T. (No. 536. 7). M.-H. (2012). T. (No. 536. 7). M.-H.; Chabaud, D., & Codron, J. M.; Raman, Shanti; Hodes, D.; Pv, T.; Av, T.; Totox, T. Scholar (3). *Annals of Tourism Research*. 2015, pp 1–2. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160738315000444>.
- (46) Jiménez Hinarejos, F. Síntesis y Análisis de Nitruro de Carbono Gráfico (g-C3N4) Para El Desarrollo de Nanotubos En El Marco de La Fotosíntesis Artificial. **2020**.
- (47) Ni, Y.; Wang, R.; Zhang, W.; Shi, S.; Zhu, W.; Liu, M.; Yang, C.; Xie, X.; Wang, J. Graphitic Carbon Nitride (g-C3N4)-Based Nanostructured Materials for Photodynamic Inactivation: Synthesis, Efficacy and Mechanism. *Chem. Eng. J.* **2021**, *404* (May 2020), 126528. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126528>.
- (48) Mohamed, N. A.; Safaei, J.; Ismail, A. F.; Mohamad Noh, M. F.; Arzaee, N. A.; Mansor, N. N.; Ibrahim, M. A.; Ludin, N. A.; Sagu, J. S.; Mat Teridi, M. A. Fabrication of Exfoliated Graphitic Carbon Nitride, (g-C3N4) Thin Film by Methanolic Dispersion. *J. Alloys Compd.* **2020**, *818*. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152916>.
- (49) Sheila, A. ; Romero, G. Métodos de Exfoliación Del de Carbono Gráfico Optimizar La Eficiencia dela Radiación Solar En La Del Agua. **2023**, 1–39.
- (50) Dong, F.; Li, Y.; Wang, Z.; Ho, W. K. Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity and Oxidation Ability of Porous Graphene-like g-C 3 N 4 Nanosheets via Thermal Exfoliation. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *358*, 393–403. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.04.034>.
- (51) Darkwah, W. K.; Oswald, K. A. Photocatalytic Applications of Heterostructure Graphitic Carbon Nitride: Pollutant Degradation, Hydrogen Gas Production (Water Splitting), and CO2 Reduction. *Nanoscale Res. Lett.* **2019**, *14* (1). <https://doi.org/10.1186/s11671-019-3070-3>.
- (52) D, S. Scholar (4). 1931, pp 167–168. https://doi.org/10.1163/_q3_SIM_00374.
- (53) Rodríguez-Nava, C. E.; Solis-Casados, D. A.; Klimova, T.; Escobar-Alarcón, L. Nanomateriales Con Aplicaciones En Fotocatálisis. *Mater. Av. y Nanomater. Aprovech. fuentes Nat. y sus Benef. al medio Ambient.* **2022**, 169–200. <https://doi.org/10.3926/oms.409.07>.
- (54) Plata, L. fotocatalítica de nanopartículas de (T. 2-T.) y nitruro de carbono grafítico (g-C. 3 N. 4) bajo irradiación U. y visible en la degradación de fármacos; Aires, B.; Alvear-daza, J. J.; Pizzio, L. R. Actividad Fotocatalítica de Nanopartículas de (TiO 2 -TPA) y Nitruro de Carbono Gráfico (g-C 3 N 4) Bajo Irradiación UV y Visible En La Degradación de Fármacos. *Cindecas* **2023**, 4–8.

- (55) González Suárez, W. I. Universidad Autónoma De Nuevo León Facultad De Ingeniería Civil. **2020**, 1–146.
- (56) Scholar (5).
- (57) Matem, S. Scolar. **2018**.
- (58) Li, Y.; Wang, Q.; Huang, L.; Xu, X.; Xie, M.; Wang, H.; Huang, S.; Zhang, F.; Zhao, Z.; Yang, J. Enhanced LED-Light-Driven Photocatalytic Antibacterial by g-C₃N₄/BiOI Composites. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2019**, 30 (3), 2783–2794. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-0554-3>.
- (59) Arasavilli, S.; Taksal, P. A.; Das, B. K.; Chowdhury, S.; Bhattacharya, J. Photocatalysis Aided Antibacterial Properties of a Green Graphitic Carbon-Cu₂O-Ag₂O Composite: Towards an Active Non-Persistent Disinfectant. *J. Water Process Eng.* **2023**, 55 (May), 104231. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.104231>.
- (60) Pawar, R. C.; Kang, S.; Han, H.; Choi, H.; Lee, C. S. In Situ Reduction and Exfoliation of G-C₃N₄ Nanosheets with Copious Active Sites via a Thermal Approach for Effective Water Splitting. *Catal. Sci. Technol.* **2019**, 9(4), 1004–1012. <https://doi.org/10.1039/c8cy02318b>.
- (61) García, R. C. Desactivación de Catalizadores. *Desactivación de catalizadores* **2008**, 1–26.
- (62) Carvajal, C. Especies Reactivas Del Oxígeno: Formación, Función y Estrés Oxidativo. *Med. Leg.* **2019**, 36 (1), 91–100.
- (63) Gratal, L. G.; Aguilar Bail, A. Trabajo Fin de Grado Trabajo Fin de Grado Trabajo Fin de Grado. *Univ. Zaragoza* **2016**, 1–79.