



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS DE PELÍCULAS DE NITRURO DE CARBONO GRAFÍTICO Y
EVALUACIÓN DE SU ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

RICARDO EMILIANO GARCÍA MORALES



CDMX

2022



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Tavizón Alvarado Gustavo

VOCAL: Profesor: Esquivel Peña Vicente

SECRETARIO: Profesor: Bizarro Sordo Monserrat

1er. SUPLENTE: Profesor: Jiménez Segura Marco Polo

2° SUPLENTE: Profesor: Borja Arco Edgar Jesús

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO C-203

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Monserrat Bizarro Sordo

SUSTENTANTE:

Ricardo Emiliano García Morales

*A mi madre, María Reyna Morales Chapa, por
brindarme educación.*

*A mi padre, Jorge Raúl García Cambranis, sé que
estarías orgulloso.*

*A mis hermanos, Enrique, Reyna y Jorge; por ser
mis primeros guías y enseñarme lo que se debe
hacer y lo que no.*

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por todos los años de formación académica recibidos desde la Escuela Nacional Preparatoria 2 “Erasmus Castellanos Quinto” hasta la Facultad de Química, así como al Instituto de Investigaciones en Materiales por haberme permitido realizar este proyecto en sus instalaciones.

Agradezco al proyecto DGAPA PAPIIT con clave IN102521 por el apoyo económico otorgado para la realización de este proyecto.

A los miembros del H. Jurado por la revisión y corrección del trabajo presente.

A la Dra. Monserrat Bizarro Sordo, a quien le agradezco infinitamente por haberme aceptado, instruido y ayudado a lo largo de todo este tiempo. No sólo es una excelente doctora, sino también una gran persona que escucha y apoya a sus estudiantes.

Al Dr. José Amauri Serrano Lázaro, quien pasó de ser el ayudante de asignatura a un gran amigo y compañero de laboratorio. Ojalá algún día sea tan bueno como tú.

Al Dr. Agileo Hernández Gordillo, por su apoyo e instrucción durante los primeros meses de la pandemia.

A Karen Valencia García, gracias por compartir tu conocimiento conmigo y por ayudarme en múltiples ocasiones, sin ti quizá seguiría perdido en este mundo del nitruro de carbono; y a Lorena Cerezo, por ser la persona más amable que he conocido en el IIM, por reír conmigo y embellecer los días. Por más días de chilaquiles.

A Alberto Bernal Díaz, por ser el profesor del año y también el mejor compañero de laboratorio.

A mis amigos del IIM: Laura G., Alejandro A., Manuel L., Julieta R., Angélica C. e Itzel M., que, aunque algunos ya terminaron, ayudaron a que el trabajo se volviera ameno y divertido.

Gracias a la Dra. Lourdes Soledad Bazán Díaz por su ayuda en la obtención de las imágenes de las muestras en el microscopio electrónico de barrido (SEM) y a la M. en C. Adriana Tejeda Cruz por la ayuda con la caracterización de las muestras por difracción de rayos X (XRD).

A Eugenia, por ser mi gran amiga y la persona más importante de la FQ, gracias por hacer increíbles los días de licenciatura; a tus papás, la Dra. Larisa Hernández Hernández y el Dr. Tzilacatzin Hernández Ordoñez, quienes he tenido el gusto infinito de conocer y siempre brindaron palabras de aliento durante este proceso.

A mi entrañable amigo, Guillermo, por los años de amistad y apoyo brindado desde que ingresamos a la UNAM, a Hortensia Segura Silva y a José Octavio Valenzuela Tijerino, quienes me han orientado y nunca dudaron en extender su mano para ayudarme. Por la motivación e ímpetu para continuar, muchas gracias.

A mis bellas amigas, a Nancy, la persona que más admiro y uno de mis ejemplos a seguir; a Yaro, mi más grande confidente y la persona más ecuánime que conozco; a Anna, la puchurrumina con el corazón más grande y puro; a Dany, la chica más lista y cábula que existe sobre la faz de la tierra; a Itza, quien me ha demostrado que siempre podemos reírnos de nosotros mismos; y a Brenda, que, a pesar de la distancia, me sigue colmando de sorpresas y alegría; porque cada una de ustedes me ha escuchado y me ha motivado. Muchas gracias a todas.

A la familia Vivanco Morales, por todos los años de enseñanza, consejos y risas, gracias por su confianza y siempre impulsarme a ser una mejor versión de mí.

A Leonor, por esas tardes de sushi que siempre mejoraban mi día, después de múltiples experimentos (fallidos y exitosos).

A Selene, quien durante años me brindó su infinito apoyo y cariño, y a su familia, por la ayuda durante toda la carrera, por festejar mis logros y compartir su tiempo conmigo. Gracias por hacerme sentir parte de su familia.

A Leo, por siempre estar, gracias a ti y a toda tu familia, porque no sólo le dieron un nuevo significado a la amistad, sino también a la palabra ambulancia, los amo.

A innumerables familiares, amigos y conocidos que en algún momento me alentaron, animaron y creyeron en que lo iba a lograr, no se equivocaron, gracias.

Índice general

1	Introducción	1
1.1	Objetivos	4
1.1.1	Objetivo general	4
1.1.2	Objetivos particulares	4
1.2	Hipótesis	4
2	Marco teórico	5
2.1	Procesos de Oxidación Avanzada (POA's)	5
2.2	Semiconductores	5
2.3	Fotocatálisis Heterogénea	7
2.4	Nitruro de carbono grafitico ($g\text{-C}_3\text{N}_4$)	9
2.5	Colorantes orgánicos sintéticos	15
2.5.1	Índigo carmín	19
3	Desarrollo experimental	20
3.1	Síntesis de polvos de $g\text{-C}_3\text{N}_4$	20
3.2	Técnicas de depósito	21
3.2.1	Spin coating	21
3.3	Preparación de los sustratos	23
3.4	Depósito de películas	23
3.4.1	Depósito por Spin Coating	24
3.4.2	Depósito manual	25
4	Técnicas de caracterización	26
4.1	Difracción de Rayos X XRD (X-Ray Diffraction)	26
4.2	Microscopía Electrónica de Barrido SEM (Scanning Electron Microscope)	28
4.3	Reflectancia Difusa DRS (Diffuse Reflectance Spectroscopy)	29
4.3.1	Energía de la Banda Prohibida	30
4.4	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)	32
4.5	Espectrofotometría UV-Vis (Ultravioleta-Visible)	33
4.6	Pruebas de fotocatalisis	35

5	Resultados	37
5.1	<i>Síntesis del g-C₃N₄ en polvo</i>	37
5.2	<i>Depósito de las películas</i>	38
5.3	<i>Caracterización</i>	38
5.3.1	Difracción de Rayos X	38
5.3.2	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	40
5.3.3	Análisis EDS	42
5.3.4	Energía de la banda prohibida (E _g)	43
5.3.5	Espectroscopía de infrarrojo por Transformada de Fourier.	45
5.3.6	Actividad fotocatalítica	46
6	Discusión	50
7	Conclusiones	53
7.1	<i>Trabajo a futuro</i>	53
8	Bibliografía	54

Índice de figuras

Figura 1. Bandas de energía para distintos tipos de materiales. _____	6
Figura 2. Proceso catalítico contra uno no catalítico. _____	7
Figura 3. Pasos elementales que toman lugar en un ciclo fotocatalítico: absorción de luz (i), excitación del electrón (ii), migración del electrón (iii), reacciones de oxidación y reducción (iv), recombinación del electrón geminal (v).. _____	8
Figura 4. Tri-s-triazina. _____	11
Figura 5. Propiedades del nitruro de carbono grafítico g-C ₃ N ₄ . _____	12
Figura 6. Molécula del índigo carmín. _____	20
Figura 7. Difracción de rayos X en un material cristalino. _____	27
Figura 8. Transición de bandas en sólidos: a) Brecha prohibida directa, b) brecha prohibida indirecta. Flecha vertical representa el proceso de absorción, flecha ondeada representa absorción o emisión de fonón [8]. _____	31
Figura 9. Principio operativo de un espectrómetro FTIR. _____	33
Figura 10. Posibles transiciones electrónicas por absorción de radiación UV-Vis. _____	34
Figura 11. Experimentos control (izquierda) y muestra con película (derecha). _____	35
Figura 12. Crisol con PREG50 (g-C ₃ N ₄ sintetizado a partir de urea). _____	37
Figura 13. Películas de g-C ₃ N ₄ . En el recuadro azul (superior izquierda) REG50; en el verde (superior derecha) REG51, muestras por spin coating; en el rojo (inferior) REG52, depósito manual. _____	38
Figura 14. Difractogramas de g-C ₃ N ₄ en películas (REG 50, 51 y 52), polvo (PREG50) y ficha cristalográfica. _____	40
Figura 15. Microscopía electrónica de barrido de las películas de g-C ₃ N ₄ con nafion (a) REG 50 y (b) REG51. _____	41
Figura 16. Microscopía electrónica de barrido de la muestra REG52, con efectos de carga. _____	42
Figura 17. Medición del grosor para la muestra REG52. _____	42
Figura 18. Espectro de EDS de la muestra REG51. _____	43
Figura 19. Cálculo de E _g directa a partir de los datos de reflectancia difusa (DRS) utilizando la Ecuación de Kubelka-Munk para (a) PREG50, (b) REG50, (c) REG51 y (d) REG52. _____	44
Figura 20. Espectro de FTIR de PREG50. _____	45
Figura 21. Espectro de IR de la melamina. _____	46
Figura 22. Índigo carmín en polvo. _____	47
Figura 23. Muestras después de 180 min con luz con fotocatalizador (izquierda) y muestra control (derecha). _____	47
Figura 24. Gráficos de degradación del IC para las muestras REG50, REG51 y REG52. _____	48
Figura 25. Espectros de absorción para la degradación del IC durante 180 minutos. _____	49

Índice de tablas

Tabla 1. Fases del C_3N_4 y algunas de sus propiedades. _____	10
Tabla 2. Algunos métodos de síntesis de $g-C_3N_4$ en los últimos 25 años. _____	13
Tabla 3. Colorantes artificiales en alimentos en México. _____	16
Tabla 4. Programa de temperaturas para la síntesis del $g-C_3N_4$. _____	20
Tabla 5. Soluciones precursoras para el depósito de películas de $g-C_3N_4$. _____	23
Tabla 6. Condiciones para el depósito por Spin Coating _____	24
Tabla 7. Valores de E_g directa para las muestras de $g-C_3N_4$. _____	44

1 Introducción

La contaminación ambiental ha sido un problema a nivel mundial en los últimos años, debido a la rápida urbanización, la agricultura y en mayor parte, al manejo inadecuado de los desechos y desperdicios, los cuales afectan la calidad del aire, agua y suelos. La contaminación es considerada la causa ambiental más grande de enfermedades y muertes prematuras en países en vías de desarrollo, por lo que se han investigado y desarrollado alternativas y soluciones reales a este problema, como es el manejo adecuado de residuos para mejorar la calidad del aire y del agua, principalmente [1].

Se calcula que sólo cerca del 3.5% del agua total de la Tierra es dulce, donde un 70% pertenece a nieves perpetuas, glaciares y capas de hielo, siendo inaccesible; y sólo un 30% se encuentra en estado líquido en suelo y subsuelo [2]. En México esta agua es la que se utiliza para consumo, limpieza personal, agricultura, industria y usos municipales (fuentes, lavado de calles, entre otros).

Existen distintas maneras de clasificar los contaminantes del agua, entre las cuales destacan la clasificación por su naturaleza: químicos, físicos y biológicos; y por su tamaño: materia suspendida, coloidal o disuelta [3].

Una de las industrias que más ha contribuido a la contaminación del agua es la de los colorantes. Los colorantes se usan en grandes cantidades en diversas aplicaciones y productos como cosméticos, alimentos, textiles, cuero y fármacos. En un inicio se utilizaron colorantes naturales, pero éstos fueron desplazados por los colorantes sintéticos que lograron cubrir las necesidades del mercado globalizado debido a su rápida producción [4].

En la industria textil, cerca del 50% del colorante proveniente del proceso de teñido es desechado después de la coloración, por lo que la generación de aguas residuales se encuentra en el orden de 15 galones por libra de tela. Cerca del 60% de los colorantes son colorantes reactivos, los cuales se caracterizan por la formación de un enlace éter con la fibra, el cual garantiza una mayor duración del color en la ropa. Los colorantes sintéticos son diseñados para ser resistentes a la

acción de algunas sustancias químicas, a la degradación y algunos de ellos son muy solubles en el agua [5].

Uno de los colorantes usados en la actualidad es el Índigo Carmín (también conocido como Indigotina), el cual es utilizado para bebidas, caramelos color violeta, confitería y helados azulados [6], y también ha sido utilizado en algunos procedimientos quirúrgicos para la examinación e identificación de lesiones en el tracto urinario debido a que se considera biológicamente inerte [7]; sin embargo, un consumo continuo se ha relacionado con enfermedades como hipertensión, efectos cardiovasculares y respiratorios, carcinogénesis y neurotoxicidad [8], así como irritaciones en piel y ojos [9].

Desafortunadamente, los procesos convencionales de tratamiento de agua no son capaces de eliminar compuestos químicos complejos como son los colorantes, fármacos, compuestos fenólicos, entre otros. Por lo tanto, ha surgido la necesidad de investigar procesos innovadores y eficaces que ayuden en el tratamiento de aguas; entre ellos destacan los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) que son métodos altamente eficientes que aceleran la oxidación y degradación de una amplia variedad de sustancias orgánicas y algunas inorgánicas, hasta la formación de CO_2 y H_2O a partir de la formación de radicales hidroxilo [10].

Entre los distintos POA que existen se encuentran los relacionados con ozono, peróxido de hidrógeno, sonólisis, radiación ultravioleta, reacciones Fenton, fotocátalisis heterogénea y distintas combinaciones que sean capaces de degradar los contaminantes ya sea en agua, aire o suelo [11]. La fotocátalisis heterogénea se considera uno de los POA's más prometedores para la degradación de contaminantes ya que únicamente requiere de un material semiconductor que funja como un fotocatalizador capaz de absorber energía lumínica para generar las especies oxidantes que degraden contaminantes orgánicos. Además, es un proceso amigable con el ambiente al no producir residuos adicionales.

Entre los fotocatalizadores más utilizados y estudiados hasta el momento son el dióxido de titanio (TiO_2) y el óxido de zinc (ZnO). Estos materiales son muy estables

químicamente y no se consideran tóxicos, pero sus brechas prohibidas de 3.2 eV [12] y 3.37 eV [13], respectivamente, les permiten absorber únicamente radiación ultravioleta, por lo que su uso bajo luz visible se ve restringido. Esto ha dado pie a estudiar nuevos materiales que aprovechen la radiación solar y volver más eficiente el proceso.

Uno de los materiales estudiados en los últimos años es el nitruro de carbono gráfico ($g\text{-C}_3\text{N}_4$), el cual ha sido de gran interés en el ámbito de los semiconductores, dado que es uno de los primeros fotocatalizadores que no contienen un metal en su estructura. Sus precursores son de fácil acceso y de bajo costo en la industria (como son la melamina, la urea, entre otros) lo que representa una gran alternativa en términos de precio y rapidez para la producción en cualquier escala. [14]. El $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ha sido utilizado en la producción de hidrógeno [15], degradación de colorantes [16], remoción de óxidos de nitrógeno [17], sensores [18] y celdas fotovoltaicas [19] debido a que el material se activa con radiación visible, siendo ésta otra gran ventaja. Sin embargo, en la mayoría de sus aplicaciones se utiliza el material en “bulto” o polvo, debido a que así se presenta una mayor área de contacto y, por consiguiente, una mejor eficiencia del proceso, pero esto se traduce en una desventaja al momento de remover el material del agua después de su tratamiento.

Para el tratamiento de aguas, es deseable evitar procesos de separación posteriores al proceso de degradación, por lo que una alternativa económica para solucionar este problema es depositar el material a un sustrato para que así pueda ser retirado del medio de reacción una vez finalizado su uso. La desventaja que existe es la reducción de la superficie efectiva y, por ende, se reduce también la eficiencia del material. El objetivo de este trabajo fue obtener nitruro de carbono gráfico en forma de película delgada sobre sustratos de vidrio y evaluar su actividad fotocatalítica como posible semiconductor activo en el visible.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo general

Obtener películas delgadas de nitruro de carbono grafitico ($g-C_3N_4$) y evaluar su actividad fotocatalítica utilizando radiación solar simulada.

1.1.2 Objetivos particulares

- Obtener películas delgadas de $g-C_3N_4$ utilizando diferentes técnicas de depósito.
- Caracterizar las películas mediante difracción de rayos X, SEM, espectroscopía FTIR y espectrofotometría UV-visible.
- Determinar si el material $g-C_3N_4$ en película tiene actividad fotocatalítica mediante la degradación de un colorante disuelto en agua como molécula de prueba.

1.2 Hipótesis

Mediante la adecuada elección de precursores y disolventes será posible obtener el $g-C_3N_4$ en forma de película delgada adherida a un sustrato de vidrio y obtener una adecuada respuesta fotocatalítica.

2 Marco teórico

2.1 Procesos de Oxidación Avanzada (POA's)

Los POA's se caracterizan principalmente por la formación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) como especies altamente oxidantes que, debido a su potencial estándar de reducción de 2.8 V vs ENH, sólo ligeramente menor al del par F_2/HF de 3.05 V [20], se reducen con gran facilidad y a su vez promueven la degradación de contaminantes orgánicos. Estos procesos no producen residuos lodosos, la mayoría no consume reactivos químicos adicionales y son no selectivos, lo que permite la degradación de distintos contaminantes orgánicos y la separación de algunos metales pesados por precipitación en forma de $\text{M}(\text{OH})_x$ [21].

En 1987, Glaze y colaboradores, definieron los primeros POA's mediante los trabajos con ozono y con peróxido de hidrógeno [22], [23], donde las especies formadas resultaron ser especies transitorias poderosas a base de oxígeno. En la actualidad, varios contaminantes orgánicos no degradables se pueden tratar eficientemente utilizando POA'S foto-asistidos, tales como reacciones catalíticas, cuya energía de excitación es brindada por la luz solar [24].

2.2 Semiconductores

Los materiales sólidos pueden clasificarse por su facilidad o dificultad para conducir la corriente eléctrica (conductividad σ o resistividad eléctrica ρ , respectivamente), distinguiéndose 3 grupos: conductores, semiconductores y aislantes.

Los conductores presentan valores de conductividad eléctrica elevados entre 10^4 - 10^7 (Ωm), entre los que destacan los metales como el cobre y la plata. Los aislantes, por otro lado, representan el extremo opuesto, ya que su conductividad oscila entre 10^{-10} a 10^{-20} (Ωm), entre los que se encuentran los cerámicos, el diamante y la mayoría de los polímeros. También existe un grupo de materiales que presentan conductividades intermedias, 10^{-6} a 10^4 (Ωm), se les denomina semiconductores, como lo son el silicio, germanio, arseniuro de galio, entre otros [25].

Este último grupo ha demostrado tener propiedades distintas a los conductores, ya que, en los metales, la conductividad disminuye con el aumento de la temperatura, mientras que en los semiconductores la conductividad aumenta con la temperatura.

A partir de los estudios de la mecánica cuántica en sólidos, se lograron encontrar diferencias en las estructuras electrónicas de ambos tipos de materiales, representándose mediante el concepto de bandas. Las bandas se definen como un conjunto casi continuo de los niveles electrónicos de los átomos presentes en el sólido. Al interactuar los electrones con otros electrones y núcleos, debido a la proximidad en la estructura del sólido, los niveles de energía para cada átomo se desdoblán o dividen en una serie de estados electrónicos muy próximos, que dependen del grado de separación interatómica, comenzando con los niveles electrónicos más externos, siendo los primeros en ser perturbados.

En los semiconductores se forman dos tipos de bandas debido al traslape de los orbitales atómicos (Figura 1); la banda de menor energía (con los electrones de valencia) se llama banda de valencia (BV), y la banda superior en energía (la cual se encuentra vacía de electrones) se llama banda de conducción (BC).

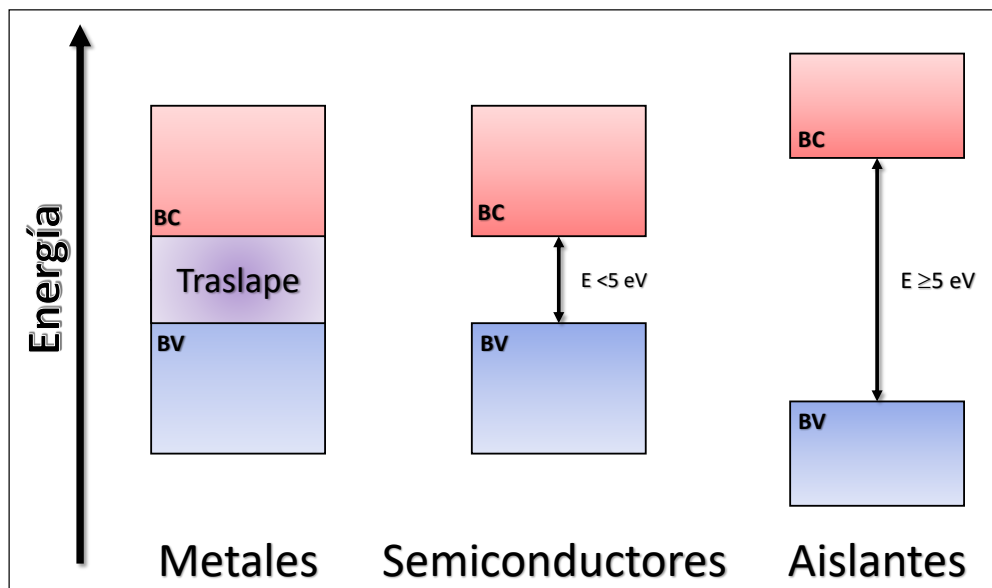


Figura 1. Bandas de energía para distintos tipos de materiales.

Ambas bandas se encuentran separadas por una banda o brecha prohibida, la cual tiene una energía definida para cada semiconductor a cierta temperatura. Dado que en las bandas llenas no se permite conducción eléctrica puesto que no hay niveles de energía desocupados, la única manera de generar conducción es mediante la promoción de un electrón de la BV a la BC. Esto es posible si se le suministra la energía necesaria, es decir, energía igual o mayor a la de la brecha prohibida [26]. Esta energía puede ser de diferente naturaleza, como la energía térmica, mecánica, lumínica, entre otras. Los semiconductores que pueden excitarse con energía luminosa en el intervalo ultravioleta-visible son candidatos para ser fotocatalizadores.

2.3 Fotocatálisis Heterogénea

De acuerdo con la nomenclatura de la IUPAC, un catalizador es un compuesto que aumenta la velocidad de una reacción química, pero que no se consume durante la misma, siendo tanto un reactivo como un producto; sin embargo, éste no afecta el equilibrio de la reacción ni a su termodinámica.

Luego entonces, un fotocatalizador es aquel catalizador que, tras la absorción de luz, es capaz de producir una reacción química [27]. El término de heterogénea hace referencia a que el fotocatalizador se encuentra en una fase distinta a los reactivos que pueden ser gaseosos o líquidos, y las reacciones ocurren en la superficie del catalizador sólido, por fenómenos de adsorción y desorción [28].

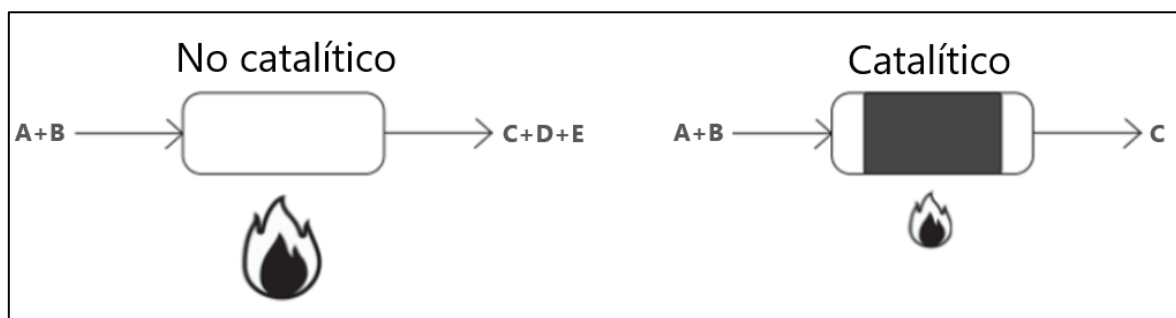


Figura 2. Proceso catalítico contra uno no catalítico [29].

Los procesos no catalíticos usualmente no son selectivos y requieren una alta temperatura de reacción. Los procesos catalíticos son selectivos y se pueden llevar a cabo a baja temperatura, como se muestra en la Figura 2. Ahorran energía, reducen contaminación y producen materiales que, de otra forma, no se pueden obtener [29].

Usualmente, en la fotocatalisis heterogénea el fotocatalizador es un semiconductor capaz de absorber los fotones con los que se irradia, esto ha sido una herramienta importante para la reparación del medio ambiente, producción de energía a través de la separación de las moléculas de agua, y recientemente, para la síntesis de compuestos orgánicos.

Una vez que el fotón es absorbido, se produce un par electrón-hueco (e^-h^+), el cual promueve las reacciones de reducción y oxidación, respectivamente, en la superficie del material, donde estará en contacto con las especies en disolución. En la Figura 3 se puede observar una representación simplificada de los pasos elementales.

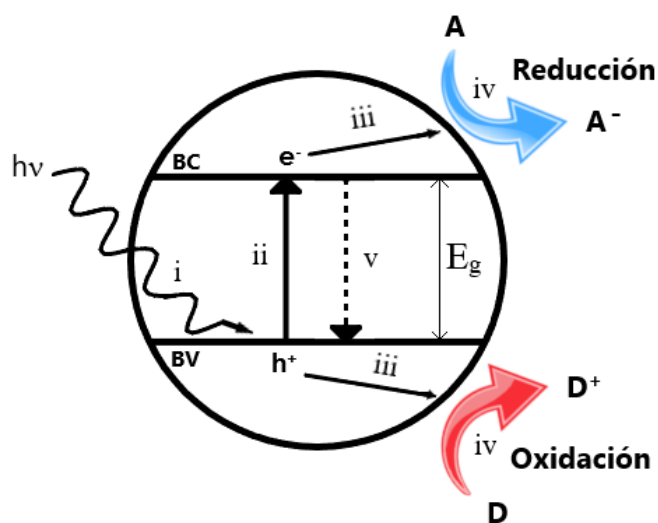
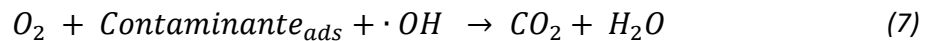
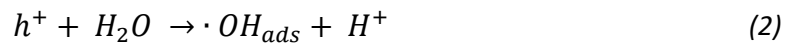
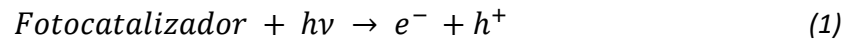


Figura 3. Pasos elementales que toman lugar en un ciclo fotocatalítico: absorción de luz (i), excitación del electrón (ii), migración del electrón (iii), reacciones de oxidación y reducción (iv), recombinación del electrón geminal (v). [30].

El par electrón-hueco es producido al momento de que un fotón con la energía adecuada promueve al electrón a la banda de conducción, creando un hueco en la

banda de valencia, el cual funciona como una entidad con carga positiva [31]. Posteriormente, los pares electrón-hueco que se encuentren en la superficie del material serán responsables de los intermediarios y productos en el proceso de fotocátalisis, entre las que destacan las siguientes reacciones [32].



Los fotocatalizadores que más se han estudiado absorben luz en el intervalo del UV, esto representa una desventaja en costo y eficiencia, ya que al tratar de utilizar luz visible, se aprovecha una cantidad limitada de radiación (< 5%), por lo que recientemente se han investigado y desarrollado materiales capaces de absorber luz en la región del visible, ya que esto permitiría un mejor aprovechamiento de la radiación solar que se recibe [33]. Dentro de los semiconductores considerados como fotocatalizadores activados con luz visible se encuentra el novedoso nitruro de carbono gráfitico, cuya brecha prohibida es de 2.7 eV.

2.4 Nitruro de carbono gráfitico (g-C₃N₄)

El nitruro de carbono gráfitico, usualmente representado como g-C₃N₄, es un sólido semiconductor polimérico libre de metales, su apariencia es de un polvo de color amarillo claro, pero puede variar ligeramente dependiendo de los precursores y métodos utilizados. Ha sido utilizado como catalizador en los últimos años gracias a su alta resistencia térmica en aire y a la gran estabilidad por corrosión en ambientes químicos [34].

La ventaja de tener el fotocatalizador en forma de película delgada adherido a un sustrato representa una alternativa de bajo costo para la recuperación del material después del tratamiento en aguas, sin embargo, existen pocos estudios que reporten la obtención de g-C₃N₄ en forma de película delgada.

Existen siete fases identificadas del nitruro de carbono, cada una con propiedades distintas entre ellas, como se indica en la Tabla 1; sin embargo, el g-C₃N₄ ha despertado el interés por sus propiedades ópticas y estabilidad; el valor de su brecha prohibida es el menor de entre todas las fases, el cual puede ser resultado de las estructuras electrónicas por las que está conformada. De igual forma, es estable a temperaturas de hasta 600 °C en aire a condiciones normales de presión, empezando a descomponerse a temperaturas mayores y hasta los 750°C, donde se transforma completamente a óxidos de nitrógeno y carbono. [35].

Dependiendo de la fase presente, esta brecha puede oscilar entre 0.93 a 5.49 eV [36], aunque se ha demostrado mediante estudios teóricos que el alótropo más estable en condiciones ambientales es el g-C₃N₄. También es considerado como el primer fotocatalizador libre de metales; su primer aplicación fue para la producción de hidrógeno [37], de ahí que múltiples estudios acerca de la reparación del medio ambiente se han tratado de llevar a cabo con este material.

Tabla 1. Fases del C₃N₄ y algunas de sus propiedades [36].

Fase C ₃ N ₄	Brecha prohibida (eV)	Estructura cristalina
Alfa	5.49	Trigonal
Beta	4.85	Trigonal
Cúbica	4.30	Cúbica
Pseudocúbica	4.13	Tetragonal
g-h-triazina	2.97	Hexagonal
g-h-heptazina	2.88	Hexagonal

g-o-triazina	0.93	Ortorrómbica
--------------	------	--------------

El valor de su brecha prohibida y su área superficial disponible son características favorables en el estudio de fotocatalizadores, por lo que ha sido utilizado para reacciones foto-inducidas, destacando su uso para la producción de hidrógeno y degradación de contaminantes. [38], [34].

El valor de la brecha energética media del g-C₃N₄ de 2.7 eV, le permite que pueda absorber la luz visible alrededor de los 460 nm [39]. Su estructura química está conformada por una tri-s-triazina (Figura 4), como unidad monomérica, la cual son tres anillos a base de carbono y nitrógeno unidos por enlaces covalentes sp². Éstos forman una geometría triangular por bloque, que le otorga propiedades químicas, fotoquímicas y térmicas estables, manteniéndose inalterable en ambientes básicos y ácidos. Su solubilidad es casi nula en disolventes como agua, etanol, dietiléter y THF [36].

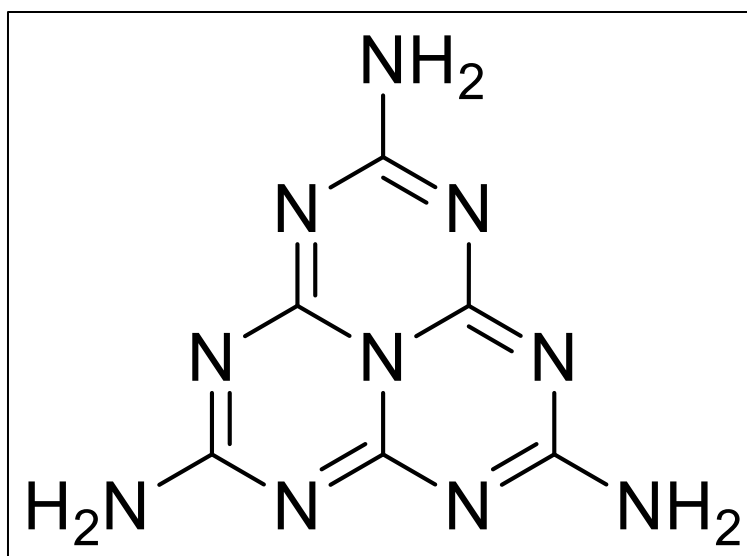


Figura 4. Tri-s-triazina.

En la Figura 5 se muestra la estructura del g-C₃N₄, el cual presenta propiedades electrónicas debido a los sistemas π conjugados de la unidad monomérica que se conservan a lo largo del polímero, así como propiedades básicas, tanto de Brönsted

como de Lewis, en las zonas terminales de la estructura, en donde se pueden encontrar grupos $-NH$ y $-NH_2$, estos mismos grupos amino también aportan una impureza de hidrógenos y un porcentaje relativo de hidrógenos dependiente del porcentaje de polimerización.

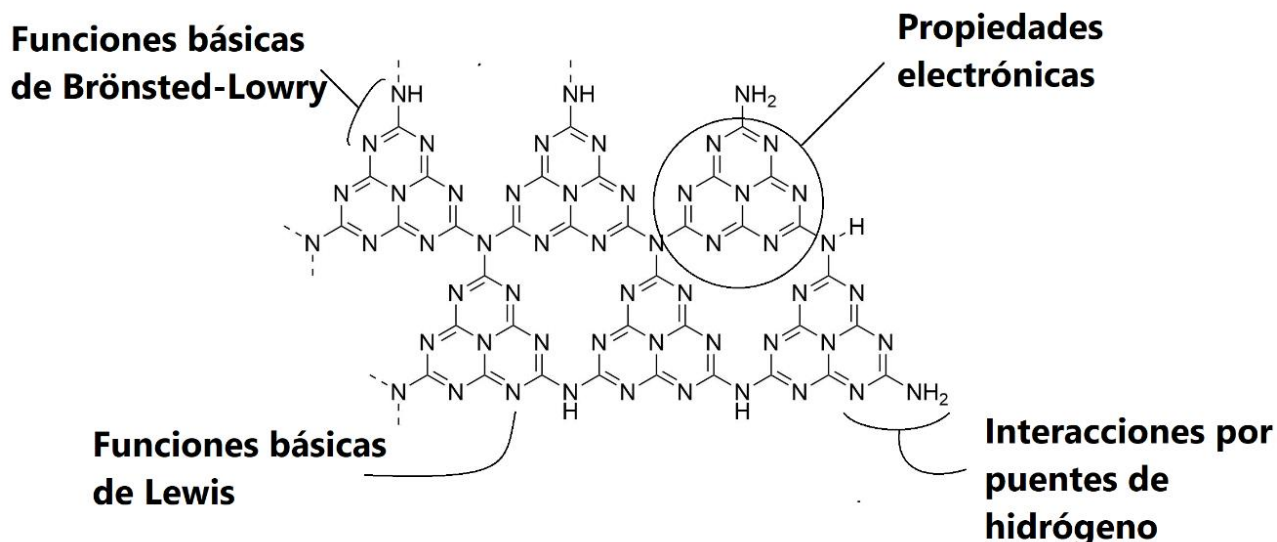


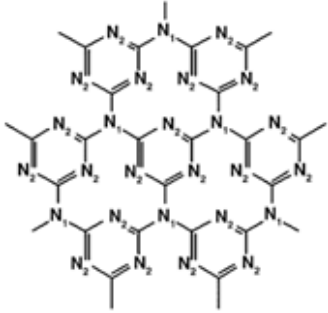
Figura 5. Propiedades del nitruro de carbono grafítico $g-C_3N_4$.

El $g-C_3N_4$ se ha producido en forma de polvos por diferentes métodos, como hidrotérmico, descomposición, pirólisis, entre otras; además, este fotocatalizador ha sido sintetizado a partir de diferentes precursores, los cuales contienen carbono y nitrógeno principalmente en su estructura, como son la urea, la melamina, el ácido cianúrico, tiourea, dicianidamida y mezclas de estos en cantidades estequiométricas, dependiendo del método de síntesis [40]–[47].

En la Tabla 2 se presentan algunas de las técnicas empleadas, así como los precursores y condiciones utilizadas.

Tabla 2. Algunos métodos de síntesis de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ en los últimos 25 años.

Precursor	Técnica	Condiciones	Observaciones
4,6-difluoro-N,N-bis(trimetilsilil)-1,3,5-triazina-2-amina y 4,6-dicloro-N,N-bis(trimetilsilil)-1,3,5-triazina-2-amina [40]	Depósito químico en fase vapor (CVD)	Reacción en una caja de guantes (N_2) o con reactor Schlenk y línea de vacío. Para la película: 450 a 500 °C de 1 a 2 horas en sustratos de sílice, SiO_2 , HOPG (grafito pirolítico altamente orientado) y berilio.	<ul style="list-style-type: none"> • El intermediario es un líquido que se purifica y luego se deposita. • Grosor de las películas entre (1200 – 1400) Å. • Amorfo.
Melamina y cloruro de cianógeno [41]	Descomposición térmica en condiciones supercríticas.	Presiones de 130 MPa y temperaturas de 250 °C. Disolvente: Et3N (Et=C ₂ H ₅).	<ul style="list-style-type: none"> • Producto con micro cristalitos (semicristalino). • La reacción es parcial. • Relación C/N 0.83 en promedio.
Tricloromelamina [42]	Descomposición a baja temperatura	Síntesis por 3 métodos distintos: Schlenk, Autoclave y reactor con filamento de nicromo.	<ul style="list-style-type: none"> • Rendimientos de ~60% • Calentamiento hasta ~600 °C
Cloruro cianúrico con cianamida de calcio [43]	Autoclave con glass-liner	Se añadió en mezcla estequiométrica a la fórmula C_3N_4 a una autoclave entre (500 a	<ul style="list-style-type: none"> • Material cristalino.

		<p>650) °C durante 10 horas, dejar enfriar a temperatura ambiente.</p> <p>Se lavó con etanol absoluto para eliminar impurezas.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Menor a 5 horas denota una reacción incompleta. • Mayor a 12 horas no representa un daño significativo a la cristalinidad.
<p>Cloruro cianúrico con amida de sodio [44]</p>	<p>Teflon-lined autoclave</p>	<p>Cantidades estequiométricas se añadieron junto con 90% del volumen de benceno. Con 8 a 12 horas a (180-220) °C.</p> <p>Se enfrió a temperatura ambiente y lavó 3 veces con agua y una con acetona. Secar al vacío a 50 °C durante varias horas.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Aseguran tener la siguiente estructura: 
<p>Tricloruro cianúrico con 10% de exceso de azida de sodio [45]</p>	<p>Reacción de descomposición térmica</p>	<p>Se recristalizó en tolueno destilado a -20 °C.</p> <p>Se calentó a 200 °C en un reactor.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Material amorfo, la cristalinidad y la relación estequiométrica de C/N dependen de la presión aplicada al sistema. • Atmósfera de N₂

Melamina [46]	Pirólisis en un tubo de cuarzo.	1 hora a 300 °C, 2 horas a 600 °C, 0.5 horas a 300 °C, 1 hora en vacío a 650 °C.	<ul style="list-style-type: none"> • Es necesario una hora a 300 °C para lograr la policondensación de la melamina a melam (considerado en estudios más recientes como <i>melem</i>) y de ahí la polimerización.
Cianurato de melamina [47]	Pirólisis en crisol	Se molió la muestra, se trató en 25 mL de H ₂ SO ₄ 1 M (12 horas). Secado al aire durante 6 horas. 4 g se colocaron en un crisol y se metieron a un hornito tubular durante 50 min a 650 °C.	<ul style="list-style-type: none"> • Relación 1.67 y 1.45 N/C a 450 y 700 °C, respectivamente. • Rendimiento del 15 % m/m. • Los productos obtenidos entre 650 y 700 °C están compuestos principalmente por nanohojas/nanocapas de C₃N₄.

2.5 Colorantes orgánicos sintéticos

Como se mencionó previamente, los colorantes orgánicos constituyen una fuente importante de contaminación del agua, ya que al no ser biodegradables se requieren métodos avanzados para su eliminación. En general, el uso de colorantes y pigmentos se ha aprovechado para fines estéticos con gran influencia en nuestras emociones. En la industria química se han desarrollado miles de colorantes para diversos usos. Tradicionalmente, los colorantes orgánicos han sido utilizados para la tinción de telas, aunque actualmente el uso se ha extendido a otras industrias como la industria farmacéutica, alimenticia, entre otras [48].

En los colorantes orgánicos, el color depende del número de dobles enlaces conjugados que tenga la molécula y es consecuencia de la acción conjunta de dos agrupaciones atómicas distintas: el cromóforo y el auxocromo. El cromóforo es la región donde se encuentra el sistema pi-conjugado donde se presentan transiciones del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, y el auxocromo es un grupo funcional con pares electrónicos no compartidos que modifican la intensidad (efecto hiperocrómico o hipocrómico) o el color (efecto batocrómico o hipsocrómico), pero que por sí mismos no presentan color.

En la industria textil los colorantes orgánicos más utilizados son azoderivados, trifenilmetanos, compuestos heterocíclicos y de composición polimérica. Entre estos, los azoderivados son los más convenientes debido a alta estabilidad en el agua, a la acción de los detergentes, al calor y a la luz, gracias al sistema pi conjugado del enlace N=N [49].

En la industria alimentaria, la FDA ha aprobado 9 colorantes orgánicos sin restricciones en los alimentos, 7 con el código FD&C (Azul No. 1 y 2, Verde No. 3, Rojo No. 3 y 40, Amarillo No. 5 y 6), Naranja B y Rojo Cítrico No. 2 [50]. En México [6] se utilizan diversos colorantes en la industria alimenticia, los cuales se pueden observar en la Tabla 3.

Tabla 3. Colorantes artificiales en alimentos en México.

Nombre común	Código	Usos	Otros nombres
Amarillo anaranjado S	E-110	Refrescos de naranja, helados, caramelos o postres	Amarillo Crepúsculo, Amarillo Anaranjado S, Amarillo Naranja RGL, Amarillo 6 o Amarillo Ácido 17.

Amarillo de quinoleína	E-104	En refrescos con sabor a cítricos, bebidas alcohólicas, licores, conservas vegetales, cárnicos, pasteles y helados.	Quinolina, Quinolín, Amarillo Ácido 3 o Amarillo Alimentario 13.
Azorrubina o carmoisina	E-122	Se utiliza para conseguir el color “frambuesa” en caramelos, helados y postres.	Carmoisina, Colorante de Fresa o Rojo 5.
Azul patente V	E-131	Utilizado para conseguir tonos verdes en los alimentos, se utiliza en conservas vegetales y mermeladas, en pastelería, caramelos y bebidas.	Azul Patentado 5.
Eritrosina	E-127	Común en alimentos con aroma de fresa, como lácteos, mermeladas,	Rojo Ácido 51, Rojo 3 o Rojo 14.

		gelatinas y caramelos. También se usa en derivados cárnicos, patés de atún o de salmón.	
Indigotina	E-132	Bebidas, caramelos color violeta, confitería y helados azulados.	Indigotín, Carmín Índigo o Azul Laca 2.
Negro brillante BN	E-151	Casi exclusivo para colorear regaliz, caramelos y salsas.	Negro PN o Negro 1.
Tartrazina	E-102	Repostería, fabricación de galletas, derivados cárnicos, sopas preparadas, conservas vegetales, helados y caramelos y para bebidas refrescantes a las que confiere color "limón".	Tartracina, Amarillo 5 FD&C, Amarillo Ácido 23 o Amarillo Alimentario 4.

2.5.1 Índigo carmín

El índigo carmín (Figura 6), también conocido como indigotina, es un colorante sintético y una sal orgánica. Es un derivado del colorante índigo, éste último utilizado para la tinción de azul de las telas de algodón, como la mezclilla, desde 1915 [51].

Existen distintos métodos de síntesis, pero la más común es la sulfonación directa del índigo y la adición de dos equivalentes de hidróxido de sodio para la obtención de la sal. Este procedimiento se empezó a utilizar debido a que el colorante índigo no es soluble en agua, pero al agregar dos grupos sulfonato, la molécula se vuelve soluble [51].

Es utilizado como colorante alimenticio con el código E-132, azul ácido 74 o Azul Laca 2 en helados, dulces, bebidas, polvos [6]. En México, de acuerdo al Diario Oficial de la Federación, la concentración máxima permitida es de 1000 mg/kg en productos lácteos saborizados, lácteos combinados saborizados, leche saborizada y mezclas de leche con grasa vegetal saborizada; mientras que la mínima se halla en leche fermentada o acidificada, de 6 mg/kg [52].

Otro de los usos es como indicador pH con un intervalo de 11.5 a 14, donde el índigo carmín vira de azul a amarillo, y también un indicador redox, donde la solución en su estado reducido presenta una coloración amarilla y la oxidada una tonalidad verde, con un intermediario de color rojo; sin embargo, la coloración inicial en las reacciones redox con índigo carmín se debe a la solución reductora y no a la molécula en sí. Otro de los usos es en procedimientos médicos, ya que es un colorante que se filtra rápido por los riñones desde la sangre, y su coloración permite identificar el tracto urinario durante una cirugía [53].

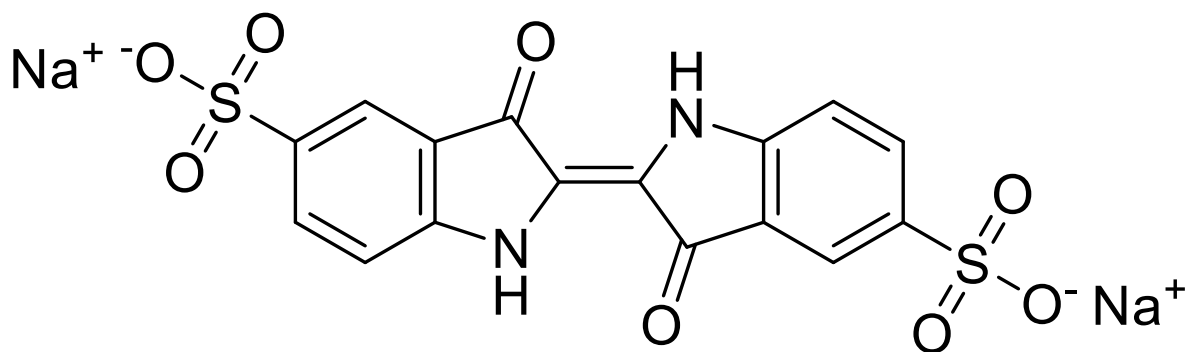


Figura 6. Molécula del índigo carmín.

3 Desarrollo experimental

En este capítulo se explica la metodología utilizada para la obtención de películas de nitruro de carbono gráfico a partir de este material en polvo. Se exploraron diversos procedimientos para lograr el anclaje del material en polvo en sustratos de vidrio, analizando diferentes parámetros para lograr el recubrimiento.

3.1 Síntesis de polvos de g-C₃N₄

Para obtener el polvo de g-C₃N₄, primero se introdujeron 5 gramos de urea (Sigma-Aldrich, 99% pureza) finamente molida a un crisol. El crisol se llevó a una mufla con control de temperatura y se programó la rampa mostrada en la Tabla 4.

Tabla 4. Programa de temperaturas para la síntesis del g-C₃N₄.

Paso	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
1	50	0
2	550	110
3	550	120
4	APAGADO	---

Se dejó enfriar toda la noche y el producto se almacenó en un vial para luego ser utilizado en las pruebas de depósito.

3.2 Técnicas de depósito

Las propiedades superficiales de un material pueden variar dependiendo de la escala en la que se encuentre, especialmente si una o más de sus dimensiones están confinadas. Este es el caso de materiales bidimensionales o películas delgadas y en general de materiales nanométricos. En películas delgadas, dichas propiedades superficiales pueden variar dependiendo de la técnica de depósito que se utilice; esto es debido a las características superficiales específicas que se obtienen con cada método de depósito. Las características de los materiales bidimensionales pueden satisfacer necesidades que, en forma en bulto, no podrían o serían difíciles de cumplir [54]. La obtención de películas delgadas puede efectuarse mediante procesos físicos o químicos. Como ejemplos de procesos físicos están la evaporación térmica, la pulverización catódica (*sputtering*) y la ablación láser. Entre los métodos químicos se puede mencionar la técnica por sol-gel, el depósito químico en fase vapor, el rocío pirolítico, entre otros [54].

En este trabajo se estudió la posibilidad de obtener el g-C₃N₄ adherido a un sustrato de vidrio en forma de película delgada. Se probaron diferentes métodos de depósito, teniendo resultados favorables con *spin-coating* y depósito manual.

3.2.1 Spin coating

Es una técnica para la fabricación de películas delgadas mediante el goteo del material sobre un sustrato plano que está girando [55].

En el equipo se coloca un sustrato al que se le deposita el material por inyección mientras empieza a girar a altas o bajas velocidades, con la finalidad de cubrir el sustrato mediante el principio de la fuerza centrífuga y así obtener películas delgadas homogéneas. En caso de ser necesario, se le puede realizar un tratamiento térmico a la muestra para eliminar el disolvente, el cual suele ser de naturaleza volátil para una evaporación instantánea.

El proceso completo puede explicarse en cuatro pasos [55].

En el primer paso, la solución contenedora del material es depositada al centro del sustrato o en una orilla, de tal manera que, al momento de la rotación, el material

se disperse de manera homogénea sobre la superficie. Dependiendo de la solución, el sustrato puede empezar a girar a bajas velocidades desde este punto [56].

En el segundo paso, la velocidad aumenta hasta llegar a un máximo y es durante este paso que gran parte de la disolución se proyecta a las paredes del contenedor, esto para eliminar el exceso de material y permitir la formación de una película sobre el sustrato.

Posteriormente, en el tercer paso, la velocidad de rotación se mantiene constante, esto permite que la película adquiera una apariencia homogénea sobre todo el sustrato y un grosor constante.

Por último, en el cuarto paso, una vez terminado el giro, si es que aún queda disolvente presente en la muestra, éste se evapora mediante tratamiento térmico o a temperatura ambiente, esto conlleva a la disminución del grosor de la película.

Algunas de las ventajas que presenta este método son:

- El grosor de la película puede ser ajustado modificando las velocidades de revolución.
- El depósito se lleva a cabo de manera rápida, algunos en cuestión de segundos.
- Se requiere una pequeña cantidad de muestra para poder depositarse.

Sin embargo, también existen desventajas:

- Entre más grande y largo sea el sustrato, más dificultad hay de producir una película homogénea.
- Si la viscosidad del disolvente o de la disolución depende mucho de la fricción, la película tendrá zonas más gruesas que otras y, por lo tanto, no será homogénea.
- La técnica es dependiente de la velocidad y distancia a la que es depositado el material sobre el sustrato.
- El *Spin-Coater* debe limpiarse inmediatamente después del depósito debido al material que salpica dentro del equipo.

Para este depósito se utilizó un *Spin-Coater* modelo WS-650MZ-23NPPB Laurell Technologies. En todos los casos se realizó una limpieza previa de los sustratos como se describe a continuación.

3.3 Preparación de los sustratos

Para todos los depósitos se utilizaron sustratos de vidrio de 1.25 cm de ancho por 2.5 cm de largo. Se optó por realizarle defectos a la superficie del sustrato, por lo que con una lija Fandeli© de grano 50, se le dio un aspecto esmerilado a una de las caras del sustrato mediante frotamiento directo por 20 minutos, esto con el fin de aumentar la cantidad de g-C₃N₄ depositado gracias a las rugosidades y grietas que tendrá la superficie.

Para remover cualquier tipo de impurezas en la superficie, se sometieron a un proceso de limpieza. Los sustratos fueron sumergidos en un recipiente de vidrio con tricloroetileno durante 15 minutos dentro de un baño ultrasónico, enseguida el disolvente fue sustituido por acetona y luego por metanol, continuando con el mismo procedimiento. Por último, los sustratos se secaron con nitrógeno a presión.

3.4 Depósito de películas

Se prepararon dos disoluciones distintas para los depósitos de películas, utilizando una mezcla de etanol y nafión (Sigma-Aldrich, CAS:31175-20-9), que se utilizó como solución contenedora del g-C₃N₄, las cuales se describen en la Tabla 5.

Tabla 5. Soluciones precursoras para el depósito de películas de g-C₃N₄.

Disolución	Método	g-C ₃ N ₄ (mg)	Etanol (mL)	nafión (μL)	Tiempo baño ultrasónico (h)
1	Spin-coating	50	5	100	8
2	Manual	50	10	200	8

El nafión es un copolímero iónico perfluorado sulfonado que ha llamado la atención desde sus inicios debido a sus propiedades conductoras, y que ha sido utilizado en

forma de membranas como sensor o como membrana intercambiadora de protones [57], [58]. Estudios más recientes han aprovechado sus propiedades como adhesivo que, aunadas a sus propiedades iónicas, permiten la adherencia de materiales en forma de película para estudios electroquímicos [59], [60]. Además, el nafión está disuelto principalmente en alcoholes alifáticos, por lo que presenta una buena solubilidad en disolventes como etanol; por su parte, el etanol es un disolvente con un relativo bajo punto de ebullición (78 °C), por estas razones se decidió utilizar el nafión como adhesivo para el g-C₃N₄ en los sustratos de vidrio y el etanol como disolvente.

3.4.1 Depósito por *Spin Coating*

Se depositó la disolución 1 de manera manual con ayuda de una pipeta volumétrica de 1000 µL. Se acercó la punta de la pipeta al sustrato sin que hubiera contacto directo. El goteo se realizó de manera pausada y continua, de manera que todo el volumen se depositara en 4 minutos.

Se realizaron dos muestras distintas por este método, las cuales se describen en la Tabla 6. Una vez depositado el material, las muestras se llevaron a una Estufa Universal UN 30 MEMMERT, donde se dejaron a 70 °C durante 30 minutos para eliminar el disolvente que quedara remanente. Una vez que se enfriaron a temperatura ambiente, se almacenaron para las pruebas posteriores.

El depósito se realizó utilizando un *Spin Coater* Laurell WS-650MZ-23NPPB.

Tabla 6. Condiciones para el depósito por *Spin Coating*

Muestra	Vol. Depositado (µL)	rpm	Aceleración (rpm/s)	Tiempo (min:seg)
REG50	500	750	900	4:30
REG51	500	1500	1800	4:30

3.4.2 Depósito manual

Para la muestra REG52 se colocó cada sustrato dentro de un vaso de precipitados de 30 mL, colocando la zona esmerilada hacia arriba. Después, se tomó la disolución 2 y se añadieron 2 mL a cada uno de los vasos, de tal manera que los sustratos se cubrieran por completo.

La elección del vaso de precipitados se basó en el tamaño del fondo, de tal manera que el sustrato cupiera y se minimizara el volumen agregado, reduciendo la cantidad de material que no se depositara.

Posteriormente se llevaron a la Estufa a 70 °C durante una hora, luego se dejaron enfriar a temperatura ambiente, se retiraron de los vasos con ayuda de unas pinzas y finalmente se almacenaron para su posterior caracterización.

4 Técnicas de caracterización

Los equipos de caracterización y análisis fueron proporcionados por el Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la UNAM, CDMX, México.

4.1 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X (DRX o XRD, por sus siglas en inglés) es una técnica no destructiva utilizada para la caracterización de materiales cristalinos, que nos provee información acerca de su estructura, las fases, orientación preferencial; y parámetros estructurales como son el tamaño de partícula, cristalinidad, entre otros.

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética, descubiertos por Wilhelm Conrad Roentgen a finales de 1895, entre sus características y propiedades se encuentran las siguientes [61]:

- Tienen una longitud de onda en el rango de 0.1 nm a 10 nm.
- Son eléctricamente neutros (al igual que las otras radiaciones electromagnéticas), por lo que no interactúan con electrones a través de fuerzas coulómbicas.
- Viajan en línea recta a la velocidad de la luz, por lo que pueden ser redirigidos y enfocados para irradiar zonas específicas de un objeto o persona.
- Producen efectos biológicos y químicos, por lo que pueden afectar a un organismo por la ionización producida y/o por cambios celulares, responsables de trastornos o mutaciones futuras.
- No son visibles para el ojo humano o animal, por lo que su detección únicamente es posible por instrumentos especializados (detectores) o métodos fotográficos.

La técnica de DRX fue propuesta en 1912 por el físico alemán Max von Laue; posteriormente, en 1913, William Henry Bragg y William Lawrence Bragg (padre e hijo) determinaron las primeras estructuras del cloruro de sodio, mediante una relación donde se explica que, para una familia de planos, ocurre una interferencia constructiva si la diferencia entre distancias es igual a un número entero de

longitudes de onda, como se explica en la Figura 7, esta expresión, conocida como la ley de Bragg, se expresa de la siguiente manera:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen } \theta \quad (8)$$

Donde λ es la longitud del rayo X, d_{hkl} es la distancia entre los planos cristalográficos sucesivos de una familia de planos paralelos definidos por los índices de Miller hkl , y θ es el ángulo entre la dirección del haz incidente y el plano, siendo la mitad del ángulo de dispersión 2θ .

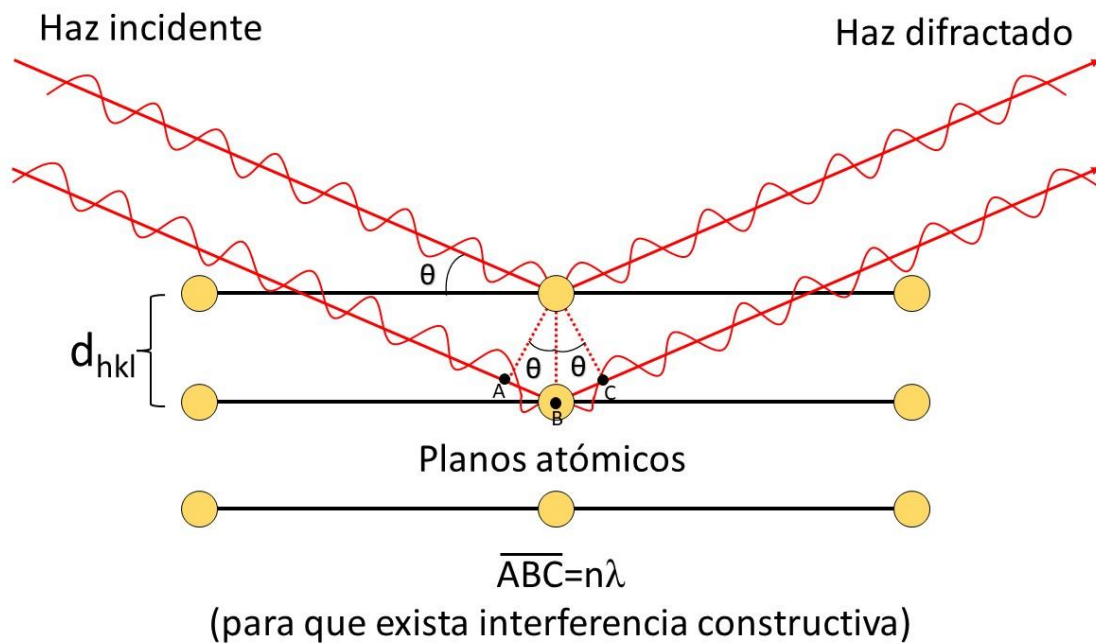


Figura 7. Difracción de rayos X en un material cristalino.

Las señales en la difracción son producidas por la interferencia constructiva de los rayos X dispersados en ángulos específicos por cada conjunto de planos en la muestra. Por lo tanto, un patrón de rayos X es como la huella digital de un material determinada por los arreglos atómicos periódicos de su estructura [62].

Mediante la caracterización de XRD se analizaron las muestras para determinar el compuesto y la fase cristalina presente, el experimento se realizó con un Difractómetro de Rayos X Rigaku Ultima IV ($\text{CuK}\alpha$ 1.5406 Å, 40kV, 44 mA).

4.2 Microscopía Electrónica de Barrido

Un microscopio óptico sólo puede magnificar una muestra hasta 2000 veces (2000x) el tamaño de un objeto, resolviendo detalles de hasta 0.2 μm . La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) permite observar muestras con una resolución de unos 4 nanómetros con magnificaciones de hasta 300000x [63].

Los microscopios electrónicos de barrido cuentan con un cañón electrónico en una columna de alto vacío, necesaria para que el haz de electrones viaje hacia la muestra. El haz es colimado por una serie de lentes electrónicas y focalizado sobre la muestra analizada.

A diferencia de los microscopios ópticos, los detectores no forman una imagen real, sino existen detectores que registran las señales originadas por la interacción entre el haz de electrones y la muestra a medida que el haz se va desplazando por la superficie, este barrido se produce línea por línea, y finalmente la imagen es procesada y visualizada en el sistema final de observación (pantalla o monitor) donde se puede procesar convenientemente.

Existen distintos tipos de señales que se emiten debido a la interacción entre el haz de electrones y la muestra y, por lo tanto, distintos tipos de detectores con los que puede estar equipado el microscopio.

Electrones Secundarios SEI (Secondary Electron Image). Los electrones secundarios son electrones dispersados inelásticamente, estos electrones se caracterizan por tener una baja energía (<50 eV) y son los responsables de las imágenes de máxima resolución debido a la interacción con una pequeña zona superficial.

Electrones Retrodispersados BEI (Backscattered Electron Image). Son electrones de altas energías (10-30 keV) dispersados de forma elástica por los átomos de la muestra. Estos electrones no ofrecen una imagen de alta resolución, sino que ofrecen información acerca de la composición a partir de una imagen en tonalidades de grises. A mayor número atómico, la zona aparecerá más brillante.

Detector de Rayos X de Energía Dispersiva EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy). Una muestra alcanzada por el haz de electrones emite rayos X característicos que permiten la identificación de los elementos que componen dicha muestra, los rayos X son detectados por un sistema que produce pulsos de altura proporcional a la energía del fotón incidente. El análisis cuantitativo se lleva a cabo si la presencia del elemento en el área de la muestra es al menos del 1% [63].

Las muestras analizadas por SEM se llevaron a cabo con un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-7600F.

4.3 Reflectancia Difusa

La reflectancia, que es la cantidad base que caracteriza el proceso de reflexión, se define como la razón de la radiación reflejada entre la radiación incidente. Generalmente la reflectancia tiene dos componentes, una regular (o especular) y otra difusa. La reflectancia especular es, generalmente, perpendicular a la superficie de la muestra, mientras que la difusa es la que ha sido difundida en todas las direcciones. En áreas mayores a 10 cm², la suma de ambas reflectancias contribuye a la reflectancia total de la superficie. Sin embargo, en mediciones de laboratorio, usualmente las áreas son más pequeñas (<10 cm²), en este caso, la reflectancia difusa predomina y depende principalmente de la composición [64].

El análisis de reflectancia difusa se lleva a cabo si las dimensiones de la partícula son similares o menores que la longitud de onda, ya que entonces las contribuciones de reflexión, refracción y difracción son imposibles de separar.

A través de la espectroscopía de reflectancia difusa (DRS, por sus siglas en inglés) se puede obtener el valor de energía de la brecha prohibida para un material semiconductor. Kubelka y Munk propusieron un modelo que describe el comportamiento de la luz que viaja en un material que dispersa la luz, que está basado en las siguientes ecuaciones diferenciales:

$$-di = -(S + K)idx + Sjdx \quad (9)$$

$$dj = -(S + K)jdx + Sidx \quad (10)$$

Donde i y j representan las intensidades de la luz que viaja a través de la muestra hacia sus superficies no iluminadas e iluminadas, respectivamente; dx es el segmento diferencial a lo largo de la trayectoria de la luz; S y K son los llamados coeficientes K-M de dispersión y absorción, respectivamente. Estas dos últimas cantidades no tienen un significado físico por sí mismas, aunque parecen representar porciones de la luz dispersada y absorbida, respectivamente, por unidad vertical de longitud.

En el caso límite de una muestra infinitamente gruesa, el grosor y el porta muestras no tienen influencia en el valor de la reflectancia (R). En este caso, la ecuación de Kubelka-Munk para cualquier longitud de onda se escribe de la siguiente manera:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \equiv F(R_\infty) \quad (11)$$

Donde $F(R_\infty)$ es la llamada función de Kubelka-Munk donde $R_\infty = R_{\text{muestra}}/R_{\text{estándar}}$ [65].

4.3.1 Energía de la banda prohibida

Representando parabólicamente las bandas de conducción y de valencia, se define a la banda prohibida (E_g) como la diferencia de energía entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción y están relacionadas a través de la ecuación (12) [65]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/n} \quad (12)$$

Donde α es el coeficiente de absorción lineal del material, $h\nu$ es la energía del fotón, A es la constante de proporcionalidad. Cuando la dispersión es perfectamente difusa en el material, el coeficiente de absorción K es igual a 2α ($K=2\alpha$). En este caso, consideramos el coeficiente S como constante con respecto a la longitud de onda, por lo que la expresión se puede reordenar de la siguiente manera:

$$[F(R_\infty)h\nu]^n = B(h\nu - E_g) \quad (13)$$

A partir de esta ecuación se puede determinar el valor de la E_g del material al graficar $[F(R_\infty)h\nu]^n$ contra $h\nu$.

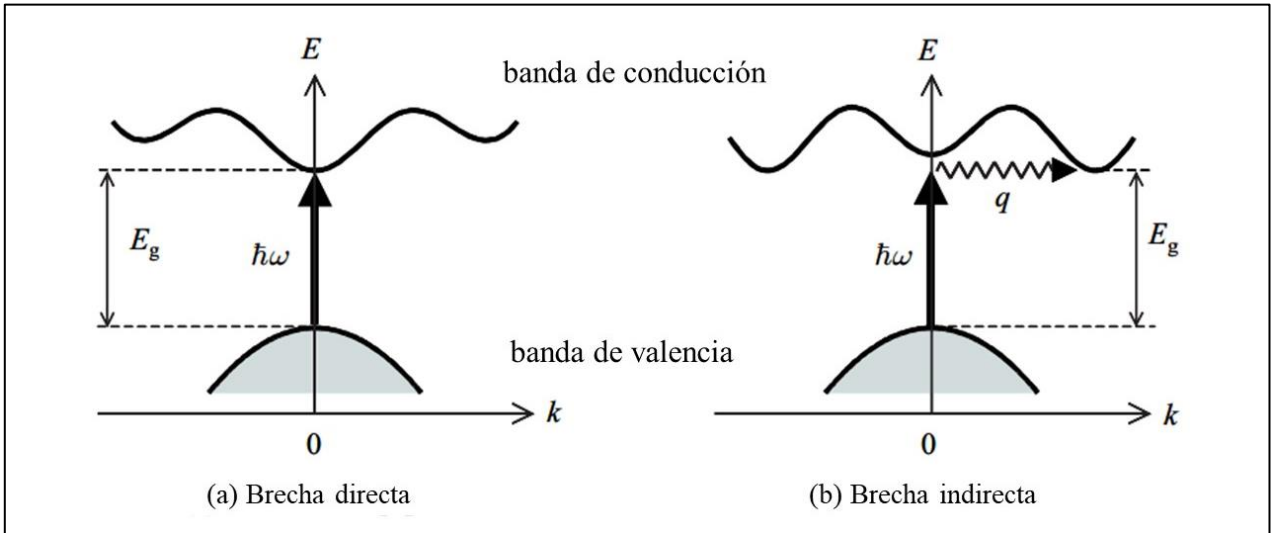


Figura 8. Transición de bandas en sólidos: a) Brecha prohibida directa, b) brecha prohibida indirecta. Flecha vertical representa el proceso de absorción, flecha ondulada representa absorción o emisión de fonón [8].

Dependiendo de la naturaleza del semiconductor, la E_g puede ser del tipo directa o indirecta, como se muestra en la Figura 8 [66]. Si el máximo de la banda de valencia coincide en momento con el mínimo de la banda de conducción, la brecha prohibida se considera del tipo directa y el valor de n es igual a 2 ($n=2$), donde se obtiene la expresión:

$$[F(R_\infty)h\nu]^2 = B(h\nu - E_g) \quad (14)$$

Si el máximo de energía de la banda de valencia no coincide en momento con el mínimo de energía de la banda de conducción, la banda prohibida se considera indirecta, donde la relación que existe es $n=\frac{1}{2}$, obteniendo la expresión:

$$[F(R_\infty)h\nu]^{1/2} = B(h\nu - E_g) \quad (15)$$

La medición se realizó con un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu UV-2600 al que se le equipó una esfera de integración, la cual recolecta toda la luz reflejada y la

dirige al detector, utilizando como estándar sulfato de bario (BaSO_4), el cual se asume que refleja la luz incidente en su totalidad [64].

4.4 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

La radiación infrarroja es la porción del espectro electromagnético que se encuentra entre la luz visible y la radiación de microondas. La fracción de la región infrarroja de más uso para la determinación de estructuras se encuentra entre $2.5 \mu\text{m}$ y $16 \mu\text{m}$, en longitud de onda; o entre 40000 a 625 números de onda, que son el recíproco de centímetros (cm^{-1}).

Al irradiar una muestra con luz infrarroja, ésta no tiene la energía necesaria para provocar transiciones electrónicas, pero sí vibraciones a nivel de enlace, estas vibraciones transicionales corresponden a distintas energías y las moléculas absorben radiación infrarroja a ciertas longitudes de onda y frecuencias [67]. La técnica de espectroscopía por infrarrojo (IR) permite la caracterización de los compuestos a través de las señales de los grupos funcionales que poseen. Las señales se muestran en un gráfico de la energía absorbida por la molécula, llamado espectro de infrarrojo, como función de la frecuencia o de la longitud de onda.

Para llevar a cabo la medición se ocupa un espectrómetro de infrarrojo, el cual mide las frecuencias de la luz infrarroja absorbida por un compuesto. El espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) usa un interferómetro para llevar a cabo la medición, automáticamente la computadora del equipo transforma esa señal del dominio del tiempo al dominio de frecuencias mediante una transformada de Fourier, como se muestra en la Figura 9.

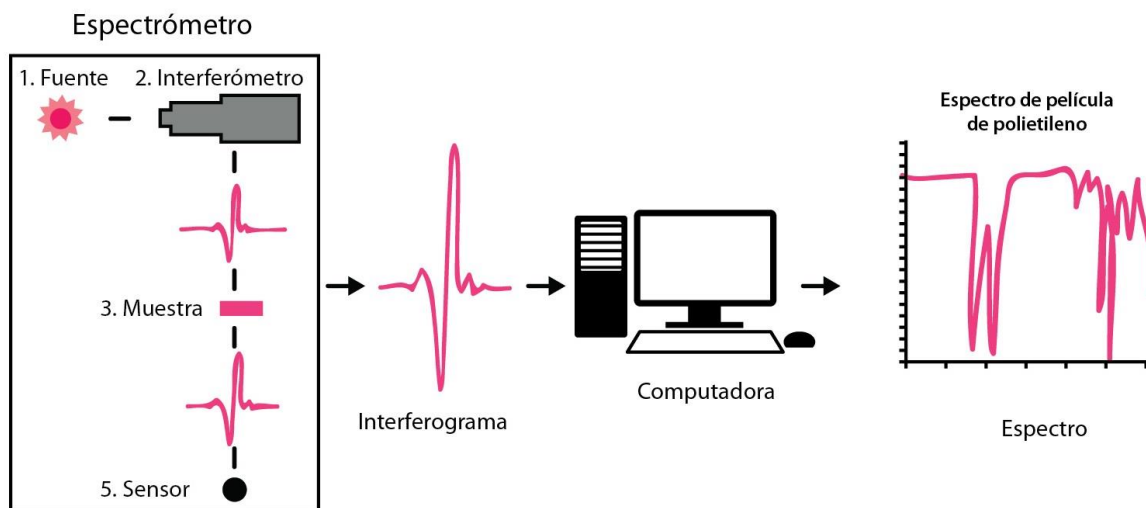


Figura 9. Principio operativo de un espectrómetro FTIR. [68]

Para FTIR se utilizó un espectrómetro Nicolet 210 con ayuda del software Omnic, en donde se midieron tanto las muestras en polvo como en película.

4.5 Espectrofotometría UV-Vis (Ultravioleta-Visible)

Esta técnica, también llamada espectrometría de absorción molecular UV-Vis, se basa en las especies químicas que absorben radiación electromagnética en el intervalo del UV cercano, luz visible e infrarroja cercana (NIR). Se utiliza en su mayor parte para el análisis cuantitativo, sobre todo, en el área de contaminación ambiental.

La absorción de la radiación por parte de las moléculas orgánicas es el resultado de las interacciones entre los fotones y electrones que participan directamente en la formación de enlaces (y, por lo tanto, están asociadas con más de un átomo) o que están localizados alrededor de átomos como el oxígeno, azufre, nitrógeno y halógenos [69]. Los grupos funcionales orgánicos insaturados que absorben radiación en las regiones ultravioleta y visible se conocen como cromóforos.

Las longitudes de onda de la luz absorbida por una molécula se determinan mediante las diferencias en energía electrónica entre los orbitales en la molécula [67]. Las energías producidas corresponden a transiciones electrónicas: la energía

necesaria para excitar un electrón de un orbital molecular a otro, como se observa en la Figura 10.

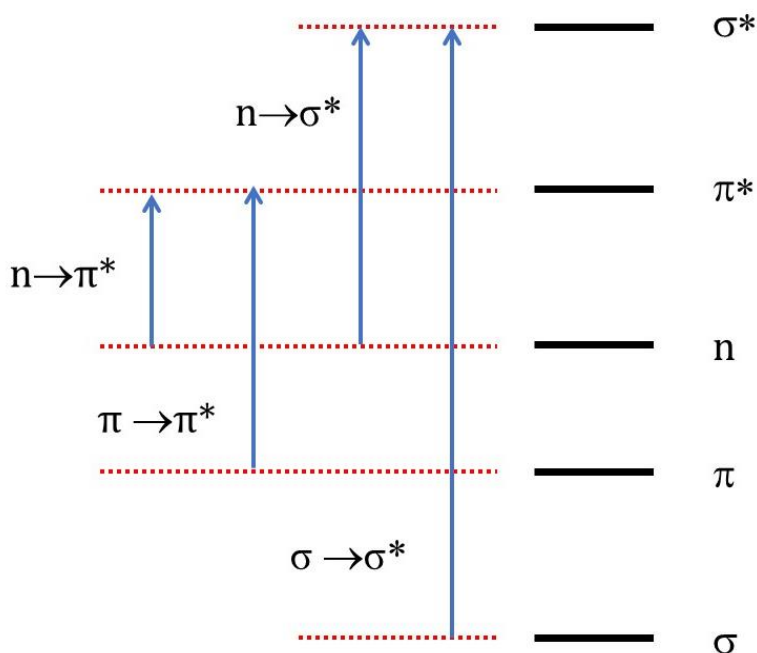


Figura 10. Posibles transiciones electrónicas por absorción de radiación UV-Vis.

La medición se lleva a cabo mediante un espectrofotómetro, el cual hace la comparación de la muestra con una referencia (usualmente sólo es el disolvente) y se obtiene el gráfico (llamado *espectro*) de la absorbancia de la muestra como función de la longitud de onda. De este gráfico se puede identificar la longitud exacta a la que absorbe el compuesto, esta longitud de onda se llama λ_{\max} .

La absorbancia (A) se expresa como el logaritmo del cociente del haz de referencia (I_0) entre el haz de la muestra (I); a una longitud de onda específica (λ_{\max}), la absorbancia se rige por la ley de Lambert-Beer, y se relaciona por medio de la siguiente expresión

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon lc \quad (16)$$

Donde ϵ es la absorptividad molar (o coeficiente de extinción molar), l a la longitud del paso óptico de la celda y c a la concentración de la muestra.

4.6 Pruebas de fotocatalisis

Se evaluó la actividad fotocatalítica de las películas de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ mediante la degradación del colorante Índigo Carmín (IC, Merck Millipore, N° CAS: 860-22-0) de concentración nominal 5 ppm, utilizando un simulador solar Oriel 96000, 150 W e irradiancia de $360\text{W}/\text{m}^2$ como fuente de iluminación.

Para cada experimento se utilizaron 2 viales con 10 mL de la disolución de IC. Uno se ocupó como control para observar y descartar la contribución por los efectos de fotólisis, mientras que en el otro se sumergió la muestra, tal y como se observa en la Figura 11. El vial con la muestra se mantuvo con agitación constante de 1500 rpm en todo momento.



Figura 11. Experimentos control (izquierda) y muestra con película (derecha).

El avance de la reacción se midió en intervalos de 30 minutos. Primero se midió la absorbancia inicial; luego, antes de irradiar con el simulador solar, los viales se

mantuvieron en obscuridad durante 30 minutos para medir la adsorción del colorante sobre las películas; posteriormente, se encendió la lámpara y así durante 3 horas. Las mediciones se realizaron con un espectrofotómetro UV-visible Shimadzu 1800, en un intervalo de 200 a 800 nm, utilizando el software UV Probe 2.7.

El avance de la degradación puede medirse con la ecuación (17):

$$\% \text{ Degradación} = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \times 100\% \quad (17)$$

Donde C_0 es la concentración inicial y C_t es la concentración del colorante a distintos tiempos. Recordemos que de acuerdo con la ecuación (17), la concentración del colorante es directamente proporcional a la absorbancia y al no variar los otros parámetros (ϵ y l), se pueden utilizar directamente los valores de absorbancia medidos.

5 Resultados

En este capítulo se presentan los resultados desde la síntesis del g-C₃N₄ y formación de películas, hasta la caracterización y pruebas de degradación de índigo carmín con las muestras REG50, 51 y 52.

5.1 Síntesis del g-C₃N₄ en polvo

El g-C₃N₄ se obtuvo por pirólisis de urea a 550 °C, la apariencia del producto fue de hojuelas color amarillo pálido, como se observa en la Figura 12, bastante voluminoso, el cual se cargaba electrostáticamente casi al contacto con la espátula, por lo que su manipulación fue cuidadosa y en varias ocasiones se utilizó una espátula previamente recubierta con etanol o acetona, para disminuir los efectos de carga y evitar el desperdicio del producto al momento de trasvasarlo.

En promedio, por cada 5 g de urea se obtuvieron 100 mg del material, como se observa en la Figura 12, por lo que el porcentaje de rendimiento de la reacción fue alrededor del 2%. Debido a la estequiometría de la reacción de condensación para la heptazina (tris-s-triazina), el principal subproducto que se forma es el amoníaco (NH₃), y esto se comprueba al momento de realizar la síntesis por su olor característico que se detecta desde los 200°C. Otro subproducto es el dióxido de carbono (CO₂), por lo que el rendimiento se ve afectado principalmente por estos factores. El polvo de g-C₃N₄ precursor para los depósitos siguientes se denominó PREG50.

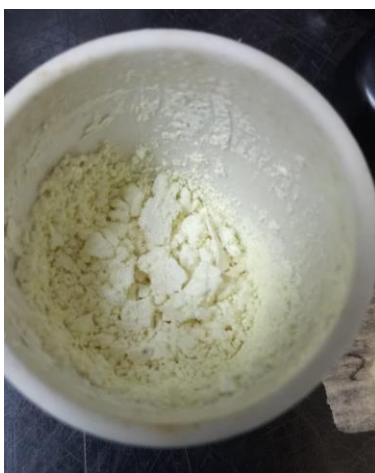


Figura 12. Crisol con PREG50 (g-C₃N₄ sintetizado a partir de urea).

5.2 Depósito de las películas

Las muestras REG50 y REG51 se depositaron por el método de *spin-coating*, como se explica en la Tabla 6. En ellas se pudo observar a simple vista la variación de material depositado, ya que las muestras REG51 se vieron más traslúcidas. A pesar de eso, el depósito se logró de manera exitosa en ambas muestras.

Para la muestra REG52, el sustrato se sumergió directamente en la disolución precursora, por lo que, al terminar el secado, la capa fue más gruesa que las dos anteriores. Esto hizo que la película se desprendiera en las orillas del sustrato. Todas las muestras se almacenaron como se observa en la Figura 13.

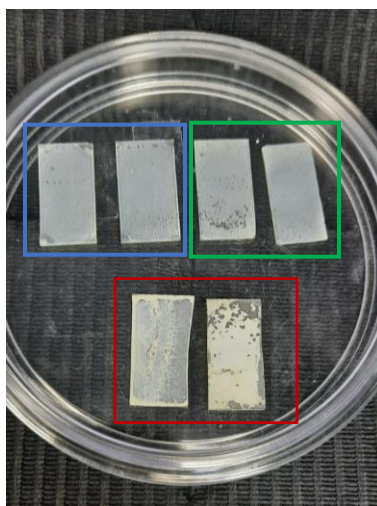


Figura 13. Películas de $g\text{-C}_3\text{N}_4$. En el recuadro azul (superior izquierda) REG50; en el verde (superior derecha) REG51, muestras por *spin coating*; en el rojo (inferior) REG52, depósito manual.

5.3 Caracterización

5.3.1 Difracción de Rayos X

Los resultados de DRX se pueden observar en la Figura 14, correspondientes a los difractogramas de las muestras REG52, 51, 50, PREG50 y su ficha cristalográfica, respectivamente, en orden descendente.

Primeramente, se observa que las muestras no presentan una cristalinidad considerable, pues las señales no están definidas. En particular, las películas REG50 y REG51 no presentan señales de difracción indicando que se trata de materiales amorfos. No obstante, en la película REG52 se puede observar un pico

en 27.8° que corresponde al plano (002) del g-C₃N₄, cuya distancia interplanar es de 0.32 nm. De igual manera, puede apreciarse un pico incipiente situado en 12.8° , que corresponde al plano (210). Estas dos señales son las que caracterizan al g-C₃N₄, como puede apreciarse en la gráfica del patrón de polvos (PDF 00-066-0813). El patrón que corresponde a la ficha cristalográfica sólo presenta 2 señales o picos de difracción situados en $2\theta = 12.93^\circ$ y 27.46° . La primera señal corresponde a la separación entre los motivos (unidades de heptazina) de la estructura dentro del plano con una distancia interplanar de 0.68 nm, mientras que la segunda corresponde a la separación entre las capas de sistemas aromáticos, cuya distancia interplanar es de 0.32 nm. Es importante notar que el pico (002) de la muestra REG52 presenta un corrimiento hacia ángulos mayores respecto del patrón de polvos. Esto puede indicar que existe cierto grado de estrés en la muestra, lo cual sería esperado por tratarse de un material en película delgada. Sin embargo, el mismo corrimiento se observa en la muestra en polvo PREG50. Lo cual puede indicar que el polvo original de g-C₃N₄ presenta microdeformaciones originadas por defectos como vacancias, átomos intersticiales e incluso fallas de apilamiento generadas durante su síntesis [70]–[73].

Se calculó el tamaño de cristalito en la película REG52 y el polvo PREG50 usando la ecuación de Scherrer dada por:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (18)$$

Donde D es el tamaño de cristalito, $K=0.9$, λ es la longitud de onda de los rayos X (1.54056 \AA), β es el ancho a la mitad de la altura del pico de difracción (FWHM), y θ es el ángulo de difracción. Así, encontramos que el tamaño de cristalito para la película REG52 fue de 8.7 nm y para el polvo PREG50 fue de 9.2 nm. El tamaño tan pequeño de los cristalitos formados explica también el ancho de los picos de difracción.

Cabe recordar que para las películas se utilizó nafión, un adhesivo polimérico, que interferirá directamente en la morfología de la película y, en consecuencia, en el

arreglo cristalino de nuestro material, esto debido a que el nafi3n no se encuentra en la interfase sustrato/g-C₃N₄, sino inmerso en toda la pel3cula.

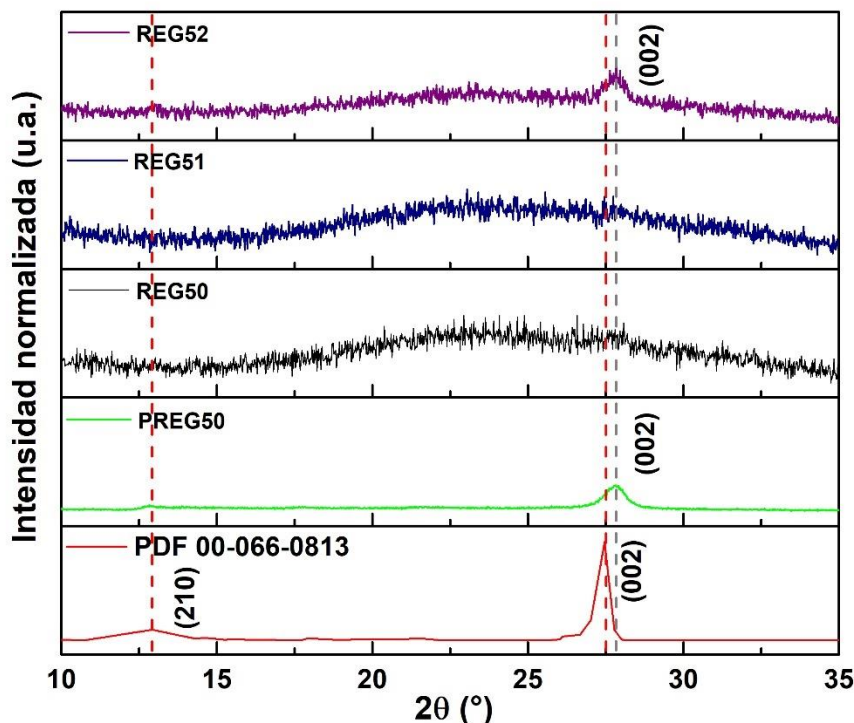


Figura 14. Difractogramas de g-C₃N₄ en pel3culas (REG 50, 51 y 52), polvo (PREG50) y ficha cristalogr3fica.

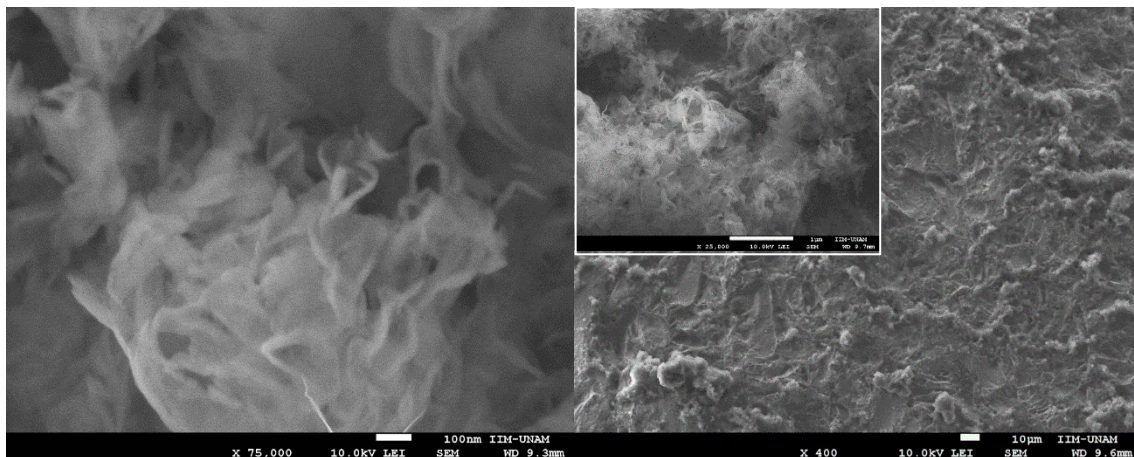
5.3.2 Microscop3a Electr3nica de Barrido (SEM)

Los estudios acerca de las superficies mediante el uso de SEM nos ayudan a reconocer las condiciones y par3metros que llevan a morfolog3as espec3ficas en el material, gracias a que el haz de electrones permite una mayor magnificaci3n que la luz visible. Para un material polim3rico esto representa muchas veces un problema, debido a que la estructura no permite la conducci3n libre de electrones y esto provoca que unas zonas se iluminen debido a la alta densidad de electrones, en otras palabras, la muestra se carga.

Sin embargo, para las pel3culas de g-C₃N₄ con nafi3n, se soportaron las muestras en una l3mina de cobre para minimizar los efectos de carga producidos por el microscopio, obteniendo algunas im3genes acerca de la morfolog3a del material.

Como se logra apreciar en la Figura 15, las muestras hechas mediante la técnica de *spin-coating*, el material presenta una morfología aleatoria a lo largo de la película, estilo maraña y nubosa. A lo largo del material, a magnificaciones de x25000, no se encontró una forma regular o estructura con un patrón repetitivo en las muestras REG50 y REG51.

Conforme se reduce la magnificación, a x400, se logran observar conglomeraciones en el material, con relieve montañoso, en donde se logran observar partículas de tamaños entre los 10 y 15 μm , sin embargo, muchas de esas partículas se desprendieron momentos después de capturar la imagen.



(a)

(b)

Figura 15. Microscopía electrónica de barrido de las películas de g-C3N4 con nafion (a) REG 50 y (b) REG51.

Para la muestra REG52, cuyo depósito fue manual, los efectos de carga se hicieron más evidentes, esto debido a la mayor cantidad de material depositado sobre el sustrato. Esto dificultó la toma de imágenes e incluso se llegó a perder muestra mientras se analizaba su morfología, la cual es bastante similar a las dos muestras anteriores, sin embargo, los agregados amorfos fueron mayores y esto dificultó realizar mayores acercamientos sin perder la imagen debido a la carga del material o al desprendimiento de las conglomeraciones. En la Figura 16 se señalan los efectos de carga en el material.

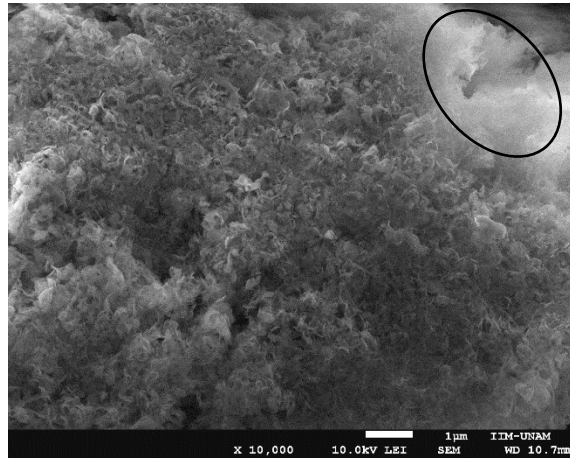


Figura 16. Microscopía electrónica de barrido de la muestra REG52, con efectos de carga.

A pesar de lo anterior, se logró identificar un grosor de esta última película, el cual fue de 22 μm , como se muestra en la Figura 17. Por otro lado, no fue posible analizar más zonas de esta película para corroborar si el grosor que se midió era un valor promedio o si, posiblemente, este valor variaba a lo largo de la muestra.

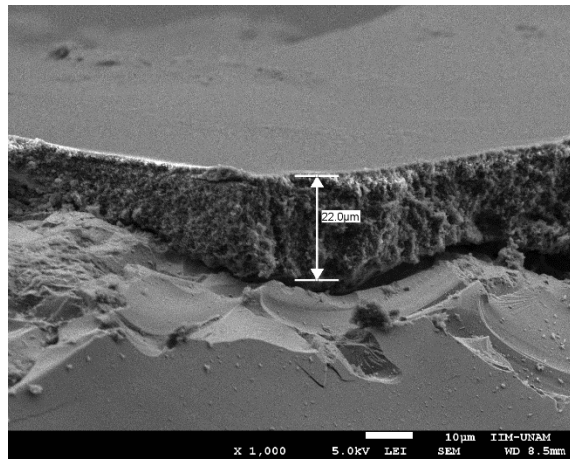


Figura 17. Medición del grosor para la muestra REG52.

5.3.3 Análisis EDS

Con el SEM también se realizó el análisis elemental por EDS (Figura 18), el que demostró que, en promedio, la relación del material no es 0.75 C/N, como idealmente se formula, sino que hay un déficit casi del 40% en carbono, lo que indicó que el material tiene defectos y tiene una mayor cantidad de nitrógeno de la que se espera, teniendo una relación general de 0.42 C/N.

Sin embargo, a pesar de tomarse zonas aleatorias, también se descubrieron zonas donde el nitrógeno no fue cuantificable y otras donde la relación disminuía hasta 0.37 C/N, tomando en cuenta como contribución del nitrógeno que, por cada 2 flúor, existe un carbono en las cadenas principales. Esto lleva a pensar que, por más disperso que estuviera el g-C₃N₄ al momento de ser depositado, no existe una distribución homogénea del material en forma de película.

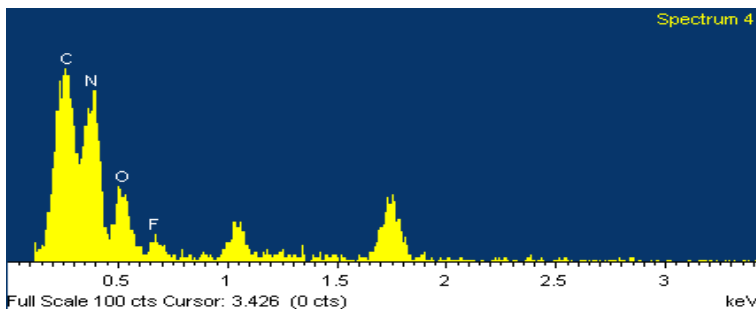


Figura 18. Espectro de EDS de la muestra REG51.

5.3.4 Energía de la banda prohibida (E_g)

La capacidad de un material fotocatalizador de absorber luz visible o luz ultravioleta reside en el valor de su brecha prohibida, por lo que es importante determinar el valor para este material y compararlo con los ya reportados en la literatura.

A continuación, se presentan los valores para las diferentes muestras en película y para el g-C₃N₄ en polvo. Para estos cálculos se realizó la medición de la reflectancia difusa con la ayuda de una esfera de integración en el equipo de UV-Vis para cada una de las muestras. Una vez obtenidos los resultados, se realizaron las gráficas de $(\alpha E)^2$ vs E, siendo $\alpha = F(R)$.

Se observa en la Figura 19 que todas las muestras presentan una buena correlación de datos para la brecha directa, sin embargo, los valores se encuentran entre 3 y 3.1 eV, lo que significa que la radiación que absorben está en el umbral entre la región de la luz visible y la zona del UV cercano (400 nm).

Otro hecho es el valor reportado para el material, donde muchos autores aseguran que es un valor de brecha directa de 2.7 eV, incluso algunos reportan 2.88 eV [74], debido al grado de polimerización y relación estequiométrica del material.

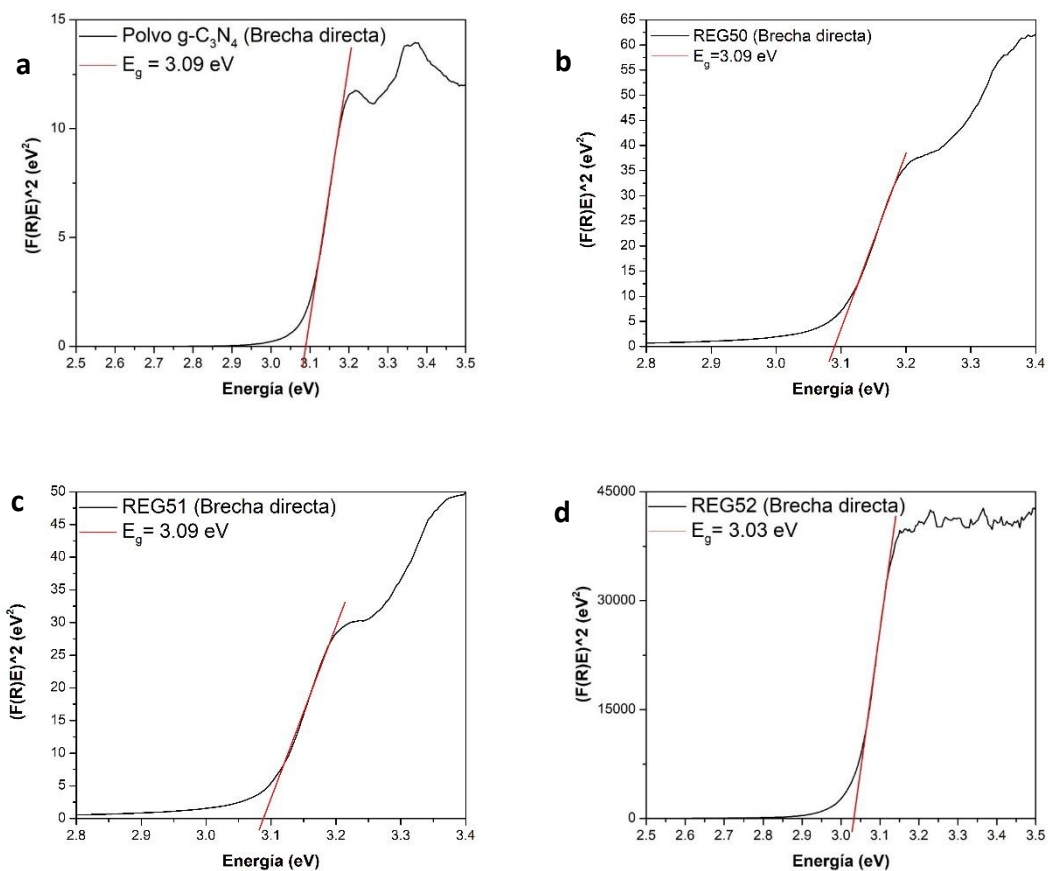


Figura 19. Cálculo de E_g directa a partir de los datos de reflectancia difusa (DRS) utilizando la Ecuación de Kubelka-Munk para (a) PREG50, (b) REG50, (c) REG51 y (d) REG52.

Los resultados de los valores de las bandas prohibidas para cada una de las muestras se resumen en la Tabla 7.

Tabla 7. Valores de E_g directa para las muestras de $g-C_3N_4$.

Muestra	E_g (eV)
PREG50	3.09
REG50	3.09
REG51	3.09
REG52	3.03

5.3.5 Espectroscopía de infrarrojo por Transformada de Fourier.

Los resultados de FTIR se muestran en la Figura 20. Comparándolos con los publicados por J. Wen y colaboradores [36], en PREG50 se observa la presencia de las bandas correspondientes a las vibraciones y estiramientos de los ciclos de N y C en la heptazina, incluidos el estiramiento sp^2 C=N y las vibraciones fuera del plano de los nitrógenos sp^3 unidos a carbonos, los cuales van desde la región de 1000 a 1700 cm^{-1} como se puede observar en las dos señales entre 1450 y 1396 cm^{-1} , correspondientes a las flexiones en el plano de los hidrógenos en las aminas terminales, y las señales entre 1100 y 1300 cm^{-1} que corresponden a los estiramientos C-N de la heptazina.. También comentan que la banda presente en 810 cm^{-1} corresponde a un modo característico de movimiento de los ciclos de la heptazina, la cual está presente en PREG50. De igual manera, la absorción de la banda en 887 cm^{-1} se catalogó como un modo de vibración N-H de los grupos amino presentes en el polímero.

Además, se pueden observar algunas señales por arriba de los 3000, las cuales no se alcanzan a definir entre ellas, sin embargo, pueden deberse a las vibraciones de los grupos amino (NH_2) correspondientes a las zonas terminales del polímero, también conocidas como estiramientos libres, las cuales son señales especialmente débiles en heterociclos. De igual forma, pueden deberse a adsorciones con compuestos en el medio ambiente como pueden ser el agua y el CO_2 .

Figura 20. Espectro de FTIR de PREG50.

Hasta el momento no existe un espectro en una base de datos a excepción de los mencionados en las referencias entre artículos. No obstante, su estructura es parecida a la melamina, de la cual sí existen bases de datos para comparar. En la Figura 21 se observan las señales cerca de los 1400 cm^{-1} correspondientes a la tensión C-N en el anillo. Así como una confirmación en 800 cm^{-1} correspondientes a la flexión fuera del plano. Las bandas por encima de los 1500 cm^{-1} corresponden a la flexión (tijereteo) de los hidrógenos en los grupos amino terminales. Los valores de 3100 y 3415 cm^{-1} corresponden a las tensiones simétrica y asimétrica,

respectivamente, del NH_2 . Principalmente las señales de los grupos NH_2 se ven disminuidas en el IR del $\text{g-C}_3\text{N}_4$, esto debido a la polimerización del material.

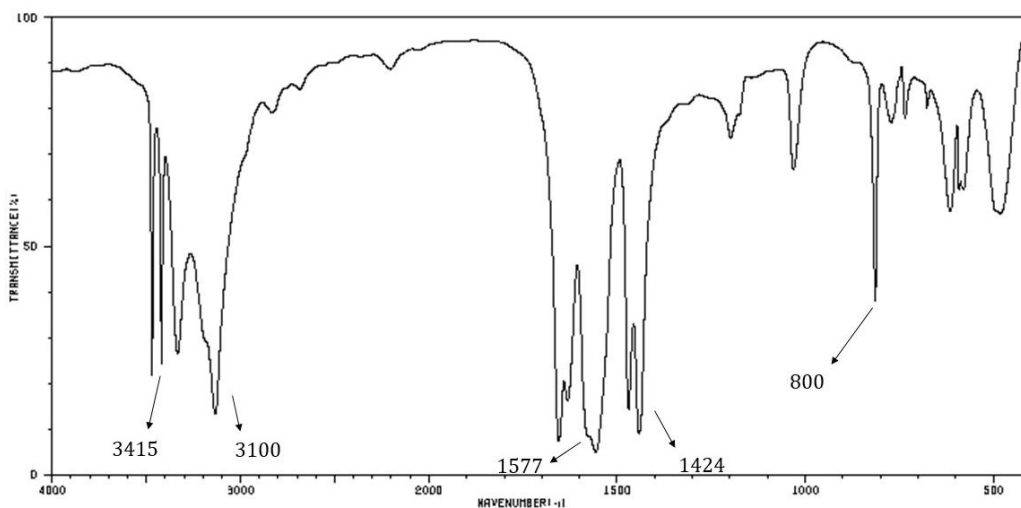


Figura 21. Espectro de IR de la melamina [75].

La falta de material, debido a la poca cantidad de producto obtenido, es un factor importante que pudo afectar las señales, provocando un ensanchamiento y dificultando la interpretación del espectro debido a las señales poco definidas, ya que la medición se realizó directamente sobre el espectrómetro de FTIR. A pesar de esto, se lograron identificar señales ya reportadas en otras investigaciones.

5.3.6 Actividad fotocatalítica

Se realizaron pruebas de degradación al colorante índigo carmín (IC) con el fin de evaluar la actividad fotocatalítica de las muestras preparadas a distintas condiciones.

Para ayudar a dimensionar las cantidades de colorante utilizadas, en la Figura 22 **Figura 21** se muestra una cantidad de IC, el cual equivale al utilizado durante todo el proyecto, suficiente para preparar 4 litros de colorante a 5 ppm.



Figura 22. *Índigo carmín en polvo.*

En la Figura 23 se muestran dos viales después de ser expuestos durante 180 minutos a la luz del simulador solar, donde se ve el efecto en la disminución del color en la muestra con el fotocatalizador. Cuya apariencia asemeja a un agua libre de colorante, donde visualmente el colorante ha sido degradado.

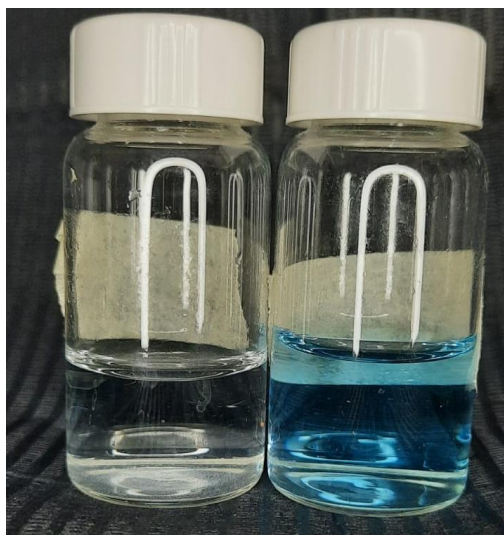


Figura 23. *Muestras después de 180 min con luz con fotocatalizador (izquierda) y muestra control (derecha).*

A continuación, en la Figura 24 se muestra una comparación del avance de degradación para cada una de las muestras, donde se observan que la muestra con mayor porcentaje de degradación es REG50, con un 80% de degradación después de 180 min de reacción.

De igual manera se muestra el gráfico completo del espectro de absorbancia (Figura 25) a cada momento de la medición, esto para asegurar que el colorante se degrade y no sólo cambie su estructura.

El máximo de absorción del IC se encuentra a la longitud de 611 nm, correspondiente a la zona del naranja del visible, por lo que nosotros observamos la tonalidad de azul intenso, en caso de existir el leuco-IC, se observarían nuevos máximos de absorción en el espectro.

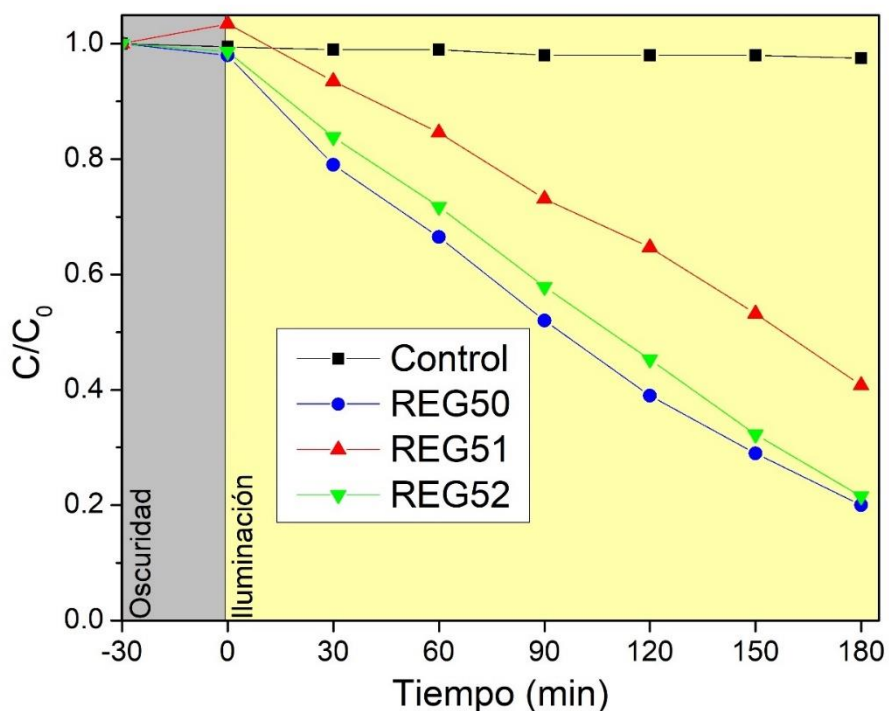


Figura 24. Gráficos de degradación del IC para las muestras REG50, REG51 y REG52.

De acuerdo con la Figura 6, el grupo cromóforo del IC depende del doble enlace que une ambos indoles. Este doble enlace puede reducirse a un enlace sencillo y formar la molécula llamada leuco-índigo carmín (leuco-IC), la cual tiene un espectro de absorción distinto al del IC, pero esta molécula es incolora en disolución, por lo que el hecho que la solución no tenga color no significa que la molécula ya se haya degradado.

Es por ello por lo que es importante observar el gráfico de absorbancia (Figura 25) durante cada medición, para corroborar que la molécula se esté rompiendo y no se trate de un reordenamiento en la molécula.

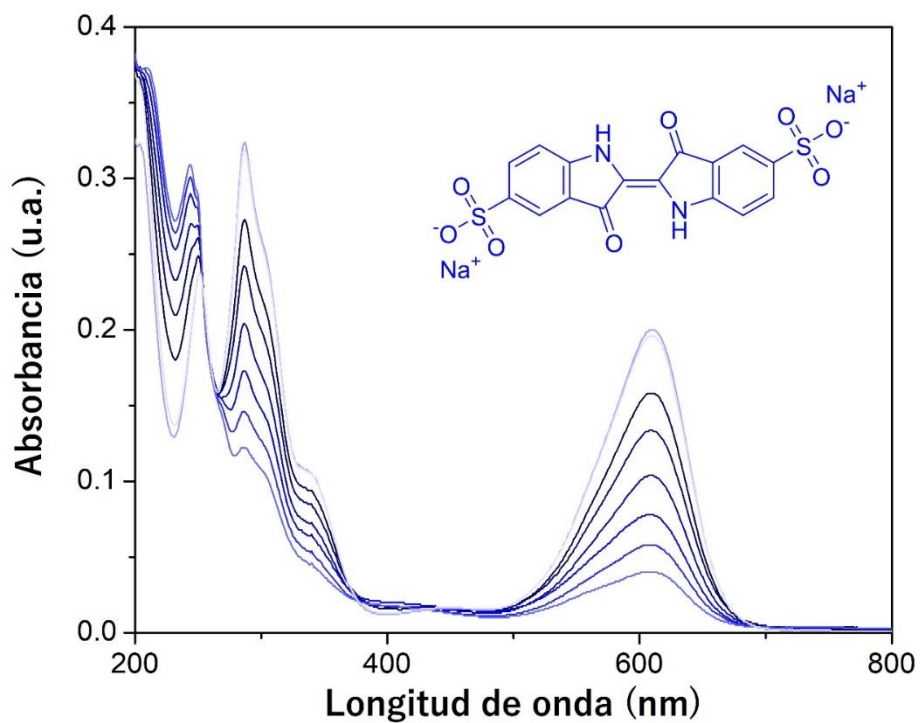


Figura 25. Espectros de absorción para la degradación del IC durante 180 minutos.

6 Discusión

La obtención de películas de g-C₃N₄ no resultó sencilla. Uno de los factores que limitaron la síntesis directa del material sobre un sustrato fue la formación de productos intermediarios en fase gaseosa. Esto ocurre durante el proceso de descomposición de la urea a 550 °C. Si el sistema no se mantiene cerrado, los gases se liberan y la síntesis no se lleva a cabo. Esto sucedió al intentar realizar el depósito directo por rocío pirolítico, aún incluso usando nitrógeno como gas de arrastre. Por este motivo, se optó por realizar primero la síntesis del material en polvo y luego proceder a su inmovilización en un sustrato.

Una vez sintetizado el polvo de g-C₃N₄, el siguiente reto fue su depósito en forma de película sobre el sustrato. Para lograr la adhesión del polvo de nitruro de carbono al sustrato se utilizó nafión por su propiedad aglutinante. Para lograr el anclaje en sustratos de vidrio se requirió una dispersión homogénea de este polvo en un medio líquido, que en este caso fue el etanol. Para lograr esa dispersión fue necesario hacer pruebas a diferentes tiempos dentro de un baño ultrasónico. Se observó que a partir de 8 horas de sonicación se logra una suspensión estable por al menos 30 minutos, tiempo suficiente para iniciar su depósito al sustrato. Para tiempos cortos de sonicación (entre 1 y 4 horas) el g-C₃N₄ se sedimenta en menos de 5 minutos, lo que conlleva a depositar diferente cantidad de material entre depósitos de un mismo lote.

Otro aspecto por destacar es que el uso del nafión afecta directamente la actividad fotocatalítica del g-C₃N₄. Esto se debe a que el polvo queda embebido dentro del nafión evitando su contacto directo con la solución de IC. Previamente se realizaron alrededor de 50 pruebas distintas para determinar una relación nafión/g-C₃N₄ adecuada para los experimentos. Para las muestras por *spin-coating*, la adherencia de la película se vio afectada por la poca cantidad de nafión utilizado para las muestras.

Finalmente, con la mezcla de 20 µL de nafión con 1 mL de etanol y 10 mg del polvo de g-C₃N₄ fue posible obtener el material anclado en el sustrato de vidrio mediante la técnica de spin coating; para el depósito manual se duplicó el volumen de etanol,

de esta manera se mejoró la dispersión y se evitó la formación de conglomerados al momento de evaporar el disolvente. Sin embargo, la adherencia fue baja, por lo que fue necesario realizar el esmerilado al vidrio para favorecer su anclaje, y así evitar el uso de una mayor cantidad de nafión. Esta combinación de condiciones fue adecuada para obtener las películas deseadas de g-C₃N₄.

El depósito por *spin-coating* no depende sólo de la velocidad del sustrato en el disco (rpm), sino de la velocidad de goteo, la cantidad administrada y la cercanía de inyección. Por lo tanto, el goteo se realizó con una micropipeta de 1000 µL con su respectiva punta; esto permitió estandarizar y minimizar la distancia, para evitar salpicaduras del material.

Muchos compuestos, a base principalmente de nitrógeno y carbono, pueden sintetizar una fase de nitruro de carbono mediante pirólisis; sin embargo, para el g-C₃N₄ es necesario pasar por intermediarios como la melamina y su posterior condensación en tris-s-triazina. Utilizando urea como precursor, la posibilidad de obtener defectos estructurales es mayor, como se observa en los resultados de DRX, que muestran que el g-C₃N₄ sintetizado presenta una estructura nanocristalina (REG52) y en algunas muestras amorfa (REG50 y 51). En los patrones de DRX también se observa que la intensidad y posición de las bandas en DRX son ligeramente distintas a las reportadas en la ficha cristalográfica. Esto indica una desviación de la composición y presencia de defectos, lo cual se corrobora con los resultados del análisis elemental EDS, ya que no se cumple la relación 0.75 C/N. Sin embargo, esta es una relación ideal que se basa en una lámina con un alto grado de polimerización de la heptazina, y como se mencionó, puede verse afectada por la semejanza estructural de los precursores.

Los posibles defectos presentes en el material, así como la posible presencia de más de una fase de nitruro de carbono, también afectan los valores de la brecha prohibida, como observan Wu y colaboradores [76]. Para las muestras en polvo y en película, las energías de la brecha se encuentran a valores mayores a 2.7 eV. A pesar de esto, los valores de longitud de onda correspondientes a la energía de las brechas aún se encuentran en la región de la luz visible.

En las pruebas de fotocatalisis se observa que durante los primeros 30 minutos que permanece la muestra en la oscuridad, no existe una disminución considerable de la concentración inicial de IC. Esto significa que el colorante no se adsorbe en la superficie del material. En la prueba efectuada con la película REG51 se observó un aumento de la concentración después de los 30 minutos de oscuridad, debido a que hubo un pequeño desprendimiento de la película. Cabe resaltar que el desprendimiento fue únicamente inicial, por lo que se considera que sólo se desprendió un exceso de material que no fue completamente adherido al vidrio. Durante el resto del experimento, no se observó otro desprendimiento significativo.

Las condiciones obtenidas permitieron el anclaje del nitruro de carbono al sustrato de vidrio para formar las películas de g-C₃N₄. Estas películas mostraron buena actividad fotocatalítica, logrando la degradación de hasta 80% del colorante índigo carmín usado como molécula de prueba después de 180 min de reacción.

7 Conclusiones

- Se lograron depositar películas delgadas de nitruro de carbono grafitico $g-C_3N_4$ con nafi3n como adherente, mediante las t3cnicas de dep3sito manual y *spin-coating*.
- Los resultados de DRX exponen que algunas de las pel3culas quedaron en estado amorfo, mientras que la pel3cula REG52 fue nanocristalina con tama3o de cristalito de 8 nm, cuyos picos son los caracter3sticos del $g-C_3N_4$ en los cuales se vio la presencia de los planos (002) y (210), al igual que en la muestra en polvo PREG50.
- La morfolog3a observada en los resultados de SEM es de c3mulos con formas irregulares a lo largo de las pel3culas, independiente de las t3cnicas de dep3sito.
- Un grosor medido de la pel3cula REG52, es de 22 μm , siendo la muestra m3s gruesa.
- Los valores obtenidos para las brechas prohibidas (3.09 eV) son mayores a los reportados en art3culos (2.7 eV para $g-C_3N_4$ en polvo), sin embargo, todos se encuentran en valores de energ3a todav3a en la regi3n del visible.
- Los espectros de FTIR confirman se3ales del nitruro de carbono grafitico.
- Todas las pel3culas degradaron IC en concentraci3n inicial de 5 ppm durante 180 minutos bajo la radiaci3n del simulador solar.

7.1 Trabajo a futuro

Es necesario mejorar las condiciones de dep3sito, debido a que el mayor defecto de estas pel3culas es la baja adherencia del material al sustrato. Para ello, es necesario encontrar y/o mejorar alguna t3cnica para realizar la s3ntesis del $g-C_3N_4$ sobre el sustrato y as3 hacer crecer directamente la pel3cula sin la necesidad de un material que funja como pegamento. La complejidad de manipular el material una vez sintetizado se debe a su baja solubilidad en varios disolventes y alta estabilidad qu3mica, por lo que valdr3a la pena profundizar en las t3cnicas de dep3sito y realizar m3s pruebas con el fin de mejorar las caracter3sticas f3sicas de las pel3culas.

8 Bibliografía

- [1] The World Bank, "Pollution," 2021. <https://www.worldbank.org/en/topic/pollution#1> (accessed Oct. 10, 2021).
- [2] P. H. Gleick, *Encyclopedia of Climate and Weather*, 2 ed. New York: Oxford University Press, 2011.
- [3] B. E. Jiménez Cisneros, *La contaminación ambiental en México: causas, efectos y tecnología apropiada*. México: Limusa. S.A. de C.V., Colegio de Ingenieros Ambientales de México A.C., Instituto de Ingeniería de la UNAM y FEMISCA., 2001.
- [4] J. Singh, P. Gupta, and A. Das, "Dyes from Textile Industry Wastewater as Emerging Contaminants in Agricultural Fields," in *Sustainable Agriculture Reviews 50: Emerging Contaminants in Agriculture*, V. Kumar Singh, R. Singh, and E. Lichtfouse, Eds. Cham: Springer International Publishing, 2021, pp. 109–129.
- [5] L. F. Garcés Giraldo, M. L. Hernández Ángel, G. A. Peñuela Mesa, A. Rodríguez Restrepo, and J. A. Salazar Palacio, "Degradación de aguas residuales de la industria textil por medio de fotocátalisis," *Rev. Lasallista Investig.*, vol. 2, no. 1, pp. 15–18, 2005, [Online]. Available: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=69520103>.
- [6] PROFECO, "Informa Profeco sobre colorantes artificiales en los alimentos ," pp. 21–24, 2020, [Online]. Available: <https://www.gob.mx/profeco/prensa/informa-profeco-sobre-colorantes-artificiales-en-los-alimentos?idiom=es>.
- [7] A. E. Gousse, M. H. Safir, S. Madjar, F. Ziadlourad, and S. Raz, "Life-threatening anaphylactoid reaction associated with indigo carmine intravenous injection," *Urology*, vol. 56, no. 3, p. 508, 2000, doi: 10.1016/s0090-4295(00)00650-6.
- [8] T. Kekes and C. Tzia, "Adsorption of indigo carmine on functional chitosan and β -cyclodextrin/chitosan beads: Equilibrium, kinetics and mechanism studies," *J. Environ. Manage.*, vol. 262, no. February, 2020, doi: 10.1016/j.jenvman.2020.110372.
- [9] P. Venkata Rao, P. Pydiraju, V. Madhuri, S. Vineeth, S. Rahimuddin, and M. Vangalapati, "Removal of indigo carmine dye from aqueous solution by adsorption on biomass of *Grevillea Robusta* leaves," *Mater. Today Proc.*, vol. 26, no. xxxx, pp. 3020–3023, 2019, doi: 10.1016/j.matpr.2020.02.628.
- [10] L. Castro-Peña and J. E. Durán-Herrera, "Degradación y decoloración de agua contaminada con colorantes textiles mediante procesos de oxidación avanzada," *Rev. Tecnol. en Marcha*, vol. 27, no. 2, p. 40, 2014, doi: 10.18845/tm.v27i2.1807.

- [11] C. G. Joseph, G. Li Puma, A. Bono, and D. Krishnaiah, "Sonophotocatalysis in advanced oxidation process: A short review," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 16, no. 5, pp. 583–589, 2009, doi: 10.1016/j.ultsonch.2009.02.002.
- [12] S. Lee, Y. Lee, D. H. Kim, and J. H. Moon, "Carbon-deposited TiO₂ 3D inverse opal photocatalysts: Visible-light photocatalytic activity and enhanced activity in a viscous solution," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 23, pp. 12526–12532, 2013, doi: 10.1021/am403820e.
- [13] A. Gnanaprakasam, V. M. Sivakumar, P. L. Sivayogavalli, and M. Thirumarimurugan, "Characterization of TiO₂ and ZnO nanoparticles and their applications in photocatalytic degradation of azodyes," *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 121, pp. 121–125, 2015, doi: 10.1016/j.ecoenv.2015.04.043.
- [14] Y. Wu and M. Wark, "New Concepts in Photocatalysis," in *Photocatalysis. Fundamentals and Perspectives*, J. Schneider, D. Bahnemann, J. Ye, G. L. Puma, and D. D. Dionysiou, Eds. Cambridge CB4 0WF, UK: Royal Society of Chemistry, 2016, pp. 134–139.
- [15] J. Wan *et al.*, "A facile dissolution strategy facilitated by H₂SO₄ to fabricate a 2D metal-free g-C₃N₄/rGO heterojunction for efficient photocatalytic H₂ production," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 14, pp. 7007–7019, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.02.134.
- [16] Y. Chen, F. Ding, A. Khaing, D. Yang, and Z. Jiang, "Acetic acid-assisted supramolecular assembly synthesis of porous g-C₃N₄ hexagonal prism with excellent photocatalytic activity," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 479, no. February, pp. 757–764, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.02.176.
- [17] L. Ma, I. Jia, X. Guo, and L. Xiang, "High performance of Pd catalysts on bimodal mesopore for the silica catalytic oxidation of toluene," *Chinese J. Catal.*, vol. 35, no. 2, pp. 108–119, 2014, doi: 10.1016/S1872.
- [18] A. Hatamie, P. Jalilian, E. Rezvani, A. Kakavand, and A. Simchi, "Fast and ultra-sensitive voltammetric detection of lead ions by two-dimensional graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) nanolayers as glassy carbon electrode modifier," *Meas. J. Int. Meas. Confed.*, vol. 134, pp. 679–687, 2019, doi: 10.1016/j.measurement.2018.10.082.
- [19] M. Afshari, M. Dinari, and M. M. Momeni, "Ultrasonic irradiation preparation of graphitic-C₃N₄/polyaniline nanocomposites as counter electrodes for dye-sensitized solar cells," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 42, no. December 2017, pp. 631–639, 2018, doi: 10.1016/j.ultsonch.2017.12.023.
- [20] W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 95th ed. Boca Raton: CRC Press, 2014.
- [21] J. Du, B. Zhang, J. Li, and B. Lai, "Decontamination of heavy metal

- complexes by advanced oxidation processes: A review,” *Chinese Chem. Lett.*, vol. 31, no. 10, pp. 2575–2582, 2020, doi: 10.1016/j.ccllet.2020.07.050.
- [22] W. H. Glaze, “Drinking-water treatment with ozone,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 21, no. 3, pp. 224–230, Mar. 1987, doi: 10.1021/es00157a001.
- [23] W. H. Glaze, J.-W. Kang, and D. H. Chapin, “The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation,” *Ozone Sci. Eng.*, vol. 9, no. 4, pp. 335–352, Sep. 1987, doi: 10.1080/01919518708552148.
- [24] S. Chakrabarti, *Solar Photocatalysis for Environmental Remediation*. Elsevier, 2018.
- [25] J. Callister, William D., *Introduccion a la Ciencia e Ingenieria de los Materiales*. Barcelona, España: Reverté, S.A., 2002.
- [26] G. Bemski, *Semiconductores*. Washington, D.C.: Secretaría General de la Organización de los Estados Unidos, 1970.
- [27] *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*. IUPAC, 2009.
- [28] P. Pichat, *Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1986.
- [29] R. A. van Santen, *Modern Heterogeneous Catalysis*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017.
- [30] J. Albero and H. García, “Heterogeneous Photocatalysis,” in *Heterogeneous Photocatalysis. From Fundamentals to Green Applications*, J. C. Colmenares and Y.-J. Xu, Eds. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2016, pp. 1–33.
- [31] C. B. Mendive and D. W. Bahnemann, “Mechanisms in Heterogeneous Photocatalysis,” in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier, 2011, pp. 1–5.
- [32] A. R. Khataee and M. Fathinia, “Recent Advances in Photocatalytic Processes by Nanomaterials,” in *New and Future Developments in Catalysis*, Elsevier, 2013, pp. 267–288.
- [33] H. Dong *et al.*, “An overview on limitations of TiO₂-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures,” *Water Res.*, vol. 79, pp. 128–146, 2015, doi: 10.1016/j.watres.2015.04.038.
- [34] J. Xu, T. J. K. Brenner, L. Chabanne, D. Neher, M. Antonietti, and M. Shalom, “Liquid-Based Growth of Polymeric Carbon Nitride Layers and Their Use in a Mesoporous Polymer Solar Cell with Voc Exceeding 1 V,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 39, pp. 13486–13489, Oct. 2014, doi:

10.1021/ja508329c.

- [35] T. O. Ajiboye, A. T. Kuvarega, and D. C. Onwudiwe, "Graphitic carbon nitride-based catalysts and their applications: A review," *Nano-Structures and Nano-Objects*, vol. 24, p. 100577, 2020, doi: 10.1016/j.nanoso.2020.100577.
- [36] J. Wen, J. Xie, X. Chen, and X. Li, "A review on g-C₃N₄ -based photocatalysts," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 391, pp. 72–123, 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.07.030.
- [37] X. Wang *et al.*, "A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light," *Nat. Mater.*, vol. 8, no. 1, pp. 76–80, Jan. 2009, doi: 10.1038/nmat2317.
- [38] M. Ismael, "A review on graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) based nanocomposites: Synthesis, categories, and their application in photocatalysis," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 846. 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.156446.
- [39] P. Praus, L. Svoboda, M. Ritz, I. Troppová, M. Šihor, and K. Kočí, "Graphitic carbon nitride: Synthesis, characterization and photocatalytic decomposition of nitrous oxide," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 193, pp. 438–446, 2017, doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.03.008.
- [40] J. Kouvetakis, A. Bandari, M. Todd, B. Wilkens, and N. Cave, "Novel Synthetic Routes to Carbon-Nitrogen Thin Films," *Chem. Mater.*, vol. 6, no. 6, pp. 811–814, 1994, doi: 10.1021/cm00042a018.
- [41] H. Montigaud, B. Tanguy, G. Demazeau, I. Alves, and S. Courjault, "C₃N₄: Dream or reality? Solvothermal synthesis as macroscopic samples of the C₃N₄ graphitic form," *J. Mater. Sci.*, vol. 35, no. 10, pp. 2547–2552, 2000, doi: 10.1023/A:1004798509417.
- [42] D. R. Miller, J. Wang, and E. G. Gillan, "Rapid, facile synthesis of nitrogen-rich carbon nitride powders," *J. Mater. Chem.*, vol. 12, no. 8, pp. 2463–2469, 2002, doi: 10.1039/b109700h.
- [43] Y. Gu, L. Chen, L. Shi, J. Ma, Z. Yang, and Y. Qian, "Synthesis of C₃N₄ and graphite by reacting cyanuric chloride with calcium cyanamide," *Carbon N. Y.*, vol. 41, no. 13, pp. 2674–2676, 2003, doi: 10.1016/S0008-6223(03)00357-9.
- [44] Q. Guo, Y. Xie, X. Wang, S. Lv, T. Hou, and X. Liu, "Characterization of well-crystallized graphitic carbon nitride nanocrystallites via a benzene-thermal route at low temperatures," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 380, no. 1–2, pp. 84–87, 2003, doi: 10.1016/j.cplett.2003.09.009.
- [45] E. G. Gillan, "Synthesis of nitrogen-rich carbon nitride networks from an energetic molecular azide precursor," *Chem. Mater.*, vol. 12, no. 12, pp.

3906–3912, 2000, doi: 10.1021/cm000570y.

- [46] Y. C. Zhao, D. L. Yu, H. W. Zhou, Y. J. Tian, and O. Yanagisawa, “Turbostratic carbon nitride prepared by pyrolysis of melamine,” *J. Mater. Sci.*, vol. 40, no. 9–10, pp. 2645–2647, 2005, doi: 10.1007/s10853-005-2096-3.
- [47] R. C. Dante *et al.*, “Synthesis of crumpled nanosheets of polymeric carbon nitride from melamine cyanurate,” *J. Solid State Chem.*, vol. 201, pp. 153–163, May 2013, doi: 10.1016/j.jssc.2013.02.016.
- [48] S.-H. Kim, *Functional dyes*. Elsevier, 2006.
- [49] S. Afrin *et al.*, “The degradation of textile industry dyes using the effective bacterial consortium,” *Heliyon*, vol. 7, no. 10, p. e08102, 2021, doi: 10.1016/j.heliyon.2021.e08102.
- [50] IFIC and FDA, “Food Ingredients and Colors,” *Int. Food Inf. Counc. Found. Food Drug Adm.*, pp. 1–8, 2010, [Online]. Available: www.fda.gov/downloads/Food/FoodIngredientsPackaging/ucm094249.pdf.
- [51] I. M. Sundaram, S. Kalimuthu, and P. Gomathi priya, “Metal-free heterojunction of graphitic carbon nitride composite with superior and stable visible-light active photocatalysis,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 204, pp. 243–250, 2018, doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.10.041.
- [52] Secretaria de Salud de los Estados Unidos Mexicanos, “ACUERDO por el que se determinan los aditivos y coadyuvantes en alimentos, bebidas y suplementos alimenticios, su uso y disposiciones sanitarias (Continúa en la Cuarta Sección),” *DOF*, 2016. http://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5437267&fecha=16/05/2016.
- [53] PubChem, “Indigo Carmine,” 2021. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Indigo-carmine> (accessed Oct. 15, 2021).
- [54] O. O. Abegunde, E. T. Akinlabi, O. P. Oladijo, S. Akinlabi, and A. U. Ude, “Overview of thin film deposition techniques,” *AIMS Mater. Sci.*, vol. 6, no. 2, pp. 174–199, 2019, doi: 10.3934/MATERSCI.2019.2.174.
- [55] C. J. Brinker and G. W. Scherer, “Film Formation,” *Sol-Gel Sci.*, pp. 786–837, 1990, doi: 10.1016/b978-0-08-057103-4.50018-0.
- [56] S. Kumar, S. Saralch, U. Jabeen, and D. Pathak, “Metal oxides for energy applications,” in *Colloidal Metal Oxide Nanoparticles*, Elsevier, 2020, pp. 493–494.
- [57] I. A. Stenina, P. Sistat, A. I. Rebrov, G. Pourcelly, and A. B. Yaroslavtsev, “Ion mobility in Nafion-117 membranes,” *Desalination*, vol. 170, no. 1, pp. 49–57, 2004, doi: 10.1016/j.desal.2004.02.092.

- [58] Z. Kun *et al.*, “Electrochemical behavior of folic acid in neutral solution on the modified glassy carbon electrode: Platinum nanoparticles doped multi-walled carbon nanotubes with Nafion as adhesive,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 677–680, pp. 105–112, 2012, doi: 10.1016/j.jelechem.2012.05.010.
- [59] A. Hernández-Gordillo, A. B. Ramos, P. Acevedo-Peña, P. Jagdale, A. Tagliaferro, and S. E. Rodil, “Dependence of the photoactivity of CdS prepared in butanol-ethylenediamine mixture in function of different sacrificial electron donors,” *Catal. Today*, vol. 341, no. October 2018, pp. 59–70, 2020, doi: 10.1016/j.cattod.2018.10.057.
- [60] M. S. McGovern, E. C. Garnett, C. Rice, R. I. Masel, and A. Wieckowski, “Effects of Nafion as a binding agent for unsupported nanoparticle catalysts,” *J. Power Sources*, vol. 115, no. 1, pp. 35–39, 2003, doi: 10.1016/S0378-7753(02)00623-7.
- [61] G. Avendaño Cervantes, “The basics of x-rays,” *Tech. Fundam. Radiol. CT*, 2016, doi: 10.1088/978-0-7503-1212-7ch1.
- [62] C. Outline, “Methods for Assessing Surface Cleanliness,” in *Developments in Surface Contamination and Cleaning, Volume 12*, vol. 12, R. Kohli and K. L. “Kash” Mittal, Eds. Elsevier, 2019, p. 97.
- [63] M. Ipohorski and P. B. Bozzano, “Microscopía electrónica de barrido en la caracterización de materiales,” *Cienc. Invest.*, vol. 63, no. 3, pp. 43–53, 2013.
- [64] J. Torrent and V. Barrón, “Diffuse Reflectance Spectroscopy,” in *Methods of soil analysis, part 5: Mineralogical methods*, no. 5, A. L. Ulery and L. R. Drees, Eds. Madison: Soil Science Society of America Book Series, 2008, pp. 367–385.
- [65] A. Escobedo Morales, E. Sánchez Mora, and U. Pal, “Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures,” *Revista Mexicana de Física*, vol. 53, Distrito Federal, México, pp. 18–22, Sep. 2007.
- [66] M. Fox, *Optical Properties of Solids*, (Oxford ma. Oxford: Oxford University Press Inc., 2001.
- [67] L. G. Wade, Jr., *Organic Chemistry*, 8th ed. Pearson, 2012.
- [68] J. Wright and G. Huicochea Hernández, “Beneficios del análisis FTIR,” *Noria*, 2017. <https://noria.mx/lublearn/beneficios-del-analisis-ftir/> (accessed Nov. 28, 2021).
- [69] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, and S. R. Crouch, *Fundamentos de química analítica*, Novena. México, D.F.: CENGAGE Learning, 2014.
- [70] J. Singh, S. Ranwa, J. Akhtar, and M. Kumar, “Growth of residual stress-free

ZnO films on SiO₂/Si substrate at room temperature for MEMS devices,” *AIP Adv.*, vol. 5, no. 6, 2015, doi: 10.1063/1.4922911.

- [71] A. D. Prasetya, M. Rifai, Mujamilah, and H. Miyamoto, “X-ray diffraction (XRD) profile analysis of pure ECAP-annealing Nickel samples,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1436, no. 1, p. 012113, 2020, doi: 10.1088/1742-6596/1436/1/012113.
- [72] V. S. K. Channam, “Synthesis of strongly correlated oxides and investigation of their electrical and optical properties,” Université de Toulouse, 2017.
- [73] A. Lahwal *et al.*, “Enhancing thermoelectric properties of Si₈₀Ge₂₀ alloys utilizing the decomposition of NaBH₄ in the spark plasma sintering process,” *Energies*, vol. 8, no. 10, pp. 10958–10970, 2015, doi: 10.3390/en81010958.
- [74] Y. Xu and S. P. Gao, “Band gap of C₃N₄ in the GW approximation,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 15, pp. 11072–11080, 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.04.138.
- [75] A. S. D. for O. Compounds, “Melamina.” <https://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/landingpage?sdbno=1629> (accessed Oct. 29, 2021).
- [76] J. Wu, N. Li, H. Bin Fang, X. Li, Y. Z. Zheng, and X. Tao, “Nitrogen vacancies modified graphitic carbon nitride: Scalable and one-step fabrication with efficient visible-light-driven hydrogen evolution,” *Chem. Eng. J.*, vol. 358, no. September 2018, pp. 20–29, 2019, doi: 10.1016/j.cej.2018.09.208.