UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

MAESTRÍA EN INGENIERÍA AMBIENTAL Y TECNOLOGÍAS SUSTENTABLES

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA

"HETEROUNIÓN DE CARBÓN BASADA EN C3N5 PARA APLICACIONES MEDIOAMBIENTALES"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRA EN INGENIERÍA AMBIENTAL Y TECNOLOGÍAS SUSTENTABLES

PRESENTA:

ING. NT. MARÍA ESPERANZA ROMÁN ABARCA

TUTOR PRINCIPAL:
DR. HUGO ALBEIRO SALDARRIAGA NOREÑA, CENTRO DE INVESTIGACIONES QUIMICAS, UAEM.

COTUTOR:
DR. MOHAN KUMAR KESARLA, INSTITUTO DE CIENCIAS FÍSICAS, UNAM.

COMITÉ TUTORAL:
DR. HUGO ALBEIRO SALDARRIAGA NOREÑA
DR. MOHAN KUMAR KESARLA
DR. MARIO ALFONSO MURILLO TOBAR
DRA. JOSEFINA VERGARA SÁNCHEZ
DR. TATHAGATA KAR

CUERNAVACA, MORELOS MAYO 2025

AGRADECIMIENTOS A CONACYT

Esta investigación se llevó a cabo bajo la supervisión del Dr. Hugo Albeiro Saldarriaga Noreña, investigador del Centro de Investigaciones Químicas de la UAEM. El proyecto se desarrolló en los laboratorios del grupo de Ciencia de Materiales del Instituto de Ciencias Físicas de la UNAM bajo la co-asesoría del Dr. Mohan Kumar Kesarla. Con el Apoyo Financiero otorgado a través de una beca del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), así como por el Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica PAPPIT, por los proyectos No. IN211523 y No. IN206425, de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico DGAPA, UNAM.

COMITÉ REVISOR

TUTOR PRINCIPAL:

HUGO ALBEIRO SALDARRIAGA NOREÑA

COTUTOR:

MOHAN KUMAR KESARLA, INSTITUTO DE CIENCIAS FÍSICAS, UNAM.

COMITÉ TUTORAL:

DR. HUGO ALBEIRO SALDARRIAGA NOREÑA
DR. MOHAN KUMAR KESARLA
DR. MARIO ALFONSO MURILLO TOBAR
DRA. JOSEFINA VERGARA SÁNCHEZ
DR. TATHAGATA KAR

DEDICATORIA

A Dios, por regalarme la vida, darme salud y acompañarme en cada proceso de sanación, por poner a cada una de las personas en mi vida y por darme sabiduría para superar cada obstáculo y poder culminar este proyecto.

No solo dedico mi tesis a mi familia, sino también agradezco por cada uno de los momentos en los que han participado a lo largo de mi vida para poder llegar hasta este momento. En especial a mis papás por inspirarme a crecer día a día, por su amor incondicional, por su apoyo inagotable y por regalarme los valores de la humildad y nobleza para poder crecer y desarrollarme en mi vida profesional. Gracias a mi madre Judith Abarca por su paciencia y sus enseñanzas, por su cariño y el amor que con sus comidas expresa para mí. A mi padre Héctor Román que gracias a los valores que me heredó, su amor y sus enseñanzas he sabido superar cada batalla en mi vida. A mis hermanos José Ángel y Esmeralda, por ser la motivación de mi vida, ustedes son quienes me impulsan a ser mejor cada día. Gracias por estar a mi lado en los momentos buenos y malos, por ser ese regalo que la vida me dio para acompañarme siempre y por darme motivos para seguir adelante. A mis abuelos, Juanita y Miguel por siempre creer en mí, por compartir su amor, ternura y cariño conmigo, por enseñarme con su sabiduría y experiencia. Aquellos valores que con amor compartieron conmigo han sido una guía constante en cada desafío de este proyecto.

A mis amigas: Cecy, por ser esa persona que, aunque está lejos de mí, siempre ha sabido darme los mejores consejos y ha sido un soporte al escucharme durante este periodo de maestría. Y a Karlita, por ser mi apoyo en la decisión de independizarme, por aprender a vivir conmigo y enseñarme parte de su cultura familiar, por acompañarme en los desvelos y por sus consejos, regaños y enseñanzas.

A mí por la perseverancia, esfuerzo y carga sobrehumana que me obligué a vivir durante estos años para lograr mis sueños y mis metas, por cada aventura, derrota y aprendizaje vivido, lo hicimos más que bien.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a:

A mi co-asesor de tesis el Dr Mohan Kumar Kesarla por la confianza, por inspirar a superarme y por creer en mis capacidades. Su conocimiento, habilidades y dedicación han sido importantes para el cumplimiento de esta investigación. Agradezco sus enseñanzas, su paciencia y disposición para brindarme todas las retroalimentaciones constructivas durante cada etapa de este proyecto. Estoy sinceramente agradecida por la oportunidad de trabajar bajo su tutela, este logro también es un reflejo de su guía y compromiso como investigador.

Al Dr. Hugo Albeiro Saldarriaga Noreña por su constante apoyo y orientación en este trabajo. Su experiencia ha enriquecido enormemente este trabajo. Su disponibilidad y compromiso para resolver mis dudas ha sido importante para el cumplimiento de la tesis. Estoy agradecida por la oportunidad de poder colaborar con usted.

A mis sinodales, el Dr Mario Alfonso Murillo Tobar y la Dra. Josefina Vergara Sánchez quienes con su experiencia y dedicación contribuyeron significativamente al desarrollo y mejora de esta investigación. Sus observaciones y sugerencias fueron de especial importancia para enriquecer este proyecto y llevarlo a un nivel más alto.

Al grupo de Ciencia de Materiales, la Dra Maura Casales Díaz por su apoyo técnico y conocimientos han sido de gran importancia para culminar el proyecto. Su asistencia y atención en cada detalle han sido fundamentales para llevar a cabo de manera efectiva este trabajo. Agradezco su compromiso y el impacto que ha tenido su ayuda en mi formación académica. Al Dr. Tathagata Kar, por su apoyo y orientación en el área electroquímica. Sin sus conocimientos, no habría sido posible el cumplimiento de esta investigación. Agradezco su disposición para compartir con conocimientos y por la oportunidad de aprender de usted. Al Mtro. José Juan Ramos Hernández, por su valioso apoyo y experiencia en el proceso de caracterización de mis muestras. Su profesionalismo ha sido importante en la obtención de resultados precisos y confiables en mi investigación. Agradezco su disposición para compartir su conocimiento y por

participar significativamente en mi aprendizaje y desarrollo tanto personal como académico. Para mí, usted es un verdadero ejemplo a seguir.

A la Universidad Autónoma del Estado de Morelos y a la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería por permitirme llevar a cabo mi formación académica en la Maestría en Ingeniería Ambiental y Tecnologías Sustentables. Su compromiso con la educación y la investigación han ayudado a mi crecimiento personal y profesional. A los profesores por su compromiso y dedicación, la excelencia académica me ha ayudado a enfrentarme a los desafíos de mi proyecto en el campo ambiental.

Al Instituto de Ciencias Físicas de la UNAM por brindarme el acceso a sus laboratorios, la calidad de sus instalaciones y todos los recursos disponibles fueron esenciales para la realización de mi proyecto.

Quiero dedicar un agradecimiento especial a mis compañeros de laboratorio, tanto aquellos con quienes aún comparto este camino, como aquellos que ya han concluido su etapa dentro del instituto y están dedicando su vida a nuevos proyectos profesionales. También a aquellos compañeros que me permitieron experimentar un poco de mis capacidades como maestra dentro de los laboratorios. A Karla Calderón, Cecilia González, Israel Martínez, Lizeth López, Rene Ayala, Carlos Ortega, Mauricio Ángeles, Martha Hernández, Aldo de la Torre, Luis Hernández, María Flores, Iván Villafuerte, Diego Orihuela y Pablo Castrejón. Les agradezco por su amistad, su valioso apoyo y las horas compartidas en el laboratorio. Por su confianza en mi guía, por su dedicación y por su colaboración. Su compañía ha hecho que esta experiencia sea mucho más enriquecedora y amena.

ÍNDICE

Índice de tablas

Índice de figuras

Lista de abreviaturas

Resumen

Abstract

Introducción

CAPÍTULO 1. REVISIÓN DE LITERATURA 21

1.1 Antecedentes 21

1.1.1 Problemática de la contaminación del agua por Cr(VI) 21

1.1.2 Fuentes de contaminación por Cr(VI) 22

1.1.3 Enfermedades causadas por Cr(VI) 23

1.1.4 Regulaciones ambientales sobre los niveles permitidos de Cr(VI) en el agua 23

1.1.5 Métodos de remoción de Cr 24

1.1.6 Aplicaciones fotocatalíticas de materiales basados en Nitruros de Carbono Grafítico 25

1.1.7 Aplicaciones del ZIF-8 en la remediación del agua 26

1.2 Marco teórico 27

1.2.1 Nitruros de Carbono Grafítico 27

1.2.2 Estructura Zeolítica de Imidazol (ZIF-8) 30

1.2.3 Carbonización de ZIF-8 30

1.2.4 Sinergia entre Nitruros de Carbono Grafítico y materiales de carbón 31

1.2.5 Reducción fotocatalítica de Cr(VI) 32

1.2.6 Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS) 33

1.2.7 Respuesta a la Fotocorriente Transitoria (TPR) 34

1.2.8 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) 35
1.2.9 Caracterización de Área Superficial y Porosidad: BET y BJH 35
1.2.10 Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS) 36
1.2.11 Análisis de Mott-Schottky 36
1.2.12 Modelos cinéticos de remoción no lineales 37
1.2.13 Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR) 38
CAPÍTULO 2. PLANTEAMIENTO DE LA INVESTIGACIÓN 39
2.1 Justificación 39
2.2 Hipótesis 39
2.3 Objetivos 40
2.3.1 General 40
2.3.2 Específicos 40
CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL 41
3.1 Diseño experimental 41
3.2 Estrategia Experimental 41
3.3 Materiales y métodos 42
3.3.1 Materiales 42
3.3.2 Métodos 43
3.3.2.1 Síntesis de g-C_3N_5 43
3.3.2.2 Síntesis y carbonización de ZIF-8 44
3.3.2.3 Síntesis de las heterouniones CN_5ZC 44
3.3.2.4 Preparación de la solución madre contaminada con Cr(VI) 45
3.3.2.5 Procedimiento de remoción de Cr(VI) 46
3.3.2.6 Pruebas de reutilización del material CN_5ZC 5:5 47
3.3.2.7 Preparación de muestras para caracterización electroquímica 47

CAPÍTULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS 50

4.1 Discusión de Resultados 50

4.1.1 Resultados de Difracción de Rayos X (DRX) 50

4.1.2 Resultados de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) 52

4.1.3 Resultados del Análisis Elemental por EDS 53

4.1.4 Resultados de Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM) 56

4.1.5 Resultados de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) 57

4.1.6 Resultados de Espectroscopía por Transformada de Fourier (FTIR) 58

4.1.7 Resultados de transferencia de carga confirmada por PL y TPR 60

4.1.8 Resultados de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) 61

4.1.9 Resultados del Área Superficial Específica BET y BJH 62

4.1.10 Resultados de Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS) 64

4.1.11 Resultados del análisis Mott-Schottky 65

4.1.12 Resultados del análisis por VB-XPS 66

4.1.13 Resultados de remoción de cromo 66

4.1.14 Resultados de repetibilidad de remoción de cromo 69

4.1.15 Resultados de la evaluación en diferentes modelos cinéticos de remoción 69

4.1.16 Resultados de Espectroscopía de XPS de Cr 71

4.1.17 Resultados de remoción en muestras de aguas reales 72

4.1.18 Resultados de remoción de cromo con la interferencia de diferentes aniones 74

4.1.19 Resultados de 5 ciclos de remoción con la muestra CN_5ZC 5:5 74

4.1.20 Resultados EPR y el uso de diferentes agentes atrapantes de especies reactivas 75

4.1.21 Resultados del mecanismo de reacción 76

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES 78

5.1 Conclusiones 78

Perspectivas

Referencias

Anexos

Productos del proyecto

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1 Diseño experimental con los factores material y parámetro experimental. 41
Tabla 3.2 Lista de reactivos. 42
Tabla 3.3 Cálculo peso molecular $K_2Cr_2O_7$ 45
Tabla 4.1 Cuantificación química elemental de g-C_3N_5. 54
Tabla 4.2 Cuantificación química elemental de ZIF-8 y ZC8. 54
Tabla 4.3 Análisis elemental por EDS de cada compuesto. 56
Tabla 4.4 Área superficial, tamaño de poro y volumen de poro de g-C_3N_5, ZC8 y sus heterouniones. 63
Tabla 4.5 Cálculos de la banda de conducción. 65
Tabla 4.6 Cálculos de la banda de valencia. 65
Tabla 4.7 Constante de velocidad (k) y coeficiente de determinación (R^2) de los modelos cinéticos aplicados para cada muestra. 70
Tabla 4.8 Constante de velocidad (k) y coeficiente de determinación (R^2) de los modelos cinéticos aplicados para cada tipo de agua analizada. 73

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Esquema de diferentes precursores utilizados para la formación de g-C_3N_4 mediante polimerización térmica (Ong, et al., 2016). 28
Figura 1.2 Esquema de diferentes precursores utilizados para la formación de g-C_3N_5 mediante polimerización térmica (Liu, et al., 2023). 29
Figura 1.3 Heterouniones basadas en Nitruros de Carbono Grafítico (g-C_3N_4 y g-C_3N_5) y materiales de carbón. 32
Figura 3.1 Carbonización de 3-Amino-1,2,4-triazol a 500 °C para la obtención de g-C_3N_5 43
Figura 3.2 Proceso de síntesis de ZC8. 44
Figura 3.3 Proceso de síntesis de las heterouniones de g-C_3N_5 y ZC8 en concentraciones CN_5ZC 9:1, 7:3 y 5:5 45
Figura 3.4 Diagrama del reactor utilizado para la descontaminación de Cr(VI). 46
Figura 3.5 Arreglo experimental para el análisis Mott-Schottky 48
Figura 3.6 Arreglo experimental para las pruebas electroquímicas de TPR y EIS 49
Figura 4.1 Difractograma de Rayos X de g-C_3N_5 50
Figura 4.2 Difractograma de Rayos X de a) ZIF-8 y b) ZC8. 51
Figura 4.3 Análisis comparativo de los difractogramas de rayos X entre g-C_3N_5 y los compuestos CN_5ZC 9:1, CN_5ZC 7:3 y CN_5ZC 5:5. b) Imagen amplificada del pico situado en 2θ=28°, evidenciando el desplazamiento de los picos. 52
Figura 4.4 Imágenes SEM de a) g-C_3N_5, b) ZIF-8, c) ZC8, d) CN_5ZC 9:1, e) 7:3 y f) 5:5. 53
Figura 4.5 Análisis elemental por EDS de g-C_3N_5. 53
Figura 4.6 Análisis elemental por EDS de a) ZIF-8 y b) ZC8. 54
Figura 4.7 Análisis elemental por EDS de los compuestos a) CN_5ZC 9:1, b) 7:3 y c) 5:5. 55
Figura 4.8 Imágenes TEM a diferentes magnificaciones de a)- b) g-C_3N_5 y c)- d) CN_5ZC 5:5 56
Figura 4.9 Escaneo completo del espectro XPS de g-C_3N_5 puro 57
Figura 4.10 Deconvolución de Espectros XPS de C1s y N1s de (a, b) g-C_3N_5 y (c, d) CN_5ZC. 58
Figura 4.11 Espectros FTIR de a) ZIF-8 y b) ZC8. 59
Figura 4.12 Comparación de los espectros FTIR de g-C_3N_5 y los compuestos sintetizados. 60

Figura 4.13 a) Espectros de fotoluminiscencia de g-C_3N_5 y los compuestos CN_5ZC 9:1, CN_5ZC 7:3 y CN_5ZC 5:5. b) Respuesta a la Fotocorriente Transitoria de g-C_3N_5 y sus compuestos. 61
Figura 4.14 Espectro de Impedancia Electroquímica de g-C_3N_5 y sus compuestos. 62
Figura 4.15 a) Isotermas de adsorción-desorción de N_2 de g-C_3N_5, ZC8 y sus heterouniones, b) gráfico BJH 63
Figura 4.16 a) Porcentaje de reflectancia y brecha de energía de b) g-C_3N_5 y c) CN_5ZC 5:5 64
Figura 4.17 Gráficas de Mott-Schottky de a) g-C_3N_5 y b) CN_5ZC 5:5 66
Figura 4.18 Potencial de la banda de valencia de a) g-C_3N_5 y b) CN_5ZC 5:5. 66
Figura 4.19 Influencia del tiempo en la capacidad de adsorción y reducción de los materiales a) g-C_3N_5 y b) ZC8 a 3 parámetros de remoción. 67
Figura 4.20 Influencia del tiempo en la capacidad de adsorción y reducción de los compuestos a) CN_5ZC 9:1 y b) CN_5ZC 7:3 a 3 parámetros de remoción. 68
Figura 4.21 a) Muestras de remoción de Cr(VI) con DPC con el compuesto CN_5ZC 5:5 con luz y con etanol, b) absorbancias de las muestras y c) influencia del tiempo en la capacidad de adsorción y reducción del compuesto a 3 parámetros de remoción. 68
Figura 4.22 Barras de error en repetibilidad de cada catalizador bajo luz visible y etanol. 69
Figura 4.23 Modelos cinéticos de remoción evaluados: Pseudo Primer Orden, Pseudo-Segundo Orden y Difusión intrapartícula para cada muestra. 70
Figura 4.24 XPS de Cr(VI) de la muestra CN_5ZC 5:5 después de la remoción de Cr(VI). 71
Figura 4.25 a) Influencia del tiempo sobre la capacidad de adsorción de Cr(VI) y b) cinética de remoción con el compuesto CN_5ZC 5:5 en muestra de aguas reales. 72
Figura 4.26 Modelos cinéticos de remoción evaluados: Pseudo Primer Orden, Pseudo-Segundo Orden y Difusión intraparticular para cada tipo de agua analizada. 73
Figura 4.27 Impacto de varias sales en la eficiencia de remoción de Cr(VI) (%) con CN_5ZC 5:5. 74
Figura 4.28 a) Espectros UV-vis del compuesto CN_5ZC 5:5 registrados después de cada ciclo y b) porcentaje de remoción de Cr(VI) de cada ciclo. 75
Figura 4.29 Espectros EPR de g-C_3N_5 y CN_5ZC 5:5 para a) radicales DMPO-$OH^{\bullet}$ y b) DMPO-$O_2^{-\bullet}$. c) Eficiencia de eliminación de Cr(VI) con CN_5ZC 5:5 en presencia de diferentes agentes atrapantes de especies reactivas. d) Estructura de las brechas de energía de g-C_3N_5 y CN_5ZC 5:5 76
Figura 4.30 Diagrama de bandas de a) g-C_3N_5 y b) CN_5ZC 5:5 77

LISTA DE ABREVIATURAS

Materiales

3-AT	3-Amino-1,2,4-triazol
$AgNO_3$	Nitrato de plata
$CaCO_3$	Carbonato de calcio
CN_5ZC	Compuesto g-C_3N_5 y ZC8 en diferentes proporciones en peso (9:1, 7:3, 5:5)
Cr	Cromo
Cr(III)	Cromo en estado de oxidación III
Cr(VI)	Cromo en estado de oxidación VI
DPC	1,5-Difenilcarbazida
EDTA	Ácido etilendiaminotetraacético
EtOH	Etanol
g-C_3N_4	Nitruro de carbono grafítico con la fórmula C_3N_4
g-C_3N_5	Nitruro de carbono grafítico con la fórmula C_3N_5
K_2CO_3	Carbonato de potasio
$K_2Cr_2O_7$	Dicromato de potasio
MOF	Estructura metal-orgánica
Na_2SO_4	Sulfato de sodio
NaCl	Cloruro de sodio
$NaHCO_3$	Bicarbonato de sodio
NaOH	Hidróxido de sodio
NMP	N-metil-2-pirrolidona
PVDF	Fluoruro de polivinilideno
ZC8	Carbón derivado de ZIF-8
ZIF-8	Zeolitic Imidazolate Framework-8 (Estructura Zeolítica de Imidazol-8)

Unidades de Medida

Å	Angstrom
°C	Grados Celsius
°C/min	Grados Celsius por minuto
eV	Electrón-Volt
g/cm^3	Gramos por centímetro cúbico
g	Gramo
Hz	Hertz
m^2/g	Metros cuadrados por gramo
m^3/g	Metros cúbicos por gramo
mg/kg	Miligramos por kilogramo
mg/L	Miligramos por litro
ml	Mililitros
M	Molaridad
µg/L	Microgramos por litro
µl	Microlitro
µm	Micrómetro
nm	Nanómetro
ppm	Partes por millón
rpm	Revoluciones por minuto
t (min)	Tiempo en minutos
V	Voltios
W	Watt
µS/cm	Microsiemens por centímetro

Técnicas y Métodos

BET	Brunauer-Emmett-Teller (Método para determinar el área superficial)
BJH	Barrett-Joyner-Halenda (Método para determinar la distribución de tamaño de poro)
DRX	Difracción de Rayos X
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy (Espectroscopía de Dispersión de Energía)
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy (Espectroscopía de Impedancia Electroquímica)
EPR	Electron Paramagnetic Resonance (Resonancia Paramagnética Electrónica)
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier)
PL	Photoluminescence (Fotoluminiscencia)
SEM	Scanning Electron Microscopy (Microscopía Electrónica de Barrido)
TEM	Transmission Electron Microscopy (Microscopía Electrónica de Transmisión)
TPR	Transient Photocurrent Response (Respuesta Transitoria de Fotocorriente)
UV-Vis DRS	UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy (Espectroscopia de Reflectancia Difusa ultravioleta-visible)
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy (Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X)

Parámetros

$\mathbf{C_0}$	Concentración inicial de Cr(VI)
$\mathbf{C_t}$	Concentración final de Cr(VI)
CB	Banda de conducción
$\mathbf{E_{CB}}$	Potencial de banda de conducción
$\mathbf{E_{FB}}$	Potencial de banda plana
$\mathbf{E_g}$	Energía de la banda prohibida
$\mathbf{E_{VB}}$	Potencial de banda de valencia
$\mathbf{K_2}$	Constante de velocidad de segundo orden
$\mathbf{OH^{\bullet}}$	Radical hidroxilo
$\mathbf{O_2^{-\bullet}}$	Radical superóxido
pH	Potencial de hidrógeno

P/P^0	Presión relativa
R^2	Coeficiente de determinación
R_{TC}	Resistencia a la transferencia de carga
VB	Banda de valencia

Otros Términos Importantes

EPA	Agencia de Protección Ambiental de los EE. UU.
GCE	Electrodo de carbón vítreo
ITO	Óxido de estaño dopado con indio
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards (base de datos de patrones de difracción)
LED	Light Emitting Diode (Diodo Emisor de Luz)
NOM	Norma Oficial Mexicana
NHE	Electrodo normal de hidrógeno
OMS	Organización Mundial de la Salud
RHE	Electrodo reversible de hidrógeno
ROS	Especies reactivas de oxígeno
SCE	Electrodo saturado de calomelanos
UE	Unión Europea

RESUMEN

Este trabajo evaluó la eficiencia de una heterounión libre de metales (CN_5ZC), sintetizada a partir del semiconductor orgánico g-C_3N_5 y carbón derivado ZIF-8 (ZC8), para la reducción de Cr(VI) en el agua. Para minimizar la recombinación de portadores de carga fotogenerados en g-C_3N_5, se realizaron heterouniones con ZC8, cuya efectividad fue confirmada a partir de la Respuesta a la Fotocorriente Transitoria (TPR), mediciones de fotoluminiscencia (PL) y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS). Los análisis realizados para estudiar la estructura de bandas, revelaron una interacción significativa en la heterounión CN_5ZC, lo que reduce el potencial de la brecha de energía comparado con el g-C_3N_5, obteniendo valores más negativos en los potenciales de la banda de conducción y banda de valencia, facilitando la reducción y eliminación de Cr(VI). La alta porosidad y conductividad del ZC8 ayudan a generar una buena separación de cargas en el g-C_3N_5, favoreciendo la reducción de Cr(VI) y adsorción de iones reducidos. En el compuesto CN_5ZC 5:5 se logró un aumento significativo en comparación con la remoción del g-C_3N_5 individual. Además, con esta heterounión fue posible remover hasta 5 ciclos de descontaminación de cromo VI con una concentración de 50 ppm, sin alguna pérdida significativa de la eficiencia entre cada remoción. En el análisis posterior a la remoción de Cr(VI) mediante la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X, se confirmó que con el tratamiento de la heterounión se logra reducir el cromo a su estado trivalente Cr(III). Estas observaciones indican una excelente sinergia entre ambos materiales. De modo que esta heterounión pudo ser utilizada eficazmente en la descontaminación de Cr(VI) en aguas reales, tales como agua del acueducto de la UAEM y agua del Canal de Chapultepec en Cuernavaca, Morelos, comúnmente empleadas en situaciones cotidianas, logrando un ~100 % de remoción.

ABSTRACT

This work evaluated the efficiency of a metal-free heterojunction (CN_5ZC), synthesized from the organic semiconductor g-C_3N_5 and ZIF-8 derived carbon (ZC8), for the reduction of Cr(VI) in water. To minimize the recombination of photogenerated charge carriers in g-C_3N_5, ZC8 heterojunctions were realized, and their effectiveness was confirmed from Transient Photocurrent Response (TPR), photoluminescence (PL) measurements, and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). Band structure analyses revealed a significant interaction in the CN_5ZC heterojunction, which reduces the energy gap potential compared to g-C_3N_5, obtaining more negative values in the conduction and valence band potentials, facilitating the reduction and removal of Cr(VI). The high porosity and conductivity of ZC8 contribute to generating good charge separation in g-C_3N_5, favoring Cr(VI) reduction and adsorption of reduced ions. A significant increase was achieved in the CN_5ZC 5:5 composite compared to the removal of individual g-C_3N_5. Furthermore, this heterojunction was able to remove up to five chromium VI decontamination cycles at a concentration of 50 ppm, without any significant loss of efficiency between each removal. In the post-removal analysis of Cr(VI) using X-ray photoelectron spectroscopy, it was confirmed that the treatment of the heterojunction reduces chromium to its trivalent state Cr(III). These observations indicate an excellent synergy between both materials. Thus, this heterojunction could be effectively used in the decontamination of Cr(VI) in real waters, such as water from the UAEM aqueduct and water from the Chapultepec Canal in Cuernavaca, Morelos, commonly used in everyday situations, achieving ~100 % removal.

INTRODUCCIÓN

El cromo (Cr) es un metal presente en la corteza terrestre, en estados de oxidación que van de -II a +VI (Sharma, et al., 2022). Este elemento tiene aplicaciones industriales como curtido de cuero, teñido de textiles, producción de acero inoxidable, pigmentos, galvanoplastia, productos químicos, cemento, fungicidas y conservantes de madera (Prasad, et al., 2021), (Mishra & Bharagava, 2016). Siendo el cromo hexavalente (Cr (VI)) altamente tóxico y soluble (Ramli, et al., 2023), el cual genera alta contaminación acuática y terrestre, que incluso podría provocar enfermedades respiratorias, gastrointestinales y hasta tumores o cáncer (Hossini, et al., 2022). Debido a la preocupación por la toxicidad de Cr (VI) en el agua, investigadores han trabajado en el desarrollo de diversas técnicas para su eliminación del agua, incluyendo adsorción, filtración, osmosis inversa, intercambio iónico, tratamientos electroquímicos, transformaciones biológicas y reducción fotocatálisis (Ramli, et al., 2023), (Peng & Guo, 2020). Siendo esta última una alternativa sostenible y de bajo costo, aunque la eficiencia de reducción depende de una adecuada estructura del fotocatalizador.

Entre los materiales fotocatalizadores más usados para la reducción de Cr (VI) a Cr (III) se encuentran los óxidos metálicos (Yang, et al., 2023) y las Estructuras Metal Orgánicas (MOFs) (Shi, et al., 2015), que en medios ácidos pueden generar lixiviación como contaminación secundaria. En su lugar, los Nitruros de Carbono Grafítico, g-C_3N_4 y g-C_3N_5, se han propuesto como semiconductores libres de metales. Sin embargo, su eficiencia se ve limitada por la recombinación de portadores de carga (Li, et al., 2020).

Para resolver esta limitante, en este trabajo se desarrolló una heterounión completamente de carbono, con g-C_3N_5 y carbón derivado de ZIF-8 (ZC8). La carbonización de ZIF-8 permite obtener un material libre de zinc, con alta porosidad y área superficial, buena conductividad y capacidad de adsorción. Esta heterounión mejora la transferencia de carga, aumentando la capacidad de fotorreducción y eliminación de Cr (VI). Esta investigación aborda un análisis detallado sobre la sinergia entre g-C_3N_5 y ZC8, con el objetivo de comprender el mecanismo de reacción en la reducción fotocatalítica de Cr(VI). Los resultados contribuyen a esclarecer los procesos de transferencia de carga entre los componentes del sistema heteroestructurado, al tiempo que demuestran su eficacia en la remoción de Cr(VI) bajo irradiación, minimizando la generación de productos secundarios contaminantes.

CAPÍTULO 1. REVISIÓN DE LITERATURA

1.1 Antecedentes

1.1.1 Problemática de la contaminación del agua por Cr(VI)

Los metales pesados y metaloides presentes en aguas residuales se consideran una grave amenaza para la salud humana y el medio ambiente (Prasad, et al., 2021). El término "metales pesados" se aplica a aquellos metales cuya densidad supera los 4 g/cm^3 (Mishra & Bharagava, 2016), incluso en concentraciones muy bajas produce efectos tóxicos ya que estos no son fáciles de biodegradar y son capaces de bioacumularse en organismos vivos, lo que aumentan sus efectos nocivos provocando enfermedades cancerígenas y mutagénicas que afectan la salud de los seres humanos y el ecosistema (Ramli, et al., 2023). El Cromo (Cr) es un metal gris acerado, brillante y duro, el cual fue descubierto por Louis Nicolas Vauquelin en el año 1797 en forma del mineral rojo cristalino crocoíta ($PbCrO_4$) (Sharma, et al., 2022). Este elemento se posiciona en el séptimo lugar más abundante, representando el 0.037 % de la corteza terrestre (Mishra & Bharagava, 2016). Su versatilidad lo ha convertido en un elemento esencial para numerosas aplicaciones industriales (Sharma, et al., 2022). El cromo (Cr) es un elemento de origen natural que está presente en el suelo, las rocas y el polvo volcánico, el cual existe en varios estados de oxidación que van desde -II a +VI (Sharma, et al., 2022), siendo el cromo trivalente Cr(III) y cromo hexavalente Cr(VI) los dos estados de oxidación más estables (Prasad, et al., 2021), (Mishra & Bharagava, 2016), (Ramli, et al., 2023).Sin embargo, estos estados del cromo presentan diferencias significativas con respecto a su movilidad, solubilidad, biodisponibilidad y toxicidad. El Cr (III) se ha demostrado que es un nutriente esencial para los seres vivos, particularmente en el metabolismo de glucosa, proteínas y grasas (Prasad, et al., 2021); por lo tanto, es menos tóxico y permanece mayormente inmóvil en la naturaleza debido a su baja solubilidad. A diferencia del Cr(III), el Cr(VI) es altamente soluble, tóxico y permeable, lo que permite propagarse con facilidad en el aire, suelo y agua. Esto facilita su interacción rápida con proteínas y ácidos nucleicos de los organismos vivos (Prasad, et al., 2021), lo que lo relaciona ampliamente con enfermedades degenerativas, mutagénicas y cancerígenas (Mishra & Bharagava, 2016).

1.1.2 Fuentes de contaminación por Cr(VI)

Este elemento natural se encuentra en la corteza terrestre, superando una concentración de 200 mg/kg, principalmente en rocas ultramáficas y serpentinitas en forma de cromita y otros compuestos. El cromo trivalente Cr(III) es liberado por medio de la meteorización de rocas y absorbido por minerales arcillosos, que posteriormente es precipitado con hidróxido de hierro y aluminio (Prasad, et al., 2021). Además, las condiciones ambientales desempeñan un papel importante para la conversión de Cr(III) a Cr(VI), pues se involucran factores como la temperatura, el pH, y la presencia de ciertos óxidos como el óxido de magnesio que tiene una gran capacidad de oxidar el Cr(III), además de la exposición al peróxido y el oxígeno del ambiente que facilitan esta transición a la forma más tóxica de cromo, lo que genera contaminación en aguas subterráneas y superficiales (Xie, 2024).

Además de las fuentes naturales, las fuentes industriales intensifican la presencia del cromo en el medio ambiente, especialmente en el agua. Industrias como procesamiento de productos de metales, curtido de cuero, teñido de textiles, acero inoxidable, pigmentos de ferrocromo, galvanoplastia, productos químicos, cemento, fungicidas y conservantes de madera. Estas actividades liberan grandes cantidades de cromo hexavalente Cr(VI) en cuerpos de agua y en aguas subterráneas, lo cual aumenta los niveles de contaminación. En particular, la industria de curtiduría es la principal fuente de contaminación a nivel mundial (Prasad, et al., 2021), (Mishra & Bharagava, 2016), en países como India, Pakistán y Bangladesh contribuyen significativamente a esta contaminación, pues utilizan compuestos químicos como tanito vegetal, ácidos y sales minerales, entre ellos el sulfato de cromo. Este último es utilizado dentro de los procesos de cuero para oxidar materiales orgánicos y posteriormente reducirse y precipitar en el tejido en forma de Cr_2O_3 o $Cr(OH)_3$, este producto ayuda a suavizar el cuero y facilitar la adición de los tintes dentro de los procesos de coloración (Ramli, et al., 2023).

Los compuestos de cromo, como el cromato de calcio, trióxido de cromo, dicromato de sodio, dicromato de amonio y dicromato de potasio, se emplean en pequeñas cantidades como inhibidores de corrosión, en el acabado de metales, en la industria de textiles, y en la fabricación de tóneres para fotocopiadoras (Mishra & Bharagava, 2016). Uno de los compuestos más importantes es la cromita ($FeCr_2O_4$), pues es la fuente principal en la producción de productos de cromo, ya que se estima que entre el 60 % y el 70% de este metal se utiliza en la industria metalúrgica, mientras que aproximadamente el 15 % se destina a la industria química, particularmente en procesos de curtido de cuero (Xie, 2024). Conocer las fuentes de

contaminación naturales y antropogénicas es importante para desarrollar estrategias de reducción y cuidado al medio ambiente, así como planes industriales más responsables.

1.1.3 Enfermedades causadas por Cr(VI)

El cromo hexavalente (Cr(VI)) es altamente tóxico y está clasificado como carcinógeno humano por la Organización Mundial de la Salud y la Agencia de Protección Ambiental de EE. UU. Su exposición frecuente en actividades industriales como la galvanoplastia, producción de cuero y cemento, fabricación de pigmentos, entre otras, generan efectos significativos a la salud humana (Mishra & Bharagava, 2016), (Alvarez, et al., 2021). La exposición a este metal está relacionado a cánceres pulmonares, nasales y gastrointestinales, además resulta en daños genotóxicos y mutagénicos ya que al ingresar al organismo es capaz de causar estrés oxidativo generando alteraciones en las cadenas del ADN (Hossini, et al., 2022). Así mismo, causa daño en los sistemas respiratorio, cardiovascular y nervioso, provocando inflamación e irritación pulmonar, disfunción cardíaca, apoptosis neuronal, falla en la memoria y alteración motriz (Monga, 2022). También, induce daño hepático causando fibrosis y necrosis, mientras que en los riñones ocurre insuficiencia renal y necrosis tubular. Además, su toxicidad afecta en el sistema inmunológico, afectando a células como linfocitos y macrófagos, al sistema gastrointestinal lo que podría ocasionar gastritis y úlceras (Hossini, et al., 2022), lo que evidencia su impacto y la necesidad de nuevas estrategias para mitigar su presencia y prevenir al máximo su exposición.

1.1.4 Regulaciones ambientales sobre los niveles permitidos de Cr(VI) en el agua

Las regulaciones ambientales sobre los niveles permitidos de cromo hexavalente Cr(VI) en el agua varían significativamente según lo establecido por cada país u organización, debido a los riesgos que este metal representa tanto para la salud humana como para el medio ambiente. Estas variaciones reflejan las distintas prioridades y enfoques en la protección del agua potable, el agua residual y, en general, los cuerpos de agua. Esto remarca la importancia de ajustar las regulaciones a cada región dependiendo las condiciones específicas y los riesgos a los que cada área se enfrenta. La Organización Mundial de la Salud (OMS) señala la importancia de los efectos cancerígenos y mutagénicos de este metal, por lo que establece un límite máximo de 50 μg/L para Cr(VI) en agua potable. Este estándar de la OMS es adoptado por la normatividad de muchos países, coincidiendo con el límite establecido por la Directiva 2020/2184 de la Unión Europea para la protección a la salud pública. En los Estados Unidos, la Agencia de Protección

Ambiental (EPA) indica el nivel máximo permitido de Cr(VI) para agua potable de 0.1 mg/L y regula los límites permisibles para las descargas de vertidos de aguas residuales, los cuales varían según la industria y los procesos involucrados. Además, la EPA considera criterios de concentración máxima y continua en la calidad del agua para proteger la vida acuática. En cuanto a México, este se rige por varias normas, la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-2021, que establece un límite máximo de 0.05 mg/L en las especificaciones de metales y metaloides para el agua destinada al uso y consumo humano (Secretaría de Salud, 2022). Por otro lado, la Norma NOM-001-SEMARNAT-2021 regula los límites de contaminantes en la descarga de aguas residuales a cuerpos receptores, con un promedio mensual de 1 mg/L de cromo en la clasificación de cuerpos receptores con flujo continuo y de alta capacidad de dilución, y de 0.5 mg/L para los cuerpos con poca corriente (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2022). Estas normas expresan la preocupación mundial de regular y mitigar los efectos tóxicos del agua contaminada por Cr(VI), especialmente en aquellas áreas donde la salud humana y los ecosistemas son más vulnerables a causa de los vertederos provocados por las distintas actividades industriales.

1.1.5 Métodos de remoción de Cr

Ante la preocupación por la persistencia del cromo en el agua y su elevado nivel de toxicidad para la salud humana, su eliminación representa un reto complejo. A lo largo de los años, se han diseñado e implementado diferentes métodos para mitigar este problema, los cuales se clasifican en convencionales, debido a la facilidad de operación y avanzados por su innovación tecnológica que estas técnicas incluyen. Sin embargo, cada uno de los métodos tiene sus propias ventajas y restricciones con respecto a la eficiencia y aplicación, lo que limita su implementación según las condiciones específicas en las que se desea realizar la descontaminación. La adsorción, por ejemplo, es un método que utiliza el proceso de transferencia de masa para facilitar la eliminación de contaminantes fluidos, como líquidos o gases, que se adhieren a la superficie de un material poroso, el cual es conocido como adherente, mediante interacciones físicas o químicas (Ramli, et al., 2023). Este método es utilizado para tratar aguas contaminados con Cr(VI), por su rapidez, simplicidad y bajo costo, el cual se basa en mecanismos estéricos, de equilibrio y cinéticos que dependen del tamaño de las moléculas, la afinidad con el adsorbente y la velocidad de difusión, respectivamente (Nur-E-Alam, et al., 2020). Además de estar influenciado por factores como la porosidad, área superficial, pH, temperatura y tiempo de contacto. Dentro de los materiales adsorbentes se incluyen tanto aquellos derivados de biomasa como sintéticos, especialmente los materiales a base de carbono que destacan por su alta área superficial, gran eficiencia y capacidad de desorción para la reutilización del

material. Por otro lado, la filtración es un método que utiliza un medio filtrante, como una membrana, para remover contaminantes como partículas orgánicas, iones, virus, bacterias y metales pesados como el Cr(VI) (Nur-E-Alam, et al., 2020), (Islam, et al., 2023). Estas membranas se clasifican dependiendo de su barrera selectiva que va desde microfiltración, para partículas grandes, ósmosis inversa para la selectividad de iones e incluso técnicas de ultrafiltración que incluyen nanomateriales para incrementar la eliminación de contaminantes mediante adsorción debido a su gran área superficial (Peng & Guo, 2020).

Entre los métodos avanzados más comunes para tratar agua contaminada por Cr(VI), destacan los procesos de óxido-reducción, fotocatálisis, los tratamientos electroquímicos y las transformaciones biológicas. Los procesos de óxido-reducción transforman el Cr(VI) a Cr(III) con pH ácido, utilizando agentes como sales ferrosas o tiosulfato de sodio y posteriormente se realiza la precipitación de Cr(III) como hidróxido en pH alcalino, sin embargo, aunque este método es muy eficiente puede causar la presencia de lodos tóxicos (Prasad, et al., 2021). En cambio, los tratamientos electroquímicos son técnicas que emplean corriente eléctrica para remover contaminantes de las aguas residuales, que utiliza procesos como electrocoagulación, electroreducción o electrodiálisis que funcionan para desestabiliza partículas coloidales mediante corriente eléctrica y electrodos de sacrificio, como hierro o aluminio, para la reducción de contaminantes metálicos a su forma menos tóxica mediante la ganancia de electrones y para separar iones con ayuda de membranas de intercambio iónico, respectivamente (Karimi-Maleh, et al., 2021). Por otro lado, las transformaciones biológicas como biorremediación y fitorremediación sugieren ser propuestas bastante económicas y sostenibles. La biorremediación utiliza microorganismos que ayudan a transformar los contaminantes mediante procesos metabólicos, mientras que la fitorremediación emplea plantas que son útiles para degradar o extraer contaminantes (Prasad, et al., 2021).

1.1.6 Aplicaciones fotocatalíticas de materiales basados en Nitruros de Carbono Grafítico

Los materiales basados en nitruros de carbono grafítico, como g-C_3N_4 y g-C_3N_5, han sido probados en diversas aplicaciones medioambientales demostrando un gran potencial en la remediación del agua y la producción de energías limpias. El g-C_3N_4, ha mostrado un gran desempeño en la detección de iones metálicos, como Ag^+, lo cual permite ser aplicado como un sensor fluorescente para el monitoreo de la calidad del agua (Li, et al., 2022). Su estructura favorece la absorción de luz visible, lo que permite una gran capacidad fotocatalítica, por lo cual también ha sido estudiado para la producción de hidrógeno a partir de agua (Chang, et al., 2021). Por su parte, también ha demostrado tener excelente rendimiento en

la formación de heterouniones con materiales como TiO_2 y CeO_2, para aplicaciones en conversión de energía e incluso en la degradación de colorantes y herbicidas (Liu, et al., 2023), (Guan, et al., 2023). Por otro lado, el g-C_3N_5 ha sido estudiado en el ámbito de la descontaminación del agua, por su capacidad fotocatalítica. En particular se ha utilizado eficientemente en la degradación de colorantes tóxicos como azul de metileno y rodamina B, y de una variedad de sustancias persistentes como antibióticos y pesticidas (Liu, et al., 2024), (Rajendran, et al., 2022), (Guan, et al., 2023), (Bogireddy, et al., 2020). Además, su estructura permite la formación de heterouniones con semiconductores como Bi_2WO_6, TiO_2 y AgBr, lo que aumenta la producción de radicales libre que ayudan a la oxidación de ciertos contaminantes (Mane, et al., 2017), (Vuong, et al., 2023), (Yang, et al., 2023), (Vadivel, et al., 2022). Además, ambos materiales han sido explorados en la reducción de metales pesado, en especial el Cr(VI) (Liu, et al., 2023), (Román Abarca, et al., 2023), (Castrejón Martínez, et al., 2022). En general, estos avances posicionan a estos materiales con un gran desempeño en tecnologías sustentables para la protección ambiental.

1.1.7 Aplicaciones del ZIF-8 en la remediación del agua

El uso de ZIF-8 para el tratamiento de aguas ha demostrado ser altamente eficiente debido a su capacidad de adsorción. Sin embargo, la eficiencia del ZIF-8 puro es limitada por su tamaño de poro. Para optimizar su capacidad de adsorción es necesario someterlo a procesos de carbonización a altas temperaturas, manteniendo su estructura porosa y aumenta su área superficial, lo que mejora su capacidad de adsorción de diversos contaminantes. Esto ha permitido obtener resultados de remoción significativos de metales pesados y colorantes, como el cromo y el azul de metileno (Abbasi, et al., 2016), (Xu, et al., 2017), (Li, et al., 2021). Además, se ha reportado que este material es altamente estable tanto en condiciones de pH ácido como alcalino, lo cual amplía su aplicación para tratar diversas sustancias contaminantes. Este material por sí solo es altamente eficiente, aunque su combinación con otros materiales ha mejorado significativamente su eficiencia de adsorción y fotodegradación. La combinación de ZIF-8 con otros materiales como carbón, nanofibras de carbón y el grafeno ha aumentado su rendimiento en la remoción de contaminantes como herbicidas, antibióticos y colorantes, incluso en locuciones oleosas (Gong, et al., 2023). Por otro lado, la combinación con óxidos metálicos, y grafeno mejoran los procesos de fotodegradación no solo en contaminantes orgánicos, sino también en metales pesados como el Cr(VI) (Román Abarca, et al., 2023). Además, algunas investigaciones sugieren que la capacidad de reutilización de este material es una gran ventaja, ya que es posible realizar su regeneración mediante lavados alcalinos, extendiendo su vida útil en varios ciclos de reutilización (Shahmirzaee, et al., 2021). Estas mejoras y la

viabilidad del uso de carbón de ZIF-8 y su combinación con otros materiales, lo convierte en un material prometedor para la remoción de contaminantes, ampliando las posibilidades de su aplicación en adsorción, degradación y reducción de contaminantes.

1.2 Marco teórico

1.2.1 Nitruros de Carbono Grafítico

Los nitruros de carbono grafíticos son materiales poliméricos compuestos principalmente por átomos de carbono y nitrógeno, cuya estructura conjugada les confiere propiedades fisicoquímicas únicas. Entre sus diversas formas, la variante grafítica es el alótropo más estable bajo diferentes condiciones ambientales, destacando por su alta estabilidad térmica, que puede mantenerse hasta temperaturas de aproximadamente 600 °C sin degradarse significativamente (Zhu, et al., 2014), (Zhao, et al., 2015).

El g-C_3N_4 es un fotocatalizador ampliamente estudiado debido a su estrecha brecha de energía de 2.7 eV, que le permite ser aplicado en la producción de hidrógeno, así como en procesos de degradación y reducción de contaminantes (Syed, et al., 2022). Sin embargo, su eficiencia fotocatalítica se ve limitada debido a la rápida recombinación de portadores de carga. Para reducir este efecto, se han desarrollado nuevas estrategias para modificar su estructura, como el dopaje con especies metálicas y no metálicas, que funcionan como trampas de electrones y mejoran la separación de carga (Li, et al., 2020). Incluso, la formación de heterouniones con otros semiconductores ha demostrado ser una alternativa efectiva, ya que facilita la generación de especies reactivas como radicales hidroxilo y peróxido de hidrógeno, incrementando la eficiencia en la degradación y reducción de contaminantes (Li, et al., 2020).

Por otro lado, el g-C_3N_5 ha aparecido como un material fotocatalítico con un mayor rendimiento debido a su alta capacidad de absorción en el espectro visible. Está desarrollado a partir del ajuste del g-C_3N_4 en la relación atómica de C:N de 3:4 a 3:5, mediante la adición de unidades ricas en nitrógeno, como 3-amino-1,2,4-triazol. Esto permite una modificación en la banda prohibida con 2.20 eV y una mejor respuesta a la luz visible (Liu, et al., 2022). La generación de heterouniones con este semiconductor orgánico ha permitido aumentar hasta 4.5 veces la producción de hidrógeno en comparación con el material puro, debido a la reducción en la recombinación de portadores de carga. Además, estas heterouniones han demostrado una mejora significativa en la degradación de colorantes y fármacos, alcanzando altas

eficiencias de descontaminación. Esto se debe al acomodo en los potenciales de banda, que favorece la formación de radicales que son clave para la eliminación de contaminantes (Zhang, et al., 2022).

El g-C_3N_4 puede sintetizarse mediante diversos métodos, siendo la policondensación térmica el más común. Este proceso implica la descomposición térmica de precursores ricos en nitrógeno como melamina, urea, tiourea, dicianamida y cianamida, en un rango de temperatura de 450 a 650 °C, como se observa en la figura 1.1. Durante este proceso los precursores sufren transformaciones que dan lugar a la estructura laminar bidimensional característica de g-C_3N_4 (Vasiljević, et al., 2021). Además de la policondensación térmica, se han explorado otros métodos de síntesis, como la mezcla en solución mediante sonicación, el método sol-gel, la síntesis hidrotermal y la irradiación por microondas, los cuales permiten modificar la morfología y estructura del g-C_3N_4, mejorando sus propiedades y favoreciendo su aplicación en diversos procesos fotocatalíticos y ambientales (Ismael, 2020).

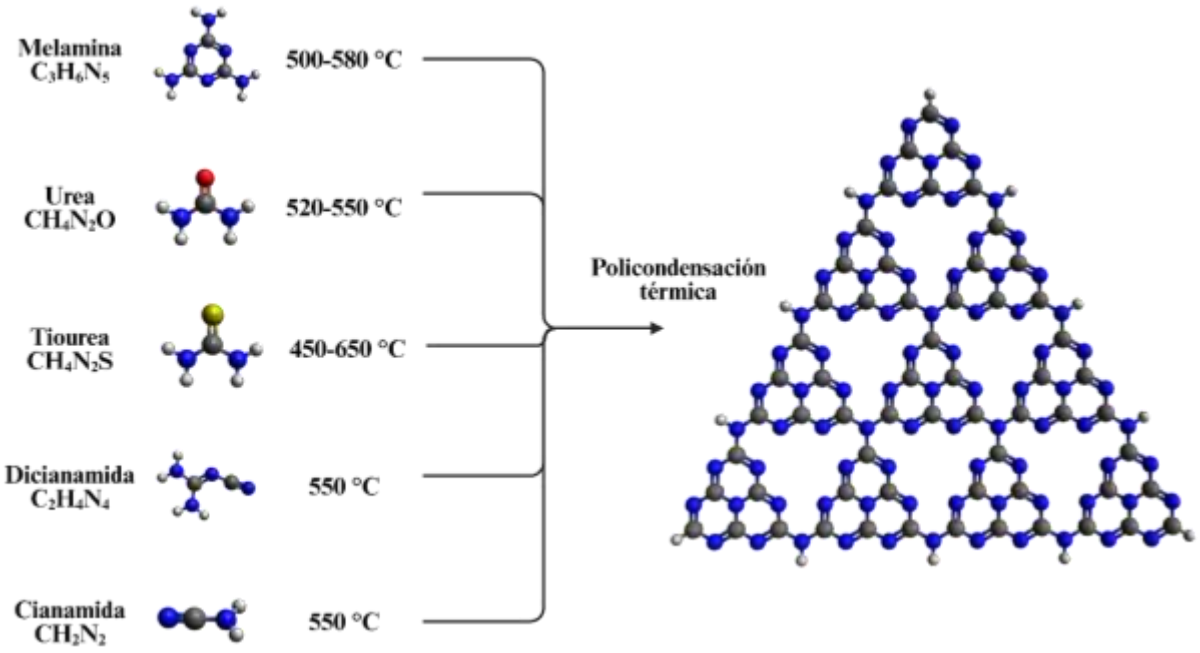


Figura 1.1 Esquema de diferentes precursores utilizados para la formación de g-C_3N_4 mediante polimerización térmica (Ong, et al., 2016).

Para la síntesis de g-C_3N_5 se han utilizado precursores ricos en nitrógeno (figura 1.2), como 5-amino-1H-tetrazol (5-ATTZ) y 3-amino-1,2,4-triazol (3-AT) y melamina, los cuales permiten obtener varias estructuras como aquellas con triazol terminal, unidades de heptazina unidas por azo y combinaciones de

triazol y triazina, cada una de ellas con propiedades óptica específicas. En las estrategias normalmente utilizadas para la síntesis de g-C_3N_5 se encuentra la polimerización con plantillas duras como KIT-6 y SBA-15, donde los precursores ricos en nitrógeno se impregnan en la plantilla, posteriormente se carboniza y finalmente se elimina la plantilla con el uso de ácido fluorhídrico. A pesar de que este método da lugar a materiales mesoporosos con excelentes propiedades de adsorción y buena capacidad de conversión de CO_2, el uso de este agente puede disminuir las propiedades fotocatalíticas y generar impacto ambiental. De este modo se han utilizado plantillas como KBr, para eliminar el uso de ácido fluorhídrico y obtener g-C_3N_5 mesoporoso en forma de varillas. Por otro lado, han surgido métodos sin plantilla como la polimerización de precursores ricos en nitrógeno, siendo esta una alternativa más sostenible. Se reporta la polimerización térmica de 3-AT y NH_4Cl con 3-AT, permitiendo obtener estructuras bidimensionales de g-C_3N_5, con una brecha de energía reducida lo que mejora la separación de electrones y huecos fotogenerados. Además, el uso de melem hidrazina mediante desaminación térmica permite obtener materiales con mejores propiedades ópticas que lo hacen atractivo para diferentes aplicaciones fotocatalíticas (Liu, et al., 2023).

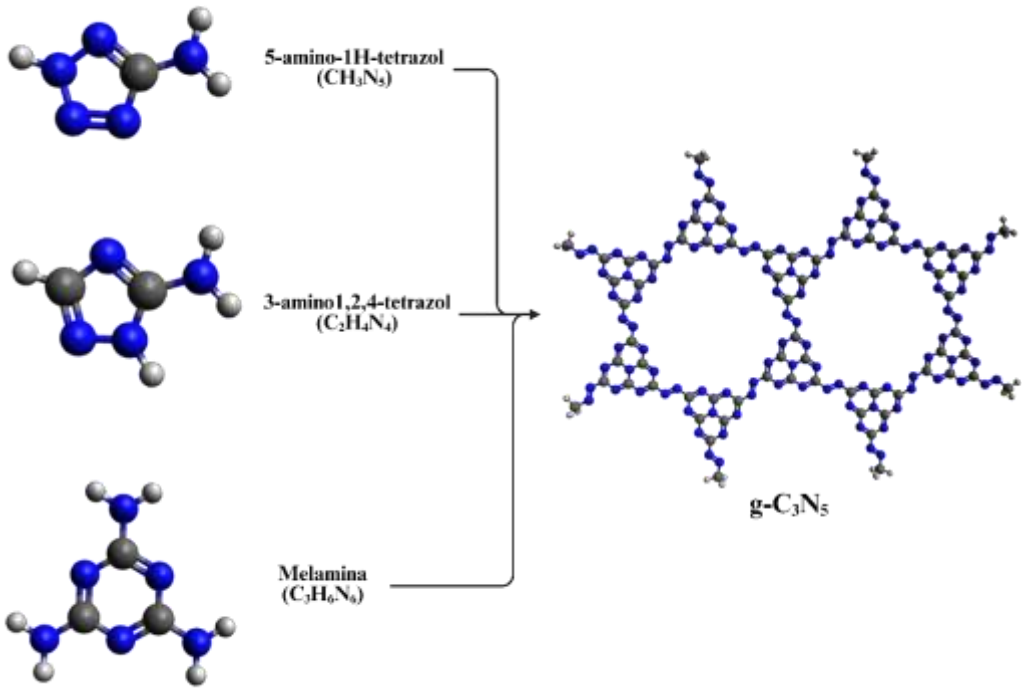


Figura 1.2 Esquema de diferentes precursores utilizados para la formación de g-C_3N_5 mediante polimerización térmica (Liu, et al., 2023).

1.2.2 Estructura Zeolítica de Imidazol (ZIF-8)

El ZIF-8 es una estructura metal orgánica (MOF) compuesto por la unión de iones divalente (Zn^{2+}) y 2-metilimidazol (2-Hmim), que forma una res tridimensional con una topología similar a zeolita, tipo sodalita. Su estructura presenta huecos de 11.6 Å, conectadas con orificios de aproximadamente 3.4 Å, lo cual le otorga propiedades de adsorción y separación de moléculas (Nasrollahi Khoshkbar, et al., 2020), (Cacho-Bailo, et al., 2014), (Papporello, et al., 2015). Dentro de la familia de los MOF, el ZIF-8 es el más representativo, por su alta estabilidad térmica y química, soportando temperaturas mayores a 500 °C y resistente en diversos solventes (Zhang, et al., 2024). La síntesis de ZIF-8 normalmente implica la reacción entre Zn^{2+} y 2-metilimidazol en solventes como agua o metanol. Comúnmente se disuelven sales de nitrato de zinc ($Zn(NO_3)_2$), cloruro de zinc ($ZnCl_2$) o acetato de zinc ($Zn(OAc)_2$) (Yan, et al., 2022) y se mezcla con una solución del ligante orgánico 2-metilimidazol bajo agitación durante 24 h, lo que produce el crecimiento de cristales blancos que posteriormente deberán ser lavados y secados a 60 °C (Su, et al., 2024). Además, existen métodos como el hidrotermal o el solvotérmico que utilizan la mezcla de los precursores en temperaturas elevadas para obtener la cristalización del ZIF-8 (Kukkar, et al., 2021), (Wang, et al., 2024), (Yuan, et al., 2022). Además, la síntesis mecanoquímica evita el uso de solventes y ha ganado mayor atención por menor costo en tiempos cortos de reacción (Zhang, et al., 2022), (Dai, et al., 2021). Su síntesis es relativamente fácil, lo que permite obtener este material en varias presentaciones como polvos, coloides, películas delgadas e incluso en membranas, lo que amplía su campo de aplicación en catálisis, separación de gases y remediación ambiental (Duan, et al., 2024).

1.2.3 Carbonización de ZIF-8

La carbonización de ZIF-8 es un método térmico que se utiliza para transformar este material en un carbón poroso, con características apropiadas para diversas aplicaciones. En el proceso de carbonización, el ZIF-8 es sometido a altas temperatura en atmósfera controlada, lo cual provoca la formación de ZnO y su posterior reducción a Zn. Este Zn resultante es capaz de evaporarse a temperaturas superiores a 908 °C, el cual es eliminado con un flujo de gas inerte, lo que resulta en un material de carbono con mayor área superficial. Este proceso es clave para la eliminación completa del Zn, lo cual evita el bloqueo de los poros y mejora las características del material resultante. El resultado obtenido acerca de la temperatura después de la carbonización es evidente, ya que a 800 °C se logra observar que aún pueden encontrarse restos de Zn. Por el contrario, a 1000 °C la estructura del carbón obtenido predomina sin impurezas metálicas. De

este modo, el carbón derivado de ZIF-8 dependerá de la temperatura de carbonización para mejorar la capacidad de adsorción del material (Zhang, et al., 2014), (Abbasi, et al., 2016).

1.2.4 Sinergia entre Nitruros de Carbono Grafítico y materiales de carbón

Los nitruros de carbono grafítico, tanto g-C_3N_4 como g-C_3N_5, han surgido como materiales fotocatalizadores prometedores para la reducción de Cr(VI), debido a su correcta posición de bandas en su brecha de energía. Cuando el g-C_3N_4 es irradiado con la luz, se generan pares electrón-hueco que son capaces de producir reacciones de reducción y oxidación. Sin embargo, esta eficiencia fotocatalítica se ve limitada debido a la recombinación de estos portadores. Por lo tanto, para obtener una mejora fotocatalítica, a través de heterouniones basadas en nitruros de carbono, es fundamental generar una optimización en la separación de portadores de carga fotoinducidos. Se han reportado materiales carbonosos como el fulereno, los nanotubos de carbono e incluso el grafeno, que han sido utilizados en la formación de heterouniones basadas en g-C_3N_4, ya que, por su gran área superficial y conductividad, favorecen el transporte de carga y minimizan la recombinación (figura 1.3) (Ong, et al., 2016).

Además, en el campo de la descontaminación, las heterouniones que combinas g-C_3N_4 con carbón derivado de MOF, particularmente el ZIF-8, han demostrado un desempeño destacado tanto en la evolución de hidrógeno como en la degradación de contaminantes orgánicos persistentes, como el colorante tóxico rodamina B (Chang, et al., 2021). Estas heterouniones demuestran una notable eficiencia en la reducción de metales pesados, tal es el caso del Cr(VI), que ha sido estudiado en combinación con carbón de ZIF-8 y esferas de carbono, logrando mejorar la transferencia de carga y minimizar la recombinación de portadores de carga obteniendo altos porcentajes de reducción y adsorción de Cr(VI) (Castrejón Martínez, et al., 2022), (Román Abarca, et al., 2023). Además, los materiales de carbono combinados con g-C_3N_5 mejoran la actividad fotocatalítica. En conjunto con carbón derivado de MOF, se reporta que ha favorecido la eficiencia de generación de energía en reacciones de reducción de oxígeno (Li, et al., 2022).

También se han reportado modificaciones significativas en la banda prohibida de los materiales basados en g-C_3N_4 al formar heteroestructuras con óxido de grafeno reducido (rGO), lo que favorece una mayor separación de cargas fotoinducidas. Esta sinergia estructural ha demostrado excelentes resultados en la

reducción fotocatalítica de metales pesados, destacando especialmente en la remoción eficiente de uranio (U(VI)) en medios acuosos (Wu, et al., 2022).

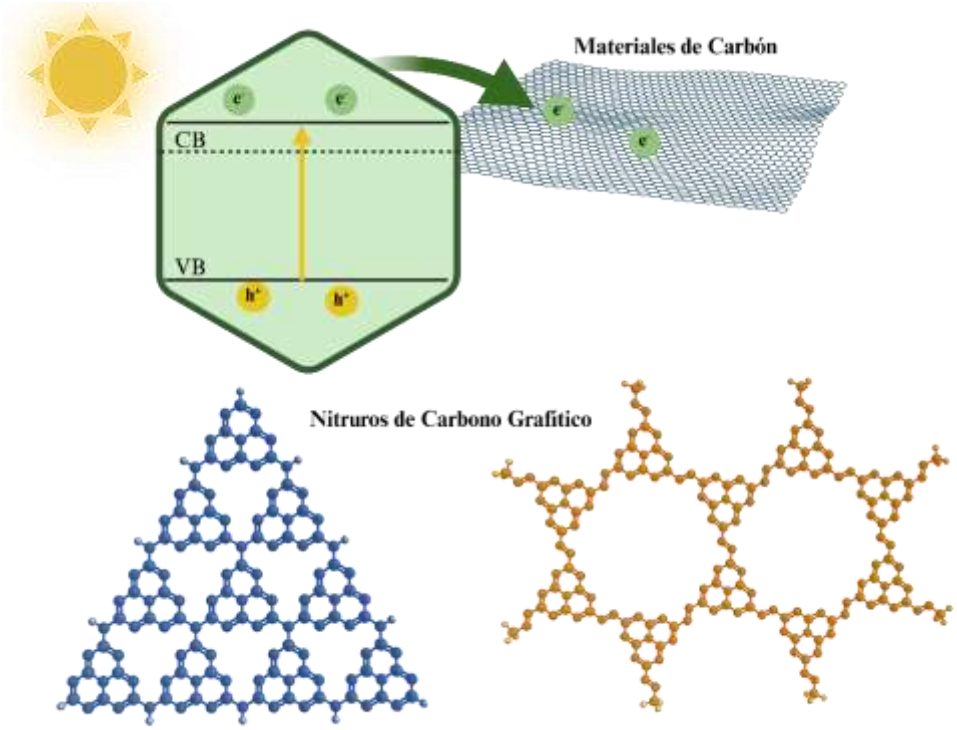


Figura 1.3 Heterouniones basadas en Nitruros de Carbono Grafítico (g-C_3N_4 y g-C_3N_5) y materiales de carbón.

1.2.5 Reducción fotocatalítica de Cr(VI)

La reducción fotocatalítica de cromo hexavalente Cr(VI), ha sido ampliamente investigada para su remediación en el agua, dada sus altos niveles de toxicidad. En este contexto, diversos semiconductores de óxidos metálicos han sido utilizados como un método atractivo para la reducción fotocatalítica de Cr(VI), ya que estos materiales pueden actuar como fotocatalizadores y absorbentes a la vez. En condiciones ácidas, el cromo hexavalente está presente como dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$) y cuyo potencial de reducción estándar (E_0) es de 1.36 eV (pH=0) frente al electrodo de RHE (Cheng, et al., 2015).

Algunos semiconductores presentan un nivel de banda de conducción lo suficientemente positivo para facilitar la fotorreducción de Cr(VI) a Cr(III). Los potenciales de banda de los semiconductores desarrollan un papel importante en la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS) y en la producción de hidrógeno, que además ayudan a reducir y degradar contaminantes. Para la reducción de oxígeno

molecular a radicales superóxidos ($O_2/O_2^{-\bullet}$), es necesario que el fotocatalizador a utilizar contenga un potencial de banda de conducción por encima de -0.33 eV respecto al electrodo normal de hidrógeno (NHE). Por otro lado, la formación de radicales hidroxilo a partir de iones hidroxilo ($^{-}OH/OH^{\bullet}$) ocurre cuando los huecos de la banda de valencia tienen suficiente potencial para oxidar el agua en 1.99 eV vs NHE. Estos huecos fotogenerados en la banda de valencia también son capaces de oxidar algún agente de sacrifico, los cuales pueden actuar como donantes de electrones o eliminadores de huecos, lo que aumenta la eficiencia en la reducción de Cr(VI) (Das, et al., 2022).

Para mejorar los resultados fotocatalíticos, se han reportado sistemas soportados, como nanopartículas de Fe_2O_3 sobre la superficie de arcilla, lo que permite un alto poder reductor de este metal (Mekatel, et al., 2012). Además, las estructuras metal orgánicas (MOFs), especialmente al ser funcionalizadas, han mostrado una actividad fotocatalítica destacable en la reducción de Cr(VI), obteniendo resultados superiores en comparación con fotocatalizadores tradicionales como el TiO_2 (Shi, et al., 2015). Entre los materiales más prometedores, los compuestos híbridos con nitruros de carbono grafítico (g-C_3N_4 y g-C_3N_5), como en aerogeles o con metales como la plata, facilitan la separación de portadores de carga lo que genera un rendimiento rápido y eficiente en la reducción de Cr(VI) (Djellabi, et al., 2021), (Niu, et al., 2020). Así mismo, la incorporación de estos semiconductores orgánicos con materiales de carbón ya sea aquellos derivados de MOFs u otros materiales como esferas de carbón han demostrado un excelente rendimiento de reducción con mecanismos de adsorción combinado. Estos materiales acoplados, han demostrado una eficiencia mejorada comparado con semiconductores de óxidos metálicos, como TiO_2 y ZnO que son limitados por su reducido rango de absorción de luz (Román Abarca, et al., 2023), (Mohan, et al., 2006), (Castrejón Martínez, et al., 2022).

1.2.6 Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS)

La espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) es una técnica analítica de superficie que permite determinar la composición elemental, los estados de oxidación y los entornos químicos de los elementos presentes en los primeros nanómetros del material analizado.

Esta técnica se basa en el efecto fotoeléctrico, en el cual la muestra se irradia con rayos X provocando la expulsión de electrones. Para obtener la composición elemental se mide la energía cinética de los electrones emitidos, lo que permite obtener información acerca de su composición elemental, los estados de oxidación y el entorno químico y eléctrico de los elementos de la capa más externa del material en un

rango de 0 a 10 nm (Parayil, et al., 2025). Dentro de un espectro de XPS se observa la cantidad de electrones detectados con relación a su energía de enlace, cada elemento exhibe un pico único que con ayuda de una base de datos es posible identificar. Además, la intensidad de cada pico se relaciona a la cantidad presente de cada elemento, por lo que también es capaz de realizar un análisis cuantitativo (Ning, et al., 2015). También, es posible obtener información acerca de los estados de oxidación de los elementos a través del desplazamiento en los picos de energía de enlace, lo cual está relacionado a cambios en la configuración electrónica de los elementos, lo que permite determinar con precisión el estado de oxidación y enlaces químicos en la superficie de la muestra (Moeini, et al., 2021).

A partir de los espectros VB-XPS, es posible determinar la posición del máximo de la banda de valencia, lo cual permite calcular la mínima energía para que los electrones salten a la banda de conducción, este estudio es importante para materiales semiconductores y fotocatalizadores donde la posición de la banda influye en la capacidad de absorción de luz para actuar en reacciones redox (Eissa, et al., 2025). Utilizando los espectros XPS, el máximo de la banda de valencia se puede determinar definiendo el nivel de Fermi en el que la energía de enlace se vuelve 0 e interpolando el espectro con la línea del nivel de Fermi para tener el valor máximo de la banda de valencia negativa (E_{VB}) (Simonot, et al., 2025).

1.2.7 Respuesta a la Fotocorriente Transitoria (TPR)

Dentro del proceso de la fotocorriente transitoria se evalúa la eficiencia de separación y transferencia de carga en un sistema fotoelectroquímico, el cual se caracteriza por un cambio en la corriente generada debido a la irradiación de la luz, el cual regresa a su estado original al interrumpir la irradiación de la luz. Este fenómeno ocurre bajo la incidencia de luz generando portadores de carga, electrón-hueco, seguido de su recombinación o transferencia. Al encender la luz, la fotocorriente aumenta de manera drástica, quedando en un valor constante y disminuye rápidamente al momento de apagar la luz (Yan, et al., 2018). Esta respuesta está influida por intervalos de tiempo muy cortos, que reflejan el mecanismo intrínseco del sistema, es decir, la naturaleza del material como la movilidad de los electrones, y respuestas lentas relacionadas con la transferencia de carga acumulada (Cola, et al., 2008). Estas mediciones se realizan con una fuente de luz específica con un rango de longitud de onda e intensidad controlada, la aplicación de potencial constante y ciclos alternados de entre 20 a 50 segundos de periodos de iluminación y apagado de luz (Wangkawong, et al., 2024).

1.2.8 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

La Espectroscopía de impedancia electroquímica, permite evaluar el desempeño electroquímico y fotocatalítico de los materiales mediante la aplicación de una corriente alterna de baja amplitud. Los diagramas de Nyquist y Bode generados por esta técnica proporcionan información sobre la respuesta de la corriente frente a cambios de frecuencia, lo que permite obtener información sobre propiedades como la resistencia, capacitancia y reactancia del material (Thoravat, et al., 2023). Los resultados obtenidos mediante EIS, permiten estudiar la interacción entre la interfaz electrodo-electrolito, siendo el radio del semicírculo en los gráficos de Nyquist un referente directo de la transferencia de carga (Tripathi, et al., 2014). Donde radios pequeños representan una baja resistencia a la transferencia de carga (R_{TC}), es decir, una transferencia de carga más eficiente, y por el contrario al obtener radios más grandes, estos representaran una difusión más limitada y por ende una alta R_{TC} (Xu, et al., 2018).

1.2.9 Caracterización de Área Superficial y Porosidad: BET y BJH

Para el análisis de fisisorción de gases, los métodos BET (Brunauer-Emmett-Teller) y BJH (Barrett-Joyner-Halenda), permiten determinar el área superficial específica y la distribución de tamaño de poro, respectivamente. Este se obtiene mediante la adsorción de gases como N_2, Ar, Kr o CO_2 dependiendo del tamaño de poro del material y la precisión requerida para estas mediciones. El método BET se basa en la adsorción de moléculas gaseosas sobre la superficie del material hasta formar una monocapa, mediante la cual es posible calcular el área superficial específica. Esta técnica produce un isoterma de adsorción mediante la cantidad de gas adsorbido en diferentes presiones relativas (P/P^0). La IUPAC establece la clasificación de tamaños de poro los cuales se dividen en microporos, (< 2 nm), mesoporos (2-50 nm), y macroporos (> 50 nm). Para identificar el tipo de poro del catalizador existe una clasificación de seis tipos de curvas de isotermas de adsorción-desorción (Tipo I-Tipo VI), y los cuales presentan cuatro tipos de histéresis (H1-H4) que se asocian a una morfología porosa específica. Por otro lado, el método BJH utiliza los datos de la rama de la desorción del isoterma y se basa en la ecuación de Kelvin, la cual describe la condensación capilar dentro de los poros del material. Esta relación a la diferencia de presión durante la desorción permite obtener resultados más precisos del tamaño de poro (Thommes, et al., 2015).

1.2.10 Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS)

La reflectancia difusa es el componente de la reflectancia producida a partir de la incidencia de la luz sobre un material y se dispersa en varias direcciones, este efecto es causado por la composición de material y la distribución de las partículas. Esta técnica es clave para materiales con estructuras irregulares, en especial materiales en polvo, cristalinos y nanoestructurados (Pandey, et al., 2015). Esta técnica proporciona información sobre las propiedades ópticas del material y es utilizada para determinar la brecha de energía de materiales semiconductores a partir de la función de Kubelka-Munk. Este método permite convertir la reflectancia de la función F(R), la cual está relacionada con el coeficiente de absorción (K) y dispersión (S) del material (Zhang, et al., 2020). La banda prohibida se puede determinar a partir de la gráfica de $(F(R)h\nu)^n$ en función de la energía, donde n es una constante que toma valores de 1/2 o 2 dependiendo de la transición de la banda si es directa o indirecta, respectivamente. El potencial de la banda prohibida se obtiene al extrapolar la región lineal hasta el punto en que $(F(R)h\nu)^n$ es cero (Yangui, et al., 2025), (Lu, et al., 2018).

1.2.11 Análisis de Mott-Schottky

El análisis de Mott-Schottky es una prueba electroquímica utilizada para caracterizar las propiedades semiconductoras de los materiales en la interfaz electrodo-electrolito. La respuesta de este análisis está determinada por la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{q \in \epsilon_0 A^2 N_D}\left(E - E_{FB} - \frac{K_B T}{q}\right),$$

donde C_{SC} es la capacitancia de carga espacial, q es la constante dieléctrica, $\in$ y $\in_0$ representan la permitividad relativa del semiconductor y del vacío, respectivamente. Además, A^2 corresponde al área del electrodo al cuadrado, N_D indica la densidad de los portadores de carga, E y E_{FB} indican el potencial aplicado y el potencial de la banda plana, respectivamente. Y finalmente, K_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta (Baran Aydın & Sığırcık, 2019), (Kumari, et al., 2025).

Al analizar el gráfico de Mott-Schottky, este permite mostrar una relación entre $1/C^2_{SC}$ y el voltaje aplicado. La pendiente obtenida con esta técnica da información importante acerca de los portadores de carga y el tipo de semiconductor. Por un lado, el valor de la pendiente es inversamente proporcional a la cantidad de portadores de carga, es decir una pendiente pequeña indica que existe una gran densidad de portadores de carga, lo que se traduce en una mayor capacidad de transporte de carga (Kang, et al., 2024).

Además, si la pendiente obtenida en la gráfica es positiva indica que el semiconductor es de tipo n y por el contrario si esta es negativa sugiere que el semiconductor analizado es de tipo p (Li, et al., 2021). Es posible encontrar el potencial de la banda plana a partir de una extrapolación de la curva de Mott-Schottky y la intersección con el eje x, este punto indica el potencial donde no existe ni acumulación ni agotamiento de las cargas, es decir, un estado de equilibrio (Yang, et al., 2017). Se estima que en semiconductores tipo n el borde de la banda de conducción está relativamente cerca de la banda plana, con una diferencia de 0.1 eV. Por lo tanto, para obtener este valor solo se añade esta diferencia al valor obtenido de la banda plana (Yang, et al., 2024).

1.2.12 Modelos cinéticos de remoción no lineales

Los modelos cinéticos de adsorción no lineales permiten entender los mecanismos de remoción de un contaminante describiendo la adsorción en sistemas sólido- líquido, comparados con los modelos lineales, estos se ajustan con mejor precisión a datos experimentales. El modelo cinético de pseudo-primer orden define que la velocidad de remoción de un contaminante es proporcional a la diferencia entre la cantidad de adsorbato en equilibrio y la cantidad removida en un tiempo específico, relacionado a la adsorción física basada en interacciones electrostáticas (Zhaozhao, et al., 2021), (Cigu, et al., 2016). Por otro lado, el modelo cinético de pseudo-segundo orden indica que la sorción del adsorbato en la superficie del adsorbente se rige por un mecanismo de quimisorción, donde la cinética de remoción está regida por interacciones químicas, como la transferencia de electrones entre el adsorbente y iones metálicos del adsorbato (Zhaozhao, et al., 2021), (Singh & Kaur Katnoria, 2023). Finalmente, el modelo cinético de difusión intraparticular, es utilizado para describir las etapas limitantes de los procesos de adsorción en sistemas sólido-líquido. Este modelo indica que el mecanismo de adsorción puede estar influenciado por otras interacciones como la transferencia de masa en la interfaz y la resistencia en los poros del adsorbente (Fahira, et al., 2025), (Narayanasamy, et al., 2022), las ecuaciones de cada modelo se describen a continuación:

1. **Pseudo-primer orden:** $q_t = q_e\,(1 - e^{(k_1 t)})$
2. **Pseudo-segundo orden:** $q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$
3. **Difusión Intraparticular:** $q_t = K_{id}\, t^{1/2} + C$

Donde:

q_e y q_t (mg.g^{-1}): cantidades de adsorbato adsorbido en el equilibrio y en el tiempo t, respectivamente

k_1 (min^{-1}): constante de velocidad de pseudo primer orden

k_2 (g m g^{-1} min^{-1}): constante de velocidad de pseudo-segundo orden

k_{id}(mg g^{-1} min$^{1/2}$): constante de velocidad de difusión intraparticular

C: valor del espesor de la capa límite (mg g^{-1})

1.2.13 Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR)

La espectroscopía de resonancia paramagnética permite analizar materiales con electrones desapareados, incluyendo radicales libres, defectos en estructuras sólidas, portadores de carga y iones metálicos de transición. Su funcionamiento radica en la interacción del momento magnético del electrón y un campo magnético aplicado. Al someter un material con propiedades paramagnéticas en un campo magnético, aquellos electrones desapareados podrán orientarse al mismo sentido o en sentido contrario con respecto a la dirección del campo. Posteriormente se aplicará radiación electromagnética con una frecuencia específica, la cual va a coincidir con la diferencia de energía entre esos dos niveles. Esta radiación será absorbida por los electrones y experimentarán un cambio de nivel energético, al cual este proceso se le conoce como resonancia paramagnética (Görlach & Kietzmann, 2007), (Wang, et al., 2025).

Esta técnica permite establecer una relación con la actividad fotocatalítica de los materiales, ya que proporciona información sobre la cantidad y el comportamiento de portadores de carga. Estos portadores de carga desempeñan un papel importante en la generación de radicales activos. Para estudiar las especies reactivas de oxígeno (ROS) bajo irradiación lumínica, se utiliza 5,5-dimetil-1-pirrolina-N-óxido (DMPO) como un agente atrapador de espín, que forma aductos radicales como DMPO-$OH^{\bullet}$ y DMPO-$O_2^{-\bullet}$, permitiendo la formación de radicales hidroxilo en agua o la detección de aniones superóxido en presencia de metanol. Además, es posible observar que la generación de estos radicales va en aumento con respecto al tiempo de exposición a la luz lo que sugiere una participación importante en la degradación de contaminantes (Muhammad, et al., 2024).

CAPÍTULO 2. PLANTEAMIENTO DE LA INVESTIGACIÓN

2.1 Justificación

La alta solubilidad del cromo hexavalente (Cr(VI)) facilita su movilidad en el medio ambiente, lo que lo convierte en uno de los metales más tóxicos, con efectos adversos comprobados en la salud humana, incluyendo alteraciones gastrointestinales, respiratorias, mutagénicas y un elevado riesgo cancerígeno. Ante esta problemática, los procesos de reducción fotocatalítica han demostrado ser una alternativa eficaz para la remediación de Cr(VI) en soluciones acuosas, empleando principalmente semiconductores basados en óxidos metálicos y estructuras metal-orgánicas (MOFs). No obstante, uno de los principales desafíos de estos sistemas es que, en condiciones ácidas, los componentes metálicos de los materiales pueden lixiviarse, generando una contaminación secundaria que compromete tanto la eficiencia como la sostenibilidad del proceso.

En este contexto, el presente trabajo presenta una heterounión conformada por g-C_3N_5 y carbón derivado de ZIF-8 (ZC8) como una alternativa libre de metales para la reducción fotocatalítica de Cr(VI). La combinación de estos materiales busca mejorar la eficiencia en la separación de portadores de carga fotogenerados debido a la brecha de energía del g-C_3N_5 pristino y al área superficial, capacidad de adsorción y conductividad del carbón de ZIF-8.

Hasta el momento no se ha investigado el uso de heterouniones compuestas exclusivamente de carbono unido al semiconductor orgánico g-C_3N_5. Este trabajo ofrecerá una comprensión más profunda sobre el mecanismo de reacción en la fotorreducción de Cr(VI). Por lo que esta investigación, no solo aporta avances en materiales fotocatalíticos, sino en procesos más sostenibles y aplicables a condiciones reales como el uso de agua de la llave o agua de río.

2.2 Hipótesis

La construcción de una nueva heterounión compuesta completamente por materiales carbonosos, mediante el acoplamiento de ZC8 con g-C_3N_5, permitirá una mejora significativa en la separación de

cargas fotoinducidas. Esta heteroestructura funcionará como un sistema eficiente de transferencia de electrones y huecos, actuando como depósito de carga y favoreciendo una migración direccional más efectiva. Como resultado, se espera un aumento en la eficiencia de la reacción fotocatalítica, haciendo posible la reducción y remoción simultánea de Cr(VI) en medios acuosos de forma más estable, sin generar contaminación secundaria.

2.3 Objetivos

2.3.1 General

Sintetizar una heterounión completamente carbonosa basada en nitruro de carbono grafítico (g-C_3N_5) y carbón derivado de ZIF-8, con el objetivo de evaluar su desempeño en la fotoreducción y remoción eficiente de Cr(VI), tanto en soluciones acuosas sintéticas como en muestras reales de agua contaminada.

2.3.2 Específicos

- Sintetizar g-C_3N_5 utilizando 3-amino-1,2,4-triazol a través de policondensación.
- Sintetizar ZIF-8 utilizando 2-metilimidazol y acetato de zinc y carbonización de ZIF-8 a 1000 °C.
- Optimizar las heterouniones de g-C_3N_5/ZC8 en diferentes proporciones.
- Evaluar la fotoreducción y remoción de Cromo (VI) utilizando los compuestos sintetizados.
- Evaluar cada compuesto en aguas simuladas, así como poner a prueba el mejor material en diferentes muestras de aguas reales.

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Diseño experimental

El experimento que se presenta a continuación está basado en un diseño factorial con 2 factores:

1. El tipo de material a utilizar para la reducción y adsorción de Cr(VI): g-C_3N_5, ZC8, CN_5ZC 9:1, CN_5ZC 7:3 y CN_5ZC 5:5.
2. Parámetros experimentales: presencia de luz y presencia de etanol.

En este diseño experimental la variable de respuesta fue el porcentaje de remoción, con las combinaciones como se muestra en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 Diseño experimental con los factores material y parámetro experimental.

	MATERIAL				
PARÁMETRO EXPERIMENTAL	g-C_3N_5 **(1)**	ZC8 **(2)**	CN_5ZC 9:1 **(3)**	CN_5ZC 7:3 **(4)**	CN_5ZC 5:5 **(5)**
Con luz, con etanol (1)	1,1 1,1	1,2 1,2	1,3 1,3	1,4 1,4	1,5 1,5
Con luz, sin etanol (2)	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5
Sin luz, sin etanol (3)	3,1	3,2	3,3	3,4	3,5

3.2 Estrategia Experimental

1. **Preparación de los materiales y equipos:**

Síntesis de los materiales g-C_3N_5, ZC8, y sus compuestos derivados a diferentes concentraciones CN_5ZC 9:1, CN_5ZC 7:3 y CN_5ZC 5:5.

Preparación de la solución madre de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) a 100 ppm.

2. **Caracterización de los materiales:**

Analizar las propiedades físicas y químicas del material incluyendo estructura cristalina, morfología, área superficial, porosidad, tamaño de poro y brecha de energía.

3. **Proceso de remoción:**

- Ajustar el pH de la solución de dicromato de potasio a un valor de 2 mediante la adición controlada de ácido clorhídrico (HCl) concentrado, con agitación constante para asegurar la homogenización de la solución
- Utilizar un reactor con luz LED de 100 W.
- Tomar muestras en los primeros 15 minutos y posteriormente cada 30 minutos en un periodo de 4 horas.
- Emplear un método colorimétrico con difenilcarbazida para crear un complejo de cromo y calcular la concentración final.
- Hacer una réplica del experimento en condición con luz con etanol.
- Realizar la descontaminación con cromo en muestras de aguas reales.

4. **Análisis del material después de la remoción.**

- Análisis Elemental (EDS)
- Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X

3.3 Materiales y métodos

3.3.1 Materiales

En la tabla 3.2 se enlistan los materiales utilizados durante el método experimental.

Tabla 3.2 Lista de reactivos.

Reactivos	Fórmula empírica	Marca
1,5-Difenilcarbazida	$C_{13}H_{14}N_4O$	Sigma-Aldrich
2-metilimidazol	$C_4H_6N_2$	Sigma Aldrich
3-Amino-1,2,4-triazol	$C_2H_4N_4$	Sigma-Aldrich

Acetato de zinc dihidratado	$Zn(Ac)_2.2H_2O$	Sigma Aldrich
Ácido clorhídrico	HCl	Karal
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	Hycel
Agua desionizada	H_2O	Sigma Aldrich
Agua destilada	H_2O	Theissier
Alcohol etílico	C_2H_5OH	Meyer
Alcohol metílico	CH_3OH	Meyer
Dicromato de potasio	$K_2Cr_2O_7$	Mallinckrodt

3.3.2 Métodos

3.3.2.1 Síntesis de g-C_3N_5

Se tomaron 2 g de 3-amino-1,2,4-triazol en un crisol de alumina con tapa y se dejó polimerizar durante 3 horas a 500 °C en una mufla (Thermo scientific F6020C). Se obtuvieron trozos color café naranjoso de g-C_3N_5 como se muestra en la figura 3.1, el cual se trituró con ayuda de un mortero de ágata.

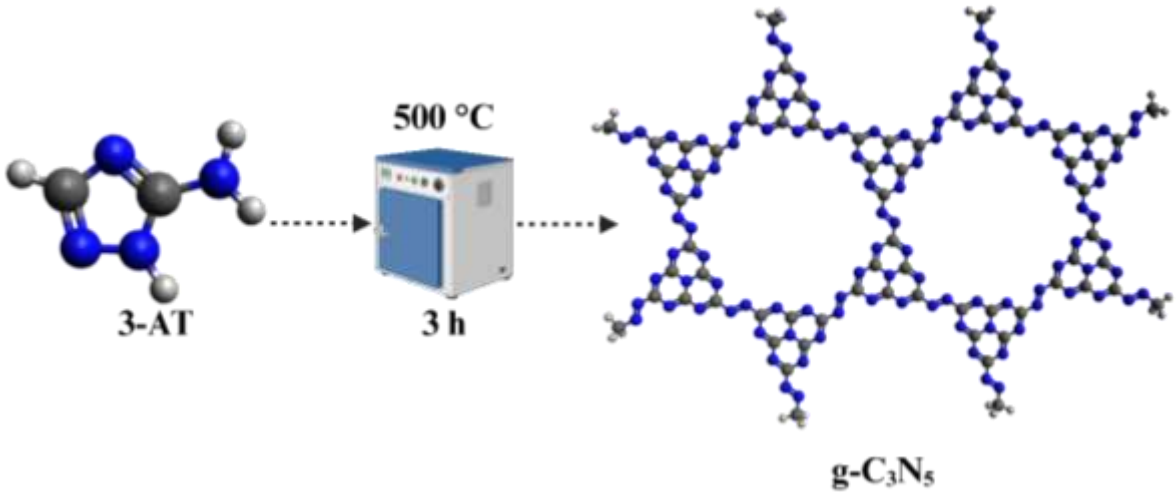


Figura 3.1 Carbonización de 3-Amino-1,2,4-triazol a 500 °C para la obtención de g-C_3N_5.

3.3.2.2 Síntesis y carbonización de ZIF-8

En la figura 3.2 se resumen el proceso de preparación del carbón de ZIF-8. Primero, se preparó una solución de acetato de zinc dihidratado $Zn(Ac)_2.2H_2O$ 0.275 M en 50 ml de agua desionizada y se dejó en agitación constante durante unos minutos. Posteriormente se preparó una solución de 2-metilimidazol con una concentración de 2.72 M en 50 ml de agua desionizada, esta solución se agregó a la solución de $Zn(Ac)_2.2H_2O$ y se agita durante un periodo de 24 horas. Como resultado de la síntesis se obtiene una solución blanca lechosa, esta se centrifuga para obtener un polvo blanco y se lava 2 veces con agua destilada y 2 veces con metanol. Finalmente, el polvo obtenido se deja secar a 80 °C durante toda la noche. Se tomó 1 g de ZIF-8 en un barco de alúmina. Se carbonizó a 1000 °C, dado que la temperatura de ebullición del zinc es de 908 °C, con una tasa de calentamiento de 5 °C/min durante 3 h en ambiente inerte de argón para mantener la estructura del material en un horno tubular marca (MTI Corporation, GSL-1500X), obteniendo carbón de ZIF-8 (ZC8).

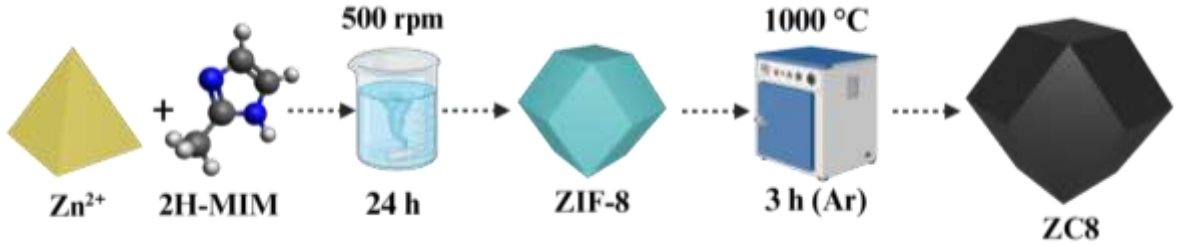


Figura 3.2 Proceso de síntesis de ZC8.

3.3.2.3 Síntesis de las heterouniones CN_5ZC

Se prepararon tres compuestos de g-C_3N_5:ZC8 a diferentes concentraciones en peso CN_5ZC 9:1, CN_5ZC 7:3 y CN_5ZC 5:5. Se tomó una cantidad apropiada de g-C_3N_5 es añadido a 10 ml de metanol, se deja disgregar en baño ultrasónico y posteriormente se añade el ZC8 y se deja en agitación constante durante 4 horas a 400 rpm y finalmente se deja secar a 80 °C durante la noche. El polvo obtenido se trató térmicamente a 300 °C durante 2 h en atmósfera inerte de argón con una tasa de calentamiento de 5 °C/min. Obteniendo tres mezclas como se muestra en la figura 3.3.

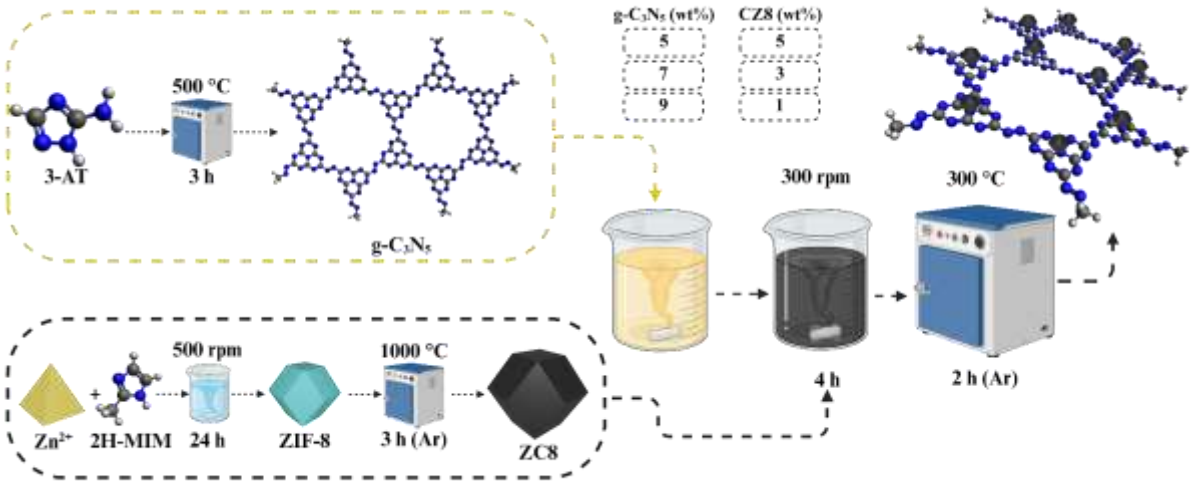


Figura 3.3 Proceso de síntesis de las heterouniones de g-C_3N_5 y ZC8 en concentraciones CN_5ZC 9:1, 7:3 y 5:5.

3.3.2.4 Preparación de la solución madre contaminada con Cr(VI)

Se preparó una solución contaminada de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) con una concentración de 100 ppm, disolviendo la cantidad correspondiente del compuesto en 100 mL de agua desionizada. La masa exacta de $K_2Cr_2O_7$ utilizada fue determinada mediante cálculos estequiométricos, los cuales se presentan en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Cálculo peso molecular $K_2Cr_2O_7$.

Elemento	Peso molar (g/mol)	Moles	$K_2Cr_2O_7$
Potasio (K)	39	2	78
Cromo (Cr)	51.99	2	103.98
Oxígeno (O)	16	7	102
		Peso molecular:	294.185

$$ppm = \frac{pM}{Peso\ elemental} = \frac{249.185}{103.98} = 2.82\ g$$

Se consideró la relación estándar de 1 ppm es equivalente a 1 litro (mg/L), entonces podemos decir que cuando se tienen 2.82 g de $K_2Cr_2O_7$ en 1000 ml la concentración resultante es de 1000 ppm, de modo que si tomamos 0.0282 g en 100 ml corresponden a una concentración de 100 ppm.

3.3.2.5 Procedimiento de remoción de Cr(VI)

Se preparó una solución de 30 ml de $K_2Cr_2O_7$ con concentración de 50 ppm y se ajustó el pH a 2 con ácido clorhídrico (HCl), se le añadió 30 mg de catalizador (en caso del ZC8 solo se utilizaron 15 mg ya que es la cantidad máxima presente en un compuesto) y 3 ml de etanol según fuera necesario. Para llevar a cabo la fotorreducción de Cr(VI) se pusieron a prueba cinco materiales g-C_3N_5, ZC8, CN_5ZC 9:1, CN_5ZC 7:3 y CN_5ZC 5:5. Además, cada material se evaluó en tres condiciones: 1. sin luz, sin etanol, 2. con luz sin etanol y 3. con luz, con etanol. El etanol se utilizó dentro de la reacción como un agente de sacrificio, ya que inhibe la generación de radicales hidroxilo, y con ello, evita la reoxidación de Cr (III) a Cr(VI).

La solución contaminada de cromo se expuso bajo una luz LED (luz visible, 100 W) a 25 cm de distancia, la cual estuvo en agitación constante durante la reacción (figura 3.4). Se realizó un primer muestreo a los 15 minutos de exposición a la luz y cada 30 minutos durante un periodo de 4 horas. Cada muestra se extrajo utilizando una jeringa y se filtró a través de una membrana de celulosa con un diámetro de 25 mm y un tamaño de poro promedio de 0.1 µm.

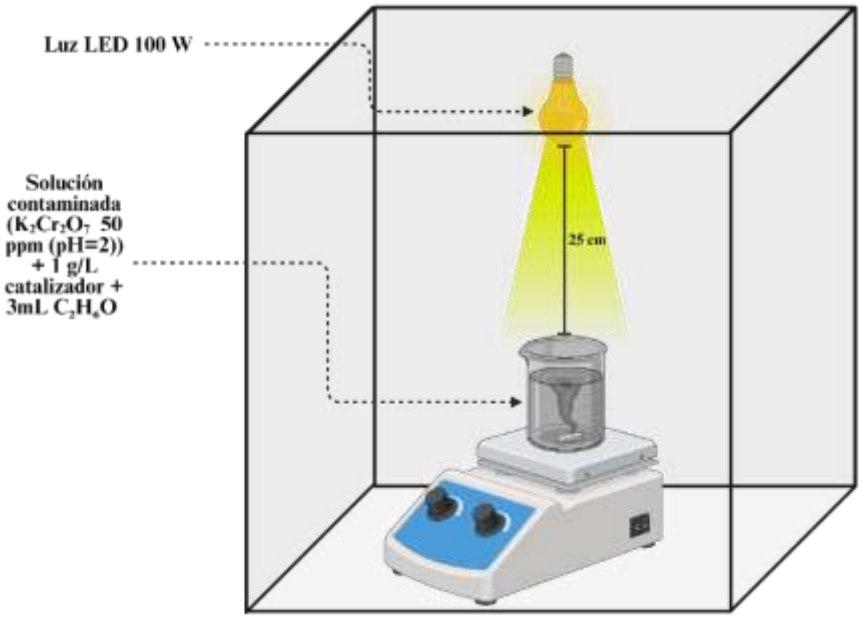


Figura 3.4 Diagrama del reactor utilizado para la descontaminación de Cr(VI).

3.3.2.6 Pruebas de reutilización del material CN_5ZC 5:5

Se realizaron pruebas de reutilización del material catalizador mediante un sistema de cinco ciclos de remoción de Cr(VI). Para estas pruebas se preparó una solución de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$), con concentración 50 ppm ajustando a un pH de 2. A esta solución se le añadieron 3 mg del compuesto CN_5ZC 5:5 y 0.3 ml de etanol, y se mantuvo en agitación bajo luz durante 4 horas. Posteriormente, el material se filtró utilizando una membrana de celulosa y se sometió a una serie de lavados para eliminar el cromo de la estructura. La membrana se lavó una vez con NaOH 1 M, dos veces con ácido clorhídrico-ácido cítrico ($HCl\text{-}C_6H_8O_7$) 2 M y cuatro veces con carbonato de potasio (K_2CO_3) 1 M, utilizando 3 ml de cada solución, sonicando durante 2 minutos y filtrando entre cada lavada. Finalmente se lavó con 3 ml de agua y 3 ml de etanol. El material se dejó secar en una estufa a 60 °C durante la noche. Después del secado, la membrana se colocó en una nueva solución de cromo y con ayuda del sonicador se recuperó la mayor cantidad de material posible para la siguiente prueba.

3.3.2.7 Preparación de muestras para caracterización electroquímica

Para realizar las caracterizaciones electroquímicas del material, se prepararon dos tintas para dos tipos de electrodos: un electrodo de Carbón Vítreo (GCE) y un electro de Óxido de Estaño Indio (ITO). Para el electrodo de GCE se preparó una tinta a partir de 20 mg de material activo, 2 ml de Isopropanol y 1 ml agua desionizada como solventes y 3 µl de nafion como aglutinante. Considerando que este electrodo debía contener 500 µg de material activo, se aplicaron 75 µl de la tinta sobre el electrodo. Para el electrodo de ITO se preparó una tinta utilizando 20 mg de material activo, 22.22 µl de fluoruro de polivinilideno (PVDF) al 10 % en N-metil-2-pirrolidona (NMP) como aglutinante y 477.78 µl de NMP como solvente. Como este electrodo requería 1 mg de material activo, se aplicaron 25 µl de tinta sobre este electrodo.

Para las pruebas electroquímicas, se preparó una solución 0.5 M se sulfato de sodio (Na_2SO_4) saturado con N_2. Se montó una celda electroquímica con tres electrodos: el electrodo de trabajo (GCE o ITO, según el caso), un electrodo de referencia de Hg/HgCl o SCE, (Saturated Calomel Electrode) y un contraelectrodo de platino. El electrolito se burbujeó con nitrógeno durante 10 minutos para eliminar el oxígeno disuelto. Las pruebas se realizaron con un potenciostato Gamry Instruments, modelo Interface 1000 E.

Para el electrodo de GCE se realizó una prueba de voltametría cíclica para lograr la humectabilidad del material y posteriormente comenzar con el análisis de Mott-Schottky con una ventana de potencial de -1.5 a 0.8 V y una frecuencia de 1000 Hz, para calcular la banda plana del material y poder estimar el potencial de la banda de conducción. Para ello se consideró el arreglo experimental mostrado en la figura 3.5.

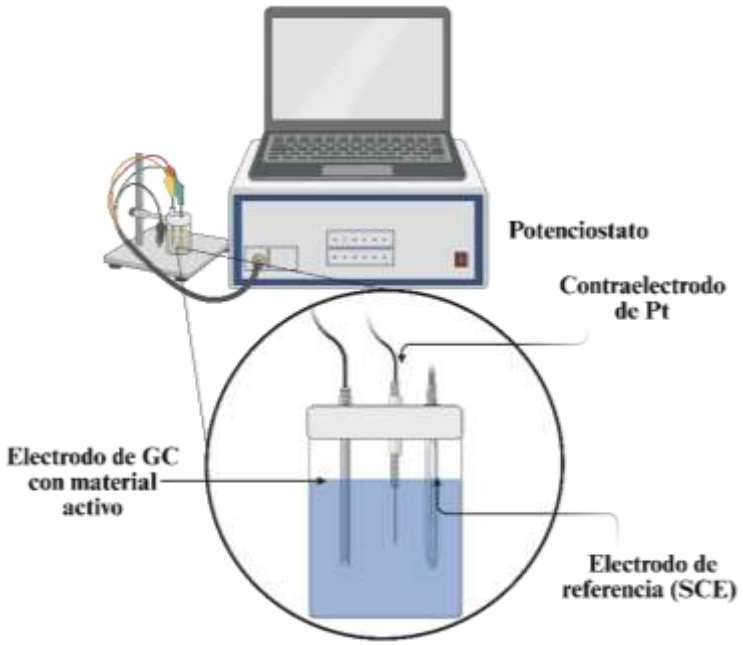


Figura 3.5 Arreglo experimental para el análisis Mott-Schottky.

Para el electrodo de ITO, también se realizó una prueba de voltametría cíclica y se realizó la prueba de cronamperometría para evaluar la Respuesta a la Fotocorriente Transitoria (TPR), alternando la exposición del material a la luz y la oscuridad cada 50 segundos, con la lámpara de xenón de 200 W. Además, se realizó una Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS), bajo iluminación, de 100000 a 0.1 Hz para verificar la transferencia de carga del material. Para ambas pruebas se consideró el arreglo experimental de la figura 3.6.

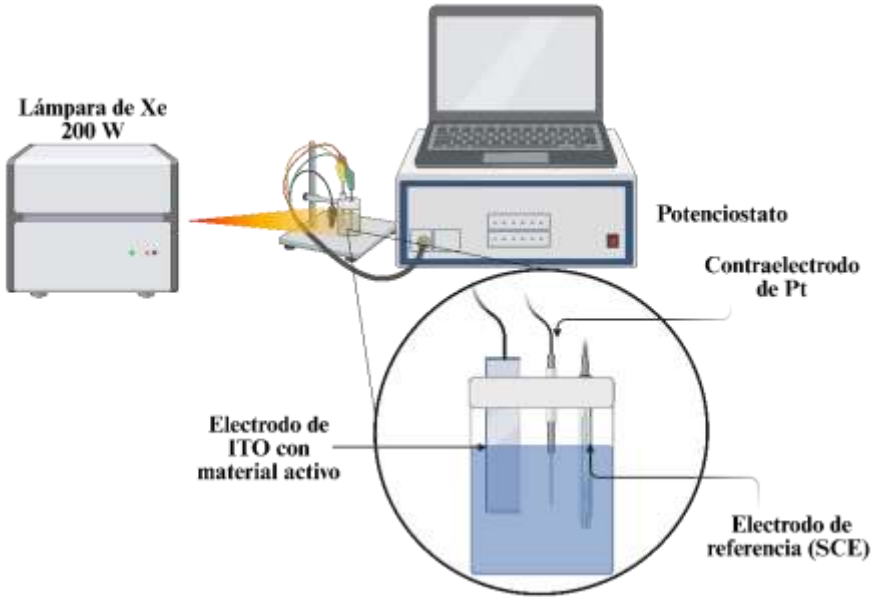


Figura 3.6 Arreglo experimental para las pruebas electroquímicas de TPR y EIS.

CAPÍTULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 Discusión de Resultados

4.1.1 Resultados de Difracción de Rayos X (DRX)

Para determinar las estructuras de fase de los materiales se realizó el análisis de Difracción de Rayos X (DRX) utilizando un difractómetro Bruker D8 Advanced. La figura 4.1. muestra el difractograma de g-C_3N_5 el cual exhiben patrones de difracción similares a g-C_3N_4, donde se destacan dos picos de difracción específicos en el g-C_3N_5 en 2θ=13.09° y 28.04°. Al comparar estos picos con el patrón de difracción JCPDS 87-1526 asociado a g-C_3N_4, se observa que estos coinciden (Vadivel, et al., 2020). El pico de difracción menos intenso alrededor de 13.09° se relaciona según la literatura, con la unidad repetida de triazol en el sistema de g-C_3N_5 y su disposición estructural con el plano (100) (Wang, et al., 2019). Por otro lado, el pico más alto en 28.04 está vinculado al plano (002), revela un apilamiento entre capas de sistemas aromáticos en materiales grafíticos (Zhang, et al., 2021). Además, se obtuvo la distancia interplanar de 3.2 Å correspondiente al plano 002 y que es idéntico al de g-C_3N_4 (Kumar, et al., 2019).

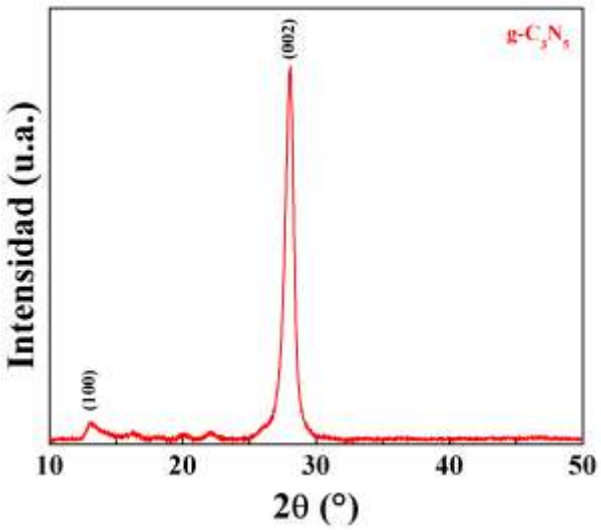


Figura 4.1 Difractograma de Rayos X de g-C_3N_5.

La figura 4.2 a) exhibe el difractograma de ZIF-8, el cual presenta un patrón típico que concuerda con la carta JCPDS 00-062-1030, confirmando una síntesis exitosa del ZIF-8 cristalino. Los picos característicos

de ZIF-8 corresponden a un sistema cristalino cúbico centrado en el cuerpo (BCC), representando los planos (011), (002), (112), (022), (013) y (222) que confirman esta estructura (Bindary et al., 2020).

En la Figura 4.2 b) se presenta el patrón de difracción de rayos X correspondiente al carbón derivado de ZIF-8 (ZC8) tras ser sometido a un proceso de carbonización a 1000 °C. Durante este tratamiento térmico, los iones de zinc (Zn^{2+}) presente en la estructura se reducen a Zn metálico; sin embargo, debido a que la temperatura de carbonización supera el punto de ebullición del Zn (908 °C), el metal se evapora y es arrastrado por el flujo continuo de argón, lo que contribuye a la formación de una estructura porosa en el material carbonoso resultante.

Como se muestra en la figura 4.2 b) se descartan señales de difracción de impurezas del Zn y los 2 picos anchos en 2θ=23° y 44° son representativos del carbón amorfo (002) y (101), respectivamente. Es importante señalar que los procesos durante el tratamiento térmico y la vaporización de Zn por encima de los 908 °C son probablemente los que contribuyen a la formación de la estructura porosa, lo que resulta en un incremento al área superficial (Abbasi, et al., 2016).

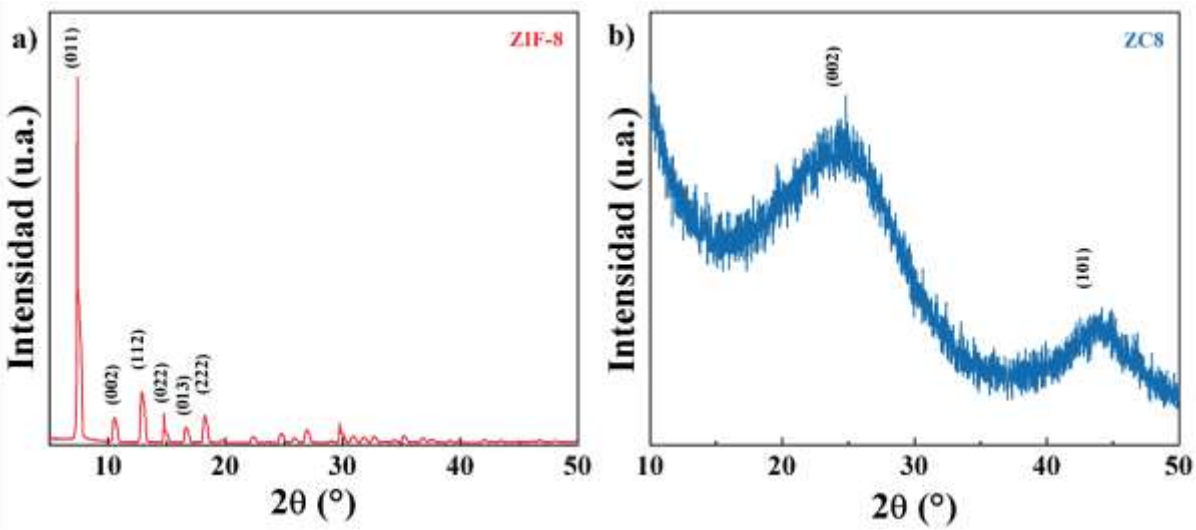


Figura 4.2 Difractograma de Rayos X de a) ZIF-8 y b) ZC8.

En la figura 4.3 se presentan los picos de difracción de los compuestos CN_5ZC 9:1, CN_5ZC 7:3 y CN_5ZC 5:5 comparados con g-C_3N_5. En estos compuestos se identifican los picos característicos de g-C_3N_5 en 2θ=13.09° y 28.04°, mencionados anteriormente. En cada compuesto se puede observar una reducción en la intensidad medida debido a la cantidad presente de g-C_3N_5 en cada compuesto. Además, se observa un

desplazamiento hacia la izquierda debido al aumento de la distancia interplanar, lo cual sugiere una formación exitosa de una heterounión entre los dos materiales (Chang, et al., 2021), (Román Abarca, et al., 2023).

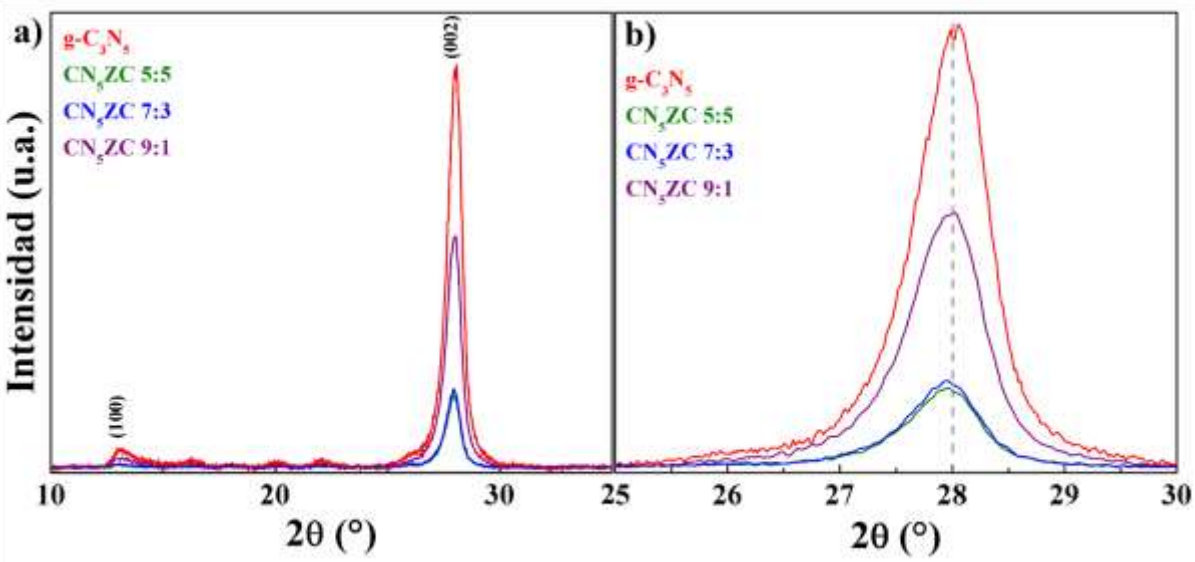


Figura 4.3 Análisis comparativo de los difractogramas de rayos X entre g-C_3N_5 y los compuestos CN_5ZC 9:1, CN_5ZC 7:3 y CN_5ZC 5:5. b) Imagen amplificada del pico situado en 2θ=28°, evidenciando el desplazamiento de los picos.

4.1.2 Resultados de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM-IT para analizar la morfología y el mapeo elemental de las muestras, el cual también equipado con rayos X de dispersión de energía (EDS) de Bruker. En la figura 4.4. se presentan las micrografías SEM de todos los materiales sintetizados. En la figura 4.4 a) revela una estructura característica en capas compactas, lo cual concuerda con la naturaleza del material que está formado por capas bidimensionales. En la figura 4.4 b), la micrografía confirma que las partículas de ZIF-8 están formadas por cristales bien definidos y de tamaño uniforme, la cual está formada por partículas dodecaedricas rómbicas, validando la formación exitosa de las partículas de ZIF-8 (Gong, et al., 2017). En la figura 4.4 c) se aprecia que el ZC8 a 1000 °C ha conservado su estructura y morfología, obteniendo tamaños de partícula de entre 500-200 nm. En las figuras 4.4. d), e) y f) se presentan los compuestos de CN_5ZC en concentración 9:1, 7:3 y 5:5, respectivamente. En estas imágenes se observan las estructuras en forma de hojas derivadas de g-C_3N_5, con partículas de ZIF-8 ubicadas en varios puntos, evidenciando una interacción entre ambos materiales. Este fenómeno se puede atribuir a la formación de una heterounión.

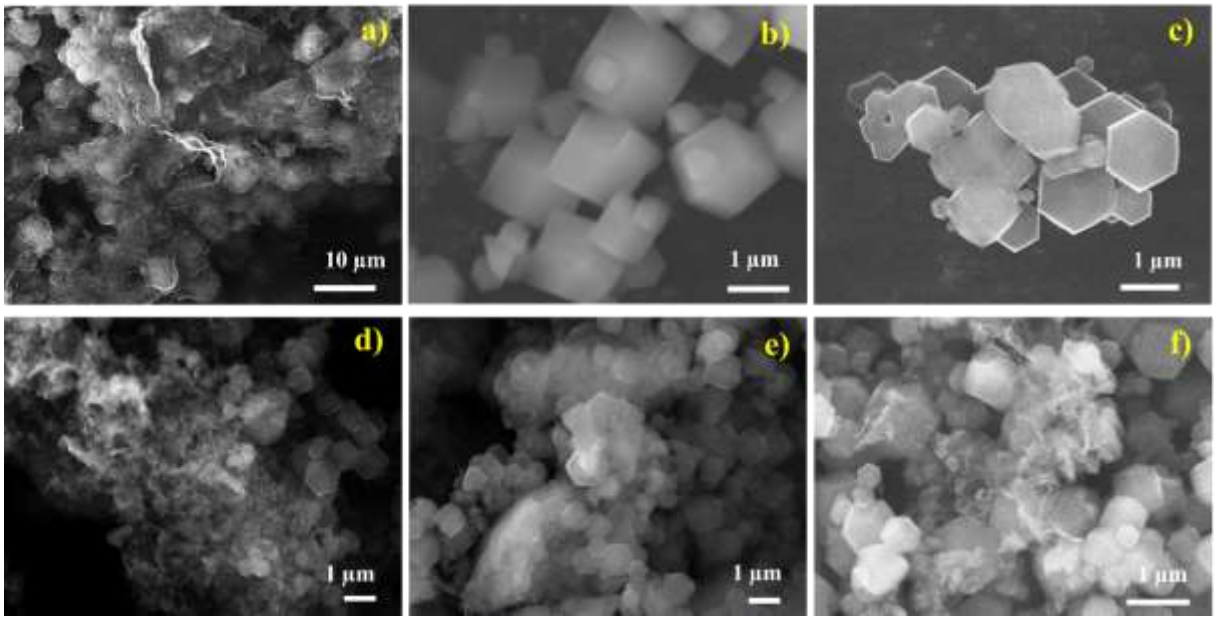


Figura 4.4 Imágenes SEM de a) g-C_3N_5, b) ZIF-8, c) ZC8, d) CN_5ZC 9:1, e) 7:3 y f) 5:5.

4.1.3 Resultados del Análisis Elemental por EDS

En la figura 4.5 se evidencia la presencia de carbón y nitrógeno en la estructura de g-C_3N_5 como idealmente está formado. En la tabla 4.1. se enlistan los porcentajes atómicos de los elementos presentes en la muestra.

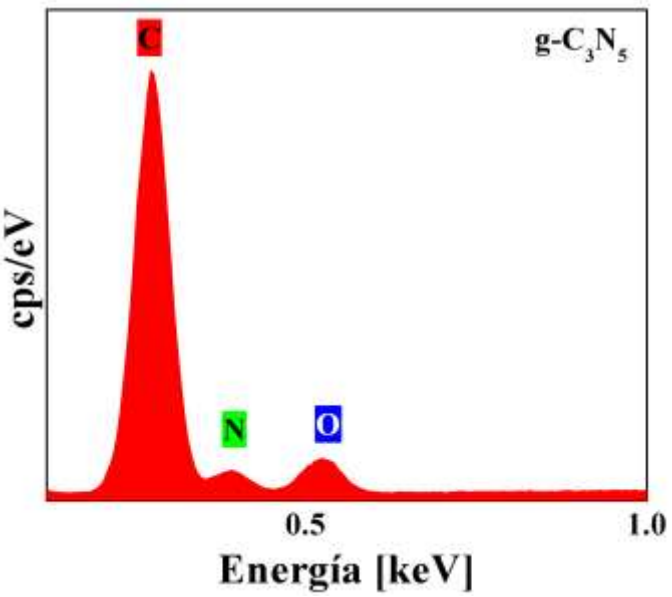


Figura 4.5 Análisis elemental por EDS de g-C_3N_5.

Tabla 4.1 Cuantificación química elemental de g-C_3N_5.

	g-C_3N_5	
Elemento	**Masa normal [%]**	**atom [%]**
Carbón	57.43	62.43
Nitrógeno	24.36	22.71
Oxígeno	18.21	14.85
	100.00	100.00

En la figura 4.6 a) y b) se presentan las señales de los elementos presentes del ZIF-8 y ZC8, respectivamente. Dentro de la estructura del ZIF-8 se encuentran presentes los elementos carbón, nitrógeno y zinc. Sin embargo, en el caso del ZC8 presenta una disminución en el porcentaje atómico del zinc hasta en un 98 %, resultado de la carbonización de este (tabla 4.2).

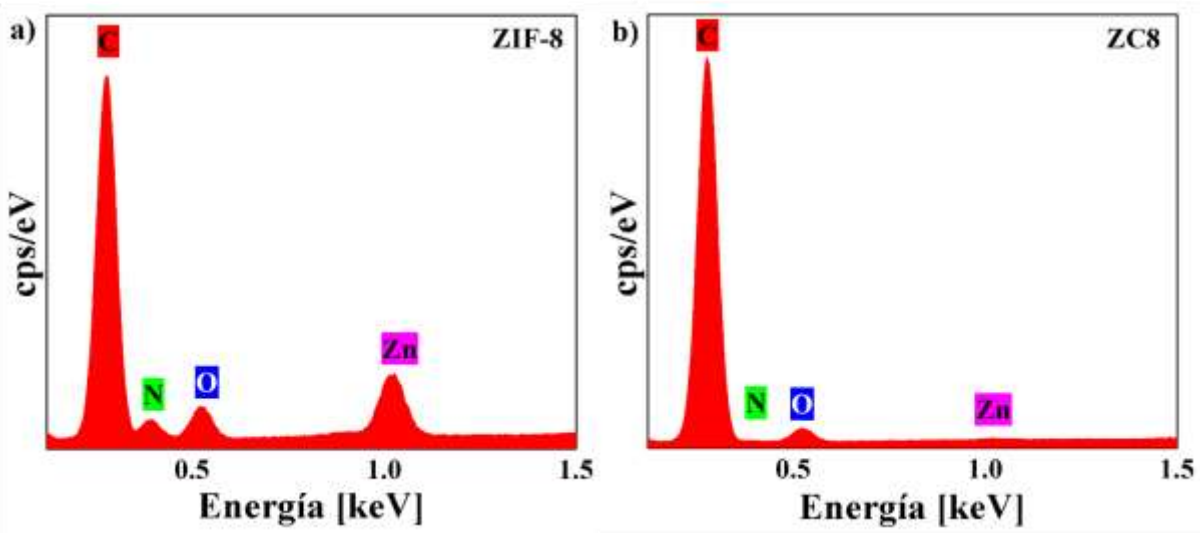


Figura 4.6 Análisis elemental por EDS de a) ZIF-8 y b) ZC8.

En la figura 4.7 se muestran las señales características de los compuestos de CN_5ZC a) 9:1, b) 7:3 y c) 5:5, en los cuales se logra ver las señales de carbón, representativos del g-C_3N_5. Así mismo, en la tabla 4.3 se logra ver una señal de zinc en cada compuesto es casi nula, por lo tanto, podría decirse que es una heterounión completamente de carbón.

Tabla 4.2 Cuantificación química elemental de ZIF-8 y ZC8.

	ZIF-8		ZC8	
Elemento	**Masa normal [%]**	**atom [%]**	**Masa normal [%]**	**atom [%]**
Carbón	58.31	65.81	81.02	84.48
Nitrógeno	20.30	19.65	6.82	6.10
Oxígeno	15.79	13.38	12.00	9.39
Zinc	5.60	1.16	0.17	0.03
	100.00	100.00	100.00	100.00

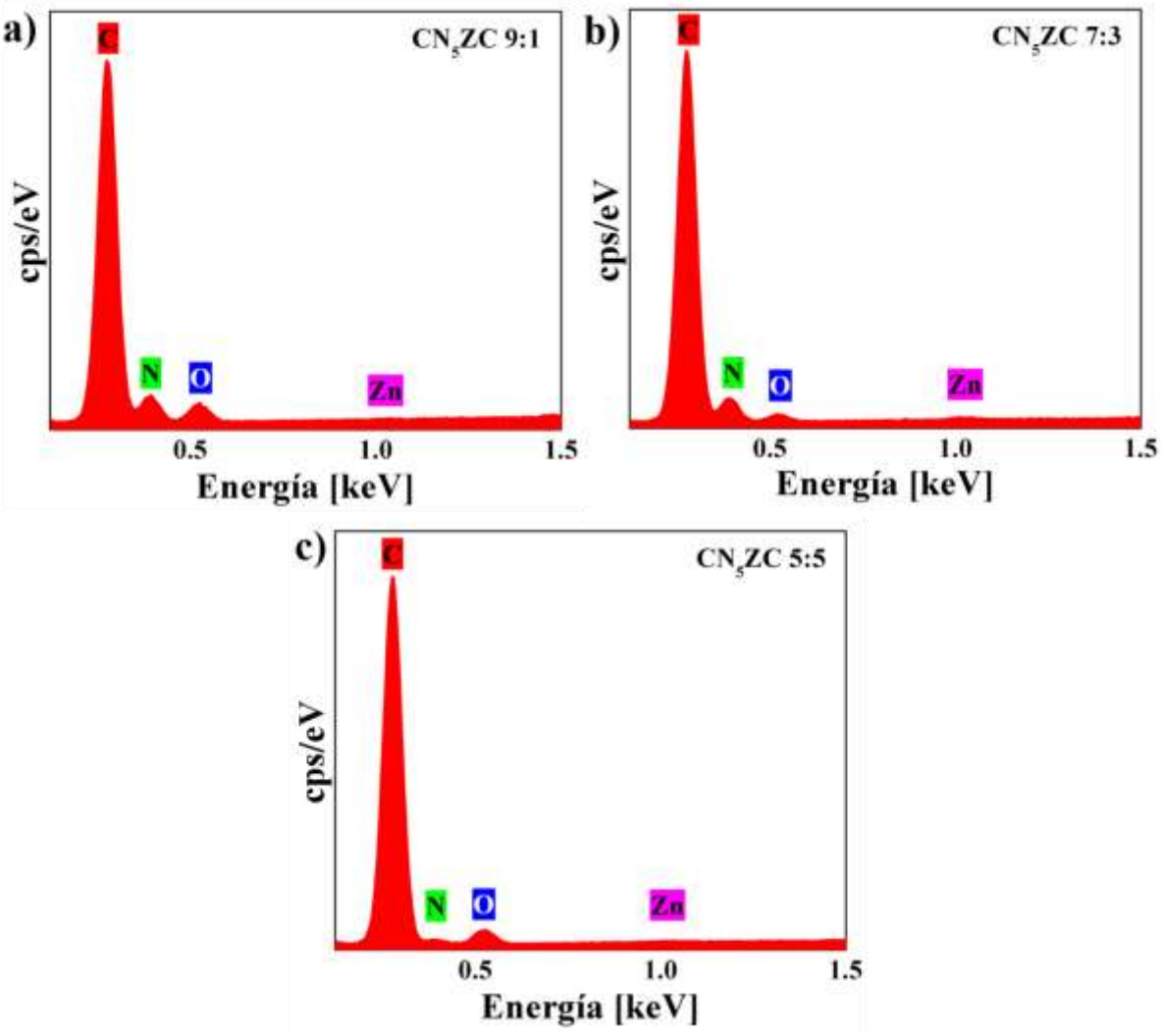


Figura 4.7 Análisis elemental por EDS de los compuestos a) CN_5ZC 9:1, b) 7:3 y c) 5:5.

Tabla 4.3 Análisis elemental por EDS de cada compuesto.

	CN_5ZC 5:5		CN_5ZC 7:3		CN_5ZC 9:1	
Elemento	**Masa normal [%]**	**atom [%]**	**Masa normal [%]**	**atom [%]**	**Masa normal [%]**	**atom [%]**
Carbón	75.34	79.22	60.84	64.98	56.92	61.50
Nitrógeno	12.28	11.07	32.95	30.18	31.09	28.80
Oxígeno	12.27	9.69	5.98	4.80	11.94	9.68
Zinc	0.10	0.02	0.23	0.05	0.05	0.01
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

4.1.4 Resultados de Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM)

Las imágenes TEM de alta resolución se obtuvieron con un microscopio electrónico de transmisión (TEM) de JEOL ARM 200F. En la figura 4.8 se observan las micrografías TEM de g-C_3N_5 y el compuesto CN_5ZC 5:5 sintetizados a diferentes magnificaciones. En las figuras 4.8 a) y b) se muestra el g-C_3N_5 mostrando una estructura típica de láminas del g-C_3N_5. Así mismo, en la figura 4.8 c) y d) se presenta el compuesto CN_5ZC 5:5, en el cual se logra observar la estructura dodecaedrica rómbica bien definida típica del ZIF-8 calcinado a 1000 °C, en estas imágenes se muestra que numerosas partículas son cargadas con láminas de ZC8, confirmando la exitosa formación de una heterounión (Qi, et al., 2020).

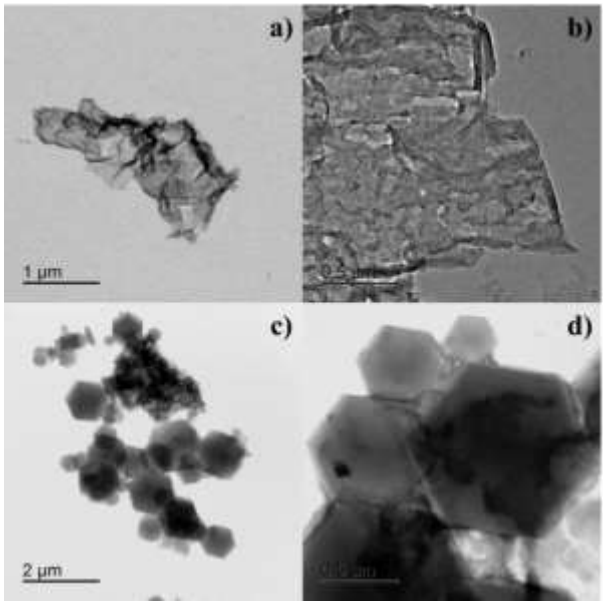


Figura 4.8 Imágenes TEM a diferentes magnificaciones de a)- b) g-C_3N_5 y c)- d) CN_5ZC 5:5.

4.1.5 Resultados de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Para obtener los espectros de fotoelectrones de rayos X de las muestras se utilizó una microsonda de Physical Electronics PHI 5000 Versaprobe II equipada con una fuente Al-Kα (1486.6 eV). De acuerdo con la figura 4.9 el espectro de XPS para g-C_3N_5 revela la presencia de tres picos distintos a 285, 395 y 530 eV, correspondientes a las señales de C1s, N1s y O1s, respectivamente. Los resultados de XPS confirman que el g-C_3N_5 está compuesto principalmente de un 38.2 % de C y un 61.8 % de N, lo cual confirma una relación atómica C/N de 0.6, valor exacto al teórico, lo cual confirma la síntesis exitosa de g-C_3N_5 (Wang, et al., 2019).

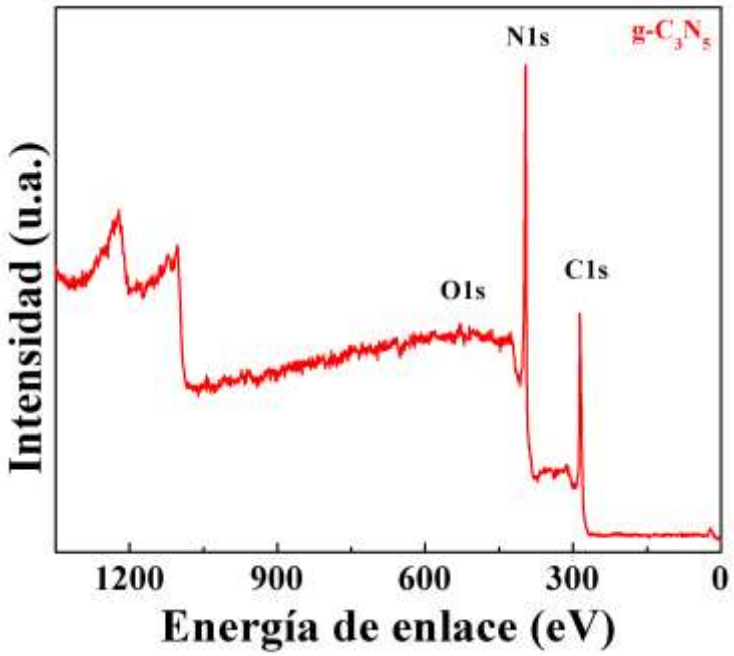


Figura 4.9 Escaneo completo del espectro XPS de g-C_3N_5 puro.

Del espectro C1s de g-C_3N_5 de la figura 4.10 a), se observa un pico en 284,82 eV que se atribuyen al C-C, el siguiente pico ubicado en 286.42 eV pertenece al grupo C-N, el pico ubicado en 288.17 eV se atribuye al grupo N=C-N y un cuarto pico ubicado en 288.87 eV que representa C-NH_2. En el espectro N1s de la figura 4.10 b), se atribuyen los picos en 399.02 eV, 401.02 eV que están relacionados a los grupos C=N-C y C=N-N-C/ C-NH_2, respectivamente, con lo cual podemos confirmar la presencia de un triazol y dos triazinas En el espectro de C1s de CN_5ZC 5:5 que se observa en la figura 4.10 c), se observa un pico en 285 eV que se atribuyen al C-C, el siguiente pico ubicado en 286.35 eV pertenece al grupo C-N/C-O, el pico ubicado en 288.2 eV se atribuye al grupo N=C-N y un cuarto pico ubicado en 289.35 eV

que representa C=N-N-C/ C-NH_2. En el espectro N1s de la figura 4.10 d), se atribuyen los picos en 399.52 eV que están relacionados a los grupos C=N-C y el pico en 401.52 eV que está relacionado a los grupos C=N-N-C/ C-NH_2, respectivamente ((Román Abarca, et al., 2023), (Román-Abarca, et al., 2025), (Zhang, et al., 2021).

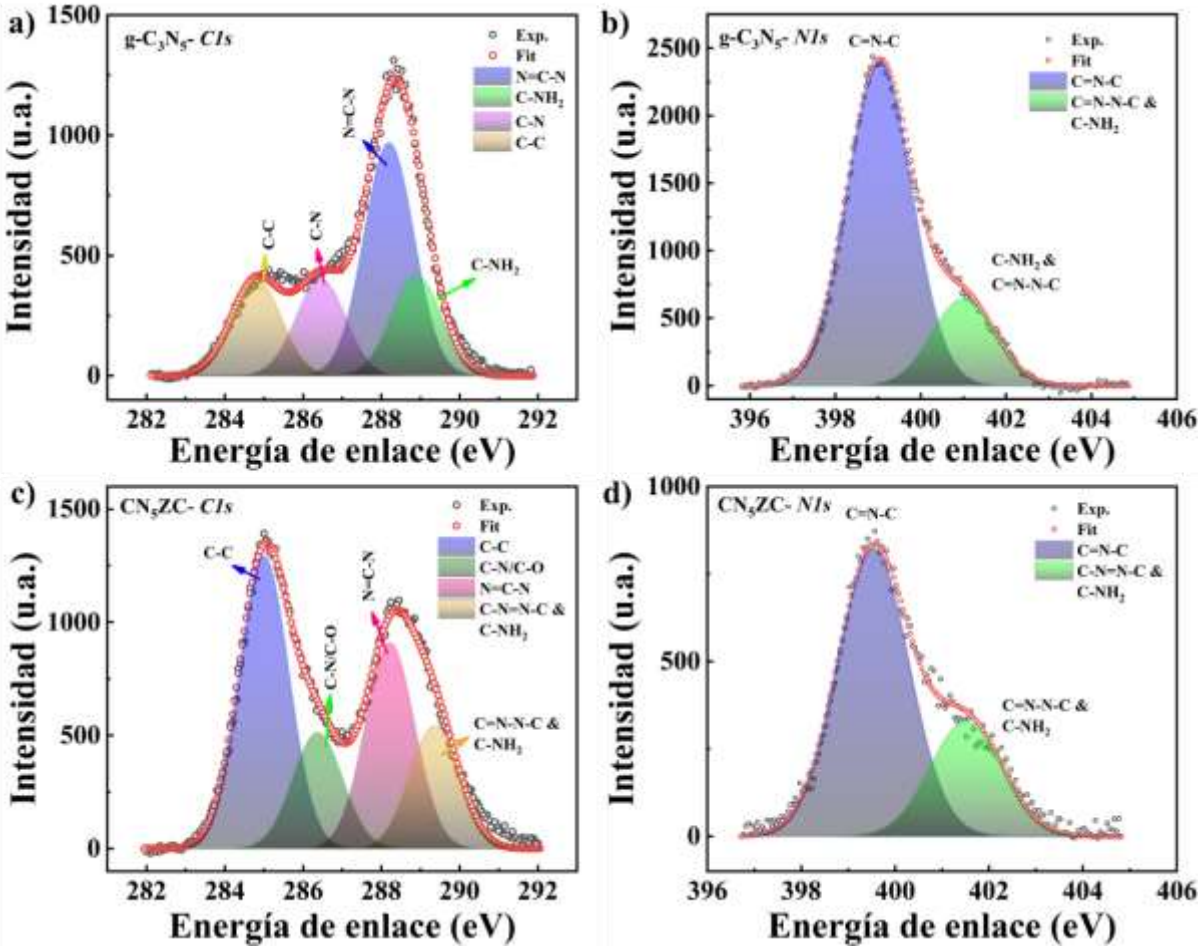


Figura 4.10 Deconvolución de Espectros XPS de C1s y N1s de (a, b) g-C_3N_5 y (c, d) CN_5ZC.

4.1.6 Resultados de Espectroscopía por Transformada de Fourier (FTIR)

Se requirió de un equipo Thermo Scientific Nicolet iS10 para determinar los grupos funcionales de los materiales sintetizados con espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Para identificar la presencia de grupos funcionales en las muestras, se realizó un análisis mediante FTIR. En la figura 4.11 a) se presenta el espectro FTIR del ZIF-8, donde se destaca un pico ubicado en 417.24 cm^{-1} correspondiente al modo de estiramiento a la huella digital del material representativo del enlace Zn-N.

Los picos a 698.5 y 758.75 cm^{-1} se atribuyen a la flexión aromática C-N y se observan varias bandas espectrales en el rango de 900 a 1350 cm^{-1} relacionadas a las vibraciones del anillo de imidazol. Los modos de estiramiento de C=N alcanzan un punto máximo a 1582.58 cm^{-1}, mientras que el estiramiento de todo el anillo se refleja en picos intensos ubicados en 1422.03 cm^{-1}. Un pico pequeño en 2966.87 cm^{-1}, se asigna al estiramiento vibratorio de C-H, observando también un pequeño pico representativo del enlace N-H en la banda de 3000–3200 cm^{-1} (Butonova, et al., 2021).

Por otro lado, la figura 4.11 b) muestra el espectro FTIR del ZC8, donde se observa una vibración de los grupos C-N y C-O en la región de 700-1300 cm^{-1}. Las vibraciones de las especies C=N/C=C se encuentran alrededor de 1510-2000 cm^{-1}. Además, se destaca un pico prominente en 2965.15 cm^{-1} representativo del modo de vibración del enlace C-H y finalmente una vibración en la región de 3200-3600 cm^{-1} representativo de los grupos hidroxilo O-H.

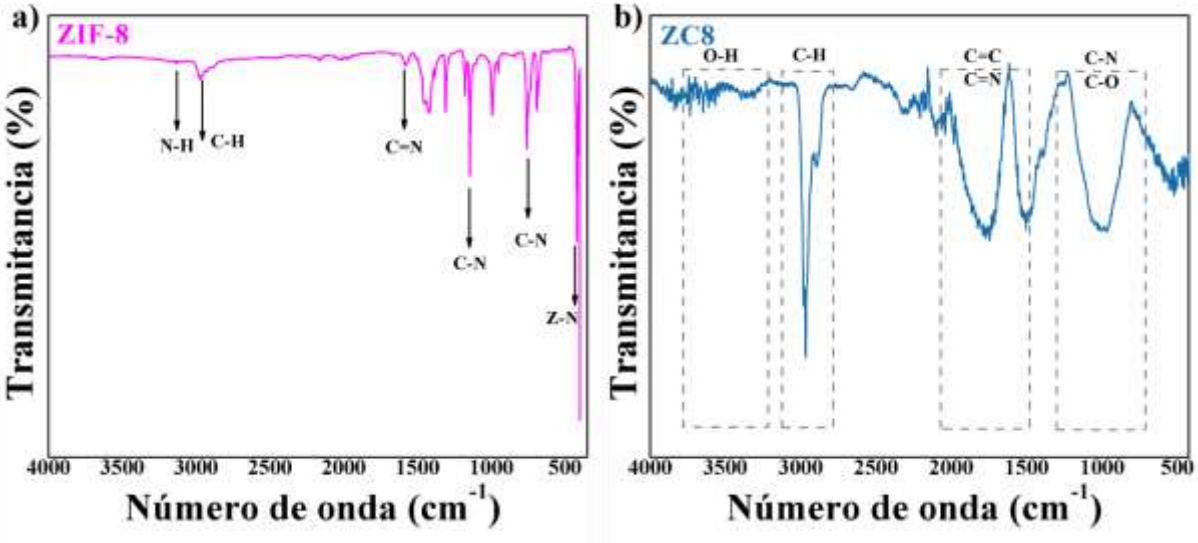


Figura 4.11 Espectros FTIR de a) ZIF-8 y b) ZC8.

En la figura 4.12 se muestra el espectro FTIR de g-C_3N_5 y los compuestos CN_5ZC 9:1, CN_5ZC 7:3 y CN_5ZC 5:5. Se observa un pico prominente en 804.14 cm^{-1} correspondiente al modo de vibración de estiramiento del anillo de triazina perteneciente al g-C_3N_5. Sin embargo, debido a la presencia de ZC8 existe un incremento en el número de onda indicativo de la interacción interfacial entre g-C_3N_5 y ZC8 en cada compuesto. Los picos en el rango de 1000-1700 cm^{-1} corresponden al estiramiento de C-N originado a partir de los anillos aromáticos, derivados del estiramiento de C≡N, observándose una disminución en

la intensidad de este pico debido a la reducción de la cantidad de g-C_3N_5 en peso en cada compuesto. Finalmente, se detecta un pico alrededor de 2000 cm^{-1} que corresponde al modo de vibración de C-N en el compuesto CN_5ZC 5:5 y una disminución en la intensidad de la vibración entre 3000–3400 cm^{-1}, típica del grupo amino N-H, debido a la cantidad de ZC8 presente en el material (Li, et al., 2022).

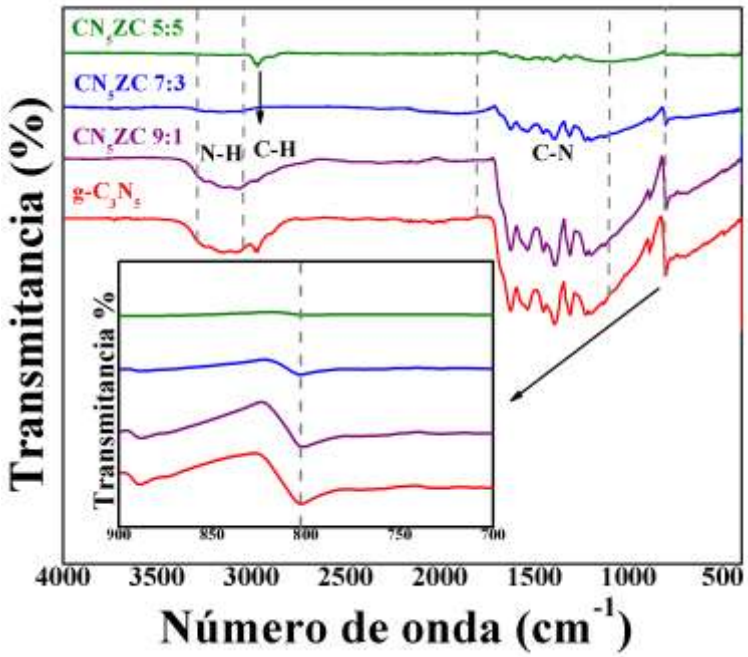


Figura 4.12 Comparación de los espectros FTIR de g-C_3N_5 y los compuestos sintetizados.

4.1.7 Resultados de transferencia de carga confirmada por PL y TPR

La figura 4.13 muestra los resultados obtenidos por Espectroscopía de Fotoluminiscencia (PL) y la Respuesta a la Fotocorriente Transitoria (TPR) para las analizadas g-C_3N_5 y los compuestos CN_5ZC 9:1, CN_5ZC 7:3 y CN_5ZC 5:5. En la figura 4.13 a), los espectros de PL evidencian un pico de emisión en ~460 nm, lo cual puede ser atribuido a la interacción entre bandas con la recombinación del par electrón-hueco fotogenerados, con el pico de emisión correspondiente a la banda prohibida del material de 2.2 eV (Arunachalapandi, et al., 2022). En los compuestos CN_5ZC se aprecia una reducción significativa de la intensidad de PL a medida que la proporción de g-C_3N_5 disminuye. Este fenómeno es atribuido a una excelente transferencia de carga entre ambos materiales, lo cual confirma la formación de la heterounión. En consecuencia, se podría confirmar que el mejor compuesto para la reducción de Cr(VI) a Cr(III) sería

el compuesto CN_5ZC 5:5 ya que es evidente la eficiencia mejorada en la supresión de la recombinación de los electrones y huecos fotogenerados.

Para reforzar esta información, se evaluó la separación de portadores de carga medianteTPR, presentada en la figura 4.13 b). Al tener una separación rápida en los portadores de carga generados por la luz se tendrá una elevada densidad de corriente en el espectro de TPR, facilitando la generación de un gran número de electrones y huecos. El resultado de este análisis indica que el orden con respecto a la intensidad obtenida en fotocorriente sometido a luz es el siguiente: $g\text{-}C_3N_5 < CN_5ZC$ 9:1 $< CN_5ZC$ 7:3 $< CN_5ZC$ 5:5. Lo que señala que el compuesto CN_5ZC 5:5 demuestra una intensidad mejorada y de este modo un incremento en la capacidad para la separación de portadores de carga (Shen, et al., 2023).

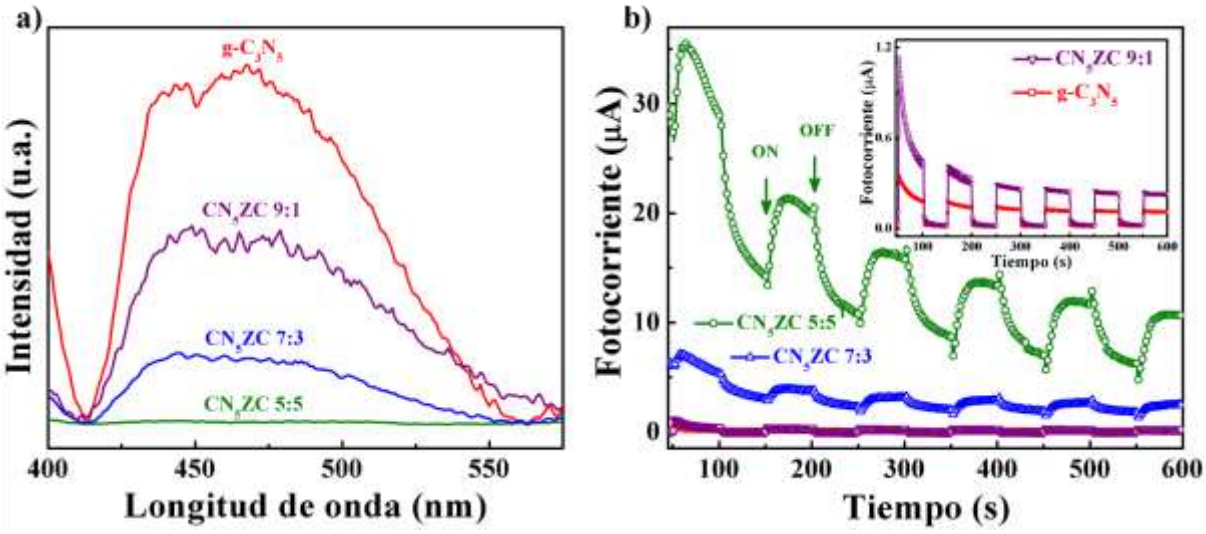


Figura 4.13 a) Espectros de fotoluminiscencia de $g\text{-}C_3N_5$ y los compuestos CN_5ZC 9:1, CN_5ZC 7:3 y CN_5ZC 5:5. b) Respuesta a la Fotocorriente Transitoria de $g\text{-}C_3N_5$ y sus compuestos.

4.1.8 Resultados de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

Para profundizar en la comprensión de la capacidad de transporte de carga de las heterouniones sintetizadas, se realizó el análisis por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica. Las gráficas Nyquist de las heterouniones sintetizadas y el $g\text{-}C_3N_5$ blanco se muestran en la figura 4.14. El radio de arco reducido que se muestra en el gráfico Nyquist sugiere que existe una resistencia a la transferencia de carga reducida, en la interfaz electrodo electrolito. Por lo que se confirma que el compuesto CN_5ZC 5:5 presenta

una baja impedancia lo cual evidencia la alta capacidad de transferencia de carga, en contraste con el g-C_3N_5, que exhibe una alta impedancia y una baja capacidad de transferencia de carga (Magar, et al., 2021).

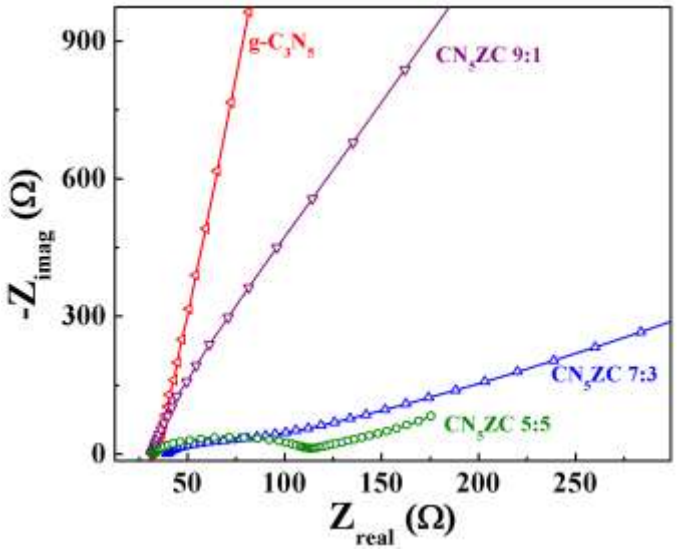


Figura 4.14 Espectro de Impedancia Electroquímica de g-C_3N_5 y sus compuestos.

4.1.9 Resultados del Área Superficial Específica BET y BJH

Para estimar el área superficial de Brunauer-Emmett-Teller (BET), se utilizó un equipo Tri star II de Micrometrics con el cual se registraron los isotermas de adsorción y desorción de N_2 que corresponden a cada material mostrado en la figura 4.15 a) y su respectivo patrón de distribución de tamaño de poso de Barret-Joyner Halenda (BJH) que se encuentra en la figura 4.15 b). Se observa que el ZC8 mostró un isoterma de tipo IV con un ciclo de histéresis H4, lo cual es evidencia de la presencia de una distribución de poros más amplia abarcando la presencia de microporos más anchos y mesoporos estrechos ya que estos contienen un tamaño de poro de aproximadamente 2.5 nm. La pendiente observada en la baja presión relativa P/P^0 se atribuye a una mayor interacción entre adsorbente y adsorbato en los microporos. En cambio, g-C_3N_5 muestra un isoterma tipo IV, no existe la formación de multicapa ya que la relación del adsorbente-adsorbato es débil, el cual contiene un tipo de histéresis H3 característico de la mesoporosidad del material (Jiao, et al., 2023). A partir de las heterouniones compuestas CN_5ZC 9:1, CN_5ZC 7:3 y CN_5ZC 5:5, presentan propiedades mixtas entre g-C_3N_5 y ZC8. Además, se mostró una transición de histéresis H3 a H4 lo que confirma una vez más la formación de una heterounión exitosa, esto se puede observar en el aumento significativo a baja P/P^0 el cual se relaciona al incremento del porcentaje de ZC8 en el compuesto. Según se detalla en la tabla 4.4 se logró determinar que el área superficial específica es de 21.8 m^2/g para

g-C_3N_5 y 980.1 m^2/g para ZC8. En el caso de las heterouniones, se presenta un aumento del área superficial, alcanzando 368.0 m^2/g para la muestra CN_5ZC 5:5, incluso el volumen de poro de este material destaca entre los compuestos, registrando 0.346 m^3/g. Se puede observar que el tamaño de poro aumenta y el volumen de poro disminuye conforme al aumento de carbón en la muestra, indicando la formación de la heterounión.

Esto se refleja también en las gráficas de distribución de poro de BJH, figura 4.15 b), donde se observa que el ZC8 presenta una distribución de micro-mesoporos, mientras que el g-C_3N_5 muestra una distribución de mesoporos y macroporos, lo que confirma los resultados obtenidos por BET. De este modo, los compuestos presentan una disminución en la cantidad de microporos a medida que aumenta la presencia de g-C_3N_5, mientras que la cantidad de mesoporos incrementa con el aumento del porcentaje en peso de ZC8. El compuesto CN_5ZC 5:5 se presenta como un candidato prometedor para la reducción y adsorción simultánea de Cr(VI) del agua, según estudios previos (Thommes, et al., 2015).

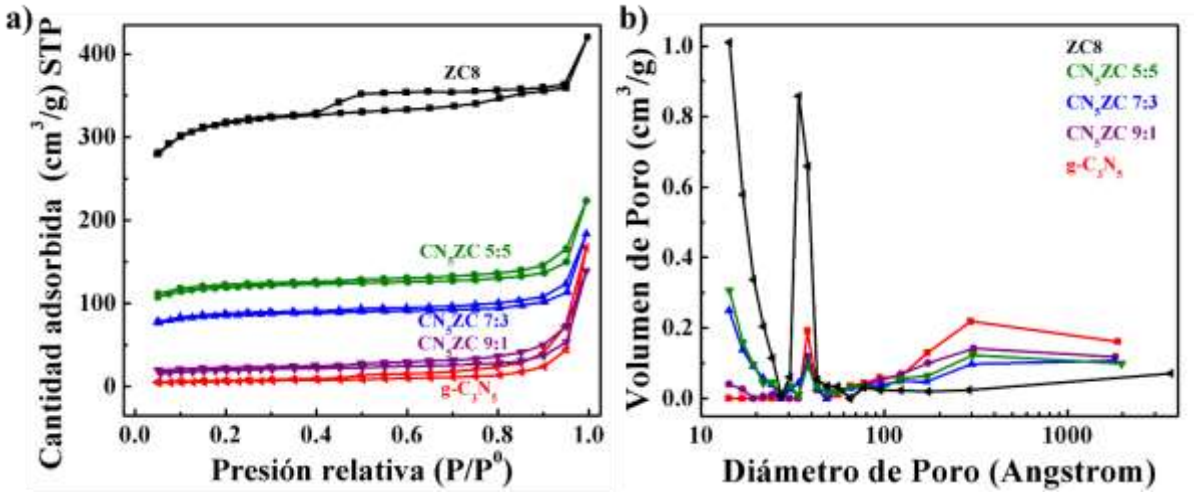


Figura 4.15 a) Isotermas de adsorción-desorción de N_2 de g-C_3N_5, ZC8 y sus heterouniones, b) gráfico BJH.

Tabla 4.4 Área superficial, tamaño de poro y volumen de poro de g-C_3N_5, ZC8 y sus heterouniones.

Muestra	Área Superficial (m^2/g)	Tamaño de poro (nm)	Volumen de Poro (cm^3/g)
g-C_3N_5	21.8	4.73	0.259
ZC8	980.1	2.66	0.651
CN_5ZC 9:1	64.97	13.28	0.215

CN_5ZC 7:3	265.3	4.49	0.285
CN_5ZC 5:5	368.0	3.77	0.346

4.1.10 Resultados de Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS)

En las figuras 4.16 se presentan las imágenes del a) porcentaje de reflectancia y la gráfica de Kubelka Munk de b) g-C_3N_5 y c) CN_5ZC 5:5, respectivamente. La brecha de energía de g-C_3N_5 de 2.34 eV, lo que indica que este material tendrá actividad fotocatalítica en el rango de espectro visible (~530 nm). Por otro lado, la banda prohibida del material CN_5ZC 5:5 es de 2.20 eV lo cual estima una reducción en la brecha de energía.

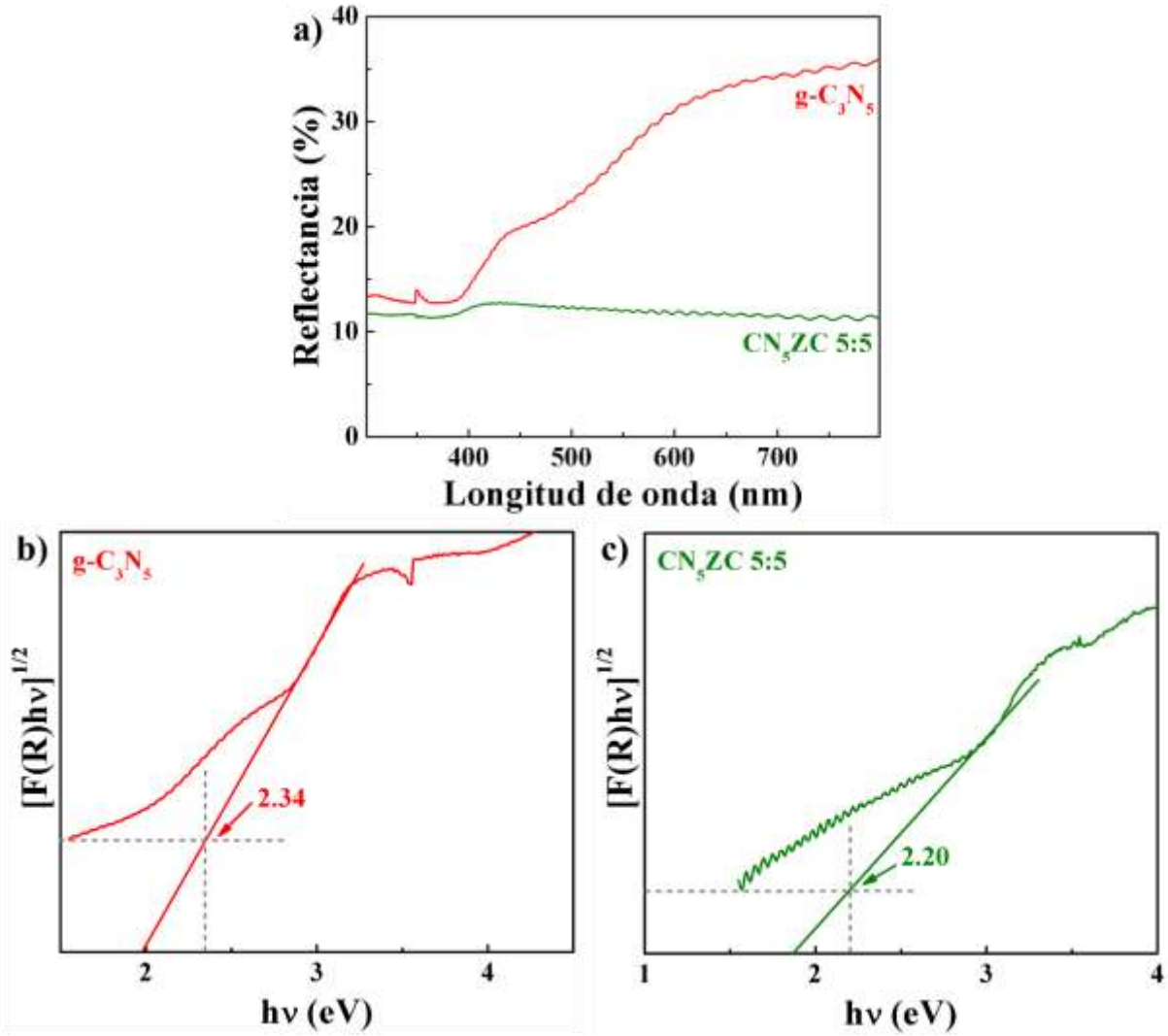


Figura 4.16 a) Porcentaje de reflectancia y brecha de energía de b) g-C_3N_5 y c) CN_5ZC 5:5.

4.1.11 Resultados del análisis Mott-Schottky

La técnica de Mott-Schottky es una herramienta de caracterización electroquímica utilizada para determinar propiedades fundamentales de materiales semiconductores, como el tipo de portadores mayoritarios y el potencial de la banda plana. En la figura 4.17 se presentan los diagramas de Mott-Schottky correspondientes a los materiales analizados. A partir de la extrapolación lineal de las curvas hacia el eje de potencial (x), se determina que el potencial de banda plana (referido al electrodo saturado de calomelano, SCE) es de –0.59 V para a) g-C_3N_5 y de –0.61 V para b) CN_5ZC 5:5. Estos valores indican un desplazamiento leve hacia niveles de energía más negativos en el material compuesto, lo que puede favorecer una mayor eficiencia en la separación de carga durante el proceso fotocatalítico. El factor de conversión de SCE al NHE (Electrodo Normal de Hidrógeno) es la suma de 0.241 V. Por lo tanto, el potencial de banda plana (E_{FB}) para cada muestra se calcula en la tabla 4.5. Además, se reporta que la banda de conducción (CB) en un semiconductor tipo-n se ubica 0.1 eV más negativa que la E_{FB}.

Tabla 4.5 Cálculos de la banda de conducción.

Material	Hg/HgCl	NHE (E_{FB})	E_{CB}
g-C_3N_5	-0.59 V	-0.349 V	-0.449 V
CN_5ZC 5:5	-0.61 V	-0.369 V	-0.469 V

Utilizando los valores de banda prohibida obtenidos mediante DRS, es posible determinar el potencial de banda de valencia E_{VB} mediante la relación $E_{VB}=E_{CB}+E_g$. De este modo, el E_{VB} se calcula en la tabla 4.6. Este análisis también comprueba que el compuesto con una mejor característica es el CN_5ZC 5:5 ya que tiene un E_{CB} más negativo (-0.469 V).

Tabla 4.6 Cálculos de la banda de valencia.

Material	E_{CB}	E_g	$E_{VB}=E_{CB}+E_g$
g-C_3N_5	-0.449 V	2.34 V	1.891 V
CN_5ZC 5:5	-0.469 V	2.20 V	1.731 V

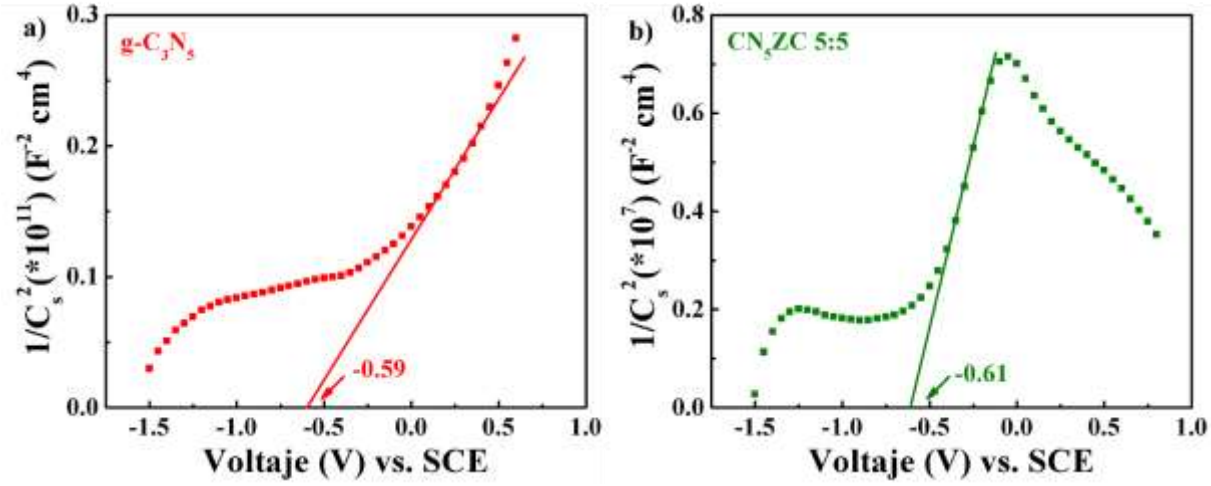


Figura 4.17 Gráficas de Mott-Schottky de a) g-C_3N_5 y b) CN_5ZC 5:5.

4.1.12 Resultados del análisis por VB-XPS

En la figura 4.18 se muestran las imágenes del potencial de banda de valencia de ambos materiales, lo que indica que se acercan al valor obtenido mediante Mott-Schottky, siendo 1.91 V para g-C_3N_5 1.71 V para el material CN_5ZC 5:5.

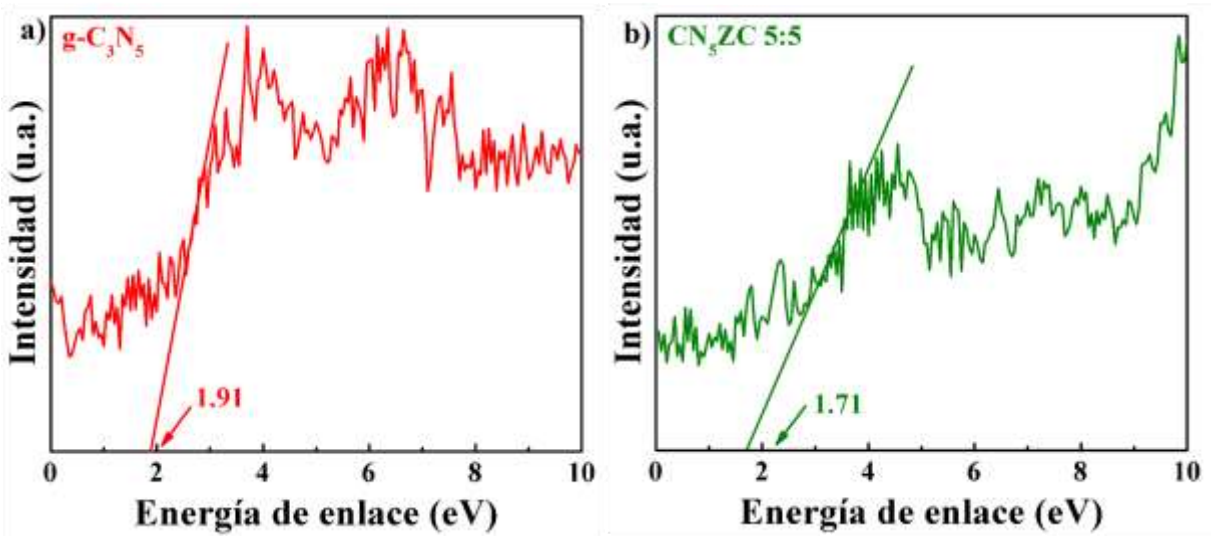


Figura 4.18 Potencial de la banda de valencia de a) g-C_3N_5 y b) CN_5ZC 5:5.

4.1.13 Resultados de remoción de cromo

Para la determinación colorimétrica del contenido de cromo en las muestras de agua, se utilizó un espectrofotómetro UV-Visible Hitachi U-5100. En figura 4.19 se muestran el efecto que tiene el tiempo

con respecto a la capacidad de remoción de cada material. Cada experimento se realizó en una solución contaminada de 50 ppm de Cr(VI) con un valor de pH de 2, en 30 ml de agua contaminada y 30 ml de catalizador.

En la figura 4.19 a) se muestran la capacidad de remoción de g-C_3N_5 en cada parámetro. Ya que este material funciona como un catalizador mediante la exposición de la luz, este no supera el 1.5 % de remoción. No obstante, cuando se expone a la luz este experimenta la adsorción y desorción de cromo ya que los pares electrón hueco fotogenerados cuentan con pocos centros de trampa y experimentan la recombinación rápida de los electrones. En última instancia, la adición del etanol ayuda a prevenir la recombinación de los electrones, mejorando la eficiencia del proceso de remoción con un 92.93 %. Por otro lado, en la figura 4.19 b), se ilustran la remoción de cromo utilizando 15 mg de ZC8. Ya que este material cuenta con un área superficial de 415.4 m^2/g, es capaz de alcanzar una remoción de 91.02 %, mejorando su rendimiento con el uso del etanol obteniendo una remoción del 99.45 %.

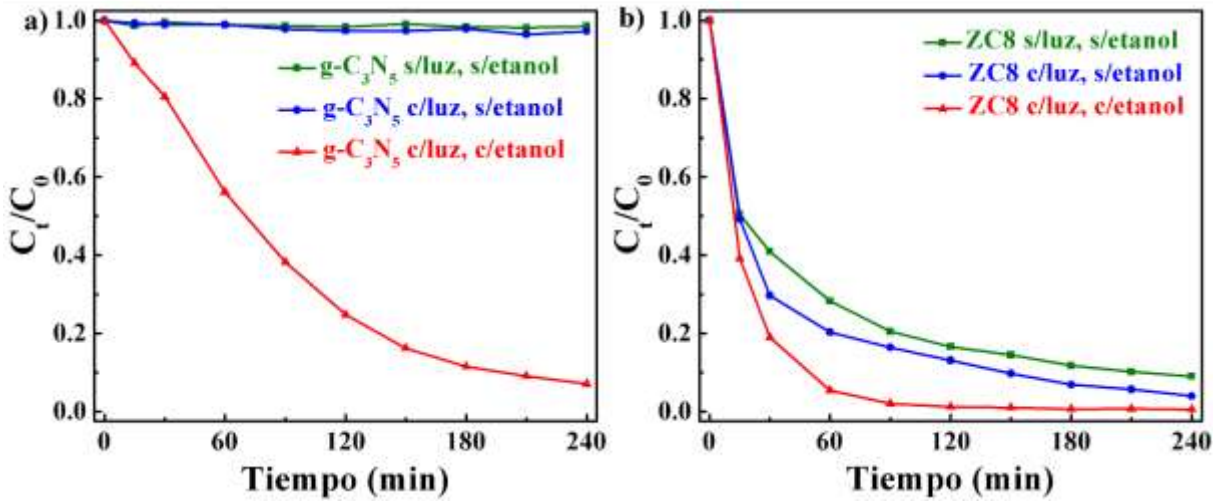


Figura 4.19 Influencia del tiempo en la capacidad de adsorción y reducción de los materiales a) g-C_3N_5 y b) ZC8 a 3 parámetros de remoción.

En la figura 4.20 se muestra la capacidad de remoción entre los compuestos a) CN_5ZC 9:1 y b) CN_5ZC 7:3. De modo que la concentración CN_5ZC 9:1 contiene menor presencia de ZC8 este logra una remoción del 88.88 % de remoción con presencia de etanol. Debido al incremento de la concentración de ZC8 en la combinación CN_5ZC 7:3, se logra un 98.98 % de remoción de cromo. Este resultado se atribuye a la excelente transferencia de carga entre ambos materiales y a la extensa área superficial del ZC8.

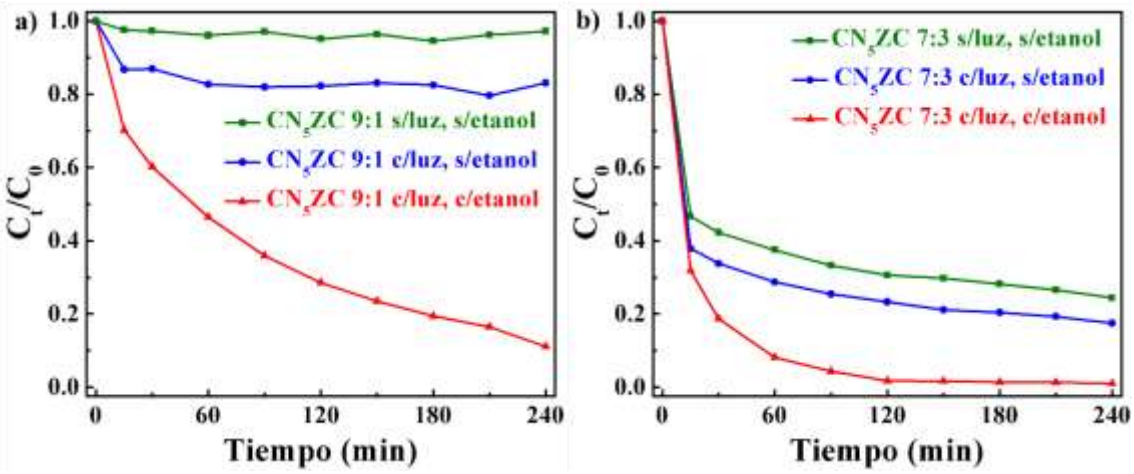


Figura 4.20 Influencia del tiempo en la capacidad de adsorción y reducción de los compuestos a) CN_5ZC 9:1 y b) CN_5ZC 7:3 a 3 parámetros de remoción.

En la figura 4.21 se presenta la capacidad de remoción del compuesto CN_5ZC 5:5. Como este material contiene la mayor cantidad de ZC8, se comprueba que este es el mejor candidato para la remoción de cromo, obteniendo un 94.17 % en presencia de luz y un 99.9 % de remoción con ayuda del etanol.

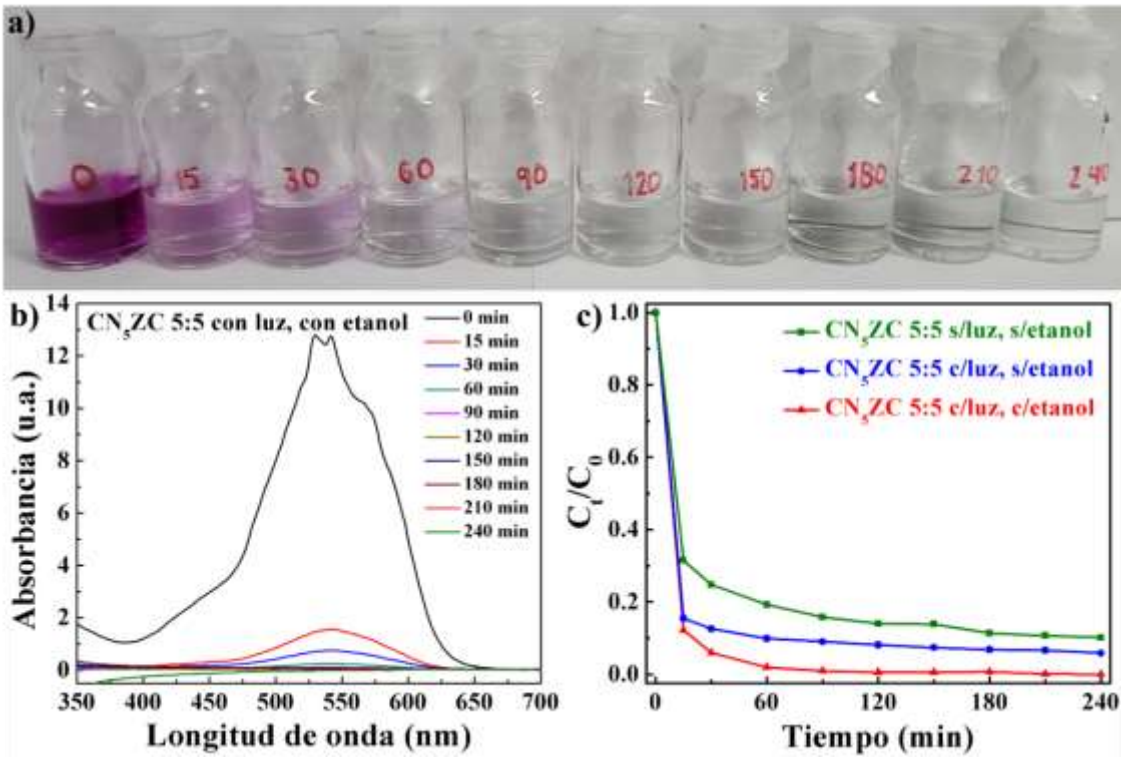


Figura 4.21 a) Muestras de remoción de Cr(VI) con DPC con el compuesto CN_5ZC 5:5 con luz y con etanol, b) absorbancias de las muestras y c) influencia del tiempo en la capacidad de adsorción y reducción del compuesto a 3 parámetros de remoción.

4.1.14 Resultados de repetibilidad de remoción de cromo

La figura 4.22 muestra la repetibilidad por triplicado de los experimentos de remoción de Cr(VI) en la condición con luz, con etanol, utilizando las diferentes muestras, g-C_3N_5, ZC8 y las heterouniones CN_5ZC en proporciones 9:1, 7:3 y 5:5. Adicionalmente, las barras de error entre cada punto representan la irregularidad entre cada experimento repetido, mostrando la reproducibilidad de los resultados. Se muestra que las heterouniones CN_5ZC con porción 7:3 y 9:1 presentan barras de error más grandes en comparación con g-C_3N_5, ZC8 y CN_5ZC 5:5, lo que sugiere que las muestras con mayor porción de g-C_3N_5 no solo obtienen remociones menos eficientes, sino también menos constantes entre cada réplica. Esto podría estar relacionado a una interacción limitada o desorganizada entre los materiales g-C_3N_5 y ZC8, favoreciendo la recombinación de pares electrón-hueco y que podría ser responsable de una menor eficiencia y mayor variabilidad entre réplicas.

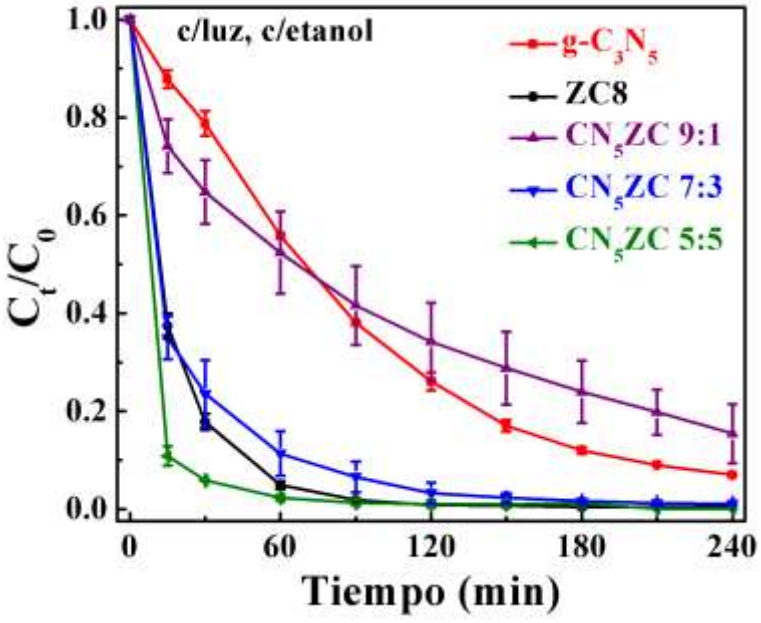


Figura 4.22 Barras de error en repetibilidad de cada catalizador bajo luz visible y etanol.

4.1.15 Resultados de la evaluación en diferentes modelos cinéticos de remoción

En la comparación entre los distintos modelos de adsorción, es fundamental considerar el coeficiente de determinación (R^2), ya que un valor alto indica un buen ajuste del modelo a los datos experimentales. Esto permite inferir la naturaleza predominante del proceso de adsorción: ya sea física, química o controlada por difusión intraparticular, según el modelo que presente el mejor ajuste estadístico. Por lo tanto, en la

figura 4.23 se observa una comparación de los tres modelos estudiados, así mismo en tabla 4.7 se encuentran los valores obtenidos para R^2 de cada modelo y para k_1, k_2 y k_{id}. En principio podemos determinar que el modelo de difusión intraparticular es el menos adecuado para describir este proceso. Sin embargo, los valores de R^2 de 0.99132 para g- C_3N_5 y de 0.99875 para ZC8 confirman que existe un proceso de fisisorción cuando ambos materiales trabajan de manera individual. Por otro lado, al juntar ambos materiales el proceso cambia de fisisorción a quimisorción, debido a la generación de electrones y al resultado de la reducción de Cr(VI). En este contexto, el modelo de pseudo segundo orden es el mejor modelo para evaluar el proceso de adsorción de las heterouniones y por lo tanto podemos observar que el mejor sistema es el compuesto CN_5ZC 5:5 con una cinética de remoción k_2=0.00882 siendo este el valor más alto registrado y por lo tanto más rápido.

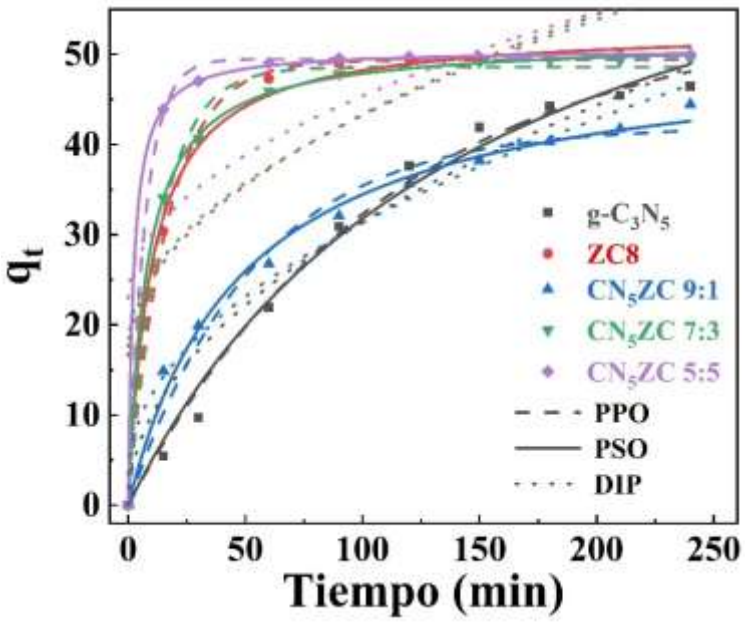


Figura 4.23 Modelos cinéticos de remoción evaluados: Pseudo Primer Orden, Pseudo-Segundo Orden y Difusión intrapartícula para cada muestra.

Tabla 4.7 Constante de velocidad (k) y coeficiente de determinación (R^2) de los modelos cinéticos aplicados para cada muestra.

Modelo cinético	Parámetros	g-C_3N_5	ZC8	9:1	7:3	5:5
PPO	**k_1 ($Lmin^{-1}$)**	0.00903	0.06064	0.01858	0.07219	0.14058
	R^2	0.99132	0.99875	0.97159	0.99136	0.99794
PSO	**qe ($mg\ g^{-1}$)**	79.63472	52.97474	51.23581	51.56509	50.56298

	k_2 (g mg^{-1} min^{-1})	8.34E-05	0.00191	4.01E-04	0.00252	0.00882
	R^2	0.98629	0.99486	0.99004	0.99937	0.99987
DI	**k_{id} (mg g^{-1} min^{-1})**	3.13691	2.67384	2.78727	2.56477	2.24678
	C_i	4.18E-11	16.5996	3.43469	17.59128	22.92687
	R^2	0.94527	0.68032	0.97849	0.65841	0.46797

4.1.16 Resultados de Espectroscopía de XPS de Cr

Al finalizar la prueba con el material 5:5 con condición con luz y etanol, este material se analizó mediante SEM para obtener un mapeo elemental y observar la presencia de cromo en el material. La imagen correspondiente se observa en el Anexo A, donde se logra observar que las partículas de ZC8 logran desempeñar un papel importante en la adsorción del cromo, ya que este contaminante quedó mayormente atrapado en este material. Sin embargo, esta técnica no nos ayuda a indicar el estado de oxidación del cromo después de la reducción. Por lo tanto, se analizó el material mediante la técnica de XPS, observado en la figura 4.24 el cual cuenta con cuatro picos característicos. Los picos registrados en 575.8 y 585.7 corresponden al de Cr(III), en cambio aquellos picos ubicados en 580.4 y 588.4 se asocian a Cr(VI). Lo cual evidencia que la mayor área bajo la curva pertenece a Cr(III) con una proporción aproximada del 90 %, a diferencia de un 10 % de Cr(VI).

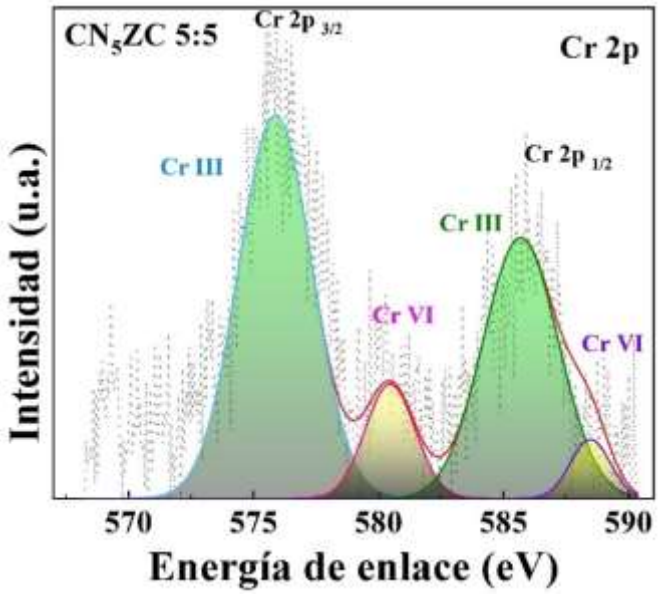


Figura 4.24 XPS de Cr(VI) de la muestra CN_5ZC 5:5 después de la remoción de Cr(VI).

4.1.17 Resultados de remoción en muestras de aguas reales

Se realizaron las pruebas de remoción con el mejor candidato CN_5ZC 5:5 en diferentes tipos de aguas. En principio, se utilizó agua desionizada para comparar las cinéticas de remoción con agua de la llave del Instituto de Ciencias Físicas de la UNAM, Campus Morelos, y con agua del río de Chapultepec de Cuernavaca, Morelos. A cada muestra se le añadió una cantidad adecuada de $k_2Cr_2O_7$ para obtener una concentración de 50 ppm. Del mismo modo se utilizaron 30 ml de agua y se le añadió 30 mg de catalizador. Cada muestra se evaluó únicamente bajo condición con luz, con etanol. La figura 4.25 muestra los resultados obtenidos a partir de los experimentos realizados, incluyendo sus respectivas barras de error durante la repetibilidad de las pruebas.

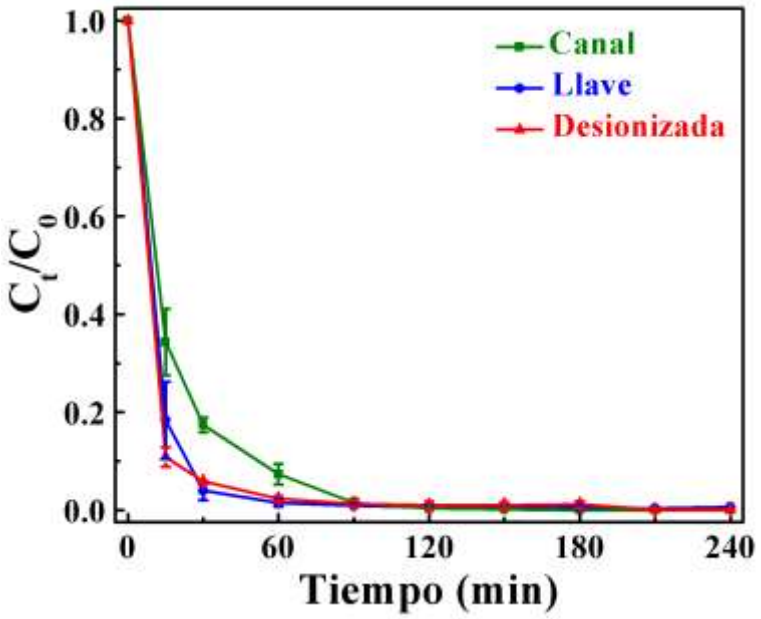


Figura 4.25 a) Influencia del tiempo sobre la capacidad de adsorción de Cr(VI) y b) cinética de remoción con el compuesto CN_5ZC 5:5 en muestra de aguas reales.

La figura 4.26 presenta la comparación de los tres métodos estudiados anteriormente, con el fin de identificar si mantienen el mismo modelo cinético o si experimentan algún cambio en la utilización de aguas distintas a la del laboratorio. En la tabla 4.8 podemos observar que el modelo que mejor se ajusta a la remoción de Cr(VI) es el de pseudo-segundo orden obteniendo valores de coeficiente de determinación (R^2) mayor que en los otros modelos. Así mismo se puede identificar que la cinética del agua de la llave es notablemente más rápida con un k_2 de 0.00446 g mg^{-1} min^{-1} en comparación con la del agua de río que presenta un k_2 de 0.00124 g mg^{-1} min^{-1}. Esta diferencia, comparada con la del agua desionizada la cual

presenta un k_2 de 0.00882, podría ser atribuirse a la presencia de distintos aniones en las muestras de agua. De este modo, esto fue corroborado con la medición de la conductividad eléctrica de cada tipo de agua con un conductímetro, obteniendo de 0 $\mu S\ cm^{-1}$, 110 $\mu S\ cm^{-1}$ y 170 $\mu S\ cm^{-1}$ para el agua desionizada, el agua de la llave y el agua de río, respectivamente. Con lo cual se puede confirmar presencia de algunos aniones, lo cual puede interferir en las cinéticas de adsorción.

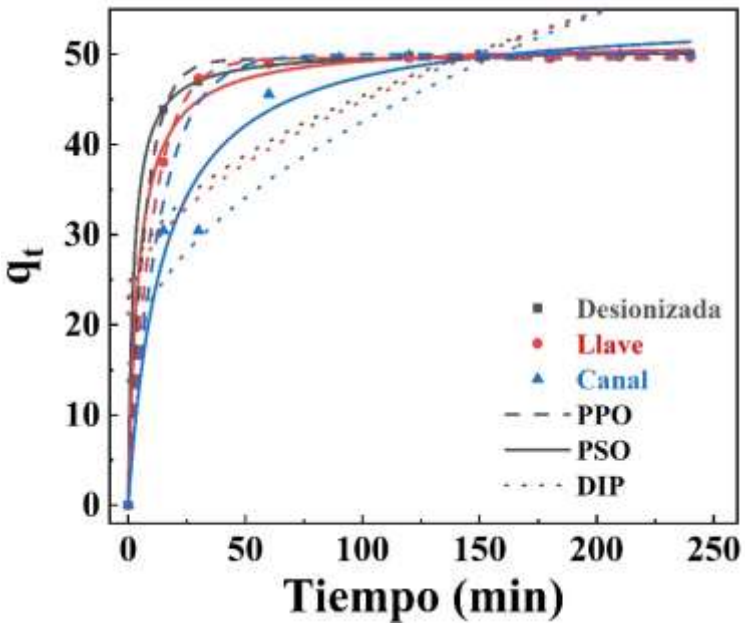


Figura 4.26 Modelos cinéticos de remoción evaluados: Pseudo Primer Orden, Pseudo-Segundo Orden y Difusión intraparticular para cada tipo de agua analizada.

Tabla 4.8 Constante de velocidad (k) y coeficiente de determinación (R^2) de los modelos cinéticos aplicados para cada tipo de agua analizada.

Modelo cinético	Parámetros	Desionizada	Llave	Canal
PPO	**k_1 ($L min^{-1}$)**	0.14058	0.09788	0.07434
	R^2	0.99794	0.99978	0.89401
PSO	**qe ($mg\ g^{-1}$)**	50.56298	51.39368	54.55533
	k_2 ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$)	0.00882	0.00446	0.00124
	R^2	0.99987	0.99389	0.97114
DI	**k_{id} ($mg\ g^{-1}\ min^{-1}$)**	2.24678	2.36652	2.88451
	C_i	22.92687	21.1586	13.70142
	R^2	0.46797	0.52665	0.76009

4.1.18 Resultados de remoción de cromo con la interferencia de diferentes aniones

Se realizaron pruebas de remoción utilizando diferentes sales que contribuyen a la dureza del agua. Para estas pruebas se utilizaron cloruro de sodio (NaCl), carbonato de calcio ($CaCO_3$), sulfato de sodio (Na_2SO_4) y bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$). Cada sal se disolvió en una solución de 3 ml de $K_2Cr_2O_7$ con concentración de 50 ppm manteniendo una concentración de 0.05M de cada sal. Se realizó una prueba continua de remoción bajo luz, con etanol y se midió la concentración final de cromo total en cada muestra.

Los resultados demostraron la remoción de cromo disminuye hasta en un 97 % de remoción utilizando Na_2SO_4. Confirmando que estos aniones podrían ser responsables de la reducción en la cinética de remoción en las aguas reales. A pesar de esto, la eficiencia de remoción de Cr(VI) alcanza el 99 % en aguas reales después de las 2 h de contacto, como lo muestra la figura 4.27.

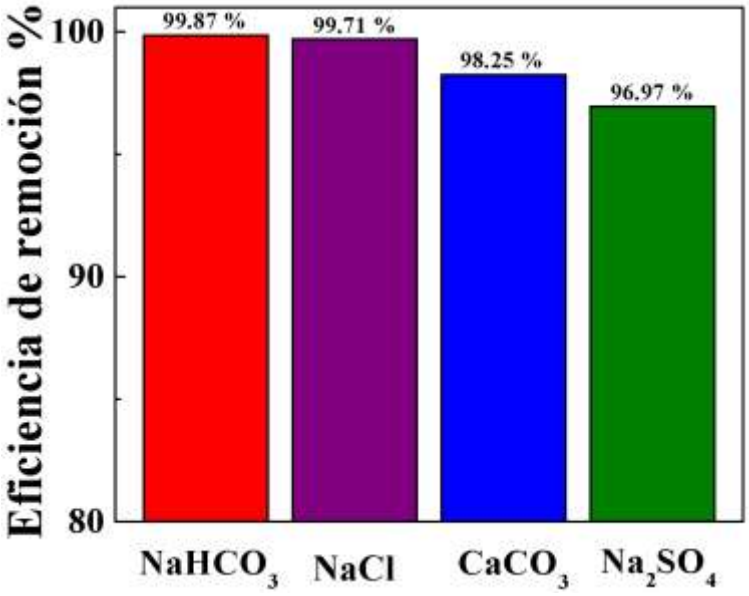


Figura 4.27 Impacto de varias sales en la eficiencia de remoción de Cr(VI) (%) con CN_5ZC 5:5.

4.1.19 Resultados de 5 ciclos de remoción con la muestra CN_5ZC 5:5

Durante las pruebas de reutilización se observó que el material mantuvo una eficiencia de entre el 99.9 % y 99.3 % de remoción entre cada ciclo, a excepción del último ciclo que obtuvo un 96.8 % de remoción como lo muestra la figura 4.28, esto debido a la pérdida del material entre cada ciclo, ya que solo se utilizaron 3 mg del material CN_5ZC 5:5. Al finalizar las pruebas solo quedaron 1.2 mg, lo que indica que esta cantidad de material es capaz de remover hasta un 97 % Cr en 3 ml de agua contaminada. Además,

se realizó una microscopía mediante SEM (Anexo B) para verificar que el material haya mantenido su composición después de los 5 ciclos.

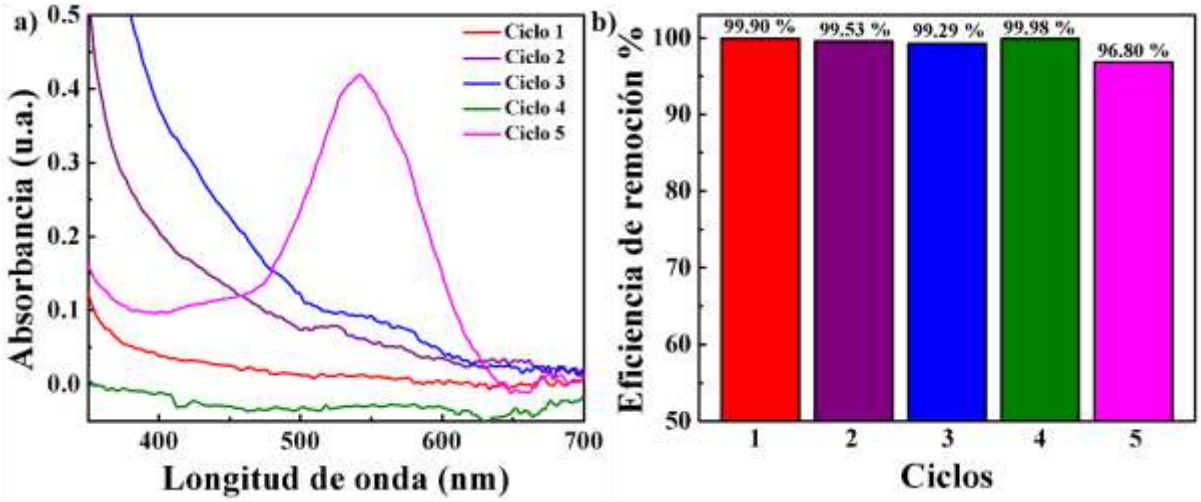


Figura 4.28 a) Espectros UV-vis del compuesto CN_5ZC 5:5 registrados después de cada ciclo y b) porcentaje de remoción de Cr(VI) de cada ciclo.

4.1.20 Resultados EPR y el uso de diferentes agentes atrapantes de especies reactivas

Se realizó un análisis mediante Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR) para las muestras g-C_3N_5 y CN_5ZC 5:5. En la figura 4.29 a) se detectó una fuerte señal de $OH^{\bullet}$ para la muestra de g-C_3N_5, razón por la cual se obtuvo una baja eficiencia de reducción de Cr(VI). Por otro lado, al formar una heterounión entre g-C_3N_5 y ZC8, el potencial de la VB obtiene un cambio de 1.91 V a 1.71 V, mostrado en la figura 4.30 d), lo cual dificulta la formación de radicales $OH^{\bullet}$. Sin embargo, en la figura 4.29 b) se registra que, para ambas muestras, el potencial de la CB promueve la formación de radicales $O_2^{-\bullet}$ los cuales contribuyen en la reducción de Cr(VI) (Román Abarca, et al., 2023).

Además, se estudiaron diferentes agentes atrapantes de especies reactivas que contribuyen a la reducción de Cr(VI). Para estas pruebas se utilizaron ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), etanol, benzoquinona, y nitrato de plata, para atrapar huecos fotogenerados (h^+), radicales hidroxilo ($OH^{\bullet}$), radicales superóxido ($O_2^{-\bullet}$) y electrones fotogenerados, respectivamente. En la figura 4.29 c), se observa una disminución de ~10 % para benzoquinona y el ~32 % para nitrato de plata, lo que indica que los radicales $O_2^{-\bullet}$ y los electrones fotogenerados son los responsables de la reducción y eliminación del Cr(VI). Por lo que al utilizar nitrato de plata en la remoción, este presenta menor eficiencia debido a la competencia entre los

iones Ag^{+}, los cuales tienden a reducirse a plata metálica disminuyendo la disponibilidad de electrones para la reducción de Cr(VI) (Yuan, et al., 2021), (Liu, et al., 2017).

Sin embargo, aunque los electrones fotogenerados en el g-C_3N_5 ayuden a la reducción de Cr(VI) a Cr(III), aquellos iones reducidos sufrirían una reoxidación debido a los radicales $OH^{\bullet}$ generados por el potencial de VB. Por ello se requiere la presencia de un agente de sacrificio, el etanol, ya que inhibe la generación de radicales $OH^{\bullet}$ aumenta la cinética de reducción del g-C_3N_5 pristino.

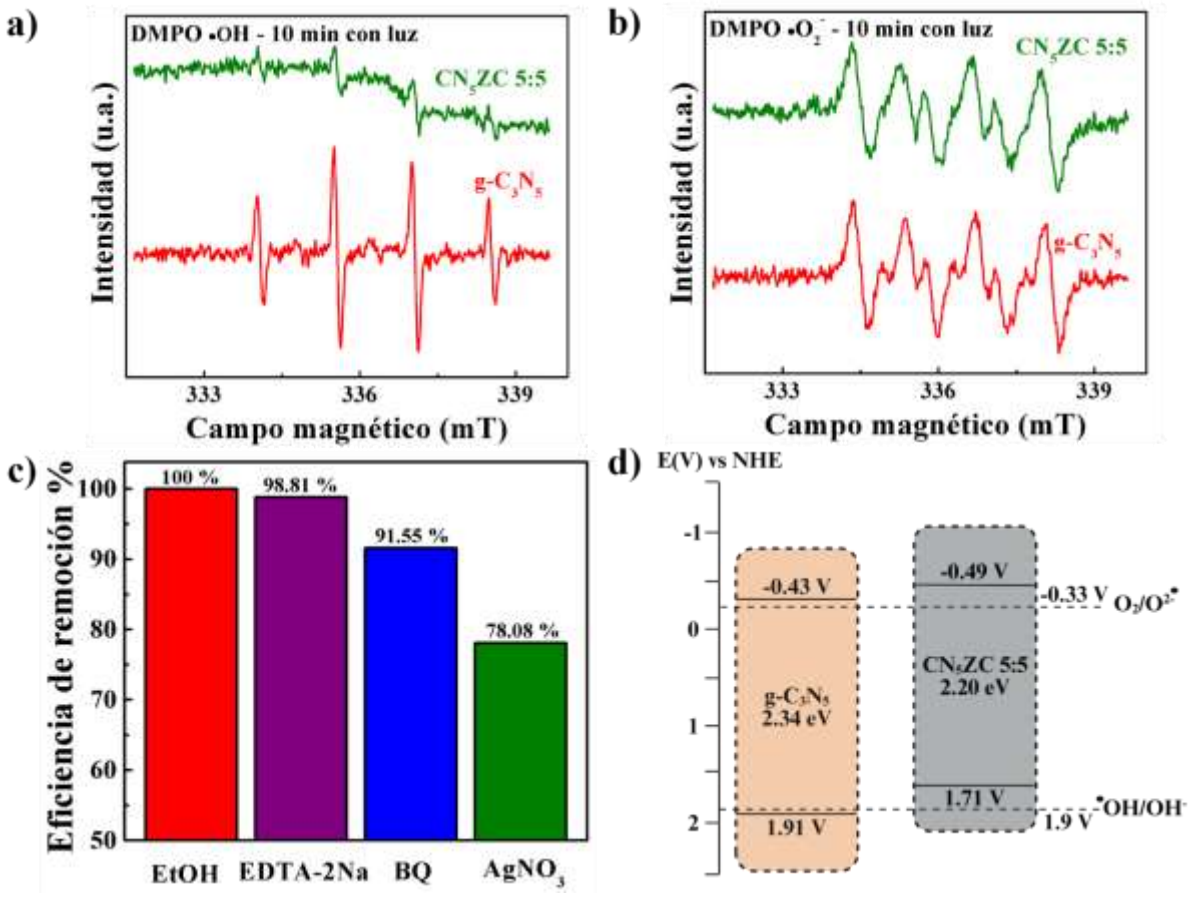


Figura 4.29 Espectros EPR de g-C_3N_5 y CN_5ZC 5:5 para a) radicales DMPO-$OH^{\bullet}$ y b) DMPO-$O_2^{-\bullet}$. c) Eficiencia de eliminación de Cr(VI) con CN_5ZC 5:5 en presencia de diferentes agentes atrapantes de especies reactivas. d) Estructura de las brechas de energía de g-C_3N_5 y CN_5ZC 5:5.

4.1.21 Resultados del mecanismo de reacción

Según los cálculos presentados en las gráficas de Kubelka-Munk (figura 4.16), se evidencia la interacción adecuada entre el g-C_3N_5 y ZC8, indicando que la brecha de energía del compuesto CN_5ZC 5:5 (2.20 eV)

es más estrecha en comparación con g-C_3N_5 (2.34 eV), esta reducción en la brecha de energía se atribuye al aumento en el contenido del carbono en el compuesto (Chang, et al., 2021). Además, el diagrama de bandas que se presenta en la figura 4.30, integra los potenciales de la CB y VB, calculados mediante el análisis Mott-Schottky y XPS-VB mostrados en las figuras 4.18 y 4.19 respectivamente. Por lo que los potenciales de la CB y la VB son −0.43 V y 1.91 V para g-C_3N_5, y −0.49 V y 1.79 V para CN_5ZC 5:5, obteniendo un potencial de la CB más negativa tras la formación de la heterounión, lo que garantiza la reducción de Cr (VI) a Cr(III), ya que cuanto más negativo sea este potencial mayor será la capacidad de reducción de los electrones fotogenerados.

La adición de ZC8 en el g-C_3N_5 además de modificar la posición de las bandas, también es capaz de aumentar la capacidad total de adsorción, puesto que aquellos electrones fotogenerados se transfieren de g-C_3N_5 al ZC8 conductor, facilitando la reducción y remoción de Cr(VI). La disminución en la intensidad de PL de aproximadamente un 90 % se confirma una excelente transferencia de carga fotoinducida demostrando que el compuesto CN_5ZC 5:5 se resiste a una recombinación de portadores de carga (figura 4.13). Además, los resultados obtenidos en EIS (figura 4.14) mostraron una alta resistencia a la transferencia de carga (R_{TC}) para el g-C_3N_5 y un mínimo de R_{TC} para CN_5ZC 5:5 Esta menor resistencia, en la heterounión CN_5ZC 5:5 se puede atribuir a la mayor separación de pares electrón-hueco confirmado con el gráfico de TPR (figura 4.13).

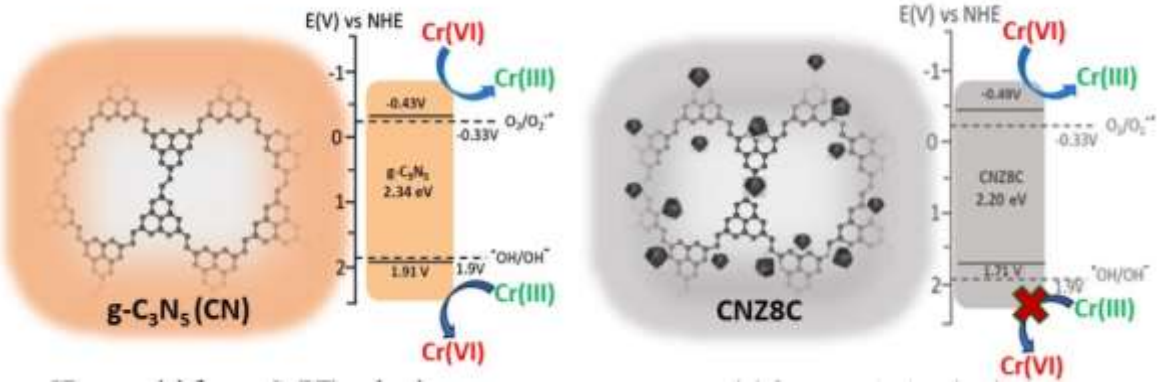


Figura 4.30 Diagrama de bandas de a) g-C_3N_5 y b) CN_5ZC 5:5.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

5.1 Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos de la presente investigación se enlistan las siguientes conclusiones:

- La síntesis mediante policondensación de 3-AT para obtener g-C_3N_5 y la síntesis de ZIF-8 y su calcinación fueron exitosas.
- La incorporación de las partículas de ZC8 sobre las láminas de g-C_3N_5 resultó en la optimización exitosa de diferentes heterouniones.
- La combinación de CN_5ZC en la relación 5:5 demostró ser eficaz al remover ~100 % del Cr presente en una solución de 30 ml con una concentración inicial de 50 ppm. Esto fue logrado en los primeros 120 minutos utilizando 30 mg de catalizador. Este desempeño superior a los otros compuestos es atribuido a una mejor transferencia de carga, un área superficial mayor de 368 m^2/g y un mejor acomodo en los potenciales de banda de conducción y de valencia, por ende, estas características ayudaron a la reducción y adsorción de Cr(VI) y evitando la re-oxidación de Cr(III) a Cr(VI).
- El compuesto CN_5ZC 5:5 fue capaz de remover el Cr en aguas reales obteniendo una velocidad de remoción de 0.00446 g mg^{-1} min^{-1} y 0.00124 g $mg^{-1}min^{-1}$ en agua de la llave y en agua de río respectivamente.

PERSPECTIVAS

- Calcular la teoría funcional de la densidad. (DFT) para g-C_3N_5.
- Hacer una simulación del proceso de reducción de Cr(VI) con ambos materiales g-C_3N_5 y ZC8, así como la reducción con la heterounión CN_5ZC 5:5.
- Se recomienda realizar pruebas de remoción con diferentes metales pesados como arsénico, así como degradación de colorantes como azul de metileno y rodamina B.

REFERENCIAS

Abbasi, Z. y otros, 2016. Effect of carbonization temperature on adsorption property of ZIF-8 derived nanoporous carbon for water treatment. *Microporous and Mesoporous Materials,* Volumen 236, p. 28–37.

Alvarez, C. C., Bravo Gómez, M. E. & Hernández Zavala, A., 2021. Hexavalent chromium: Regulation and health effects. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology,* Volumen 65, p. 126729.

Arunachalapandi, M. y otros, 2022. Direct Z-Scheme g-C_3N_5/Cu_3TiO_4 Heterojunction Enhanced Photocatalytic Performance of Chromene-3-Carbonitriles Synthesis under Visible Light Irradiation. *Catalysts,* 12(12), p. 1593.

Baran Aydın, E. & Sığırcık, G., 2019. Preparations of different ZnO nanostructures on TiO_2 nanotube via electrochemical method and its application in hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy,* 44(23), p. 11488–11502.

Bogireddy, N. K. R. y otros, 2020. Highly exfoliated g-C_3N_4 as turn OFF-ON (Ag^+/CN^-) optical sensor and the intermediate (g-C_3N_4@Ag) for catalytic hydrogenation. *Journal of Environmental Chemical Engineering,* 8(6), p. 104579.

Butonova, S. A. y otros, 2021. Degradation kinetic study of ZIF-8 microcrystals with and without the presence of lactic acid. *RSC Advances,* 11(62), p. 39169–39176.

Cacho-Bailo, F., Seoane, B., Téllez, C. & Coronas, J., 2014. ZIF-8 continuous membrane on porous polysulfone for hydrogen separation. *Journal of Membrane Science,* Volumen 464, p. 119–126.

Castrejón Martínez, J. P. y otros, 2022. g-C_3N_4/Carbon spheres composite for efficient photoreduction and simultaneous removal of chromium. *Materials Letters,* Volumen 310, p. 131486.

Chang, X. y otros, 2021. ZIF-8-derived carbon-modified g-C_3N_4 heterostructure with enhanced photocatalytic activity for dye degradation and hydrogen production. *Dalton Transactions,* 50(47), p. 17618–17624.

Cheng, Q., Wang, C., Doudrick, K. & Chan, C. K., 2015. Hexavalent chromium removal using metal oxide photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental,* Volumen 176-177, pp. 740-748.

Cigu, T. A. y otros, 2016. Adsorption and release studies of new cephalosporin from chitosan-g-poly(glycidyl methacrylate) microparticles. *European Polymer Journal,* Volumen 82, p. 132–152.

Cola, A. y otros, 2008. Carrier dynamics in InAs quantum dots investigated by current transient response to quasi-resonant interband excitation. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures,* 40(6), p. 2119–2121.

Dai, H. y otros, 2021. Recent advances on ZIF-8 composites for adsorption and photocatalytic wastewater pollutant removal: Fabrication, applications and perspective. *Coordination Chemistry Reviews,* Volumen 441, p. 213985.

Das, S. y otros, 2022. A critical review on prospects and challenges of metal-oxide embedded g-C_3N_4-based direct Z-scheme photocatalysts for water splitting and environmental remediation. *Applied Surface Science Advances,* Volumen 11, p. 100273.

Djellabi, R. y otros, 2021. Comparison of the photoactivity of several semiconductor oxides in floating aerogel and suspension systems towards the reduction of Cr(VI) under visible light. *Chemosphere,* Volumen 281, p. 130839.

Duan, L. y otros, 2024. Gas sensing performance regulating of ZIF-8 encapsulated WO_3 nanosheets. *Ceramics International,* 50(23), p. 50989–51001.

Eissa, A. M., Elseman, A. M., Misbah, M. H. & El-Kemary, M., 2025. Tuning optical properties of sustainable inorganic bismuth-based perovskite materials with organic ligands. *Journal of Molecular Structure,* Volumen 1321, p. 140183.

Fahira, N., Gareso, P. L. & Tahir, D., 2025. Exploring wood-based strategies for dye removal: A comprehensive literature review. *Bioresource Technology Reports,* Volumen 29, p. 102048.

Gong, X., Wang, Y. & Kuang, T., 2017. ZIF-8-Based Membranes for Carbon Dioxide Capture and Separation. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering,* 5(12), pp. 11204-11214.

Gong, X., Zhang, L., Liu, Y. & Zhu, M., 2023. A review on zeolitic imidazolate framework-8 based materials with special wettability for oil/water separation. *Journal of Environmental Chemical Engineering,* 6(11), p. 111360.

Görlach, A. & Kietzmann, T., 2007. Superoxide and Derived Reactive Oxygen Species in the Regulation of Hypoxia-Inducible Factors. *Methods in Enzymology,* Volumen 435, p. 421–446.

Guan, Y. C. Y. y otros, 2023. Metal-free g-C_3N_5 photocatalyst coupling MXenes Ti_3C_2 for tetracycline degradation: Insight for electron transfer mechanism, degradation: Insight for electron transfer mechanism, degradation mechanism and photothermal effect. *Journal of Alloys and Compounds,* Volumen 951, p. 169864.

Hossini, H. y otros, 2022. A comprehensive review on human health effects of chromium: insights on induced toxicity. *Environmental Science and Pollution Research,* Volumen 29, p. 70686–70705.

Islam, M. M. y otros, 2023. A Comprehensive Review of the Current Progress of Chromium Removal Methods from Aqueous Solution. *Toxics,* Volumen 11, p. 252.

Ismael, M., 2020. A review on graphitic carbon nitride (g-C_3N_4) based nanocomposites: Synthesis, categories, and their application in photocatalysis. *Journal of Alloys and Compounds,* Volumen 846, p. 156446.

Jiao, Y. y otros, 2023. Formation of Z-scheme g-C_3N_5-BiOCl to enhance photocatalytic activity under visible light. *Applied Organometallic Chemistry,* 37(8), pp. 1-12.

Kang, Y. y otros, 2024. Solution-processed asymmetry conjugated reticular oligomers for large-area panel photoelectrodes in photoelectrochemical devices. *Applied Catalysis B: Environment and Energy,* Volumen 355, p. 123863.

Karimi-Maleh, H. y otros, 2021. Recent advances in removal techniques of Cr(VI) toxic ion from aqueous solution: A comprehensive review. *Journal of Molecular Liquids,* Volumen 329, p. 115062.

Kukkar, P., Kim, K.-H., Kukkar, D. & Singh, P., 2021. Recent advances in the synthesis techniques for zeolitic imidazolate frameworks and their sensing applications. *Coordination Chemistry Reviews,* Volumen 446, p. 214109.

Kumari, M. y otros, 2025. Multi-interfaced SnS_2/ZrO_2/g-C_3N_4 ternary nanocomposites: Charge transfer mechanistic exploration and enhanced photodegradation efficiency towards Rhodamine B dye and ciprofloxacin antibiotic. *Inorganic Chemistry Communications,* Volumen 174, p. 114040.

Kumar, P. y otros, 2019. C_3N_5 : A Low Bandgap Semiconductor Containing an Azo-Linked Carbon Nitride Framework for Photocatalytic, Photovoltaic and Adsorbent Applications. *Journal of the American Chemical Society,* 141(13), p. 5415–5436.

Li, G. y otros, 2020. Er-doped g-C_3N_4 for photodegradation of tetracycline and tylosin: High photocatalytic activity and low leaching toxicity. *Chemical Engineering Journal,* Volumen 391, p. 123500.

Li, G. y otros, 2022. In Situ Coupling Carbon Defective C_3N_5 Nanosheet with Ag_2CO_3 for Effective Degradation of Methylene Blue and Tetracycline Hydrochloride. *Nanomaterials,* 12(15), p. 2701.

Li, K. y otros, 2021. Sustainable Application of ZIF-8 for Heavy-Metal Removal in Aqueous Solutions. *Sustainability,* 13(2), p. 984.

Li, L., Soleymani, M. & Ghahreman, A., 2021. New insights on the role of lattice-substituted silver in catalytic oxidation of chalcopyrite. *Electrochimica Acta,* Volumen 369, p. 137652.

Li, Q. y otros, 2022. Hollow carbon nanospheres@graphitic C_3N_5 heterostructures for enhanced oxygen electroreduction. *Applied Surface Science,* Volumen 579, p. 152006 .

Liu, D. y otros, 2022. Construction of rGO-coupled C_3N_4/C_3N_5 2D/2D Z-scheme heterojunction to accelerate charge separation for efficient visible light H_2 evolution. *Applied Catalysis B: Environmental,* Volumen 318, p. 121822.

Liu, J., Wang, S., Zhao, C. & Zheng, J., 2023. Engineered g-C_3N_5-Based Nanomaterials for Photocatalytic Energy Conversion and Environmental Remediation. *Nanomaterials,* 13(3), p. 499.

Liu, S. y otros, 2024. Mn-periodate complex in situ formed at Mn-N coordinate site in Mn-doped g-C_3N_5 for efficient and rapid water purification. *Chemical Engineering Journal,* Volumen 498, p. 155546.

Liu, T. y otros, 2017. Comparative study of the photocatalytic performance for the degradation of different dyes by $ZnIn_2S_4$: adsorption, active species, and pathways. *RSC Advances,* 7(20), p. 12292–12300.

Li, Y. y otros, 2020. Automobile exhaust gas purification material based on physical adsorption of tourmaline powder and visible light catalytic decomposition of g-C_3N_4/$BiVO_4$. *Ceramics International,* 46(8), p. 12637–12647.

Lu, J. y otros, 2018. Luminescence properties of Eu^{3+} doped $La_3Ga_5GeO_{14}$ and effect of Bi^{3+} co-doping. *Journal of Luminescence,* Volumen 196, p. 50–56.

Magar, H. S., Hassan, R. Y. A. & Mulchandani, A., 2021. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): Principles, Construction, and Biosensing Applications. *Sensors,* 21(19), p. 6578.

Mane, G. P. y otros, 2017. Highly Ordered Nitrogen-Rich Mesoporous Carbon Nitrides and Their Superior Performance for Sensing and Photocatalytic Hydrogen Generation. *Angewandte Chemie International Edition,* 56(29), p. 8481–8485.

Mishra, S. & Bharagava, R. N., 2016. Toxic and genotoxic effects of hexavalent chromium in environment and its bioremediation strategies. *Journal of Environmental Science and Health,* Part C, 34(1), p. 1–32.

Moeini, B. y otros, 2021. Box plots: A simple graphical tool for visualizing overfitting in peak fitting as demonstrated with X-ray photoelectron spectroscopy data. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena,* Volumen 250, p. 147094.

Mohan, D., Jr., P. & U., C., 2006. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Journal of Hazardous Materials,* 137(2), p. 762–811.

Monga, A. F. A. B. &. D. D., 2022. Recent developments in essentiality of trivalent chromium and toxicity of hexavalent chromium: Implications on human health and remediation strategies. *Journal of Hazardous Materials Advances,* Volumen 7, p. 100113.

Muhammad, W. y otros, 2024. Construction of visible-light-driven 2D/2D $NiFe_2O_4$/g-C_3N_4 Z-scheme heterojunction photocatalyst for effective degradation of organic pollutants and CO2 reduction. *Journal of Environmental Chemical Engineering,* 12(5), p. 113409.

Narayanasamy, S., Sundaram, V., Sundaram, T. & Vo, D.-V. N., 2022. Biosorptive ascendency of plant based biosorbents in removing hexavalent chromium from aqueous solutions – Insights into isotherm and kinetic studies. *Environmental Research,* Volumen 210, p. 112902.

Nasrollahi Khoshkbar, Z., Talebpour, Z., Najafi Ghamat, S. & Farzaneh, F., 2020. Fabrication, characterization, and application of zeolitic imidazolate framework-8/acrylate monolithic polymer as a composite phase for stir bar sorptive extraction. *Microchemical Journal,* Volumen 157, p. 105060.

Ning, S. y otros, 2015. Defects-Driven Ferromagnetism in Undoped Dilute Magnetic Oxides: A Review. *Journal of Materials Science & Technology,* 31(10), p. 969–978.

Niu, X., Dong, J., Wang, X. L. & Yao, Y.-F., 2020. Enhanced photocatalytic reduction of Cr(VI) to Cr(III) over g-C3N4 catalysts with Ag nanoclusters in conjunction with Cr(III) quantification based on operando low-field NMR relaxometry. *Environmental Science: Nano,* 7(9), p. 2823–2832.

Nur-E-Alam, M., Mia, M. A. S., Ahmad, F. & Rahman, M. M., 2020. An overview of chromium removal techniques from tannery effluent. *Applied Water Science,* Volumen 10, p. 205.

Ong, W.-J.y otros, 2016. Graphitic Carbon Nitride (g-C_3N_4)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer To Achieving Sustainability?. *Chemical Reviews,* 116(2), p. 7159−7329.

Pandey, P., Kurchania, R. & Haque, F. Z., 2015. Structural, diffused reflectance and photoluminescence study of cerium doped ZnO nanoparticles synthesized through simple sol–gel method. *Optik,* 126(21), p. 3310–3315.

Papporello, R. L., Miró, E. E. & Zamaro, J. M., 2015. Secondary growth of ZIF-8 films onto copper-based foils. Insight into surface interactions. *Microporous and Mesoporous Materials,* Volumen 211, p. 64–72.

Parayil, R. T., Gupta, S. K. & Mohapatra, M., 2025. A review on defect engineered NIR persistent luminescence through transition metal ion (Cr, Mn, Fe and Ni) doping: Wider perspective covering synthesis, characterization, fundamentals and applications. *Coordination Chemistry Reviews,* Volumen 522, p. 216200.

Peng, H. & Guo, J., 2020. Removal of chromium from wastewater by membrane filtration, chemical precipitation, ion exchange, adsorption electrocoagulation, electrochemical reduction, electrodialysis, electrodeionization, photocatalysis and nanotechnology: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 18(3), p. 2055–2068.

Prasad, S. y otros, 2021. Chromium contamination and effect on environmental health and its remediation: A sustainable approaches. *Journal of Environmental Management,* Volumen 285, p. 112174.

Qi, Y. y otros, 2020. A "half" core-shell magnetic nanohybrid composed of zeolitic imidazolate framework and graphitic carbon nitride for magnetic solid-phase extraction of sulfonylurea herbicides from water samples followed by LC-MS/MS detection. *Microchim Acta,* pp. 187-279.

Rajendran, S. y otros, 2022. Sustainable 2D Bi_2WO_6/g-C_3N_5 heterostructure as visible light-triggered abatement of colorless endocrine disruptors in wastewater. *Applied Surface Science,* Volumen 577, p. 151809.

Ramli, N. N. y otros, 2023. A review of the treatment technologies for hexavalent chromium contaminated water. *BioMetals,* 36(6), p. 1189–1219.

Román Abarca, M. E. y otros, 2023. ZIF-8 derived carbon/g-C_3N_4 – an all-carbon heterojunction for effective photo-decontamination of Cr(VI) from water. *Journal of Alloys and Compounds,* Volumen 960, p. 170623.

Román-Abarca, M. E. y otros, 2025. Effective photocatalytic chromium (VI) detoxification with metal-free heterojunction based on g-C_3N_5 and ZIF-8 carbon under visible light. *Environmental Research,* Volumen 275, p. 121424.

Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2022. *NOM-001-SEMARNAT-2021, Que establece los límites permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en cuerpos receptores propiedad de la nación.* Ciudad de México: Diario Oficial de la Federación.

Secretaría de Salud, 2022. *NOM-127-SSA1-2021, Agua para uso y consumo humano – Límites permisibles de la calidad del agua.* Ciudad de México: Diario Oficial de la Federación.

Shahmirzaee, M. y otros, 2021. ZIF-8/carbon fiber for continuous adsorption of sodium dodecyl sulfate (SDS) from aqueous solutions: Kinetics and equilibrium studies. *Journal of Water Process Engineering,* Volumen 44, p. 102437.

Sharma, P., Singh, S. P., Parakh, S. K. & Tong, Y. W., 2022. Health hazards of hexavalent chromium (Cr (VI)) and its microbial reduction. *Bioengineered,* 13(3), p. 4923–4938.

Shen, W. y otros, 2023. Enhancing the photo-Fenton catalytic activity of g-C_3N_5 under visible light through Z-scheme heterojunction with ferric iron. *Journal of Materials Research,* 38(10), p. 2775–2786.

Simonot, D. y otros, 2025. Determination of band alignment of core/shell colloidal CdSe/CdS quantum dots, by optical and X-ray photo-electron spectroscopies. *Materials Today Quantum,* Volumen 5, p. 100024.

Singh, J. & Kaur Katnoria, J., 2023. A comparative study of experimental and advanced modelling analysis for adsorption of Cd (II) from aqueous solution by Melia azedarach L. charcoal powder. *Journal of Molecular Liquids,* Volumen 383, p. 122079.

Su, T. y otros, 2024. Bimetallic loaded ZIF-8 with peroxidase-like and photothermal activities for sensitive detection and efficient elimination of Listeria monocytogenes. *Chemical Engineering Journal,* Volumen 497, p. 154918.

Syed, J. A. S., Zhang, X.-Y., Ding, W.-J. & Li, A.-D., 2022. An overview of the current progress of graphitic carbon nitride and its multifunctional applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering,* 10(6), p. 108745.

Thommes, M. y otros, 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry,* 87(9-10), p. 1051–1069.

Thoravat, S. S. y otros, 2023. In situ Fe_3O_4 loaded sonochemically functionalized multi-walled CNTs and RGO based composites as electrode materials for supercapacitors. *Synthetic Metals,* Volumen 294, p. 117312.

Tripathi, B., Yadav, P. & Kumar, M., 2014. Charge transfer and recombination kinetics in dye-sensitized solar cell using static and dynamic electrical characterization techniques. *Solar Energy,* Volumen 108, p. 107–116.

Vadivel, S., Fujii, M. & Rajendran, S., 2022. Novel S-scheme 2D/2D $Bi_4O_5Br_2$ nanoplatelets/g-C_3N_5 heterojunctions with enhanced photocatalytic activity towards organic pollutants removal. *Environmental Research,* Volumen 213, p. 113736.

Vadivel, S. y otros, 2020. Synthesis of novel AgCl loaded g-C_3N_5 with ultrahigh activity as visible light photocatalyst for pollutants degradation. *Chemical Physics Letters,* Volumen 738, p. 136862.

Vasiljević, J., Jerman, I. & Simončič, B., 2021. Graphitic Carbon Nitride as a New Sustainable Photocatalyst for Textile Functionalization. *Polymers,* 13(15), p. 2568.

Vuong, H. y otros, 2023. Nitrogen-rich graphitic carbon nitride (g-C_3N_5): Emerging low-bandgap materials for photocatalysis. *Carbon Neutralization,* 2(4), p. 425–457.

Wang, H. y otros, 2019. A Mesoporous Rod-like g-C_3N_5 Synthesized by Salt-Guided Strategy: As a Superior Photocatalyst for Degradation of Organic Pollutant. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering,* 7(1), p. 625−631.

Wang, J. y otros, 2024. Different performances of zinc/cobalt-based zeolite imidazolate frameworks derivatives to effectively activate peroxymonosulfate for degradation of organic pollutants. *Separation and Purification Technology,* Volumen 340, p. 126783.

Wangkawong, K. y otros, 2024. Inceesungvorn, B. (2024). Photocatalytic enhancement of n-p-n ternary heterostructure of $BiVO_4$/rGO/BiOBr for RhB degradation under visible light irradiation. *Inorganic Chemistry Communications,* Volumen 162, p. 112260.

Wang, Q. y otros, 2025. Asymmetric oxygen vacancy promotes CO-SCR performance on defect-engineered Rh/$CeCuO_x$ catalyst. *Journal of Environmental Sciences,* Volumen 152, p. 416–428.

Wu, L. y otros, 2022. Three-dimensional C_3N_5/RGO aerogels with enhanced visible-light response and electron-hole separation efficiency for photocatalytic uranium reduction. *Chemical Engineering Journal,* Volumen 427, p. 131773.

Xie, S., 2024. Water contamination due to hexavalent chromium and its health impacts: exploring green technology for Cr (VI) remediation. *Green Chemistry Letters and Reviews,* 17(1).

Xu, S., Lv, Y., Zeng, X. & Cao, D., 2017. ZIF-derived nitrogen-doped porous carbons as highly efficient adsorbents for removal of organic compounds from wastewater. *Chemical Engineering Journal,* Volumen 323, p. 502–511.

Xu, X. y otros, 2018. $CoMoS_2$/rGO/C_3N_4 ternary heterojunctions catalysts with high photocatalytic activity and stability for hydrogen evolution under visible light irradiation. *Applied Surface Science,* Volumen 435, p. 1296–1306.

Yang, C. y otros, 2017. Porous carbon-doped TiO_2 on TiC nanostructures for enhanced photocatalytic hydrogen production under visible light. *Journal of Catalysis,* Volumen 347, p. 36–44.

Yang, S. y otros, 2024. Decoration of CeO_2 nanoparticles on g-C_3N_4 for degradation of microcystins through photocatalytic activation of peroxymonosulfate. *Journal of Alloys and Compounds,* Volumen 995, p. 174794.

Yangui, M. y otros, 2025. Ratiometric luminescent thermometry with excellent sensitivity in the visible and near-infrared (NIR-II/III) based on thermally coupled and non-thermally coupled energy levels of Er^{3+} and Ho^{3+} ions. *Journal of Alloys and Compounds,* Volumen 1010, p. 177958.

Yang, X., Qin, Y., Wei, L. & Yang, J., 2023. Preparation of AgBr/g-C3N5 composite and its enhanced photodegradation for dyes. *Inorganic Chemistry Communications,* Volumen 155, p. 110996.

Yan, P. y otros, 2018. A sensitive signal-on photoelectrochemical sensor for tetracycline determination using visible-light-driven flower-like CN/BiOBr composites. *Biosensors and Bioelectronics,* Volumen 111, p. 74–81.

Yan, T. y otros, 2022. Preparation and gas separation performance of seeding-free aqueous synthesis ZIF-8 membrane by homologous-like ligands method. *Microporous and Mesoporous Materials,* Volumen 346, p. 112293.

Yuan, G. y otros, 2021. Research Progress on Photocatalytic Reduction of Cr(VI) in Polluted Water. *Bulletin of the Chemical Society of Japan,* 94(4), p. 1142–1155.

Yuan, Y. y otros, 2022. Potential application of the immobilization of carbonic anhydrase based on metal organic framework supports. *Process Biochemistry,* Volumen 122, p. 214–223.

Zhang, J. y otros, 2021. Experimental and DFT insights into the visible-light driving metal-free C_3N_5 activated persulfate system for efficient water purification. *Applied Catalysis B: Environmental,* Volumen 289, p. 120023.

Zhang, L. y otros, 2024. Ag@ZIF-8 core-shell nanocomposites as sensitive and stable SERS substrates: Synthesis, optimization, and application in pollutant detection. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,* Volumen 703, p. 135356.

Zhang, P. y otros, 2014. ZIF-derived in situ nitrogen-doped porous carbons as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Energy Environ. Sci,* 7(1), p. 442–450.

Zhang, W. y otros, 2020. Preparation of ZnO nanosheet-assembly film on zinc plate by cold plasma. *Thin Solid Films,* Volumen 712, p. 138274.

Zhang, W. y otros, 2022. Regulation of Porosity in MOFs: A Review on Tunable Scaffolds and Related Effects and Advances in Different Applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering,* 10(6), p. 108836.

Zhang, Y. y otros, 2022. Fabrication and study of a novel TiO_2/g-C_3N_5 material and photocatalytic properties using methylene blue and tetracycline under visible light. *Inorganic Chemistry Communications,* Volumen 143, p. 109815.

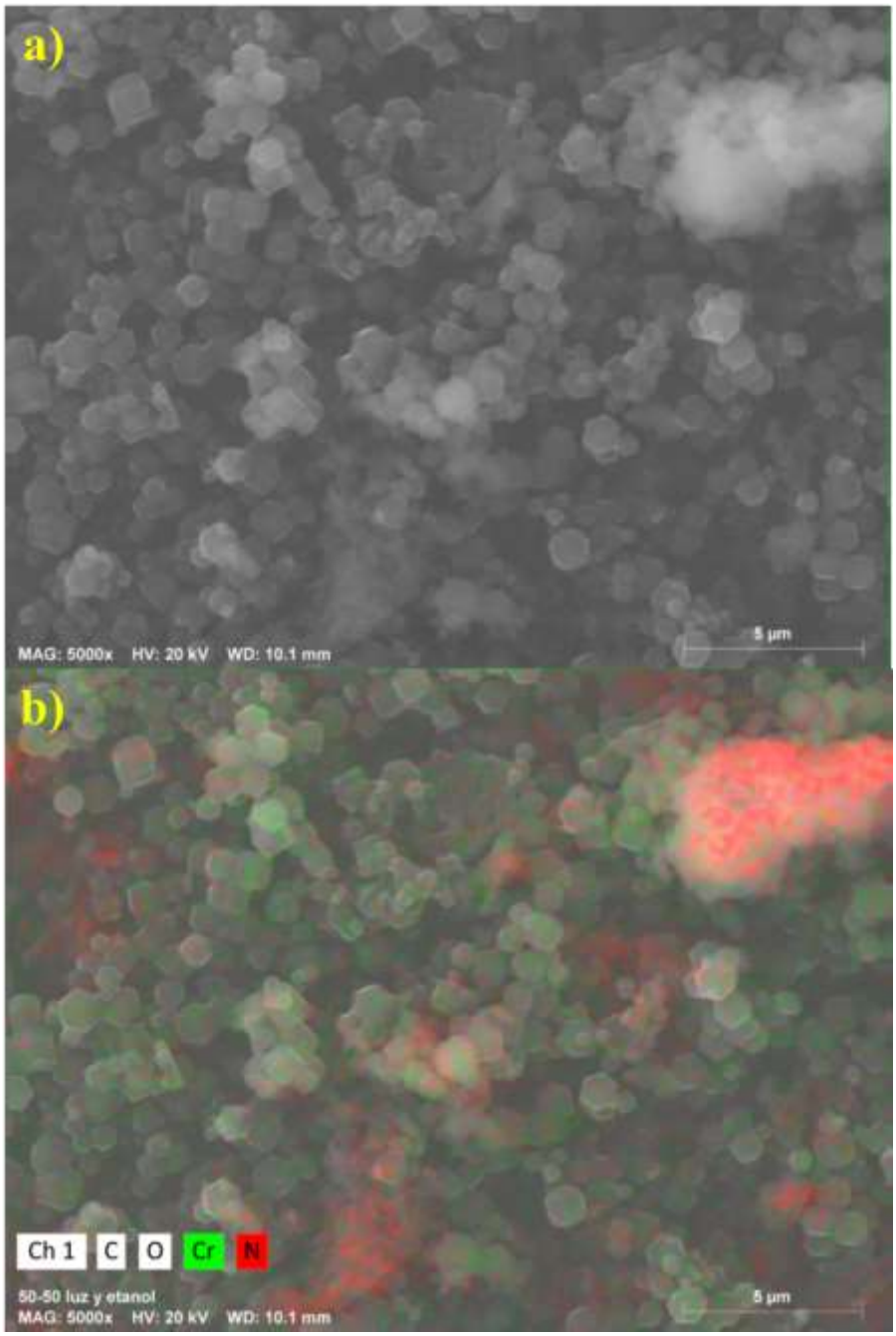
Zhaozhao, W. y otros, 2021. Easily modified barium phosphate composites for effective removal of methyl blue from solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Volumen 9, p. 105423.

Zhao, Z., Sun, Y. & Dong, F., 2015. Graphitic carbon nitride based nanocomposites: a review. *Nanoscale*, 7(1), p. 15–37.

Zhu, J., Xiao, P., Li, H. & Carabineiro, S. A. C., 2014. Graphitic Carbon Nitride: Synthesis, Properties, and Applications in Catalysis. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(19), p. 16449–16465.

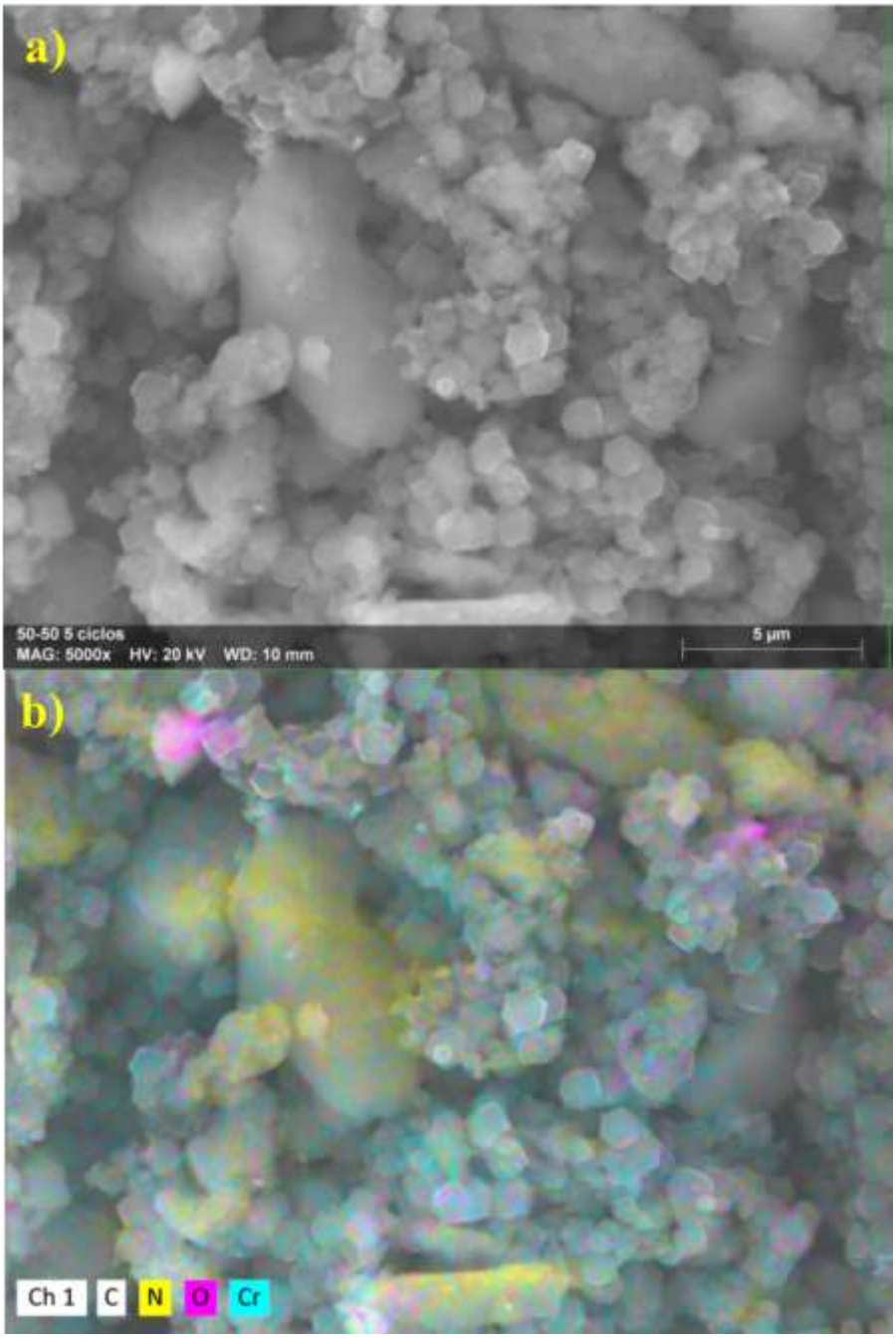
ANEXO A

Micrografías SEM y mapeo elemental del compuesto CN_5ZC 5:5 después de la remoción de Cromo (VI)



ANEXO B

Micrografías SEM y mapeo elemental del compuesto CN_5ZC 5:5 después de cinco ciclos de remoción.



PRODUCTOS DEL PROYECTO

Publicaciones en revistas indexadas

María Esperanza Román-Abarca, Tathagata Kar, Maura Casales-Díaz, José Juan Ramos-Hernández, Srinivas Godavarthi, Naveen Kumar Reddy Bogireddy, Hugo Albeiro Saldarriaga Noreña, Mohan Kumar Kesarla. Effective photocatalytic chromium (VI) detoxification with metal- free heterojunction based on g-C_3N_5 and ZIF-8 carbon. 2025, Environmental Reserch. **(FI: 7.7, Q1)**

Congresos y Webinars

1. Participación en el 2do congreso Estatal de Materiales de Morelos con el tema "Desintoxicación fotocatalítica de Cromo (VI) con heterouniones de g-C_3N_5/Carbón de ZIF-8 bajo luz visible", del 3-4 de abril 2025, **obteniendo 5to lugar con condonación del pago de inscripción en modalidad en línea para el IMRC.**
2. Participación en el Segundo Congreso de Estudiantes en el Instituto de Ciencias Físicas con la presentación oral "Heterouniones totalmente de carbón para remediación de cromo en el agua", del 9-11 de diciembre de 2024.
3. Participación en el 32nd International Materials Research Congress – IMRC. En Cancún del 18 al 23 de agosto de 2024 (modalidad- presencial con poster). All-carbon heterojunction for chromium (VI) photo-decontamination and removal.
4. Participación en el 1er congreso Estatal de Materiales de Morelos con el tema "Heterouniones de todo carbono para la foto-descontaminación y remoción de Cr VI", el 22 de marzo de 2024, **obteniendo Mención honorífica.**
5. Participación en el Primer Congreso de Estudiantes en el Instituto de Ciencias Físicas con la presentación oral "Heterounión de todo carbón para la eliminación de Cr VI del agua", el 13 de diciembre de 2023.
6. Participación en el "4to seminario virtual de nanotecnología PROYECTANANO 2023" con la ponencia "Heterouniones basadas en Nitruros de Carbono y Carbón derivado de MOF para la fotodegradación de Cr (VI)", 1° de diciembre de 2023.

Eventos de divulgación

1. Participación con el taller divulgativo "Reducción fotocatalítica de Cr VI con ayuda de heterouniones orgánicas, en el evento "Soy Mujer y hago ciencia", el 21 de febrero de 2025.
2. Participación en la "Fiesta de las Ciencias y las Humanidades 2024", realizada en Universum, Museo de las Ciencias; con la demostración "Descontaminación fotocatalítica de Cr VI en el agua mediante heterouniones de todo carbón", del 15-16 de noviembre de 2024.
3. Participación en Feria de Sustentabilidad del campus Morelos con el tema "Rescatando el agua: Solución sostenible para Reducir Cromo VI con Heterounión de Todo Carbón", el 20 de junio de 2024.
4. Participación en la "Fiesta de las Ciencias y las Humanidades 2023", sede UNAM, Campus Morelos realizada en el Museo de la Ciudad de Cuernavaca. Con la demostración "Nanomateriales de Carbono para almacenamiento de carga", 13 de octubre de 2023.
5. Participación en el taller "Detección colorimétrica de cromo en el agua" en el evento "Ciencia a través de los colores", el 25 de agosto de 2023.

Publicación extraordinaria en memoria de congresos

Victor Contreras, **María Esperanza Román-Abarca**, Mohan Kumar Kesarla, Jorge Fuentes-Pacheco, Horacio Martínez. Detection of dissolved chromium in water by laser-induced breakdown spectroscopy assisted with acoustic levitation of single droplets. 2024, Optica Latin America Optics and Photonics Conference.

Environmental Research 275 (2025) 121424



Contents lists available at ScienceDirect

Environmental Research

journal homepage: www.elsevier.com/locate/envres





Effective photocatalytic chromium (VI) detoxification with metal-free heterojunction based on g-C_3N_5 and ZIF-8 carbon under visible light

María Esperanza Román-Abarca [a,d,1], Tathagata Kar [a,1], Maura Casales-Díaz [a], José Juan Ramos-Hernández [a], Srinivas Godavarthi [b], Naveen Kumar Reddy Bogireddy [a], Hugo Albeiro Saldarriaga Noreña [c], Mohan Kumar Kesarla [a,*]

[a] Laboratorios de Ciencia de Materiales, Instituto de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Universidad s/n, C.P. 62210, Cuernavaca, Morelos, Mexico
[b] Investigadoras e Investigadores por México, División Académica de Ciencias Básicas, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Cunduacán, 86690, Tabasco, Mexico
[c] Centro de Investigaciones Químicas-IICBA, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Cuernavaca, 62209, Mexico
[d] Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Cuernavaca, 62209, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:
Metal-free photocatalysts
All-carbon heterojunction
Graphitic carbon nitride
Charge transfer
Chromium reduction

ABSTRACT

A metal-free heterojunction (CNZ8C) photocatalyst prepared using g-C_3N_5 (CN) and zeolitic imidazolate framework (ZIF)-derived carbon (Z8C) is reported for sequential reduction and elimination of toxic Cr (VI) from water. Recombination of photogenerated charge carriers in CN was evicted completely through heterojunction formation of CN with Z8C. This is evidenced from the transient photocurrent responses (TPR), photoluminescence (PL) measurements and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The band structure analysis from the valence band X-ray spectroscopy and diffused reflectance spectroscopy revealed that the synergy in the synthesized CN-Z8C heterojunction is responsible for the reduction of CN band gap. The experimental results obtained confirm that the positions of the valence and conduction bands are aligned to more negative values facilitating the Cr (VI) reduction. Incorporation of the highly conducting porous CZ8 to CN improves the charge separation and also brings the Cr (VI) ions close to CZ8 surface *via* adsorption, which together favors the overall reduction and removal of reduced ions. The rate of reduction/removal significantly increased with CNZ8C 5:5 (with nearly 100 % removal efficiency) heterojunction compared to that of CN. This heterojunction can be reutilized up to 5 cycles without any significant loss in efficiency. Mechanistic studies revealed that proper bandgap engineering leads to increased reduction and removal of chromium. The post treatment X-ray photoelectrons spectroscopy of the heterojunction confirms the +3 state of chromium. These observations suggest that the successful synergy between the CN and Z8C will bring new insights into chromium remediation.

1. Introduction

Chromium (Cr) is a widely distributed metal in the Earth's crust in oxidation states ranging from −2 to +6. The most important stable states are the zero-valent (metallic), trivalent, and hexavalent forms of chromium (Liang et al., 2021; Djellabi et al., 2022). Chromium is used in many industrial processes, such as tanning leather products, developing preservatives, producing stainless steel, as a wood preservative, color pigments, and inks (Saha et al., 2011). Despite its wide range of uses, chromium in its hexavalent state is highly toxic and has higher mobility and solubility than its trivalent state (Djellabi et al., 2022; Román Abarca et al., 2023; Katz and Salem, 1993; Feng et al., 2024). In recent times, both terrestrial and aquatic ecosystems are highly contaminated with hexavalent chromium due to increasing human activities (Saha et al., 2011; Katz and Salem, 1993). Excessive exposure to Cr (VI) can lead to respiratory issues, cancer/tumors, gastrointestinal problems, and several other serious health issues, and ultimately reduce life expectancy below normal levels (Assem and Zhu, 2007; Mohan and Pittman, 2006). On the other hand, Cr (III) is essential to humans and plays a vital role in metabolism (Katz and Salem, 1993; Niu et al., 2020).

Considering the toxicity associated with Cr (VI) in water, researchers developed some techniques like ion exchange resins (Kocaoba et al.,

* Corresponding author.
E-mail address: mohan@icf.unam.mx (M.K. Kesarla).
[1] Contributed equally.

https://doi.org/10.1016/j.envres.2025.121424
Received 20 January 2025; Received in revised form 5 March 2025; Accepted 17 March 2025
Available online 17 March 2025
0013-9351/© 2025 The Authors. Published by Elsevier Inc. This is an open access article under the CC BY-NC license (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/).

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería

FORMATO T-2
NOMBRAMIENTO DE COMISIÓN REVISORA
Y DICTAMEN DE REVISIÓN
Cuernavaca, Mor., a 12 de mayo del 2025.

DR. HUGO ALBEIRO SALDARRIAGA NOREÑA
DR. MOHAN KUMAR KESARLA
DR. MARIO ALFONSO MURILLO TOVAR
DRA. JOSEFINA VERGARA SÁNCHEZ
DR. TATHAGATA KAR
P R E S E N T E

Por este conducto, me permito informarle que ha sido asignado como integrante de la comisión revisora de la tesis que presenta **MARÍA ESPERANZA ROMÁN ABARCA**, titulado: **"HETEROUNIÓN DE CARBÓN BASADA EN C3N5 PARA APLICACIONES MEDIOAMBIENTALES"**, realizada bajo la dirección del Dr. Hugo Albeiro Saldarriaga Noreña, del Programa Educativo de la Maestría en Ingeniería Ambiental y Tecnologías Sustentables. Agradezco su valiosa participación en esta Comisión y quedo a sus órdenes para cualquier aclaración o duda al respecto.

A T E N T A M E N T E
Por una humanidad culta

MTRA. ANGÉLICA GALINDO FLORES
ENCARGADA DE DESPACHO
DE LA FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA
D I C T A M E N

MTRA. ANGÉLICA GALINDO FLORES
ENCARGADA DE DESPACHO DE LA FACULTAD
DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA
P R E S E N T E

En respuesta a su amable solicitud para formar parte de la Comisión Revisora de la tesis mencionada y una vez realizada la revisión correspondiente, me permito informarle que mi VOTO es:

DICTAMEN

NOMBRE	VOTO	FIRMA
DR. HUGO ALBEIRO SALDARRIAGA NOREÑA	**APROBADO**	
DR. MOHAN KUMAR KESARLA	**APROBADO**	
DR. MARIO ALFONSO MURILLO TOVAR	**APROBADO**	
DRA. JOSEFINA VERGARA SÁNCHEZ	**APROBADO**	
DR. TATHAGATA KAR	**APROBADO**	

Se anexan firmas electrónicas

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento con firma electrónica UAEM, soportada por el certificado vigente a la fecha de su elaboración y con efectos plenos de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS PUBLICADOS en el ÓRGANÓ INFORMATIVO UNIVERSITARIO "ADOLFO MENÉNDEZ SAMARÁ" número 117 de fecha 20 de abril de 2021.

Sello electrónico

ANGELICA GALINDO FLORES | **Fecha:2025-05-12 16:33:55** | **FIRMANTE**

HHzA2EsTFFmCkYD7FfQveLTknix/hbTd+wBhF3XuHfTq6HI49h7NXHaTcYqFAaFx6M4fB7bSracxtOT6Z1ictzpOCxGz1dKHxHvIg1U5lSJJycuvjcSWzlD8tTlyvQUHtEEPQcNQ8J
wMkbd2/dbU0zwZTviWP2iReRJpxyc5NHqogHN0xyIDiGnT6pOT4L/q5kl9keHNUiWWL0h68CgfpGgmKkWW3zAdGNbyL2VVCZZFqUAmCSOtgpdALzq8G7ylOegUpdVszWum4
Bn2obuImxFxWGLNZVnODCh+VOr9u9o2M6enH5m3P0QXKYAuz6zsBRrNGrXvnPXi0btBIRgoVg==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:

ph4ZncuRr

https://efirma.uaem.mx/noRepudio/VoG1RzvKdFnbnjXzjkm9s5Ca9oyuA52K

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento con firma electrónica UAEM, soportada por el certificado vigente a la fecha de su elaboración y con efectos plenos de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS PUBLICADOS en el ÓRGANÓ INFORMATIVO UNIVERSITARIO "ADOLFO MENÉNDEZ SAMARÁ" número 117 de fecha 20 de abril de 2021.

Sello electrónico

TATHAGATA KAR | Fecha:2025-05-12 16:54:49 | FIRMANTE

Cg36gjq4tmO/Y40q3ZQqU7t15UA2wgk0/TrFq/GD2gF02uE7mrc7kkYNipCKxbA7d/y12n/e4XRY5HmKJE+HWCDH5FMcK1czvB2+hjjkhFdYIZc3UBFXEE/iDC0BVV00+FyxnK9J/REqGLAIRflKxpfsjWOmMZkeaBG+oCt23viXIn96rncjzfJxhvULEGl7/9tW03UyM9FCeBndwdHG224AzXUdFrAGkAgYZWPMctkC/t0GH08TCpmy4fkngaFTzsIR+wRePRlA6uRVAQgNPKLmOfnwM3y9impcEAp9Moqnm9UGF8NfpbKKL0g4ZNcMrARgx4/9RACRbLpMHcIqDA==

HUGO ALBEIRO SALDARRIAGA NOREÑA | Fecha:2025-05-12 17:00:08 | FIRMANTE

0Y3+e2VtvIiXlsJNc2arc0vktsmYDi1F9LvKexB8F3L8kfrZ4XeoNcmLNoZO5skII1Bv6SHJfVGdds//3l7ZvGHAc5RCu9P6JmbHaNhQ4g2XgJbiP8unzvdmKzS6Y89CyKcPjkVdq+MxZA//0Mr5Ywh0k1gdElfCeq9wwl9MFSHBVZFo0QcIBQW5g07A/QFl3p2ThcX05T7uWZSxK9K9E76obxEemlUSMS56D966ksmcW0vnizTuJZAGagLaXYw5oYc8t0LR8ewi6Ch0ATtSRmsVRgGsAbs15ZDfGv8M05n4d/CWb9RGDKuR3HOB52bqYyu0o5liJcdJOKy4Z2IFJw==

JOSEFINA VERGARA SANCHEZ | Fecha:2025-05-13 11:52:16 | FIRMANTE

YunLRpJ4Z2MtRiugvz0O8GSUwhnA/7eInU5veHOtY7YEOJAtpTmnOc53QcFI5DO6Ykqe2lymxWGr+XEitPYVAaLv1mbulf/nPHfuyMtzkL+jFqtF4G3ij6sY+9HSsgeZdlogVpGJndzJuxCrN3v8wdp6iVY6NFQiV8NoVblOlX/7AK9e+bzIIEVEnExR19iDDWUNlpSi94coAFhKY6HnUCYTU7E0/UT5TKONUPZ5ecbLNamo9WnTd/mj3w4CAF6VBr+BT2At5aNRx20A1Awnnmx/3fyPmogEyzjSvpbpSwh3uNpI0skPF7PDCMn+C92vS9LypHyK2zD20SMyO5n64Q==

MARIO ALFONSO MURILLO TOVAR | Fecha:2025-05-13 13:25:30 | FIRMANTE

VHl4x4+tFZbm/s66s1pOm+yriJCucPRnF/zl78gD+05okXguySG1oC0iedEOhzergC56Th4bKGhkixU6nS47JT/JCvyHYVbtsUJU5dyBckZED+m6FrPGFfJdER0ucMsU4id65mxwxJPH9DDuIkKxZhtoexFTrKHd/vvuo5LucPYFH75svLs5F4HJCfv/FS9SR8IjJhFxmw1W2wUK0T0xYdtiswSRtqfOVgb0RTf6OKpXEGIpygjYGfNiw5DCdxZETqsVIb0hNKl/TsshgYTYMDJcRAebdp7uFPAD0DrINfqZ9oqMRWEhTqXZrbm8dwzDe+Vsjgcb0/rMXxNwT0tdDQ==

MOHAN KUMAR KESARLA | Fecha:2025-05-13 14:00:14 | FIRMANTE

rJsNUlofHa7oYc+bEcmh9+w7EdxO+3EhEyd+MrWzpw8T1ozcpCnU5bsmfOPxTMi9gwXovniTnQwG6J389cWY6wINBxVLKLVYpUKwv74Uazs1DIh8yJhXV5W8GsOP+iIzMtoYjBMRXZx1jSzRym/1B3Twhz3zDkgowvNOBLcnMXIb8/ZUSWfLDHk3o4fLwkxyzAcJefvghUGGIPLyrEbAjB0IjjmHV7KPOHbTnf0Cm/ZXGef8KYC3NdVhOMbFlpATwLPE4Ba22av0pYkckB6+zTep37FZAXj39iJ5EZr3ZjtRatE9eQch6rxFBipy3v++2gezeLk+W4EGv1PDaws8tA==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:

THqrSguPA

https://efirma.uaem.mx/noRepudio/9AluBV1OrJySIE8ESBaO1pfQPU2XCNfW