



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO
DIVISIÓN ACADÉMICA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA



**REDUCCIÓN FOTOCATALITICA DE 4-NITROFENOL A 4-AMINOFENOL Y Cr
(VI) A Cr (III), UTILIZANDO $ZnS-C_3H_6N_6$ y $ZnS-C_{12}H_{17}N_4OS^+$**

TESIS PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

IRIS PALOMA CRUZ LÓPEZ

BAJO LA DIRECCIÓN DE:

DRA. CINTHIA GARCÍA MENDOZA

EN CO-DIRECCIÓN DE:

DR. DAVID SALVADOR GARCÍA ZALETÁ

CUNDUACÁN, TABASCO, JUNIO DEL 2025

Declaración de autoría y originalidad

En la Ciudad de Cunduacán, el día 6 del mes Junio del año 2025, el que suscribe Iris Paloma Cruz López alumna del Programa de Ingeniería Química con número de matrícula 192D22034, adscrito a la División Académica de Ingeniería y Arquitectura de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, como autora de la Tesis presentada para la obtención del (título, diploma o grado según sea el caso) de Ingeniero Químico y titulada **“Reducción fotocatalítica de 4-Nitrofenol a 4-Aminofenol y Cr (VI) a Cr (III), utilizando ZnS-C₃H₆N₆ y ZnS-C₁₂H₁₇N₄OS⁺”** dirigida por la Dra. Cinthia García Mendoza y el Dr. David Salvador García Zaleta.

DECLARO QUE:

La Tesis es una obra original que no infringe los derechos de propiedad intelectual ni los derechos de propiedad industrial u otros, de acuerdo con el ordenamiento jurídico vigente, en particular, la LEY FEDERAL DEL DERECHO DE AUTOR (Decreto por el que se reforman y adicionan diversas disposiciones de la Ley Federal del Derecho de Autor del 01 de Julio de 2020 regularizando y aclarando y armonizando las disposiciones legales vigentes sobre la materia), en particular, las disposiciones referidas al derecho de cita.

Del mismo modo, asumo frente a la Universidad cualquier responsabilidad que pudiera derivarse de la autoría o falta de originalidad o contenido de la Tesis presentada de conformidad con el ordenamiento jurídico vigente

Cunduacán, Tabasco a 6 de junio 2025.



Iris Paloma Cruz López

REDUCCIÓN FOTOCATALITICA DE 4-NITROFENOL A 4-AMINOFENOL Y Cr (VI) A Cr (III), UTILIZANDO ZnS-C₃H₆N₆ y ZnS-C₁₂H₁₇N₄O₅+

INFORME DE ORIGINALIDAD

13%

ÍNDICE DE SIMILITUD

FUENTES PRIMARIAS

1	hdl.handle.net Internet	243 palabras — 1%
2	tesis.ipn.mx Internet	240 palabras — 1%
3	eprints.uanl.mx Internet	177 palabras — 1%
4	ri.uaemex.mx Internet	143 palabras — 1%
5	repositorioinstitucional.uaslp.mx Internet	100 palabras — 1%
6	repositorioinstitucional.uabc.mx Internet	76 palabras — < 1%
7	itzamna.bnct.ipn.mx Internet	59 palabras — < 1%
8	www.coursehero.com Internet	57 palabras — < 1%
9	dspace.espoch.edu.ec Internet	54 palabras — < 1%



COORDINACIÓN
DE ESTUDIOS
TERMINALES



**UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO**

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División
Académica
de Ingeniería
y Arquitectura



DIRECCIÓN

MEMORANDO

PARA: DRA. DORA MARÍA FRÍAS MÁRQUEZ
DIRECTORA DE LA DAIA.
DE: COMISIÓN REVISORA DE TRABAJO RECEPCIONAL
FECHA: 21 DE MAYO DE 2025
ASUNTO: ACEPTACIÓN DE IMPRESIÓN DEFINITIVA DE TRABAJO RECEPCIONAL
CCP: ARCHIVO.
MEM/CET/362/ID362/2025

PRESENTE.

En cumplimiento a lo estipulado en el Art. 112 del Reglamento de Titulación aplicable, y después de revisar el Trabajo Recepcional denominado:

"REDUCCIÓN FOTOCATALITICA DE 4-NITROFENOL A 4-AMINOFENOL Y Cr (VI) A Cr (III), UTILIZANDO ZnS-C₃H₆N₆ y ZnS-C₁₂H₁₇N₄OS"

Desarrollado por la C. IRIS PALOMA CRUZ LÓPEZ de la Licenciatura en INGENIERÍA QUÍMICA bajo la modalidad de "Tesis", le comunicamos que aceptamos la impresión final de dicho trabajo, ya que el mismo ha cumplido con los requisitos necesarios.

COMISIÓN REVISORA

**DRA. MAYRA ANGÉLICA ÁLVAREZ
LEMUS**
Revisor

DRA. RUTH LEZAMA GARCÍA
Revisor

**DRA. DORA MARÍA FRÍAS
MÁRQUEZ**
Revisor

DR. ROSENDO LÓPEZ GONZÁLEZ
Revisor

**DRA. VIRIDIANA WENDY
VELÁZQUEZ VÁZQUEZ**
Revisor

DRA. CINTHIA GARCÍA MENDOZA
Director de Trabajo Recepcional

DR. DAVID SALVADOR GARCÍA ZALETA
Co-Director de Trabajo Recepcional



UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División
Académica
de Ingeniería
y Arquitectura



2025
ASIR
Mujer
Indígena

DIRECCIÓN

OFICIO: DAIA/DIR/CD/0630/2025
FECHA: 26 de mayo de 2025.
ASUNTO: Autorización de Impresión Definitiva.

C. IRIS PALOMA CRUZ LÓPEZ
PASANTE DE LA LICENCIATURA EN
INGENIERÍA QUÍMICA
P R E S E N T E.

En virtud de haber elaborado el trabajo recepcional para obtener el Título de Licenciatura en INGENIERÍA QUÍMICA, bajo la modalidad de "Tesis", el cual ha sido dirigido por la DRA. CINTHIA GARCÍA MENDOZA y el DR. DAVID SALVADOR GARCÍA ZALETA, titulado:

"REDUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE 4-NITROFENOL A 4-AMINOFENOL Y Cr (VI) A Cr (III), UTILIZANDO $ZnS-C_3H_6N_6$ y $ZnS-C_{12}H_{17}N_4OS^+$ ".

Tengo a bien autorizarle la **IMPRESIÓN DEFINITIVA** de dicho trabajo, continuando con los trámites correspondientes para su examen profesional.

Asimismo, le informo que en el artículo 113, del Capítulo IV, de nuestro Reglamento de Titulación vigente, a la letra dice:

"Una vez emitido el oficio de autorización de impresión del Trabajo Recepcional por la Dirección de la División Académica correspondiente, el egresado tendrá un plazo máximo de seis meses para efectos de presentar el Examen Profesional. En caso contrario, podrá optar por la misma u otra modalidad que señale el presente Reglamento, llevando a cabo los trámites correspondientes".

Sin otro particular por el momento, me despido deseándole éxito en su carrera profesional.

ATENTAMENTE

DRA. DORA MARÍA FRÍAS MÁRQUEZ
DIRECTORA



DIRECCIÓN

C.c.p. Archivo-INGENIERÍA QUÍMICA-362
DRA' DMFM/M' LHC

Miembro CUMEX desde 2008
Consortio de
Universidades
Mexicanas
UNA ALIANZA DE CALIDAD POR LA EDUCACIÓN SUPERIOR

Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez, km. 1, Col. La Esmeralda
C.P.86690 Cunduacán, Tabasco
Tel. (993) 358.15.00 Ext. 6752
direccion.daia@ujat.mx

www.ujat.mx

Carta de Cesión de Derechos

Cunduacán, Tabasco a 6 de junio de 2025.

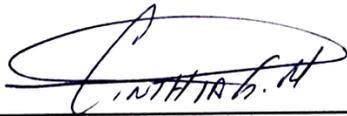
Por medio de la presente manifestamos haber colaborado como AUTOR(A) y/o AUTORES(RAS) en la producción, creación y/o realización de la obra denominada **“Reducción fotocatalítica de 4-Nitrofenol a 4-Aminofenol y Cr (VI) a Cr (III), utilizando ZnS-C₃H₆N₆ y ZnS-C₁₂H₁₇N₄OS⁺”**.

Con fundamento en el artículo 83 de la Ley Federal del Derecho de Autor y toda vez que, la creación y/o realización de la obra antes mencionada se realizó bajo la comisión de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco; entendemos y aceptamos el alcance del artículo en mención, de que tenemos el derecho al reconocimiento como autores de la obra, y la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco mantendrá en un 100% la titularidad de los derechos patrimoniales por un período de 20 años sobre la obra en la que colaboramos, por lo anterior, cedemos el derecho patrimonial exclusivo en favor de la Universidad.

COLABORADORES



Iris Paloma Cruz López



Dra. Cinthia García Mendoza



Dr. David Salvador García Zaleta

DEDICATORIA

A **Dios** quien es mi guía en la vida, gracias por darme sabiduría, cuidarme y darme fortaleza en todo momento.

Una dedicatoria especial a **mis padres Aldenamar y Betsabe** que son un pilar fundamental en mi vida, gracias por acompañarme a lo largo de este camino, por sus consejos y su apoyo invaluable, gracias por no dudar de mí en ningún momento e impulsarme a brillar siempre, los amo y les dedico este logro con todo mi amor.

A **mis hermanas Nadia y Valeria** quienes me enseñaron el significado de amor verdadero, deseo que sean muy exitosas y espero que esta meta alcanzada, también sea para ustedes una motivación, las amo mucho.

A **mis abuelitos Miguel y Hilda**, quienes son mi mayor inspiración en la vida, son el ejemplo de amor y perseverancia más grande que tengo, gracias por siempre reconocer mis esfuerzos, por darme su amor y por creer en mí.

A **mis sobrinos, primas y tíos** quienes de una u otra forma han estado presentes a lo largo de este proyecto y son parte de mi historia.

Se la dedico con mucho cariño a **Manuelito**, mi compañero de aventuras, quien me acompañó en este camino, demostrándome su paciencia, amor y apoyo incondicional, sin ti las noches de arduo trabajo hubieran sido más estresantes, gracias por creer en mí y por impulsarme a ser mejor, tu llegada es una de las mejores cosas que me ha pasado en la vida, te amo.

A **Sami y Ale**, quienes nunca dudaron de mí y a pesar de la distancia siempre han estado conmigo, gracias por su amistad, los quiero.

A mis amigos de la carrera **Vane, Carla, Romario y Luis**, compañeros de risas y desvelos, quienes hicieron los días más amenos, gracias por su amistad.

A mis amigos del laboratorio **Nestora, José Ignacio, Isabel, Williams, Diego, Alexis y Víctor F.** gracias por su compañía, amistad, por transmitirme de sus conocimientos y por brindarme su apoyo.

A mi directora de tesis la **Dra. Cinthia**, en quien encontré una fuente más de inspiración y una bella amistad, gracias por regalarme parte de su tiempo, por los consejos y por creer en mí. Este proyecto no solo refleja el esfuerzo y la dedicación de meses de trabajo, sino también de su paciencia, comprensión y motivación.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al laboratorio de Nanotecnología en el Centro de Investigación de Ciencia y Tecnología Aplicada del Estado de Tabasco (CICTAT) de la División Académica de Ingeniería y Arquitectura (DAIA) de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco (UJAT) por abrirme sus puertas y brindarme su confianza para realizar este proyecto.

Agradezco a los proyectos de investigación que hicieron posible la realización de esta tesis. En particular a los proyectos **No. 845101 Descubrimiento acelerado de materiales antibioincrustantes** financiado por CONACYT y **CF-2023-1-566 Dilucidando la función de los microorganismos sobre el patrimonio cultural edificado: protección o deterioro**, por el valioso apoyo brindado a lo largo de la investigación.

Gracias a cada uno de los doctores pertenecientes a este grupo de investigación, quienes fueron clave fundamental para la elaboración de este proyecto. Sus comentarios y sugerencias no solo enriquecieron el contenido de este proyecto, sino también me permitieron crecer académica y profesionalmente.

Un agradecimiento especial a mis directores de tesis la Dra. Cinthia García Mendoza y el Dr. David Salvador García Zaleta, quienes me guiaron y me regalaron gran parte de sus conocimientos durante la elaboración de este proyecto.

Índice general

Resumen	1
Palabras clave	1
Abstract	2
Keywords	2
Capítulo 1. Generalidades	3
1.1 Introducción	4
1.2 Marco teórico	6
1.2.1 4-Nitrofenol	6
1.2.2 Cromo (VI)	7
1.2.3 Fotocatálisis	10
1.2.4 Reducción fotocatalítica	12
1.2.5 Semiconductores como fotocatalizadores	13
1.2.6 Sulfuro de zinc	15
1.2.7 Aminas como agentes modificantes	17
1.2.8 Melamina	18
1.2.9 Tiamina	20
1.3 Justificación	22
1.4 Pregunta de investigación	23
1.5 Hipótesis	23
1.6 Objetivos	24
1.6.1 General	24

1.6.2 Específicos	24
Capítulo 2. Desarrollo experimental.....	25
2.1 Síntesis de los catalizadores.....	26
2.1.1 ZnS.....	26
2.1.2 ZnS-T	27
2.1.3 ZnS-M.....	28
Capítulo 3. Caracterización de los materiales	29
3.1 Difracción de rayos X	30
3.2 Análisis FTIR	32
3.3 Análisis termogravimétrico (TGA) y DSC	33
3.4 Fisorción de N ₂	37
3.5 Espectroscopía UV-visible por Reflectancia Difusa	40
3.6 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	42
3.7 Pruebas fotocatalíticas para la reducción de 4NF a 4AF	44
3.8 Pruebas fotocatalíticas para la reducción de Cr (VI) a Cr (III).....	45
Capítulo 4. Resultados y discusiones	46
4.1 Difracción de rayos X	47
4.2 Análisis FTIR	52
4.3 Análisis termogravimétrico (TGA)	54
4.4 Fisorción de nitrógeno	58
4.5 Espectroscopía UV-Visible de reflectancia difusa.....	61
4.6 Estimación de la energía de la banda prohibida	63
4.7 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	65
4.8 Reducción fotocatalítica de 4NF a 4AF.....	68

4.9 Reducción fotocatalítica de Cr (VI) a Cr (III)	72
Capítulo 5. Conclusiones y recomendaciones	76
5.1 Conclusiones	77
5.2 Recomendaciones	78
Referencias	79
Anexos	94
Anexo A	94
Fotólisis de 4NF	94
Prueba de adsorción del 4NF	94
Anexo B	95
Análisis cinético de la reducción fotocatalítica de 4NF	95
Anexo C	96
Fotólisis de Cr (VI)	96
Anexo D	97
Análisis cinético de la reducción fotocatalítica del Cr (VI)	97
Anexo E	98

Índice de tablas

Tabla 1 Fotocatalizadores modificados con aminas aplicados en fotocátalisis.	17
Tabla 2 Aplicación de la melamina en la fotocátalisis.....	20
Tabla 3 Clasificación de los poros de acuerdo con su tamaño.....	37
Tabla 4 Porcentaje de fase presente de acuerdo con el software match! 4 en los fotocatalizadores.....	50
Tabla 5 Tamaño de cristalito de los fotocatalizadores.....	51
Tabla 6 Propiedades texturales de los fotocatalizadores.	60

Índice de figuras

Figura 1 Estructura química del 4NF.....	7
Figura 2 Estructura química del 4AF.....	7
Figura 3 Enfermedades y efectos provocados por la exposición al Cr (VI).....	7
Figura 4 Diagrama de Pourbaix del Potencial redox (Eh).....	9
Figura 5 Mecanismo propuesto para la reducción fotocatalítica.....	12
Figura 6 Estructura química de la melamina.....	19
Figura 7 Estructura química de la tiamina.....	21
Figura 8 Diagrama de flujo de la síntesis de ZnS.....	26
Figura 9 Diagrama de flujo de la síntesis de ZnS con tiamina.....	27
Figura 10 Diagrama de flujo de la síntesis del ZnS con melamina.....	28
Figura 11 Esquema de la interacción de los rayos X con la muestra.....	30
Figura 12 Esquema de un espectrofotómetro infrarrojo.....	33
Figura 13 Representación esquemática del método termogravimétrico.....	34
Figura 14 Curvas termogravimétricas.....	35
Figura 15 Diagrama esquemático de la curva DSC.....	36

Figura 16 Clasificación de isothermas de acuerdo con la IUPAC	38
Figura 17 Clasificación del bucle de histéresis de acuerdo con la IUPAC.	40
Figura 18 Esquema del espectrofotómetro UV-vis de haz doble.....	41
Figura 19 Esquema de un microscopio TEM.....	43
Figura 20 Montaje de la reacción fotocatalítica.	44
Figura 21 Diagrama de flujo de la reacción fotocatalítica de 4NF a 4AF.....	44
Figura 22 Diagrama de flujo de la reacción de fotoreducción de Cr (VI) a Cr (III)	45
Figura 23 Patrones de difracción de rayos X de los fotocatalizadores	47
Figura 24 Determinación de las fases cristalinas mediante el software Match! 4 para a) ZnS, b) ZnS-M y c) ZnS-T.	48
Figura 25 Espectros FTIR del ZnS, ZnS-T y ZnS-M.....	52
Figura 26 Curvas del análisis TGA y DSC del fotocatalizador ZnS-T.....	54
Figura 27 Curvas del análisis TGA y DSC del fotocatalizador ZnS-M.....	56
Figura 28 Curvas del análisis TGA y DSC del fotocatalizador ZnS	57
Figura 29 Isothermas de adsorción-desorción de los fotocatalizadores ZnS, ZnS-M, ZnS-T.	58
Figura 30 Distribución de tamaño de poro de los fotocatalizadores.	59
Figura 31 Espectros Uv-Visible de reflectancia difusa de los fotocatalizadores...	61
Figura 32 Espectros de banda prohibida estimados por el método de Kubelka-Munk del ZnS, ZnS-T, ZnS-M.....	64
Figura 33 (a) TEM de ZnS-M, (b) Histograma de tamaño de partículas, (c) HR-TEM de la figura (a).....	66
Figura 34 (a) TEM de ZnS-T, (b) Histograma de tamaño de partículas, (c) HR-TEM de la figura (a).....	67
Figura 35 Espectros UV-vis de la fotorreducción de 4NF a 4AF utilizando ZnS ..	68

Figura 36 Espectros UV-vis de la fotorreducción de 4NF a 4AF utilizando ZnS-M	69
Figura 37 Espectros UV-vis de la fotorreducción de 4NF a 4AF utilizando ZnS-T	69
Figura 38 Espectros UV-vis de la fotorreducción de Cr (VI) a Cr (III) utilizando a) ZnS, b) ZnS-M, c) ZnS-T	72
Figura 39 Muestras de la reducción fotocatalítica de Cr (VI) a Cr (III).....	75
Figura 40 Diagrama de flujo de la síntesis de ZnSCr (III).....	75
Figura 41 Espectros de absorción de la fotólisis de 4NF.....	94
Figura 42 Prueba de adsorción de la reducción de 4NF utilizando ZnS-M	94
Figura 43 Análisis cinético de las reacciones de reducción de 4NF	95
Figura 44 Espectros de absorción de la fotólisis de Cr (VI).....	96
Figura 45 Análisis cinético de las reacciones de reducción de Cr (VI)	97

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

Resumen

En el presente trabajo se modificaron las propiedades ópticas y estructurales del ZnS mediante el uso de la melamina y la tiamina (vitamina B1), con la finalidad de mejorar su actividad fotocatalítica en la reducción del contaminante 4-Nitrofenol (4NF) y el cromo (VI) que se encuentran presentes en los depósitos de agua y son un riesgo para la vida del ser humano. Para ello el método de síntesis utilizando fue el solvotérmico.

Con esta modificación se logró reducir fotocatalíticamente el 4-Nitrofenol a 4-Aminofenol, así como el cromo (VI) a cromo (III) en un tiempo menor a 2 horas y se corroboró mediante un espectrofotómetro UV-Vis. Cabe mencionar que el material con mayor actividad fotocatalítica es el ZnS-T debido a su mayor capacidad de absorción (415 nm) por la presencia de la Tiamina, estas características se evaluaron mediante difracción de rayos X, espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa, fisisorción de nitrógeno, análisis termogravimétrico y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier y microscopía electrónica de transmisión.

Palabras clave

Fotocatálisis, 4-Nitrofenol, Cr (VI), tiamina, melamina.

Abstract

In the present work, the optical and structural properties of ZnS were modified using melamine and thiamine (vitamin B1), to improve its photocatalytic activity in the reduction of the pollutant 4-Nitrophenol (4NF) and Chromium (VI) that are present in water reservoirs and are a risk to human life. For this purpose, the synthesis method used was solvothermal.

With this modification, it was possible to photo catalytically reduce 4-Nitrophenol to 4-Aminophenol as well as chromium (VI) to chromium (III) in a time of less than 2 hours and it was corroborated by an UV-Vis spectrophotometer. It is worth mentioning that the material with the highest photocatalytic activity is ZnS-T due to its greater absorption capacity (415 nm) and to the presence of Thiamine, these characteristics were evaluated by X-ray diffraction, diffuse reflectance UV-Vis spectroscopy, nitrogen physisorption, thermogravimetric analysis, Fourier transform infrared spectroscopy and transmission electron microscopy.

Keywords

Photocatalysis, 4-Nitrophenol, Cr (VI), thiamine, melamine.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.



Capítulo 1.

Generalidades



1.1 Introducción

El agua desempeña un papel importante en la vida de los seres humanos, pero también es una de las fuentes que recibe en gran cantidad contaminantes, dentro de los que destacan los compuestos nitroaromáticos y los metales pesados (Lathe & Palve, 2023; Vargas Corredor, 2021; Xiong et al., 2019).

Los compuestos nitroaromáticos tienen la característica de ser moléculas orgánicas con la presencia de al menos un grupo nitro ($-\text{NO}_2$) e hidroxilo ($-\text{OH}$) unido a un anillo aromático (por ejemplo: el 4-nitrofenol (4NF)) (Vargas Corredor, 2021). Además, dentro de los metales pesados, el que se ha encontrado en mayor cantidad en los cuerpos de agua es el cromo hexavalente (Cr (VI)) como consecuencia de su alta solubilidad en el agua (Lathe & Palve, 2023).

El 4NF y Cr (VI) tienen una variedad de aplicaciones en la industria, como lo son la síntesis de pesticidas, herbicidas, pinturas, tintes, textiles, entre otros; no obstante, poseen alta toxicidad, son cancerígenos y presentan bioacumulación (Lathe & Palve, 2023; Xiong et al., 2019). Por lo anterior, es de gran relevancia encontrar nuevos métodos que ayuden a reducir o mantener las fuentes de agua dulce y potable sin estos contaminantes.

Para reducir contaminantes, los procedimientos más comunes incluyen procesos de adsorción, reducción fotocatalítica o microbiana y reducción electrolítica (Lathe & Palve, 2023; Z. Tang et al., 2022). Sin embargo, uno de los métodos que destaca es la reducción fotocatalítica, debido a su bajo costo, simplicidad y favorece la reducción de 4-nitrofenol (4NF) a 4-aminofenol (4AF) y del Cr (VI) al Cr (III) . Este proceso utiliza semiconductores nanoestructurados y luz para desencadenar las reacciones químicas correspondientes (Ibrahim et al., 2019).

Los materiales semiconductores como nanopartículas, óxidos o sulfuros de metal se utilizan para diversas aplicaciones, gracias a las características que los distinguen, tales como: actividad catalítica versátil, áreas específicas grandes, precio económico, fácil procesabilidad, fuerte resistencia mecánica y buena estabilidad química y térmica. Dentro de la variedad de semiconductores (incluyendo nanoestructuras de sulfuro metálico), se encuentran: CdS , ZnS , Ag_2S ,

CuS, Bi₂S₃, MoS₂, donde el sulfuro de zinc (ZnS) se cataloga como uno de los mejores catalizadores debido a su alta eficiencia catalítica frente a reacciones químicas para la reducción de contaminantes y que su costo es relativamente bajo en comparación con los metales Ag, Au, Pd y Pt, también conocidos como metales nobles (Ayodhya & Veerabhadram, 2019b).

Es conocido que, el ZnS con una banda prohibida de 3.6 eV a temperatura ambiente y 40 mV como energía de enlace excitante tiene varias aplicaciones potenciales, dentro de las más comunes encontramos su aplicación en dispositivos fotoeléctricos, baterías de litio, materiales catódicos de alta capacidad materiales super iónicos y finalmente como fotocatalizador (Ayodhya & Veerabhadram, 2019b). Sin embargo, la actividad fotocatalítica del ZnS sigue siendo insatisfactoria debido a la rápida recombinación de los portadores de carga fotogenerados. Recientemente, se ha demostrado que la modificación del sulfuro de zinc con compuestos orgánicos tiende a mejorar su actividad fotocatalítica (García-Mendoza et al., 2022; Hernández-Gordillo, Maya-Flores, et al., 2015; Moon et al., 2023; Ramírez-Ortega et al., 2020; Ramírez-Rave et al., 2015, 2020). La melamina (C₃H₆N₆) es una molécula que tiene un anillo aromático en su estructura lo que permite una buena interacción iónica con metales y contaminantes, además de que absorbe y disipa la energía de radiación y debido a sus propiedades redox puede actuar como donador o aceptor de electrones (Das et al., 2021). Por otra parte, la tiamina conocida como vitamina B1 es una molécula que presenta doble estructura cíclica. Además, una extensa investigación sobre compuestos orgánicos revela que los compuestos que contienen heteroátomos como azufre, fósforo, nitrógeno u oxígeno y los compuestos que contienen dobles y triples enlaces como lo es la tiamina inhiben la corrosión del metal mediante adsorción superficial, sin embargo, no existen antecedentes sobre la reducción de contaminantes con estos fotocatalizadores (Aloysius et al., 2018).

Por lo anterior, en este proyecto se plantea la modificación del sulfuro de zinc con moléculas orgánicas distintas (tiamina y melamina) para comparar y definir la eficiencia que tienen estos compuestos orgánicos respecto al sulfuro de zinc puro

en la reducción de contaminantes (4NF y el Cr (VI)) a compuestos más amigables con el ambiente.

1.2 Marco teórico

Para reducir los contaminantes presentes en las aguas residuales, se han utilizado muchos métodos, como la precipitación, el tratamiento biológico y la reducción fotocatalítica. Sin embargo, dentro de los métodos anteriores, la reducción fotocatalítica tiene alta eficiencia de tratamiento, fácil operación, ahorro de energía, además de que no produce contaminación secundaria, por lo que se considera un método de tratamiento ideal y altamente eficiente (Liu et al., 2023).

1.2.1 4-Nitrofenol

Uno de los principales problemas que se enfrenta en la actualidad es el tratamiento de las aguas residuales, esto es consecuencia de los efluentes tóxicos producidos de la industria farmacéutica, de textiles y tintes. Dentro de estos efluentes tóxicos encontramos los compuestos nitroaromáticos y metales pesados como plomo, cromo, níquel, arsénico, etc. que contaminan el agua y causan una grave amenaza para la salud humana. Estos contaminantes muestran resistencia a la reducción y permanecen en el agua durante mucho tiempo si no se tratan adecuadamente (Farooq et al., 2022).

Como resultado de su persistencia, bioacumulación y alta toxicidad, los nitrofenoles como lo es el 4-nitrofenol (4NF), se ha clasificado formalmente como un contaminante tóxico prioritario por la Agencia de Protección Ambiental (EPA), cuyo límite máximo permitido en el agua debe ser menor a 0.001 mg/L. De acuerdo con lo anterior, se exigen técnicas efectivas y ecológicas que permitan minimizar los efectos adversos del 4NF en el medio ambiente y el ser humano (Jiang et al., 2021).

Cabe mencionar que el mayor desafío al que se enfrentan los investigadores en la eliminación del 4NF es la unión del grupo nitro (NO_2) en el anillo fenólico del 4NF (figura 1) provocando una alta solubilidad del compuesto en el agua y una difícil descomposición (Jiang et al., 2021).

Sin embargo, una de las alternativas encontradas es la reducción de 4-nitrofenol (4NF) a 4-aminofenol (4AF) mediante el proceso de fotocatalisis, siendo el 4AF (figura 2) una sustancia química valiosa que generalmente se emplea en la síntesis de péptidos, productos farmacéuticos (incluidos los medicamentos antipiréticos y analgésicos) y compuestos de protección contra la corrosión. Como resultado, dicha transformación beneficia a la industria química, además de que se puede utilizar como un procedimiento eficiente y de bajo costo para eliminar el contaminante 4NF del medio ambiente (Ibrahim et al., 2019).

Figura 1 Estructura química del 4NF

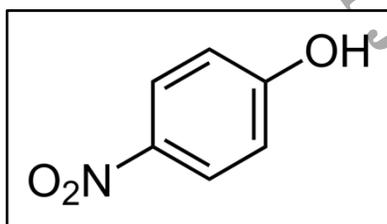
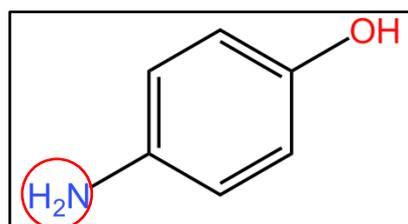


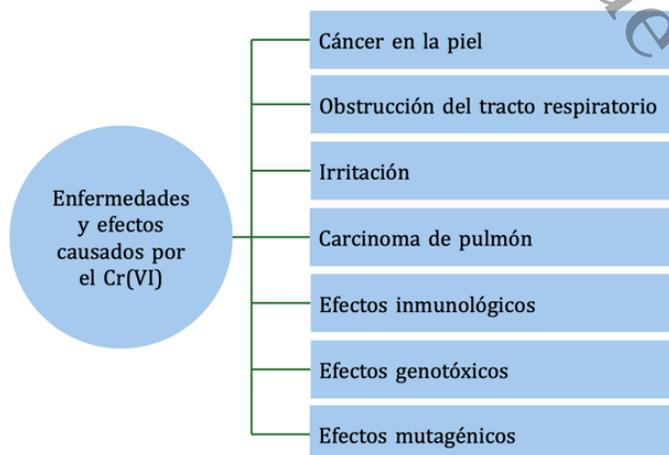
Figura 2 Estructura química del 4AF



1.2.2 Cromo (VI)

El cromo (VI) es uno de los metales pesados más utilizado en la industria manufacturera, ya que tiene como ventaja impedir la corrosión de otros materiales valiosos, además los compuestos de cromo se utilizan para la conservación del cuero y la madera, el cromado y también se utilizan como tóner para fotocopiadoras y textiles. Sin embargo, el cromo (VI) es de los contaminantes más presentes en las aguas residuales, responsables de diversas enfermedades (figura 3).

Figura 3 Enfermedades y efectos provocados por la exposición al Cr (VI)



Las formas más estables de Cr son la forma metálica Cr (0), Cr (VI) hexavalente y Cr (III) trivalente. Sin embargo, la forma Cr (VI) se considera la forma más tóxica de Cr debido a su alta solubilidad en todas las condiciones de pH, su naturaleza altamente oxidativa, su gran movilidad en el medio ambiente y su rápida penetración a través de las membranas de los organismos vivos. Por el contrario, el Cr (III) representa menos toxicidad debido a que en el rango de pH 6-9 forma hidróxidos que son relativamente insolubles en agua (Djellabi et al., 2022; Ramli et al., 2023).

La Organización Mundial de la Salud (OMS) impuso que la concentración máxima aceptable (MAC) del Cr (VI) en el agua potable es de 0.05 mg/L. Aunado a lo anterior, los investigadores han propuesto distintos métodos de reducción o eliminación completa de Cr en el agua, incluida la adsorción, la filtración por membrana, los tratamientos electroquímicos, los tratamientos microbianos y la fotoreducción (Solis-Ceballos et al., 2023; Veerakumar et al., 2017).

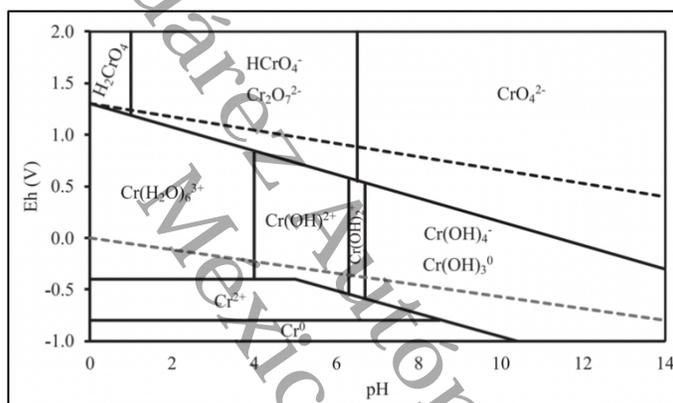
A continuación se describen algunos de los métodos más utilizados:

- Adsorción: Este es el desarrollo de fuerzas adhesivas entre la interfaz de una superficie (adsorbente) y el material a condensar (adsorbato), uno de los estudios realizados con este método dio como resultado una reducción de 98% para el Cr (III) en 60 min utilizando melamina (Lathe & Palve, 2023).
- Electroquímica: Este método depende mayormente del área superficial específica o área específica y del material utilizado para el electrodo, se ha demostrado una reducción de Cr (VI) en un 90% en 230 min, utilizando electrodos compuestos de fieltro de carbono poroso (Lathe & Palve, 2023).
- Fotoreducción: para este método es indispensable el uso de semiconductores y luz, en donde las superficies fotoexcitadas de los semiconductores deben tener excelentes propiedades hidrófilas, con la finalidad de que la oxidación del agua ocurra fácilmente ya que el valor más alto del potencial negativo del agua es 1.23 eV. Cabe mencionar que la reducción de Cr (VI) a Cr (III) tiene lugar en la banda de conducción de semiconductores ya que el potencial redox de Cr (VI) es más positivo que el potencial de la banda de valencia de semiconductores. Aunado a lo anterior,

los investigadores han utilizado comúnmente como semiconductores el ZnO, ZnS, TiO₂ y WO₃ debido a su estabilidad fotoquímica, sin embargo, siguen siendo limitantes debido a su alto ancho de banda prohibida (Lathe & Palve, 2023).

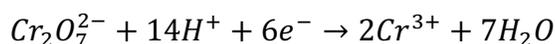
De los métodos antes mencionados uno de los más estudiados es la fotoreducción de Cr (VI) a Cr (III), en donde es indispensable que el borde de la banda de conducción (CB) sea más negativo que el potencial redox (Eh) de Cr (VI)/Cr (III). Cabe mencionar que el Cr (VI) no se puede reducir a estado metálico (Cr (0)) porque Cr (III)/Cr (0) tienen un alto potencial redox negativo (figura 4) (Djellabi et al., 2022).

Figura 4 Diagrama de Pourbaix del Potencial redox (Eh).

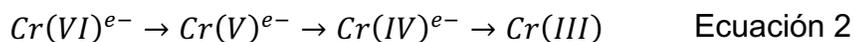


Nota. Adaptado de "Selective adsorption of Cr(III) over Cr(VI) by starch-graft-itaconic acid hydrogels" (p.8), por Solis-Ceballos et al., 2023, en Journal of Hazardous Materials Advances.

En términos de reducción de Cr (VI), los electrones se mueven directamente a Cr (VI) adsorbido o incluso en el límite de la superficie del fotocatalizador. La transferencia de electrones de la CB a Cr (VI) se puede realizar de dos maneras. Primero, el Cr (VI) se puede reducir directamente a Cr (III) mediante la transferencia de un solo paso de tres electrones de la banda de conducción del fotocatalizador (ecuación 1). Mientras que la otra manera, ocurre cuando el Cr (VI) se reduce a través de la transferencia de un solo electrón (ecuación 2), produciendo Cr(V) y Cr (IV) como intermedios (Djellabi et al., 2022).



Ecuación 1



Cabe mencionar que uno de los factores que predominan en el control de la reducción fotocatalítica de Cr (VI) a Cr (III) es el pH del medio, debido a que se requiere de la presencia de protones, además el cambio de pH puede cambiar tanto la BC como la BV del fotocatalizador. Aunado a lo anterior, muchos estudios han demostrado que la fotoreducción a un pH superior a 7 es casi insignificante, mientras que cuando ocurre debajo de este valor ocurre lo contrario (Djellabi et al., 2022).

1.2.3 Fotocatálisis

El origen etimológico de la palabra fotocatalisis proviene de los vocablos griegos "Phos" que significa luz, "Kata" que significa, por completo, y "lýsis" que significa, romper, separar, descomponer o degradar. En un sentido literal significa degradación completa por luz (Pérez Sánchez, 2018).

Desde 1970, la fotocatalisis o catalisis fotoredox ha sido un tema central de investigación en muchos laboratorios de todo el mundo, ya que se tiene un enorme interés en diversos campos, como el medio ambiente, energía, salud y reacciones químicas limpias para la producción de nuevos materiales y medicamentos, así como la conversión de contaminantes a compuestos más amigables con el ambiente. La idea central de este proceso es utilizar un compuesto denominado "fotocatalizador" o "catalizadores fotoredox" que, al absorber la luz, produzca un estado excitado electrónicamente, una especie que es un oxidante más fuerte y un reductor más fuerte en comparación con su estado fundamental. Como resultado, el estado excitado electrónicamente del fotocatalizador puede mediar en la reducción y/o oxidación de los reactivos. No obstante, dependiendo de la aplicación, la fotocatalisis se utiliza para degradar la materia o convertir selectivamente una sustancia en otra (Li et al., 2022; Savateev et al., 2024).

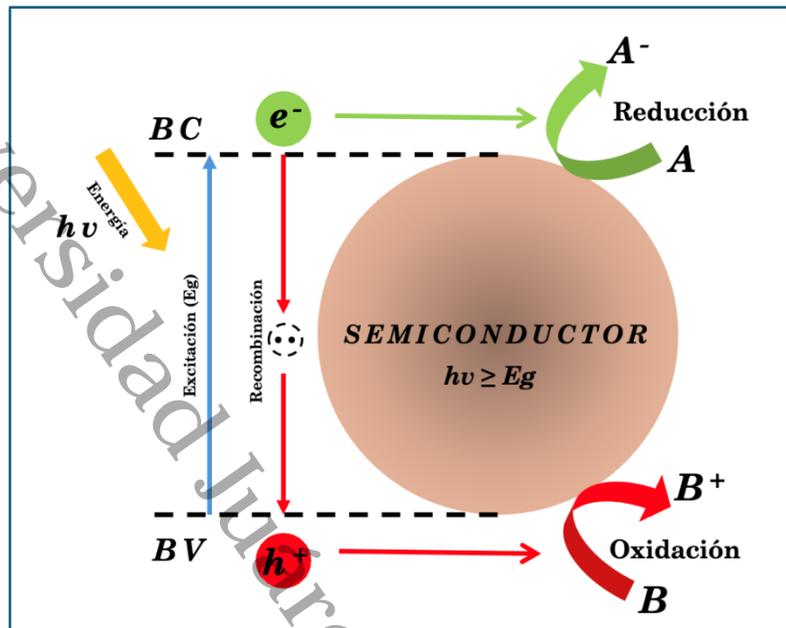
La fotocatalisis homogénea ocurre cuando los reactivos y el fotocatalizador se encuentran en la misma fase. Se ha encontrado que en la fotocatalisis homogénea

han destacado frecuentemente como fotocatalizadores los complejos organometálicos y polioxometalatos, esto se debe a que estos materiales demostraron características sobresalientes, como absorción de luz visible, dispersión óptica limitada en el sistema de reacción y disponibilidad funcional en condiciones ambientales. A diferencia de un fotocatalizador heterogéneo, estos fotocatalizadores pueden excitarse mediante irradiación ultravioleta y visible. Sin embargo, no son del todo eficientes, ya que estos materiales todavía no son favorables en aplicaciones industriales debido a la recuperación relativamente pobre, la fotoestabilidad y la alta toxicidad que tienen en comparación con los de los fotocatalizadores heterogéneos convencionales (Mak et al., 2021).

Por otra parte, la fotocatálisis heterogénea es una reacción química fotoactiva que se hizo popular después de que Fujishima y Honda descubrieran la reacción de división de agua fotoelectroquímica impulsada por UV con un fotoánodo basado en TiO_2 en 1972. Los campos de aplicación de la fotocatálisis heterogénea son muy diversos, dentro de los que encontramos la remediación ambiental, la producción de energía, la ingeniería química, la medicina/bioquímica y las áreas de investigación multidisciplinaria (casos típicos de este procedimiento son la división del agua en H_2 y O_2 o la reducción completa de contaminantes orgánicos y metálicos en el agua, el aire y el suelo (Li et al., 2022; Younis & Kim, 2020).

En la fotocatálisis heterogénea el mecanismo de reacción (figura 5) se lleva a cabo cuando en la superficie del fotocatalizador, los electrones presentes en la banda de valencia (BV) son excitados mediante irradiación de luz dirigiéndose a la banda de conducción (BC), el resultado de este intercambio iónico deja huecos de electrones positivos (h^+) en la BV introduciendo los electrones negativos (e^-) en la BC. Cabe mencionar que la transferencia de electrones entre partículas se lleva a cabo cuando la energía absorbida de la luz incidente es igual o mayor que la energía de banda prohibida (E_g) en el semiconductor, para ello hay que considerar que en este tipo de catalizadores el E_g debe variar entre 1.0 a 4.0 eV (Isac & Enesca, 2022; Li et al., 2022).

Figura 5 Mecanismo propuesto para la reducción fotocatalítica



1.2.4 Reducción fotocatalítica

En las últimas décadas, la reducción fotocatalítica se ha considerado como una técnica rentable, eficiente y respetuosa con el medio ambiente para la reducción de contaminantes (Fan et al., 2022; Y. Yang et al., 2024)

El proceso de la fotocatalisis se puede dividir en cuatro pasos fundamentales: (I) absorción de luz para generar pares de electrones y agujeros; (II) separación de cargas excitadas; (III) transferencia de electrones y agujeros a la superficie de los fotocatalizadores; (IV) utilización de cargas en la superficie para reacciones redox. Los agujeros que quedan en la banda de valencia tienen un alto poder oxidante y, al reaccionar con el agua, generan radicales hidroxilos (OH^\bullet) responsables de la reducción de los contaminantes. Los electrones en la banda de conducción, a través de la reacción con especies de oxígeno disueltas, forman iones de superóxido que promueven el proceso de reducción (Porcu et al., 2022).

En el proceso de oxidación, los agujeros positivos en la banda de valencia permiten la oxidación del agua en la superficie del catalizador, formando radicales hidroxilos (OH^\bullet) con un alto poder de descomposición oxidativo. Estos radicales hidroxilos

reaccionan con el contaminante orgánico que, al final del proceso, se descompone en dióxido de carbono y agua. Además, los compuestos orgánicos podrían reaccionar directamente con los agujeros positivos creados en la banda de valencia, activando una descomposición oxidativa (Porcu et al., 2022).

La reducción fotocatalítica se desarrolla con base en la producción de electrones (e^-) y agujeros (h^+) a partir de un catalizador (semiconductor) bajo irradiación de luz ligera. Para oxidar las moléculas orgánicas, los e^- y h^+ fotogenerados se convierten en aniones de radicales superóxidos (O_2^-) o radicales hidroxilos (OH^\bullet) por interacciones con O_2 y H_2O absorbidos (Qamar & Ahn, 2023). Considerando lo anterior, es posible expresar el mecanismo de la fotocatalisis en las siguientes ecuaciones (Kar et al., 2021):



Hasta ahora se han desarrollado una serie de catalizadores heterogéneos, como son los semiconductores, dentro de los que encontramos las nanoestructuras de sulfuros metálicos, que en la actualidad son de gran interés debido a sus propiedades físicas, químicas y sobre todo la facilidad que tienen estos materiales de modificar su brecha de banda (E_g) adaptando la morfología y el tamaño de las partículas sin cambiar la composición química del sulfuro metálico (Isac & Enesca, 2022; Li et al., 2022).

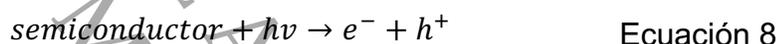
1.2.5 Semiconductores como fotocatalizadores

Los semiconductores sólidos actúan como fotocatalizadores y pueden ser materiales de tamaño nano o micro, que tienen la capacidad de absorber la energía de la luz de una fuente específica e inducir a los fotoportadores a estimular la reacción fotocatalítica, son bien conocidos por su robustez y facilidad de separación

y recuperación de las mezclas de reacción. Como resultado, estos representan alrededor del 80 % de todos los procesos catalíticos utilizados actualmente en la industria (Jabbar et al., 2024; Li et al., 2022).

Las cualidades que convierten a los semiconductores en los materiales base para desarrollar fotocatalizadores son: la naturaleza de su estructura electrónica, la capacidad de absorción de luz, el transporte de carga que presentan y el tiempo de vida de su estado excitado. Estos se pueden clasificar en intrínsecos y extrínsecos (Cui et al., 2022).

Los semiconductores intrínsecos o puros son aquellos que están constituidos de un solo elemento o compuesto, en estos semiconductores hay el mismo número de electrones de conducción (e^-) y “huecos” de valencia (h^+) y la energía de Fermi se ubica justo a la mitad de la banda de energía prohibida, es decir entre la banda de valencia y la banda de conducción del semiconductor (Pérez Sánchez, 2018).



Un semiconductor extrínseco es aquel al que se le ha inducido un defecto por adición de una impureza. La adición de esta impureza tiene un efecto neto en la estructura de bandas del semiconductor, proceso conocido como “dopaje”. Cuando el semiconductor esta dopado con átomos aceptores de electrones es conocido como tipo – p, ya que estos átomos pueden reducirse tomando electrones de la banda de valencia provocando un aumento en la densidad de “huecos” los cuales ahora son los portadores de carga mayoritarios cargados positivamente. En esta situación la energía de Fermi está más cerca de la banda de valencia (Pérez Sánchez, 2018).

Las características que se deben tomar en cuenta para considerar que un semiconductor es un catalizador eficiente es que este debe ser:

- Fotoactivo
- Soluble en agua
- Biológica y químicamente inerte
- Químicamente estable a la luz UV o visible

- Tener bajo costo
- No - tóxico

Aunque existe una variedad de semiconductores, hay estudios que demuestran que el ZnS, CuS, CdS sintetizados, se consideran como fotocatalizadores prometedores para una mayor reducción de contaminantes tóxicos, incluidos pesticidas, fenoles y otros compuestos orgánicos en las industrias, ya que estos logran satisfacer la mayoría de los requerimientos antes mencionados (Ayodhya & Veerabhadram, 2019).

1.2.6 Sulfuro de zinc

Dentro de los semiconductores de la clase II-VI encontrados, el sulfuro de zinc (ZnS) constituido por cationes de zinc (Zn^{2+}) y aniones de sulfuro (S^{2-}), se cataloga como uno de los mejores catalizadores debido a su alta eficiencia catalítica frente a reacciones químicas. Ya que este presenta dos fases cristalinas, esfalerita (mezcla, red cúbica, grupo espacial F-43m) y wurtzita (red hexagonal, grupo espacial P63 mc) (Isac & Enesca, 2022).

El sulfuro de zinc contiene un alto potencial para actuar como fotocatalizador gracias a su capacidad de producir de manera rápida pares de electrón-hueco, todo ello por medio de la absorción de fotones con energía igual o mayor que su banda prohibida. Cabe recalcar que el valor de la banda prohibida de este sulfuro es de 3.25-3.74 eV para cúbicos y 3.52–3.64 para estructura hexagonal, y con altas transmitancias ópticas en la región de Vis y una gran energía de unión de excitones (40 meV) (Ayodhya & Veerabhadram, 2019a; Isac & Enesca, 2022).

Sin embargo, este fotocatalizador se vuelve ineficiente debido a la rápida recombinación de los portadores de carga fotogenerados en estos catalizadores, que se debe particularmente a las imperfecciones en las vacantes de zinc y azufre, y los intersticiales de zinc y azufre, lo que ha incentivado a los investigadores, a encontrar nuevas estrategias de modificación para mejorar la respuesta óptica y la fotoactividad de los fotocatalizadores en el espectro visible. Una de las estrategias encontradas para mejorar estos materiales es el dopaje de los fotocatalizadores con

heteroátomos de O, N, S, P o B, esto es consecuencia de un aumento del momento dipolo. Tal aumento en el momento dipolo facilita la cinética de transferencia de electrones de BV a BC y desplaza la respuesta óptica al espectro visible (Ayodhya & Veerabhadram, 2019b; Younis & Kim, 2020).

Aunado a lo anterior, consideramos la combinación de componentes orgánicos e inorgánicos (híbridos inorgánicos). Estos materiales tienen las características de los materiales inorgánicos y orgánicos, y el efecto sinérgico en la interfaz de mezcla afecta a las características de estos materiales híbridos (H. Yang et al., 2022).

En comparación con los fotocatalizadores tradicionales, los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos tienen ciertas ventajas, como lo es la gran superficie específica de los componentes orgánicos en materiales híbridos proporcionando sitios activos adicionales para la fotocátalisis y facilitando el transporte de portadores de carga. Además, tienen alta absorción de luz que al combinarse con compuestos inorgánicos mejoran el rango de absorción de luz del fotocatalizador, así mismo, estos materiales tienen una buena afabilidad estructural y por último la sinergia entre los componentes orgánicos e inorgánicos genera nuevas propiedades electrónicas. Por lo tanto, los fotocatalizadores híbridos orgánicos-inorgánicos se consideran como los materiales con potencial para aplicaciones prácticas en la fotocátalisis (H. Yang et al., 2022).

Cabe mencionar, que en la actualidad se han desarrollado una serie de síntesis para estos sistemas híbridos en los que encontramos: el método sol-gel, solvotérmico y/o hidrotérmal y estado sólido (Porcu et al., 2022).

De los métodos antes mencionados la síntesis hidrotérmal es uno de los métodos más eficientes, ya que permite controlar la morfología, cristalinidad y el tamaño de nanopartículas. En general, este proceso se realiza en contenedores sellados, donde la temperatura puede superar el punto de ebullición de los disolventes, cabe mencionar que se pueden utilizar distintos disolventes como son el etanol, metanol, acetona o agua (Ingsel & Gupta, 2022).

1.2.7 Aminas como agentes modificantes

Las aminas son valiosos precursores en la producción de pigmentos, agroquímicos, polímeros, tintes y productos farmacéuticos. Estas contienen principalmente un átomo de nitrógeno con un par de electrones no enlazado por lo que es importante la preparación de estos, en especial las aminas primarias debido a que sus reacciones de funcionalización son más directas (Lu et al., 2023).

Estudios recientes han demostrado que la modificación de fotocatalizadores inorgánicos como el ZnS con un compuesto orgánico como las aminas, son exitosos en los procesos de fotocatalisis (Tabla 1), ya que al modificarlos aumentan el número de sitios activos, así como el área superficial específica y una capacidad superior para absorber la longitud de onda utilizada para realizar las corridas fotocatalítica (Ramírez-Rave et al., 2020)

Tabla 1 Fotocatalizadores modificados con aminas aplicados en fotocatalisis.

Fotocatalizador	Aplicación	Rendimiento	Referencia
ZnS-etilendiamina	Producción de hidrógeno	2547 $\mu\text{mol g}^{-1}$ de H_2	(Moon et al., 2023)
ZnS-4,4-bipiridina	Producción de hidrógeno	210 $\mu\text{mol g}^{-1}$ de H_2	(Ramírez-Rave et al., 2020)
ZnS-4,4-bipiridina	Reducción de 4-Nitrofenol	Reducción de 4NF a 4AF en 30 minutos.	(Ramírez-Rave et al., 2015)
In_2O_3 -etilendiamina	Hidrogenación de CO_2	1814.73 $\mu\text{mol g}^{-1}$ de CO_2	(Guan et al., 2024)
ZnS(en) _{0.5}	Reducción de Cr (VI)	Reducción de Cr (VI) en 180 minutos	(Hernández-Gordillo et al., 2012b)

Esto se debe a que, en la modificación, el ligando orgánico se acomoda entre las capas de este material y no en la superficie de la nanopartícula comportándose como ligando con un solo enlace o fisisorbido. Por esta razón, la luz es capaz de penetrar de forma más eficiente en la superficie del semiconductor, y el borde de absorción resultante en este material es más intenso en comparación con otros catalizadores. (Ramírez-Rave et al., 2020)

La importancia del papel de las aminas ha demostrado un gran interés en varios campos de investigación, ya que los cationes amina están interconectados con los aniones de la parte inorgánica por enlaces de hidrógeno que en consecuencia forman estructuras supramoleculares y exhiben propiedades ópticas interesantes. En general, los materiales orgánicos se pueden distinguir de otros porque dentro de las propiedades más peculiares es que estos compuestos emanan de la deslocalización electrónica a lo largo de los dobles enlaces como son los anillos aromáticos y el doble enlace etileno, así como la presencia de grupos aceptores de electrones y donadores de electrones (Zouari et al., 2023).

Cabe mencionar que el componente orgánico presente en un material híbrido (orgánico-inorgánico) puede adoptar una variedad de roles dependiendo de su estructura, carga y presencia de sitios heterometálicos, por ejemplo, puede actuar como un catión de compensación de carga, como ligando en un centro de metal de transición secundario y como agentes estabilizadores de la estructura o agentes directores de la estructura para influir en las geometrías de coordinación (Khajavian et al., 2021).

1.2.8 Melamina

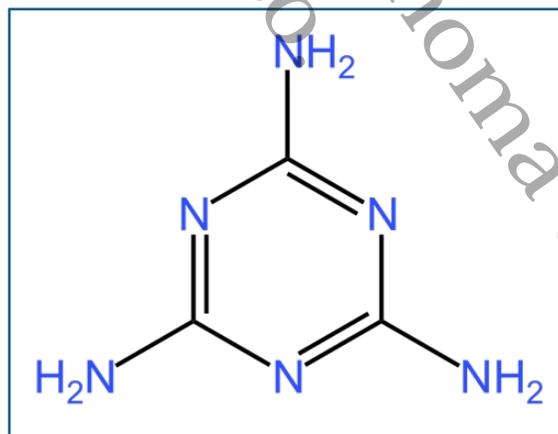
La melamina, es un compuesto orgánico fabricado comercialmente que se deriva de la urea y produce subproductos como el ácido cianúrico, la ammelina y el ameluro, se caracteriza por ser un polvo fino, de color blanco e inoloro a temperatura ambiente. Es importante mencionar que este compuesto tiene un 66 % de nitrógeno en peso molecular. Por otra parte, estudios recientes han demostrado que la melamina tiene baja toxicidad ya sea en organismos acuáticos o terrestres; sin

embargo, la combinación de melamina y ácido cianúrico crea cristales, que pueden inducir daño renal agudo (Kalambate et al., 2024).

En el caso de la melamina, sólo se forma un tipo de enlace de hidrógeno entre las moléculas de melamina, lo que da como resultado una estructura inestable del agregado supramolecular. Por tanto, es necesario participar con otras moléculas para formar agregados estables auto ensamblados con melamina (Liang et al., 2021).

La melamina contiene grupos amino y puede formar enlaces de hidrógeno con muchos grupos funcionales (figura 6). Al mismo tiempo, la melamina también contiene un anillo de benceno, lo que le confiere la capacidad de formar interacciones en capas. Por lo tanto, el sistema de autoensamblaje de melamina puede formar varias unidades estructurales regulares independientes a través de enlaces de hidrógeno y la interacción de apilamiento π - π . Encontrar materiales que contengan grupos funcionales y que puedan auto ensamblarse con melamina es uno de los puntos clave (Liang et al., 2021).

Figura 6 Estructura química de la melamina



A continuación, en la Tabla 2 encontramos el uso de esta amina como materia prima para la reducción de contaminantes o la producción de hidrógeno.

Tabla 2 Aplicación de la melamina en la fotocatalisis

Materia prima	Producto	Aplicación	Rendimiento	Referencia
Melamina, benzoico y ácido Ce $(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Nanolámina g- C_3N_4 codopada con C, Ce	Reducción de tetraciclina	90.1% después de 60 min, 99.4% después de 120 min	(Wu et al., 2020)
Melamina, cianúrico y 2,2,4-diamino-6-cloro-triazina [1,3,5]	Nanoláminas porosas de g- C_3N_4	Reducción de Rodamina B	99% después de 15 min	(D. Tang et al., 2020)
Melamina e hidróxido de sodio	g- C_3N_4 poroso en capas	Reducción de azul de metileno	100% después de 60 min	(Zhang et al., 2019)
Melamina y sulfato de hidroxilamina	Nanotubos g- C_3N_4 ricos en N	Producción de hidrógeno	180.62 $\mu\text{mol} \cdot \text{h}$	(Xu et al., 2020)
Acetato de cobre y Melamina	Cu modificado g- C_3N_4	Reducción de nitrobeneno	97% de reducción	(Hou et al., 2020)

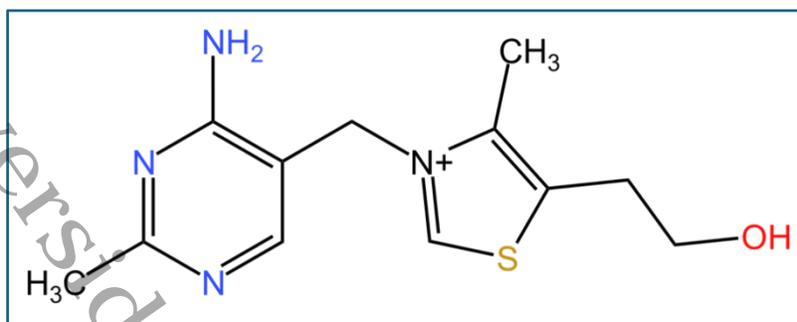
Cabe mencionar, que se ha reportado un estudio del uso de gel polimérico Ag-melamina, en la reducción de 4NF, con una efectividad del 97%, sin embargo no se han encontrado investigaciones acerca de la modificación del ZnS con melamina (Das et al., 2021).

1.2.9 Tiamina

El químico estadounidense R.R. Williams determinó la estructura de la tiamina en 1934. Primero se llamó “aneurina” por vitamina antineurítica, y más tarde se acordó internacionalmente llamarla “tiamina” por “vitamina que contiene azufre” (Bettendorff, 2020).

La molécula de tiamina está compuesta por dos anillos heterocíclicos, que forman un sistema de pirimidina con un grupo amino y tiazol azufrado conectados entre sí por un puente corto de metileno (figura 7). Debido a la carga positiva desequilibrada ubicada en el átomo de nitrógeno en el anillo de tiazol, toda la molécula tiene una carga positiva y forma sales de tiazolonio (Mrowicka et al., 2023).

Figura 7 Estructura química de la tiamina



El nombre químico de la tiamina (vitamina B) es 3-[(4-amino-2-metil-5-pirimidinil) metil]-5-(2-hidroxietil)-4-metiltiazolium. Si bien la tiamina se encuentra normalmente en su forma libre en las plantas, tiende a ocurrir como difosfotiamina en los animales (Mrowicka et al., 2023).

En la actualidad no existen reportes del uso de la tiamina en la reducción de contaminantes como el 4-nitrofenol (4NF) o el cromo (VI), sin embargo, se han reportado estudios del uso de hidrocloreuro de tiamina sintetizado con circonio, en donde demuestran una excelente conversión de CO_2 en carbonatos cíclicos exhibiendo una actividad muy alta, con una conversión de epiclorhidrina de 96. % y selectividad de carbonatos cíclicos del 99% después de 24 h, utilizado como fuente de luz visible una lámpara de 250 W y $\lambda > 360$ nm, en condiciones puras a una presión de CO_2 de 1 bar (A. Kumar et al., 2021).

1.3 Justificación

Los efluentes producidos por la industria, como el 4-nitrofenol (4NF) y el cromo hexavalente (Cr (VI)) tienen efectos negativos en el medio ambiente y en la vida del ser humano (principalmente la producción de enfermedades cancerígenas), debido a la estructura química y la alta solubilidad que posee en el agua.

Para eliminar el 4NF en el efluente, el mayor desafío es que el grupo nitro en el anillo fenólico del 4NF, lo hace altamente soluble en agua y difícil de descomponer. Recientemente, el procedimiento de reducción de 4NF por fotocatalisis ha sido aceptado como una técnica verde y sostenible debido a sus condiciones de reacción suaves, alta eficiencia y bajo consumo de energía. En este procedimiento los radicales activos, como los radicales hidroxilo y superóxido, atacarán a los contaminantes orgánicos (Jiang et al., 2021). Cabe mencionar que esta técnica de fotoreducción también ha sido utilizada exitosamente para la reducción del cromo (VI) a cromo (III).

Según investigaciones anteriores, existen una variedad de metales nobles, como el platino (Pt), el oro (Au), la plata (Ag) y el rutenio (Ru), que tienen el potencial de acelerar el proceso de reducción de contaminantes. Sin embargo, los altos precios de estos catalizadores y su disponibilidad limitada impiden su uso generalizado. Actualmente se ha generado un mayor interés en la síntesis de catalizadores con tamaño y forma controlados para superar este reto, produciendo nanoestructuras con una amplia gama de morfologías, incluidos alambres, varillas, cerdas, placas, poliedros y nanoestructuras ramificadas (Sathishkumar et al., 2023).

Actualmente algunos de los semiconductores utilizados como fotocatalizadores en la reducción de efluentes tóxicos son los sulfuros metálicos. Hay estudios que demuestran que el ZnS, CuS, CdS sintetizados, se consideran fotocatalizadores prometedores para una mayor reducción de contaminantes tóxicos, incluidos pesticidas, fenoles y otros compuestos orgánicos en las industrias (Ayodhya & Veerabhadram, 2019).

Dentro de esa clasificación de catalizadores el ZnS se ha denominado como uno de los más aplicados, debido a su estabilidad química y física, su bajo costo y su baja

toxicidad. Sin embargo, si el ZnS no está bien controlado, puede producir aglomeración. Además, la energía de banda prohibida ancha y los defectos inherentes hacen que el ZnS reaccione mal a la luz visible o la luz solar. Y lo que es más importante, el ZnS tiene un efecto fotocatalítico deficiente debido a su autooxidación, lo que dificulta su desarrollo. En el sistema de investigación actual, el ZnS se combina principalmente con otras sustancias con brechas de banda relativamente estrechas para paliar estos defectos (Jiang et al., 2021). Por ejemplo, la modificación del ZnS/ZnO con hexametildiamina en distintas concentraciones demostró haber mejorado en su actividad fotocatalítica, además de su estructura (García-Mendoza et al., 2022).

Cabe destacar que se han realizado estudios sobre la síntesis de sulfuro de zinc con moléculas orgánicas, dando resultados favorables para la fotoreducción de contaminantes. Por esta razón surge el interés de modificar las propiedades del ZnS con dos moléculas orgánicas distintas, para la mejora en la fotoreducción de contaminantes.

1.4 Pregunta de investigación

¿La modificación del ZnS con aminas permitirá reducir fotocatalíticamente el 4-Nitrofenol (4NF) a 4-Aminofenol (4AF) y el Cr (VI) a Cr (III)?

1.5 Hipótesis

Existe una mejora en la velocidad de reacción en la reducción fotocatalítica de 4-Nitrofenol (4NF) a 4-Aminofenol (4AF) y del Cr (VI) al Cr (III) modificando el ZnS con tiamina y melamina.

1.6 Objetivos

1.6.1 General

Analizar la eficiencia fotocatalítica del ZnS modificado con melamina y tiamina en la fotorreducción del 4NF y Cr (VI) en fase acuosa.

1.6.2 Específicos

- Determinar la diferencia del efecto de las aminas en las propiedades morfológicas y estructurales de la síntesis del ZnS.
- Evaluar los efectos de las aminas en el valor de la banda prohibida de la síntesis del ZnS.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.



Capítulo 2. Desarrollo experimental



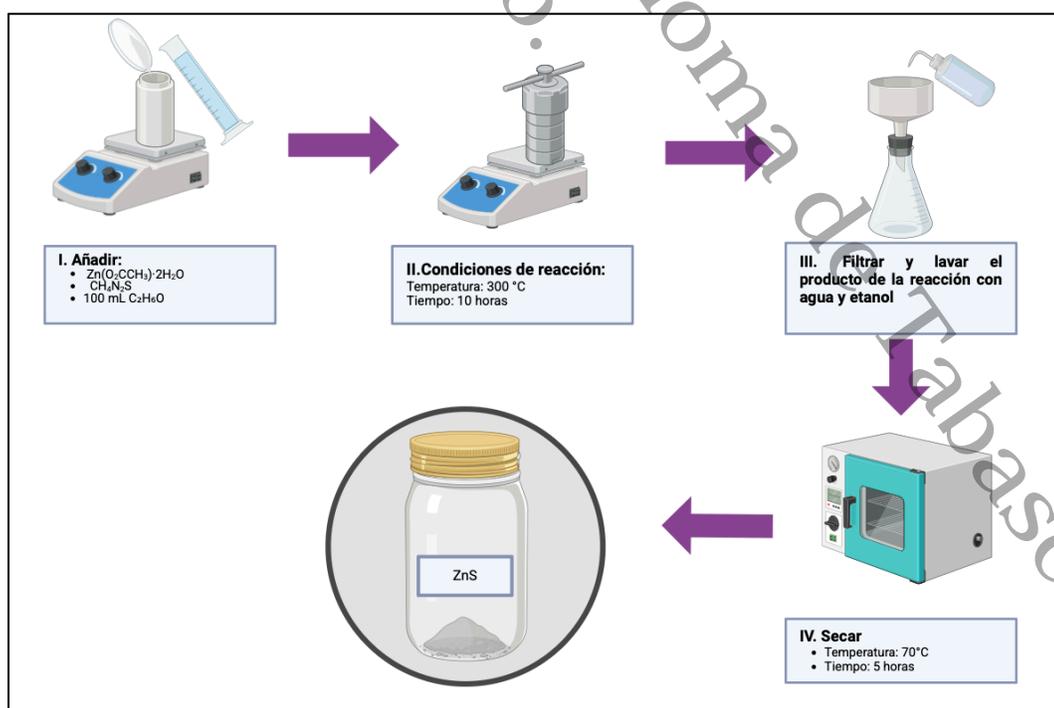
2.1 Síntesis de los catalizadores

El método utilizado para la síntesis de cada uno de los fotocatalizadores es el solvotérmico, que consiste en calentar soluciones a altas temperaturas (mayores al punto de ebullición del disolvente) en recipientes cerrados, para ello se utilizó como disolvente el etanol.

2.1.1 ZnS

Para sintetizar el sulfuro de zinc (ZnS) se añadió en un recipiente de teflón acetato de zinc ($\text{ZnC}_4\text{H}_6\text{O}_4$, Sigma-Aldrich, 98%) y tiourea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$, Meyer, 99%) en relación 1:3 molar. Así mismo, se agregó 100 mL de etanol como disolvente. Posterior a esto, se cerró herméticamente el recipiente en un autoclave y se mantuvo en agitación constante durante 10 horas a una temperatura de 300 °C. Una vez que se terminó el tiempo, se dejó enfriar a temperatura ambiente para poder manipularlo. El sólido obtenido se recuperó mediante filtración al vacío, en donde se realizaron lavados con 50 mL de agua desionizada y 50 mL de etanol. Finalmente, el sólido recuperado se llevó al horno de secado, durante 5 h a 70°C (figura 8).

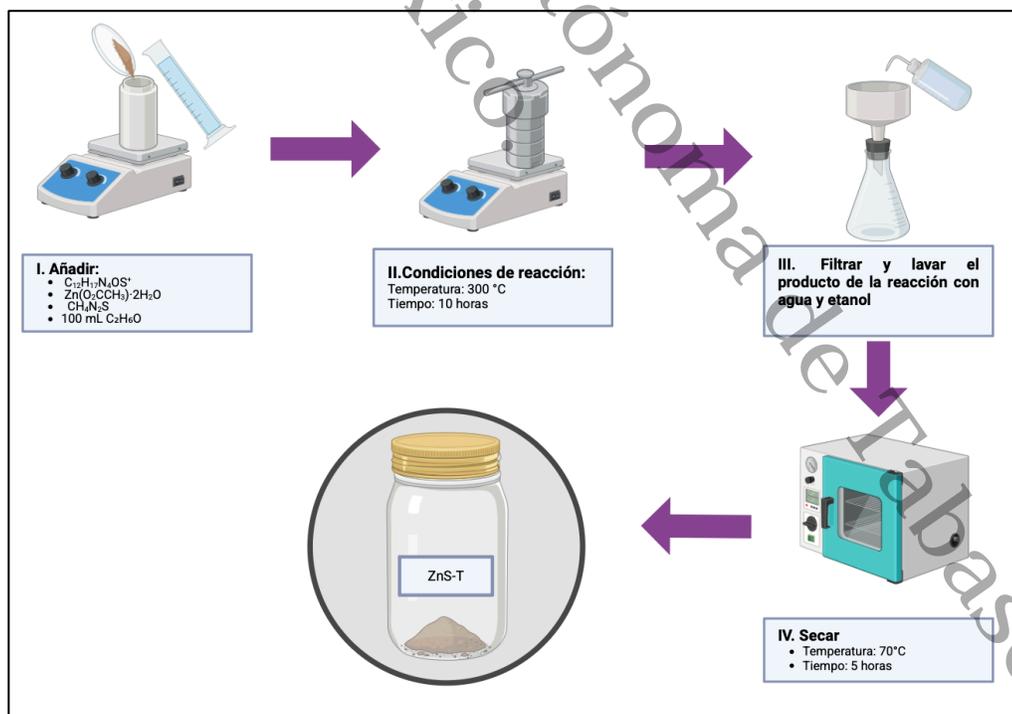
Figura 8 Diagrama de flujo de la síntesis de ZnS



2.1.2 ZnS-T

En la síntesis del ZnS con la tiamina (ZnS-T) se añadió en un recipiente de teflón acetato de zinc ($\text{ZnC}_4\text{H}_6\text{O}_4$, Sigma-Aldrich, 98%) y tiourea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$, Meyer, 99%) en relación 1:3 molar, además, adicionalmente se añadió clorhidrato de tiamina ($\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{ClN}_4\text{OS}\cdot\text{HCl}$, Sigma-Aldrich, 99%) (considerando una relación 1:1 molar entre la tiamina y la cantidad de melamina añadida en el ZnS-M). Así mismo, se agregó 100 mL de etanol como disolvente. Posterior a esto, se cerró herméticamente el recipiente en un autoclave y se mantuvo en agitación constante durante 10 horas a una temperatura de 300°C . Una vez que se terminó el tiempo, se dejó enfriar a temperatura ambiente para poder manipularlo. El sólido obtenido se recuperó mediante filtración al vacío, en donde se realizaron lavados con 50 mL de agua desionizada y 50 mL de etanol. Finalmente, el sólido recuperado se llevó al horno de secado, durante 5 h a 70°C (figura 9).

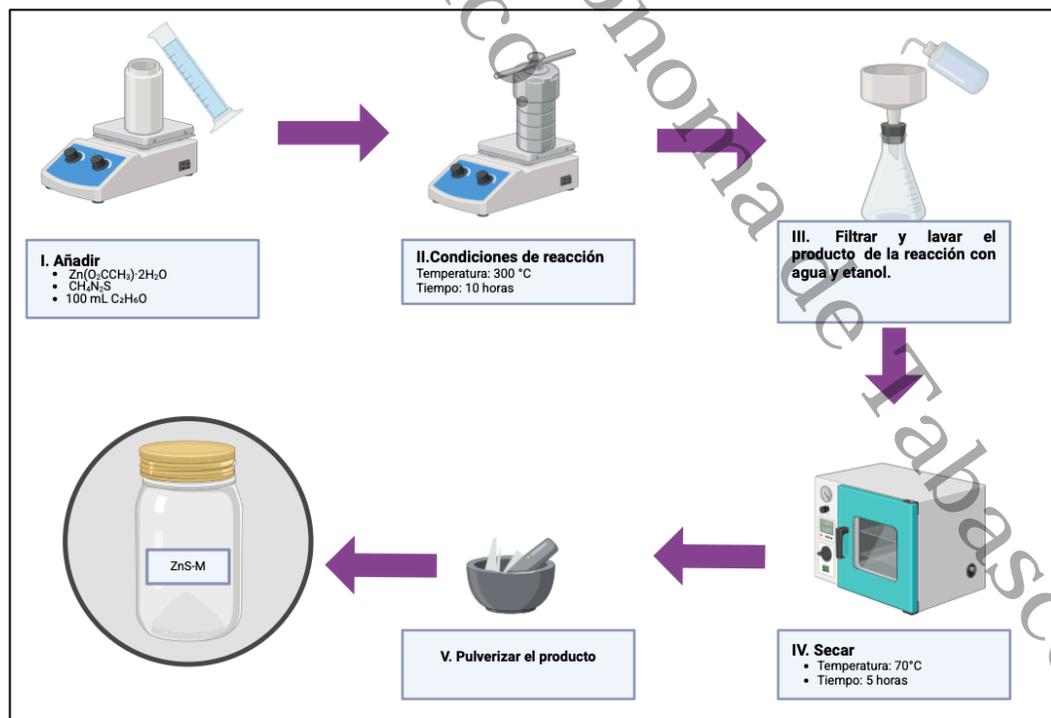
Figura 9 Diagrama de flujo de la síntesis de ZnS con tiamina



2.1.3 ZnS-M

En la figura 10 se observa el esquema de la síntesis del ZnS con la melamina (ZnS-M), en este procedimiento se añadió en un recipiente de teflón acetato de zinc ($\text{ZnC}_4\text{H}_6\text{O}_4$, Sigma-Aldrich, 98%) y tiourea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$, Meyer, 99%) en relación 1:3 molar, además, se añadió melamina ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$, Sigma-Aldrich, 99%) considerando una relación 1:1 molar respecto a la cantidad de tiamina añadida en la síntesis del catalizador ZnS-T. Así mismo, se agregó 100 mL de etanol como disolvente. Posterior a esto, se cerró herméticamente el recipiente en un autoclave y se mantuvo en agitación constante durante 10 horas a una temperatura de 300 °C. Una vez que se terminó el tiempo, se dejó enfriar a temperatura ambiente para poder manipularlo. El sólido obtenido se recuperó mediante filtración al vacío, en donde se realizaron lavados con 50 mL de agua desionizada y 50 mL de etanol. Finalmente, el sólido recuperado se llevó al horno de secado, durante 5 h a 70°C y posterior a esto se trituró para obtener partículas finas.

Figura 10 Diagrama de flujo de la síntesis del ZnS con melamina



Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

Capítulo 3.

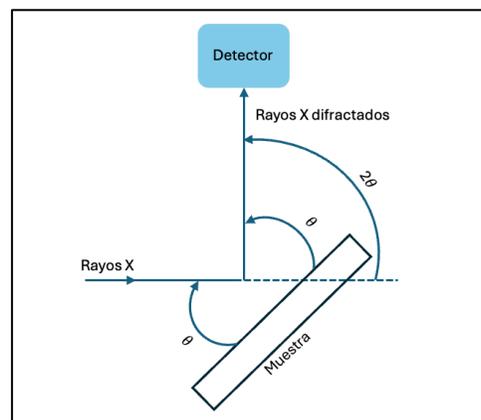
Caracterización de los materiales

Para el análisis e identificación de las propiedades ópticas, morfológicas, estructurales, además de su estabilidad térmica, se utilizaron 6 técnicas, dentro de las que encontramos DRX, FTIR, Fisisorción de N₂, Espectroscopía UV-vis por Reflectancia Difusa, TGA, DSC y TEM.

3.1 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica para caracterizar materiales cristalinos. Es útil para determinar la estructura, la orientación del cristal, el defecto del cristal, la deformación y el espaciamiento atómico. El análisis de difracción de rayos X ocurre cuando un haz monocromático de rayos X ($\lambda_{\text{incidente}}$) bombardea la muestra objetivo con un ángulo que respeta la ley de Bragg, en este debe existir una igualdad entre el ángulo de desviación del haz de rayos X y el ángulo de incidencia. La radiación emitida se define mediante un sistema de rendijas conocidas como rendijas de Soller y ventanas situadas antes y después de la muestra. Esta última se extiende en forma de polvo sobre un portaobjetos de vidrio que gira con un movimiento uniforme alrededor de un eje situado en su plano (círculo goniométrico) provocando un aumento en el número de orientaciones posibles de los planos reticulares. Posteriormente un detector mide la intensidad del haz de rayos X difractado en función de los ángulos de difracción. Gira alrededor del mismo eje, pero a una velocidad dos veces superior a la de la muestra (figura 11). Para un ángulo de incidencia θ , el ángulo medido por el movimiento del medidor será 2θ (Baillot & Deshayes, 2017).

Figura 11 Esquema de la interacción de los rayos X con la muestra



Nota. Adaptado de "Tools and Analysis Methods of Encapsulated LEDs" (p.101), por Baillot & Deshayes, 2017, Journal Reliability Investigation of LED Devices for Public Light Applications.

En general el principio de difracción de rayos X se puede ejemplificar considerando un haz de rayos X con una longitud de onda λ (1-100Å) que incide en un ángulo θ sobre un material difractante con un conjunto de planos cristalinos con un espaciamiento d (2-6Å) (Bergström, 2015).

Considerando lo anterior un concepto de esta técnica es que la interferencia constructiva se lleva a cabo cuando las intensidades de las ondas se suman entre sí mientras que las ondas se cancelan entre sí en la mayoría de las direcciones a través de la interferencia destructiva, determinada por la ley de Bragg (ecuación 9) (Mohamed et al., 2020).

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde:

- d : es el espaciamiento entre planos de difracción
- θ es el ángulo de incidencia
- n es un entero
- λ es la longitud de onda del haz

Por otro lado es importante mencionar que mediante esta técnica es posible determinar el tamaño de cristalito utilizando la ecuación de Scherrer (ecuación 10):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Ecuación 10}$$

Donde:

- D es el tamaño de cristalito
- λ es la longitud de onda del haz de rayos X
- β es la anchura del pico a la altura media de este (Full Width at Half of the Maximum Intensity, FWHM)
- K es la constante de Scherrer o factor de forma (0.94)

Esta técnica se utilizará para el análisis de la estructura cristalina de los catalizadores, la distancia interplanar y el tamaño de cristalito, esta se llevó a cabo en el equipo Bruker Advance Eco D8 con radiación $\text{CuK}\alpha=1.5406 \text{ \AA}$ y un rango de escaneo 2θ de 10-70°.

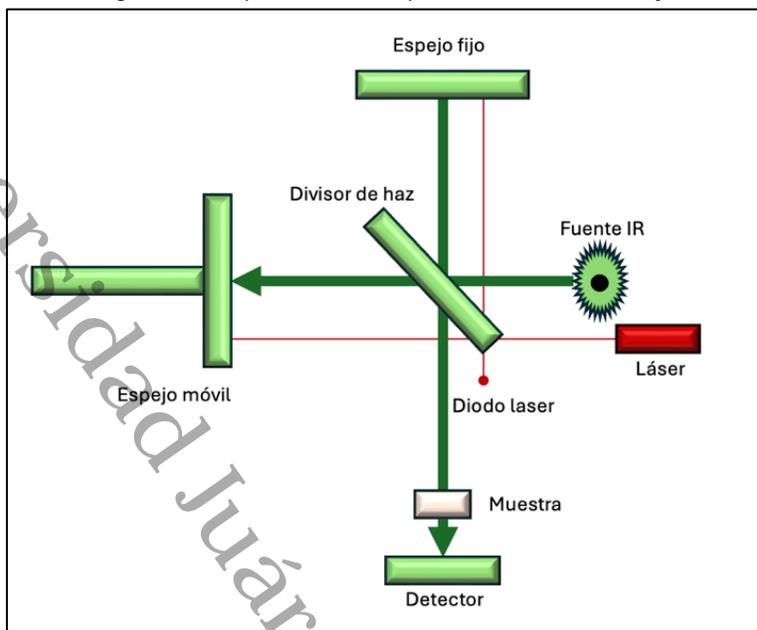
3.2 Análisis FTIR

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), es la técnica que permite investigar las propiedades vibracionales de los grupos funcionales de materiales orgánicos, inorgánicos y polímeros, que son sensibles a cambios estructurales minúsculos, mediante espectros infrarrojos de absorción. Técnicamente, el rango de longitud de onda de interés está entre los 2 a $2.5\mu\text{m}$ ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) que es la región del infrarrojo medio, en donde se observan dos tipos principales de vibraciones: vibraciones a lo largo de los enlaces químicos, llamadas vibraciones de estiramiento (ν), que implican cambios en la longitud de enlace; y vibraciones de flexión (δ -en el plano, π -fuera del plano) (Mohamed et al., 2020).

Cabe mencionar que cada molécula tiene una huella digital única que se puede identificar entre los $1500\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$, lo que convierte a esta técnica en una de las más importantes en el análisis de las propiedades de los materiales.

A continuación, se observa la figura 12, que muestra el esquema del funcionamiento de un espectrómetro FTIR típico, este incluye una fuente, una celda muestra, un detector, un amplificador, un convertor A/D (analógico/digital) y una computadora. La radiación de las fuentes llega al detector después de pasar por el interferómetro. La señal se amplifica y se convierte en una señal digital mediante el convertor A/D y el amplificador, después la señal se transfiere a la computadora donde se realiza la transformada de Fourier (Titus et al., 2018).

Figura 12 Esquema de un espectrofotómetro infrarrojo



Nota. Adaptado de "Nanoparticle characterization techniques" (p.314), por Titus et al., 2018, en Green synthesis, characterization and applications of Nanoparticle.

Para confirmar la presencia del material orgánico e inorgánico en cada uno de los materiales sintetizados se utilizó la técnica FTIR, empleando el equipo Thermo Nicolet iS50 en el modo ATR de 4000 a 400 cm^{-1} .

3.3 Análisis termogravimétrico (TGA) y DSC

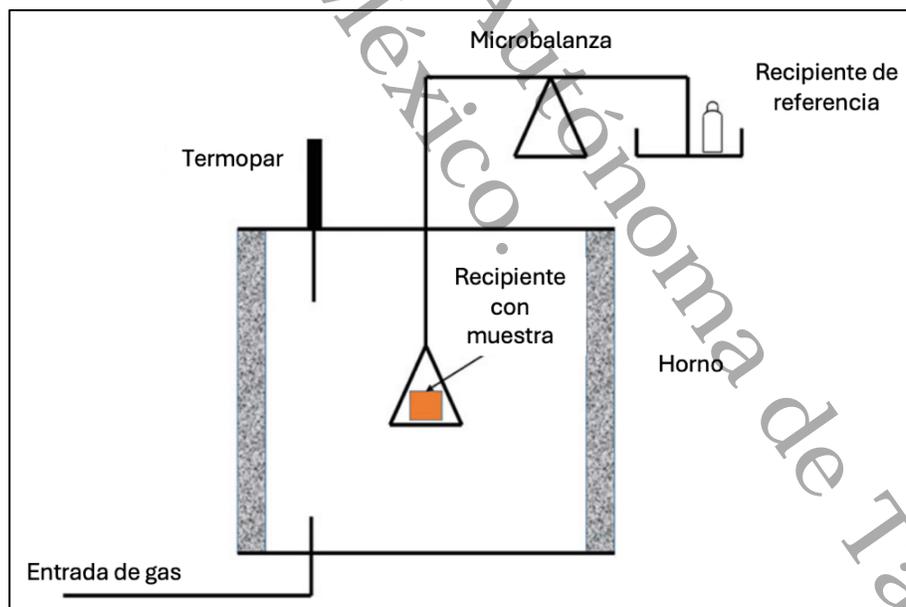
El análisis termogravimétrico (TGA) permite analizar el cambio de peso (wt%) del material en función del tiempo (min^{-1}) y la temperatura ($^{\circ}\text{C}^{-1}$) utilizando un analizador termogravimétrico (TG). El cambio de peso del material durante el análisis se registra en una computadora como una serie de datos complejos. Como resultado, se obtienen curvaturas (termogramas) a partir del método TGA, que incluyen curvaturas de perfil térmico, TG y termogravimétricas diferenciales (DTG). El TGA es una curva con un perfil de línea descendente que significa la pérdida de peso del material. Mientras tanto, DTG presenta una curva obtenida a partir del diferencial de la curva TGA (Aniza et al., 2024).

Esta técnica permite caracterizar materiales que exhiben pérdida o ganancia de peso debido a la sorción/desorción de volátiles, descomposición, oxidación y reducción. Mediante los estudios de TGA, se puede obtener información sobre la

estabilidad térmica de los materiales, la estabilidad oxidativa de los materiales, la composición de los sistemas multicomponentes, la vida útil estimada de un producto, la cinética de descomposición de los materiales, el efecto de las atmósferas reactivas o corrosivas sobre los materiales y el contenido de humedad y volátiles de los materiales (Pindelska et al., 2017).

Esta técnica consiste en colocar la muestra en un “plato de muestra” que está conectado con el elemento sensible a la masa (la microbalanza), y definir condiciones de temperatura de acuerdo con un programa de temperatura personalizado que en ciertos casos puede alcanzar hasta los 2000°C, además de que puede incluir pasos isotérmicos y de rampa con diferentes velocidades de calentamiento mientras que la temperatura se mide con termopares que están en contacto con el recipiente de la muestra (figura 13) (De Blasio, 2019).

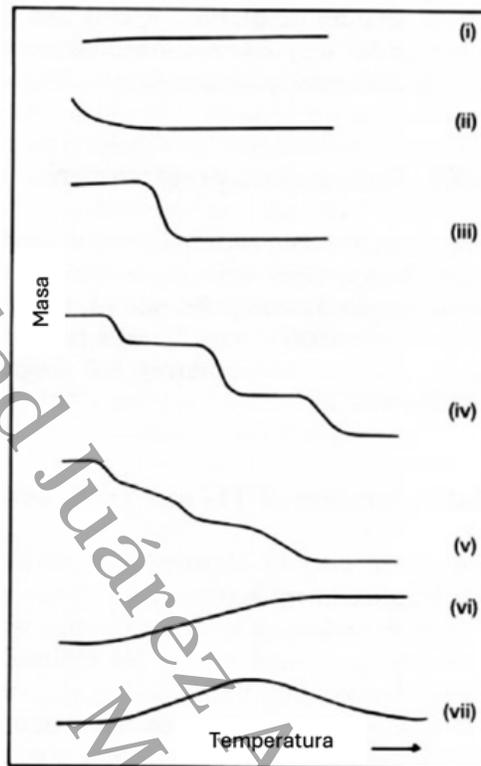
Figura 13 Representación esquemática del método termogravimétrico.



Nota. Adaptado de Green Energy and Technology (p.92), por De Blasio, 2019,

Para evaluar el comportamiento de las curvas obtenidas del TG, se tiene que tomar en cuenta la figura 14, que representan algunas curvas características de los análisis de termogravimetría (García-León et al., 2018).

Figura 14 Curvas termogravimétricas



Nota. Adaptado de "Caracterización térmica de mezclas de arcillas utilizadas en la fabricación de productos de mampostería para la construcción" (p.24), por García-León, 2018, Revista Colombiana de Tecnologías de Avanzada (RCTA), 1(31).

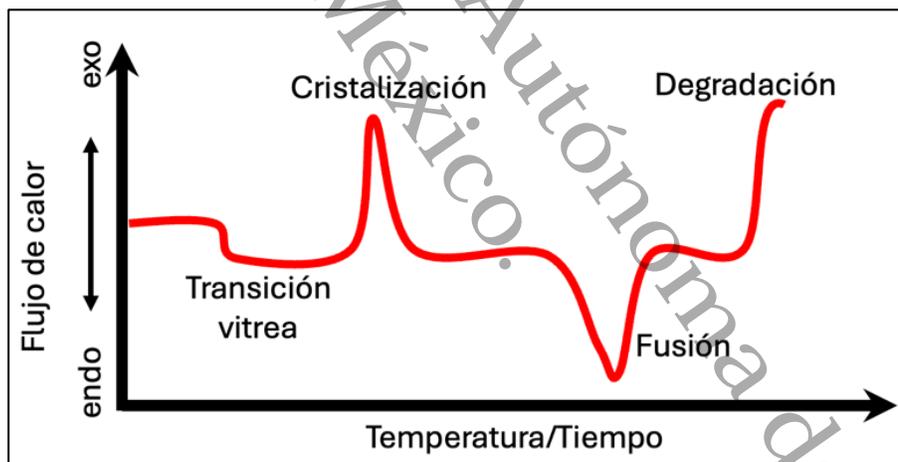
De acuerdo con García-León et al. (2018), las curvas termogravimétricas se pueden interpretar de la siguiente manera:

- **Tipo (i).** La muestra no sufre descomposición con pérdida de productos volátiles en el rango de temperatura mostrado
- **Tipo (ii).** Una pérdida de masa inicial es característica de procesos de desorción o secado.
- **Tipo (iii).** Esta curva representa la descomposición de la muestra en un proceso simple.
- **Tipo (iv).** Se indica una descomposición multietapa con intermedios relativamente estables.
- **Tipo (v).** Esta curva indica una descomposición multietapa, pero los productos intermedios no son estables.

- **Tipo (vi).** Se observa una ganancia de masa como consecuencia de la reacción de la muestra con la atmósfera que la rodea.
- **Tipo (vii).** El producto de una reacción de oxidación se descompone a temperaturas más elevadas.

Por otra parte, es importante mencionar que el TG también permite realizar análisis DSC (Calorimetría diferencial de barrido). Esta técnica consiste en determinar la cantidad de calor que es absorbida o liberada por una sustancia que sufre un cambio físico o químico. Tal cambio altera la energía interna mejor conocida como entalpía (ΔH) de la sustancia. Los procesos que aumentan ΔH , como la fusión, la evaporación o la transición vítrea, se denominan endotérmicos, mientras que los que reducen ΔH , como la cristalización, el curado progresivo y la descomposición, se denominan exotérmicos. A continuación, se presenta la figura 15, que representa la curva característica del DSC (Tajeddin, 2015).

Figura 15. Diagrama esquemático de la curva DSC



Nota. Adaptado de "Natural nano-based polymers for packaging applications" (p.268), por Tajeddin, 2015, *Advanced Structured Materials*, 74.

Para determinar la estabilidad térmica de los materiales sintetizados se utilizó la técnica del TGA y DSC mediante el analizador termogravimétrico y diferencial de barrido Setaram LABSYS evo DTA/DSC, considerando un rango de temperatura de 25°C a 900°C, con una rampa de temperatura de 10 °C/min.

3.4 Fisisorción de N₂

La técnica de fisisorción de nitrógeno permite determinar áreas de superficie específicas, volúmenes y distribución de tamaño de poros, así como obtener información sobre las características de la red de poros a partir de isothermas de fisisorción.

Es importante comprender los principios de los fenómenos de adsorción de gases y su relación con las propiedades estructurales para poder realizar una caracterización textual confiable basada en la fisisorción, ya que la fisisorción ocurre cuando un gas adsorbente (adsorbato) se pone en contacto con la superficie de un sólido (el adsorbente). Cabe mencionar que la densidad de las moléculas de gas aumenta cerca de la superficie debido a las fuerzas de van der Waals y que aquellas que se encuentran dentro del espacio de mayor densidad se denominan adsorbato. A continuación, se presenta la tabla 3, con la clasificación de los poros de acuerdo con su tamaño para tener una mejor interpretación de los datos de esta técnica (Schlumberger & Thommes, 2021).

Tabla 3 Clasificación de los poros de acuerdo con su tamaño.

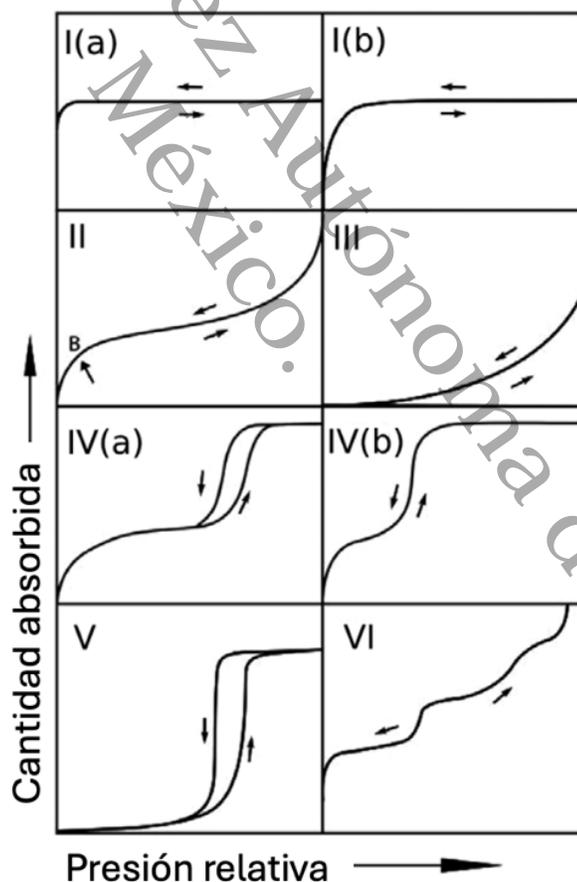
	Tamaño de poro
Nanoporo	Ancho de poro ≤ 100 nm
Macroporo	Ancho de poro > 50 nm
Mesoporo	Ancho de poro de 2- 50 nm
Microporo	Ancho de poro < 2 nm
Ultramicroporos	Ancho de poro < 0.7 nm
Supermicroporos	0.7 nm $<$ ancho de poro < 2 nm

Los datos de adsorción a menudo se adquieren en forma de isothermas de adsorción, es decir, la cantidad adsorbida se registra como una función de la presión del

adsorbente a temperatura constante. Para las isothermas subcríticas, se realiza una gráfica de la cantidad adsorbida contra la presión relativa P/P^0 (con la presión de saturación P^0). Sin embargo, debe tenerse en cuenta que el término isoterma de adsorción generalmente se usa para adsorción y desorción (Schlumberger & Thommes, 2021).

La forma de la isoterma de adsorción de fluidos puros sobre superficies planas y materiales porosos depende de la interacción entre la fuerza de las interacciones fluido-pared y fluido-fluido, junto con los efectos de confinamiento causados por la estructura porosa del adsorbente. En este contexto, de acuerdo con la IUPAC es posible llegar a una clasificación de tipos de isothermas características (figura 16) (Schlumberger & Thommes, 2021).

Figura 16 Clasificación de isothermas de acuerdo con la IUPAC



Nota. Adaptado de "Characterization of Hierarchically Ordered Porous Materials by Physisorption and Mercury Porosimetry—A Tutorial Review" (p.4), por Schlumberger & Thommes, 2021, Advanced Materials Interfaces, 8.

El llenado de microporos estrechos, es decir, ultramicroporos de un ancho menor que 0.7 nm con adsorbentes como nitrógeno (77 K) y argón (87 K) da lugar a isothermas Tipo I (a), mientras que las isothermas Tipo I(b) se encuentran para materiales que presentan una distribución de tamaño de poro más amplia, incluidos supermicroporos y mesoporos estrechos (menor de 2.5 nm) (Schlumberger & Thommes, 2021).

Por otra parte, la isoterma de tipo II se obtiene con un adsorbente no poroso o macroporoso que representa una adsorción monocapa-multicapa sin restricciones. El punto B, es el comienzo de la sección media casi lineal de la isoterma, se toma a menudo para indicar la etapa en la que la cobertura de la monocapa está completa y la adsorción multicapa está a punto de comenzar. La isoterma de tipo III es convexa al eje P/P^0 en todo su rango y, por lo tanto, no presenta un punto B. Son poco comunes y las interacciones adsorbato-adsorbato juegan un papel importante en este tipo de sistema (Onwuka & Chibuzo Igwe, 2019).

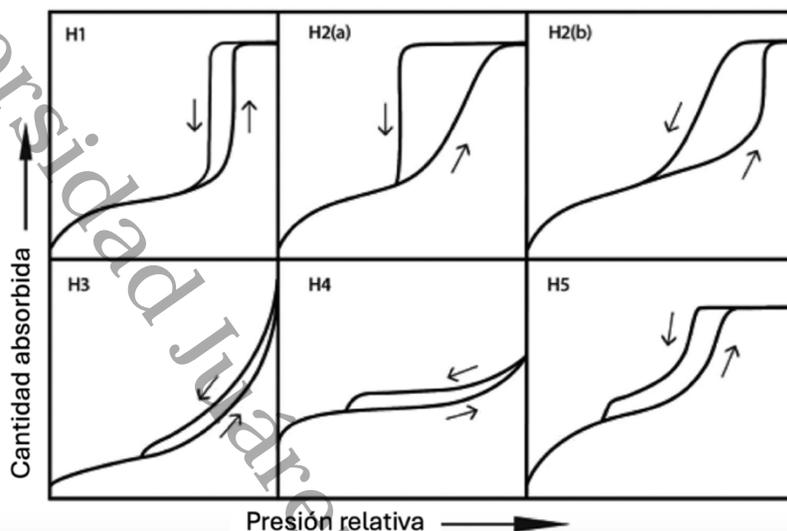
Ahora bien, las isothermas de tipo IV(a) con histéresis se pueden distinguir de las isothermas de tipo IV(b) sin histéresis. La histéresis se presenta cuando el ancho de poro excede cierto ancho crítico que depende del adsorbente y la temperatura. Para el nitrógeno y el argón a -196.15 y -186.15 °C, respectivamente, la histéresis ocurre para poros mayores de 4 nm. Por el contrario, los adsorbentes que tienen mesoporos más pequeños muestran un comportamiento de adsorción completamente reversible que conduce a una isoterma de tipo IV(b) (Schlumberger & Thommes, 2021).

Por otro lado, la isoterma Tipo V no es tan común y está relacionada con la isoterma Tipo III en que la interacción adsorbente-adsorbato es débil, pero se obtiene con ciertos adsorbentes porosos. Finalmente, la isoterma Tipo VI es aquella que exhibe una adsorción multicapa escalonada sobre una superficie uniforme no porosa, en la que la agudeza de los escalones depende del sistema y de la temperatura (Onwuka & Chibuzo Igwe, 2019).

Cabe mencionar que existe una correlación entre la forma del bucle de histéresis y la textura del adsorbente, por lo que la IUPAC realizó una clasificación empírica de

los bucles de histéresis en 5 tipos diferentes (H1, H2(a), H2(b), H3, H4 y H5) como se puede observar en la figura 17.

Figura 17 Clasificación del bucle de histéresis de acuerdo con la IUPAC.



Nota. Adaptado de "Characterization of Hierarchically Ordered Porous Materials by Physisorption and Mercury Porosimetry—A Tutorial Review" (p.4), por Schlumberger & Thommes, 2021, Advanced Materials Interfaces, 8.

La histéresis tipo H1 está relacionada con canales con tamaños y formas uniformes, mientras que el tipo H2 está relacionada con canales con una boca de poro menor que el cuerpo del poro, por otra parte, la histéresis tipo H3 está relacionada con una distribución muy amplia del tamaño de poro y el tipo H4 corresponde a menores cantidades de mesoporos limitados por microporos (Leng et al., 2021).

Cabe señalar que para determinar las propiedades texturales de los fotocatalizadores se utilizó el equipo Quantachrome Autosorb iUtilizando, utilizando isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K. Las muestras fueron desgasificadas a 80°C.

3.5 Espectroscopía UV-visible por Reflectancia Difusa

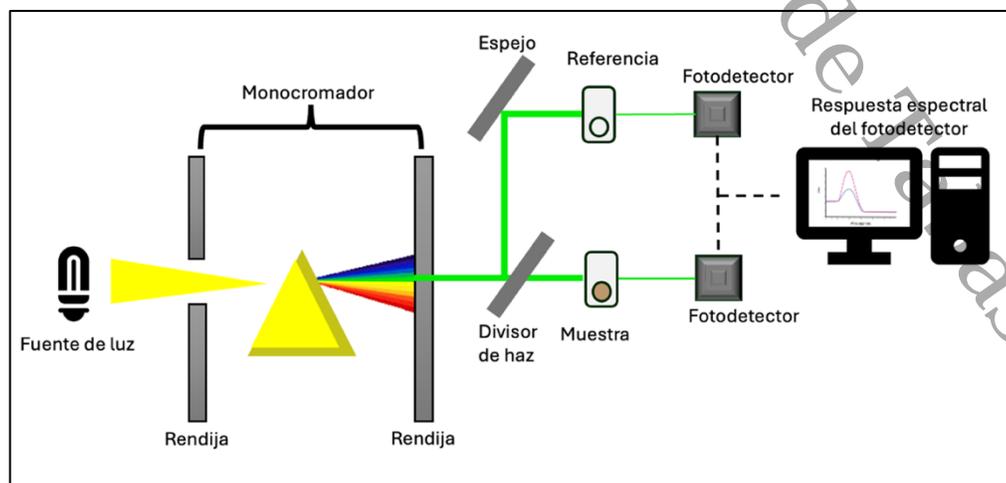
La espectroscopía UV-Vis por reflectancia difusa es una técnica utilizada para el análisis de las propiedades ópticas de los materiales. Los espectros de absorción UV provienen de la transición de electrones dentro de una molécula o un ion desde un nivel de energía más bajo a uno más alto. La radiación UV tiene suficiente energía para promover o excitar los electrones de valencia en una molécula o un

ion desde un orbital de estado fundamental a un nivel de energía más alto, orbital de estado excitado u orbital antienlazante que puede detectarse como absorción. Cabe destacar que hay tres orbitales de estado fundamental involucrados, que son: orbital molecular σ (enlazante), orbital molecular π (enlazante) y orbital atómico n (no enlazante). De igual manera, encontramos orbitales antienlazantes involucrados, como el orbital σ^* y π^* (Mandru et al., 2023).

De acuerdo con lo anterior, muchas moléculas orgánicas absorben la radiación ultravioleta o visible y esto generalmente se debe a la presencia de un grupo funcional particular. Los grupos que realmente absorben la radiación se denominan cromóforos. Algunas transiciones electrónicas son estadísticamente probables y fuertes y otras transiciones tienen una probabilidad de cero y se dice que están prohibidas, pero algunas transiciones prohibidas particularmente útiles son: absorciones $d \rightarrow d$ de metales de transición; la absorción $n \rightarrow \pi^*$ de grupos carbonilo (280 nm); y la absorción $\pi \rightarrow \pi^*$ de compuestos aromáticos (230 a 330 nm), dependiendo de los sustituyentes en el anillo de benceno (Mandru et al., 2023).

El instrumento utilizado para obtener espectros de absorción ultravioleta es el espectrofotómetro de haz doble que tiene una sola fuente y un monocromador y luego hay un divisor y una serie de espejos para hacer llegar el haz a una muestra de referencia y a la muestra a analizar, permitiendo un análisis más preciso (figura 18).

Figura 18 Esquema del espectrofotómetro UV-vis de haz doble



Nota. Adaptado de "A review on UV-visible spectroscopy" (p.92), por Mandru et al. 2023, Journal of Pharma Insights and Research (1).

Mediante la espectroscopía de absorción electrónica UV-vis es posible evaluar la banda prohibida (E_g) de un material, este valor puede variar de un autor a otro dependiendo del análisis de los espectros UV (absorción o reflectancia) y el tipo de transición considerada (directa o indirecta) (López & Gómez, 2012).

De acuerdo con lo anterior, para calcular el E_g se utilizan representaciones gráficas: $(F(R) hv)^n$ versus Energía, con $n = 1/2$ para una transición indirecta permitida, $n=3$ para una transición indirecta prohibida, $n = 2$ para una transición directa permitida y $n=3/2$ para transiciones directas prohibidas (López & Gómez, 2012).

En donde $(F(R) hv)^n$ es una modificación de la ecuación de Kubelka-Munk, que se define como la función $F(R)$ por la energía del fotón hv elevado a su correspondiente transición electrónica n .

Para el análisis de espectroscopía UV-Vis de los fotocatalizadores sintetizados se utilizó un espectrofotómetro Shimadzu UV-2600, considerando un rango de 200 a 800 nm para los espectros de reflectancia difusa, mientras que para la determinación de la banda prohibida se utilizó la ecuación de Kubelka-Munk modificada teniendo en cuenta una transición directa para los fotocatalizadores.

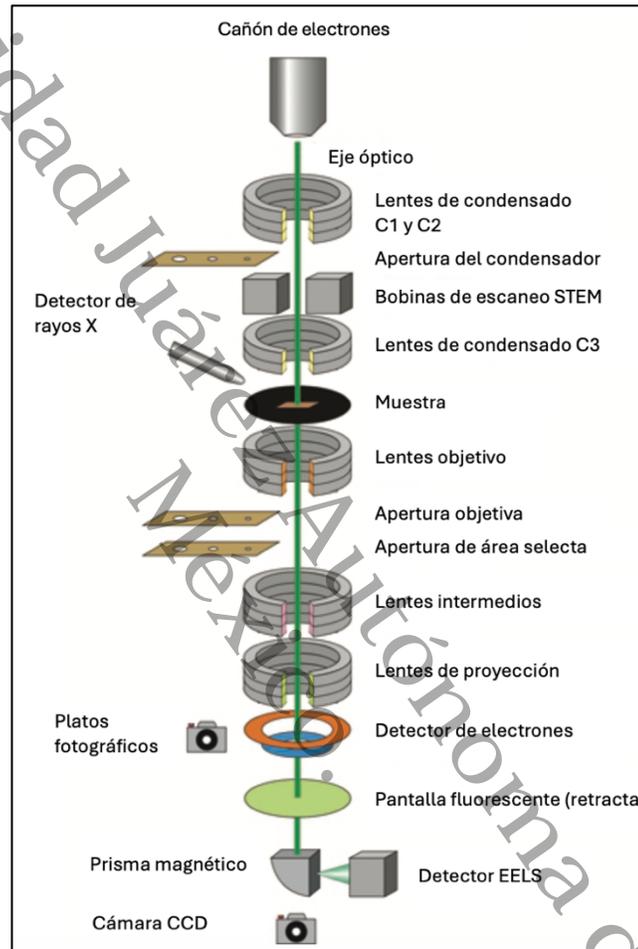
3.6 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (por sus siglas en inglés, TEM) es un instrumento analítico que es capaz de determinar el tamaño y la morfología real de las partículas, así como de proporcionar una resolución espacial mucho mayor (dimensiones a nivel atómico $< nm$) que el SEM, por lo que se ha vuelto esencial para la investigación y el desarrollo en muchos campos, incluida la fabricación (Paul et al., 2022).

En la Figura 19, se observa el diagrama que describe como se obtienen las imágenes por microscopía electrónica de transmisión (TEM) y la difracción de electrones, en donde utilizan un haz de electrones que es amplio (varios micrómetros) y paralelo. Las lentes debajo de la muestra forman la imagen o patrón de difracción que se ve directamente en una pantalla fluorescente o, más comúnmente ahora, de manera electrónica a través de una cámara ubicada sobre

o debajo de la pantalla. Muchos TEM modernos también pueden funcionar en modo STEM, por lo que el haz de electrones converge hacia una sonda muy pequeña que se puede rasterizar sobre la muestra delgada y se forman imágenes utilizando detectores de electrones (Lee, 2010).

Figura 19 Esquema de un microscopio TEM



Nota. Adaptado de "Transmission electron microscopy (TEM) of Earth and planetary materials: A review" (p.7), por Lee, 2010, Mineralogical Magazine, 74(1).

En el modo TEM, el haz incidente se inclina de modo que los electrones dispersos sean aceptados por la apertura del objetivo (para materiales cristalinos, normalmente un solo haz disperso de Bragg).

De acuerdo con esta técnica se determinaron las características nanoestructurales y cristalinas de los fotocatalizadores mediante el uso del microscopio electrónico de transmisión JEM JEOL 2100 con un voltaje de aceleración de 200 kV.

3.7 Pruebas fotocatalíticas para la reducción de 4NF a 4AF

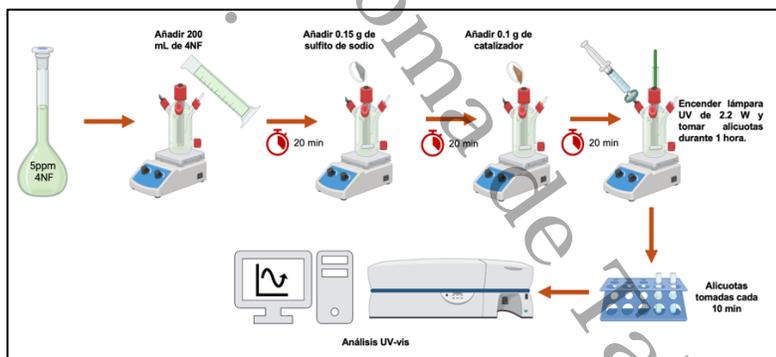
Se preparó una solución de 4NF a una concentración de 5 ppm. De la solución previamente preparada se tomaron 200 mL y se adicionaron a un reactor fotocatalítico agitándose vigorosamente durante 20 min, se tomó una alícuota de 3 mL utilizando una jeringa y un filtro con tamaño de poro de 0.22 μm , después se añadió 0.15 g de sulfito de sodio como agente de sacrificio, se dejó en agitación durante 20 min y se tomó otra alícuota, posteriormente se añadió 0.1 g de catalizador y se dejó en agitación durante 20 min, al finalizar este tiempo se tomó otra alícuota. Después se encendió una lámpara UV tipo bolígrafo de 2.2 W ($\lambda = 254$ nm) inmersa en un tubo de cuarzo (figura 20) para iniciar la reacción durante 1 hora, en este lapso se tomaron alícuotas cada 10 min (figura 21). Mediante el espectrofotómetro UV-Vis se determinó la reducción del 4NF a 4AF, ya que el 4AF presenta una banda de absorción de 300 nm.

Así mismo se realizó una prueba de fotólisis para evaluar la reducción de 4NF en ausencia del catalizador.

Figura 20 Montaje de la reacción fotocatalítica.



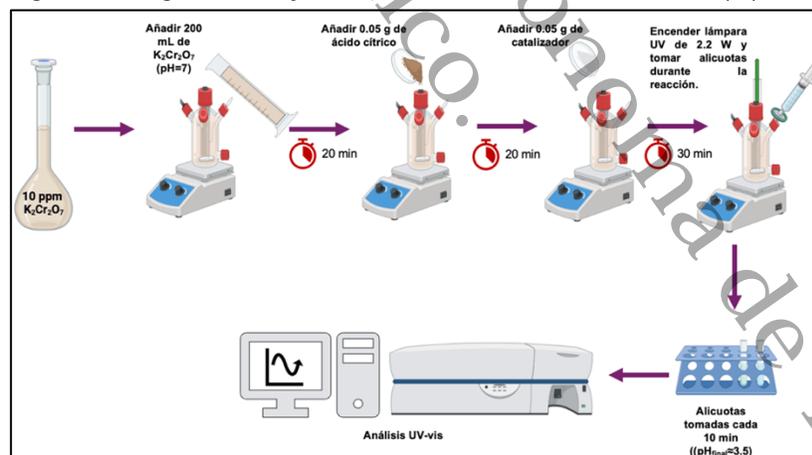
Figura 21 Diagrama de flujo de la reacción fotocatalítica de 4NF a 4AF



3.8 Pruebas fotocatalíticas para la reducción de Cr (VI) a Cr (III)

Se preparó una solución de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) con una concentración de 10 ppm. De la solución previamente preparada se tomaron 200 mL y se adicionaron a un reactor fotocatalítico agitándose vigorosamente durante 20 min, se tomó una alícuota de 3 mL utilizando una jeringa y un filtro con tamaño de poro de $0.22\ \mu m$, después se añadió 0.05 g de ácido cítrico como donante de electrones para agotar los agujeros fotogenerados de los fotocatalizadores (agente de sacrificio), se dejó en agitación durante 20 min y se tomó otra alícuota de 3 mL, así como el pH de la solución, posteriormente se añadió 0.05 g de catalizador y se dejó en agitación durante 30 min, al finalizar este tiempo se tomó otra alícuota de 3 mL y el pH de la solución. Después se encendió una lámpara UV tipo bolígrafo de 2.2 W ($\lambda = 254\ nm$) que se encontraba dentro de un tubo de cuarzo para iniciar la reacción durante 1 hora, en este lapso se tomaron alícuotas de 3 mL cada 10 min, así como el pH de la solución (figura 22) para poder determinar que prevalecía un medio ácido en la reacción, ya que cuando el pH es más ácido, la protonación de los grupos funcionales del absorbente aumenta (Djellabi et al., 2022).

Figura 22 Diagrama de flujo de la reacción de fotoreducción de Cr (VI) a Cr (III)



Finalmente, se realizó un análisis UV-Vis, para obtener los espectros de absorción de Cr (VI) en forma de iones $Cr_2O_7^{2-}$ en los 350 nm y observar su disminución en esta longitud de onda, para poder estipular la efectividad de la fotoreducción de Cr (VI) a Cr (III). Así mismo se realizó una reacción de fotólisis para evaluar la reducción de Cr (VI) en ausencia del catalizador.



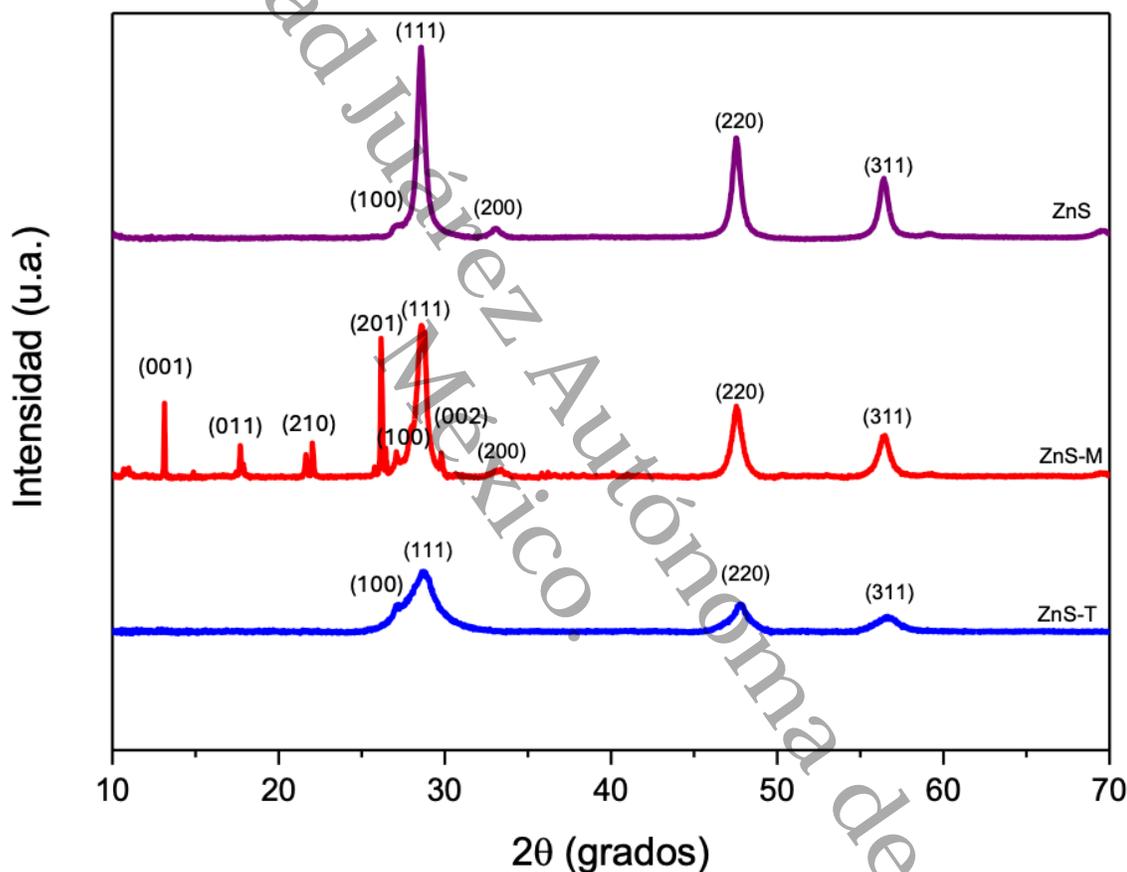
Capítulo 4. Resultados y discusiones



4.1 Difracción de rayos X

En la figura 23, se presenta el patrón de difracción de rayos X que se realizó para cada uno de los fotocatalizadores sintetizados, se observan picos característicos del sulfuro de zinc en fase cúbica (esfalerita) en los 28.7° , 47.8° y 56.6° en los 2θ , que corresponden a los planos (111), (220) y (311) respectivamente (de acuerdo con la tarjeta JCPDS-00-065-0722).

Figura 23 Patrones de difracción de rayos X de los fotocatalizadores

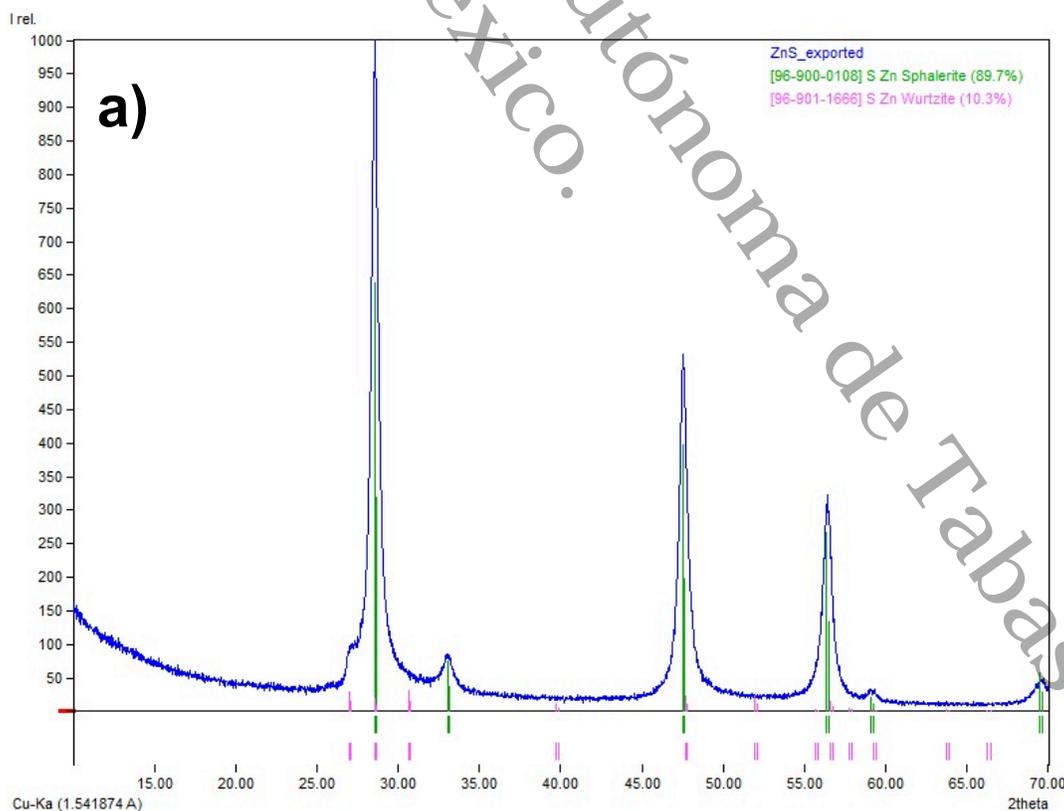


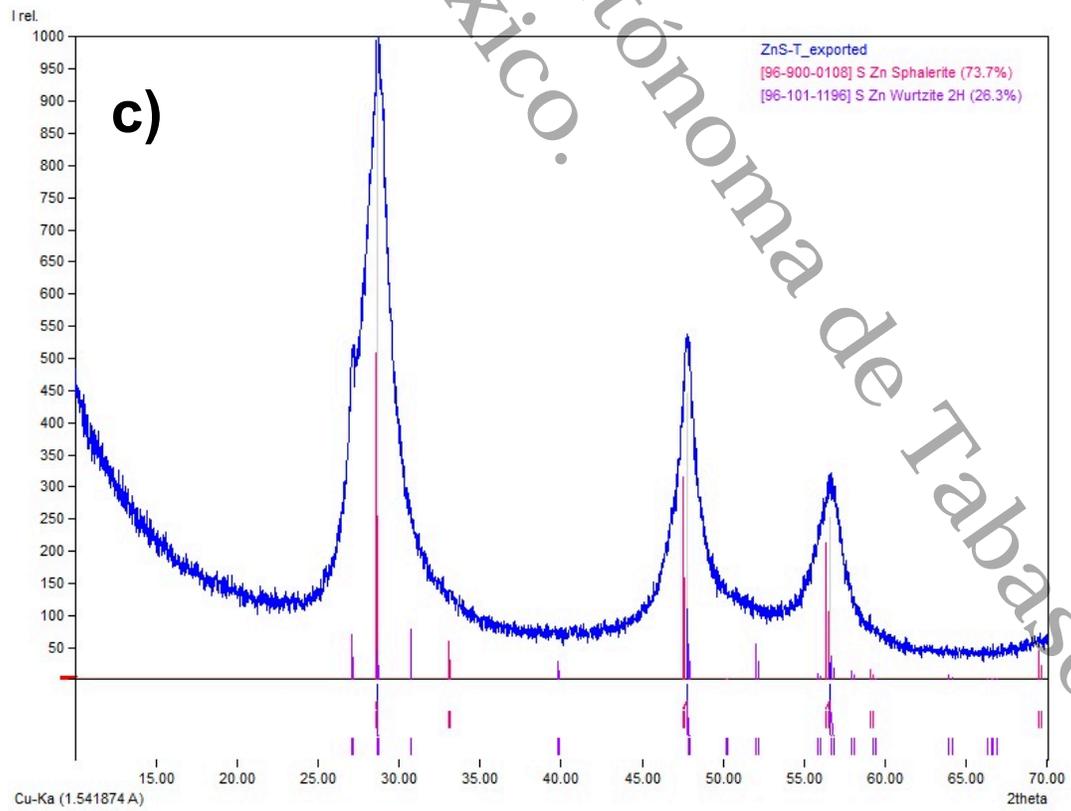
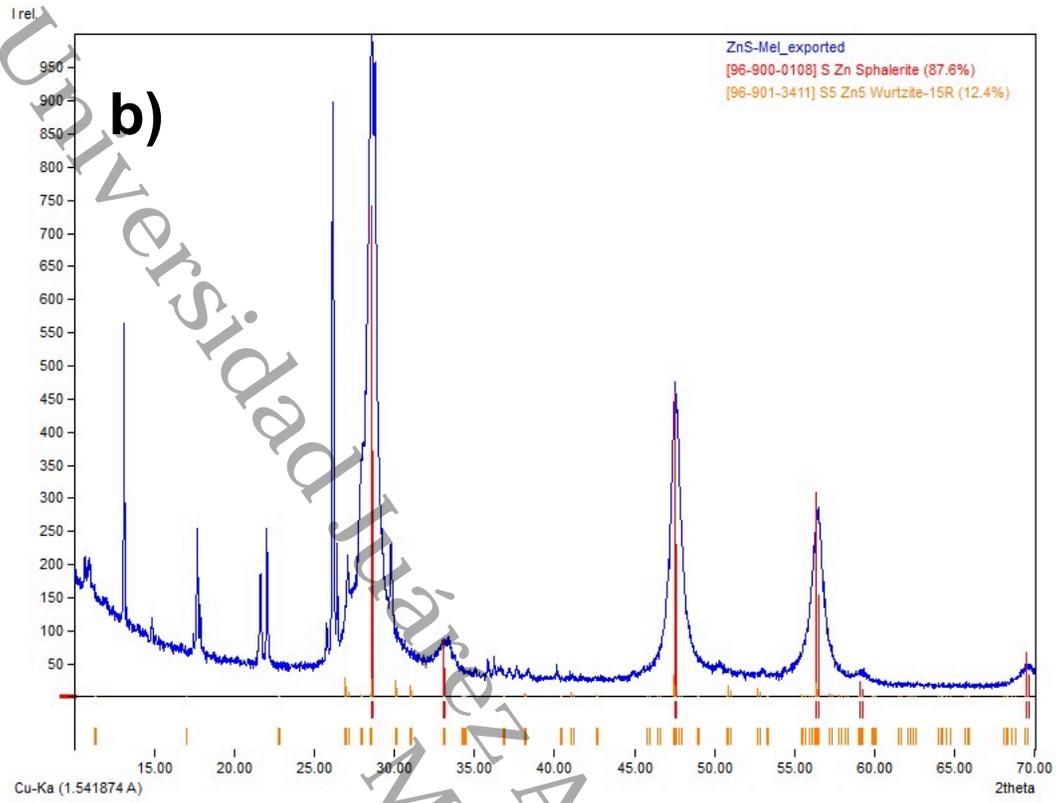
Por otra parte, es importante mencionar que los picos identificados en los 13.3° , 17.1° , 21.68° y 26.20° con planos (001), (011), (210) y (201) respectivamente en el fotocatalizador ZnS-M, corresponden a la melamina (de acuerdo con la tarjeta JCPDS-024-1654), así como que el material es altamente cristalino debido a la alta intensidad en los picos que presenta (Das et al., 2021).

Podemos observar un ensanchamiento en los picos de difracción de los materiales modificados, es decir en el ZnS-M y el ZnS-T, este cambio es consecuencia de la

presencia de las aminas en los fotocatalizadores, ya que se forman capas ordenadas entre el sulfuro de zinc y las aminas mediante átomos de nitrógeno, lo que permite una mejor estructura morfológica además de la naturaleza nanocristalina del material (Hernández-Gordillo et al., 2012b; Plieger et al., 2005; Zhong et al., 2024). Además, se observan picos pequeños en los 27.8° , 30.1° y 34.4° en los 2θ con reflexiones en los planos (100), (002) y (200) que se relacionan con el ZnS en fase hexagonal (wurtzita), esto se debe al método de síntesis utilizado para la obtención del material (hidrotérmico) y con ello a la temperatura utilizada, ya que se ha reportado que a temperaturas mayores de 250°C ocurre la formación de ZnS de fase cúbica a hexagonal, sin embargo, al ser picos muy débiles no se considera una nucleación de una estructura hexagonal (Biswas & Kar, 2008; Kole & Kumbhakar, 2012). Considerando lo anterior, se utilizó el programa Match! 4 para determinar el porcentaje de las fases presentes en los materiales (cúbica y hexagonal) como se observa en la figura 24.

Figura 24 Determinación de las fases cristalinas mediante el software Match! 4 para a) ZnS, b) ZnS-M y c) ZnS-T.





Con estos resultados se confirmó que la fase dominante en los fotocatalizadores sintetizados es el de la fase cúbica (esfalerita), sin embargo, existe en menor cantidad la fase hexagonal (wurtzita) (Tabla 4), además se debe considerar que el programa no es tan exacto en los cálculos, esto es consecuencia de que los picos característicos del ZnS en sus distintas fases se recorren debido a la modificación con el material orgánico.

Tabla 4 Porcentaje de fase presente de acuerdo con el software match! 4 en los fotocatalizadores.

Fotocatalizador	FASE	
	Esfalerita	Wurtzita
ZnS	89.7	10.3
ZnS-M	73.1	26.3
ZnS-T	87.6	12.4

El tamaño de cristalito de los fotocatalizadores se determinó con la ecuación de Scherrer, considerando el valor de la anchura media del pico de mayor intensidad de cada fotocatalizador que corresponden al pico del ZnS en fase cúbica (esfalerita), estos resultados se pueden apreciar en la Tabla 5. Podemos observar que la presencia de las aminas modifica considerablemente el tamaño de cristalito disminuyendo su valor en el mismo plano, además de que el ZnS-T presenta el tamaño de cristalito más pequeño con un valor de 3.301 nm con respecto a los otros fotocatalizadores sintetizados, cabe señalar que la disminución del tamaño de cristalito aumenta el rango de absorción (García-Mendoza et al., 2022; Ramírez-Rave et al., 2015).

Mediante el análisis realizado se corroboró que existe una alta cristalinidad en el sulfuro de zinc, esto es consecuencia de la técnica de síntesis utilizada, este efecto se puede corroborar con los difractogramas de la figura 23, ya que, se observan picos de reflexión más estrechos para el ZnS, a diferencia del ZnS-T que tiene los picos más angostos.

Tabla 5 Tamaño de cristalito de los fotocatalizadores

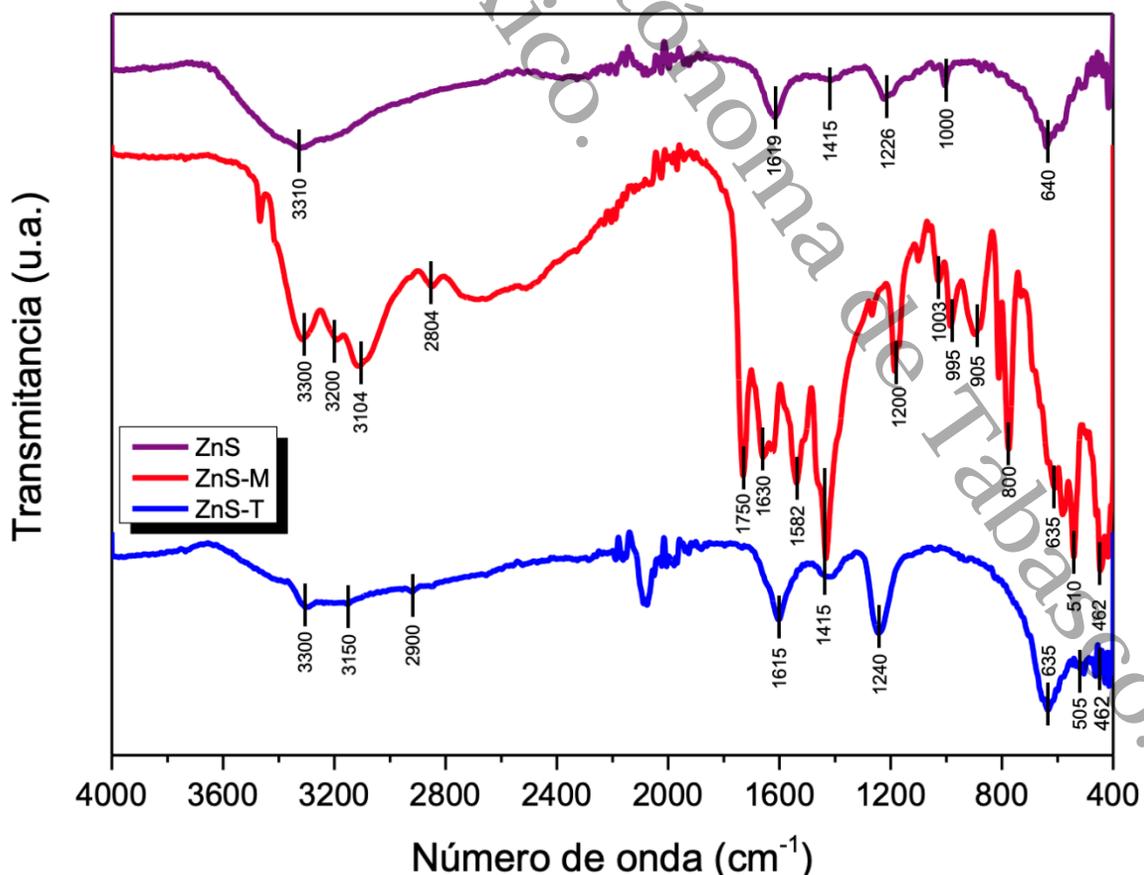
Fotocatalizador	Tamaño (nm)	Plano
ZnS	12.74	(111)
ZnS-M	10.11	(111)
ZnS-T	3.30	(111)

Cabe mencionar que se ha demostrado que existe un aumento en el porcentaje de reducción de compuestos fenólicos con fotocatalizadores que presentan menores tamaños de cristalito, ya que aparentemente el pequeño tamaño de los cristallitos beneficia la transferencia del par electrón-hueco fotogenerado hacia la superficie, minimizando las posibilidades de recombinación de los portadores de carga y por ende incrementando la actividad fotocatalítica del material (Castañeda Martínez, 2016).

4.2 Análisis FTIR

En la figura 25, se presentan los espectros obtenidos por FTIR realizado a los materiales sintetizados con la finalidad de corroborar la unión entre el material inorgánico y el orgánico, en esta se observan bandas de absorción centrada en 3300 cm^{-1} , 3150 cm^{-1} , 3200 cm^{-1} y 2804 cm^{-1} que se atribuyen a las vibraciones del grupo funcional $-\text{NH}_2$ correspondiente a las aminas presentes en cada fotocatalizador (tiamina y melamina), cabe mencionar que esta misma vibración la podemos encontrar en la banda ubicada a 1582 cm^{-1} presente en el fotocatalizador ZnS-M, mientras que la banda localizada a 3310 cm^{-1} presente en el espectro de ZnS se puede atribuir a las vibraciones de estiramiento del grupo funcional $-\text{OH}$ lo que sugiere una superficie hidroxilada. Además, podemos apreciar la vibración característica del $\text{C}=\text{N}^+$ ubicada en el rango de 1630 a los 1665 cm^{-1} , mientras que en la banda ubicada a 1615 cm^{-1} encontramos una banda de absorción que caracteriza a la vibración del grupo $\text{C}=\text{N}$ correspondiente al anillo de pirimidina presente en la tiamina (Lin et al., 2018; Ramírez-Ortega et al., 2020).

Figura 25 Espectros FTIR del ZnS, ZnS-T y ZnS-M.



En el espectro FTIR del ZnS-M encontramos una banda centrada en 1200 cm^{-1} que se atribuye a vibración de flexión de N-H, además se observa la vibración -NH_2 en el anillo de la triazina de la melamina ubicada a 1750 y 1582 cm^{-1} , cabe mencionar que estas bandas son más intensas que las del ZnS-T debido a que la melamina presente en el ZnS-M contiene una mayor cantidad de enlaces N-H en su estructura que vibran simultáneamente generando bandas más intensas, por otra parte, el modo de estiramiento C-N lo podemos localizar en 1003 y 995 cm^{-1} (Maraii & Dammak, 2020).

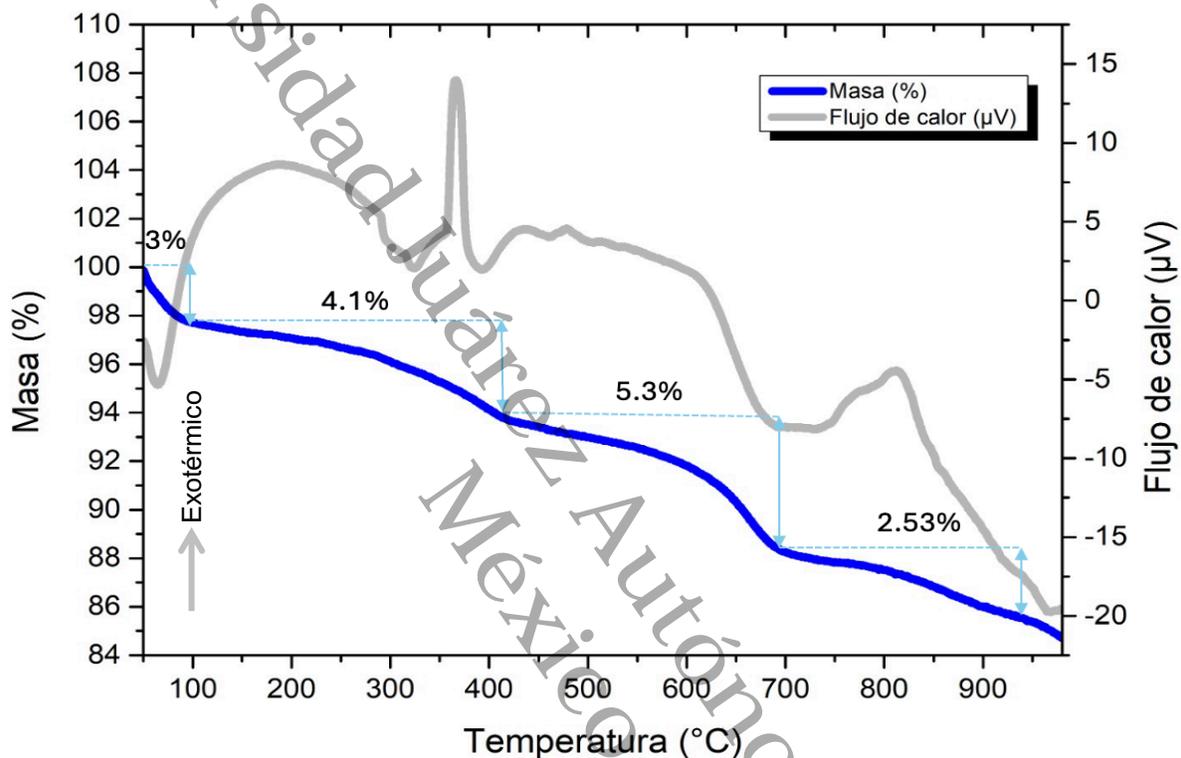
En los tres espectros realizados se observa que en la banda localizada a 1415 cm^{-1} hay un estiramiento característico del grupo S=O o C=O, que posiblemente corresponde al sulfato en forma oxidada de la tiourea y el acetato. Mientras que en 1000 cm^{-1} se encuentra una banda de absorción correspondiente al estiramiento C-O derivado del acetato de zinc utilizado como precursor en la síntesis del sulfuro de zinc. Por otra parte, las bandas de absorción encontrados en 462 cm^{-1} para el ZnS-T y ZnS-M se atribuyen al material inorgánico (Zn-S) presente en cada uno de los fotocatalizadores, además esta vibración también la podemos encontrar en los 640 cm^{-1} en el fotocatalizador ZnS (Moon et al., 2023).

Ahora bien, en la banda localizada a 2900 cm^{-1} del espectro ZnS-T encontramos una vibración característica de los enlaces C-H que esta relacionados con el grupo metileno -CH_2 presente en la tiamina, mientras que la banda de absorción presente en los 635 cm^{-1} de los fotocatalizadores ZnS-T y ZnS-M se atribuyen al enlace N-Zn-S correspondiente a la unión del compuesto inorgánico y la amina presente, confirmando así la formación del fotocatalizador e indicando que el compuesto orgánico se encuentra confinado entre dos capas del ZnS, lo que permite una mejora en las reacciones de fotocatalisis, ya que hay mayor absorción de luz UV y una menor recombinación en los portadores de carga fotogenerados (Ramírez-Ortega et al., 2020).

4.3 Análisis termogravimétrico (TGA)

A continuación, encontramos la figura 26, que contiene el análisis termogravimétrico realizado al fotocatalizador ZnS-T.

Figura 26 Curvas del análisis TGA y DSC del fotocatalizador ZnS-T



La curva DSC (gris) es generada por transiciones térmicas, incluyendo fusión y descomposición dentro de la muestra. El primer pico DSC que se presenta es endotérmico en aproximadamente 80 °C causado por la deshidratación del fotocatalizador (Moon et al., 2023).

La curva azul de la gráfica pertenece a la curva termogravimétrica (TGA) del tipo V (de acuerdo con la figura 14) que nos indica una descomposición multietapa en donde los productos intermedios no son estables. En el rango de 50 a 100 °C observamos una disminución de masa (3%) que se atribuye a la pérdida de agua adsorbida y disolventes orgánicos como el etanol o bien a la desorción de gases, por otro lado, observamos una pérdida de masa del 41% en un rango de 100 a 400 °C y el pico exotérmico en los 350 °C en la curva DSC que corresponden a la

descomposición de la Tiamina, específicamente de la ruptura del enlace C-N, del mismo modo en el rango de 400 a 690 °C encontramos una pérdida de masa de 5.3 % que puede estar relacionada con la descomposición completa del compuesto orgánico presente (Masoud et al., 2017).

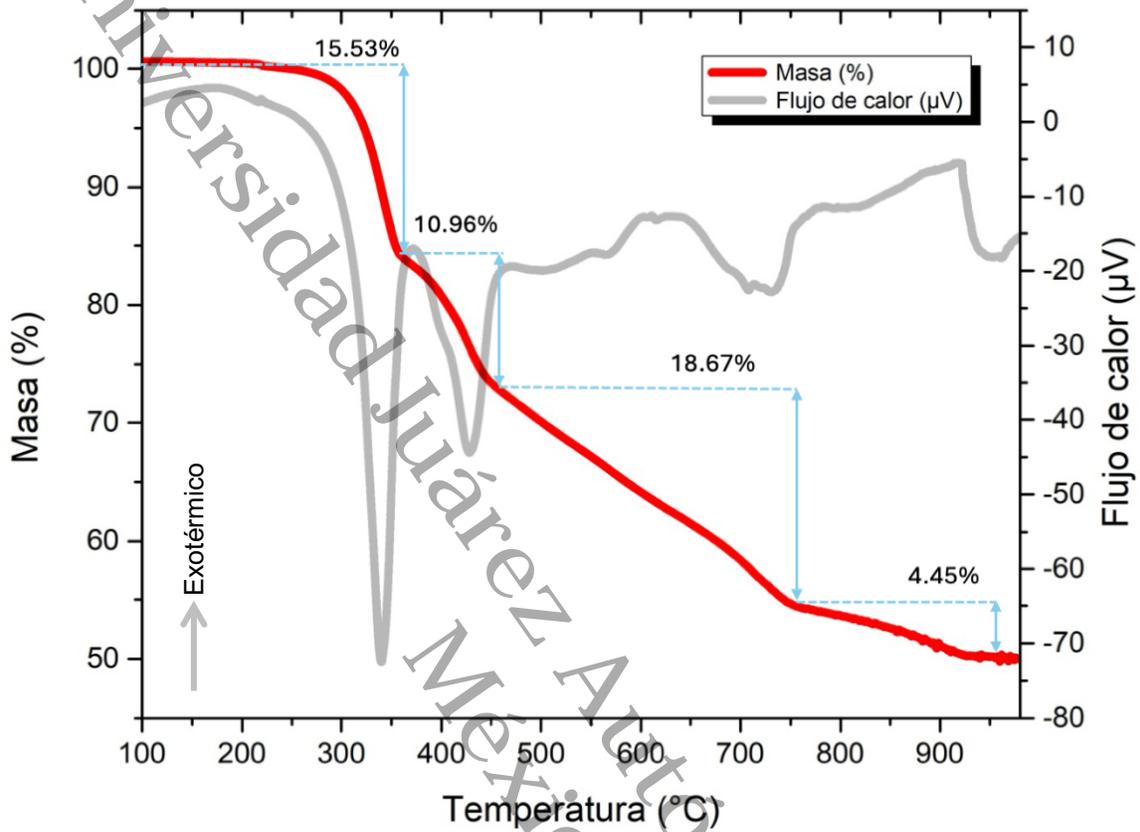
Por otra parte la pérdida de masa de 2.53% presente de 700 a 900°C con un pico exotérmico débil en los 800°C en la curva DSC se le atribuye al inicio de la descomposición de ZnS, cabe mencionar que esta descomposición ocurre lentamente ya que el ZnS es termoestable dentro de este rango de temperatura (Ilinykh & Kovalev, 2021).

La pérdida de masa total fue de 14.93 % en un rango de temperatura de 35 °C a 1000 °C, lo que indica una alta estabilidad térmica del fotocatalizador.

En la figura 27 se muestra la curva termogravimétrica del tipo V (de acuerdo con la figura 14) para el fotocatalizador ZnS-M, que indica una descomposición multietapa en donde los productos intermedios no son estables. La primera etapa, comprende un pico endotérmico de 300 °C a 350 °C que está relacionado con el inicio de la descomposición térmica de la melamina (15.53%) en forma de amoníaco y cianuro de hidrógeno, la segunda etapa que va desde los 350°C a los 420°C y el pico endotérmico en 450°C corresponden a la descomposición de más de la mitad de la amina (melamina) (10.96%) y a la formación de subproductos como melam y melonato que al aumentar la temperatura se carbonizaran, finalmente la pérdida de peso del 18.67% presente en el rango de 420°C a 740 °C y el pico endotérmico en los 750°C se le atribuye a la pérdida total de la melamina, que conlleva a la carbonización de los productos intermedios, además del posible inicio de la descomposición del ZnS (Hoffendahl et al., 2014; Ullah et al., 2014).

La pérdida de masa total fue de 49.31%, que en comparación con el ZnS-T, podemos decir que presenta una menor estabilidad térmica en el rango de temperatura de 35 °C a 1000°C.

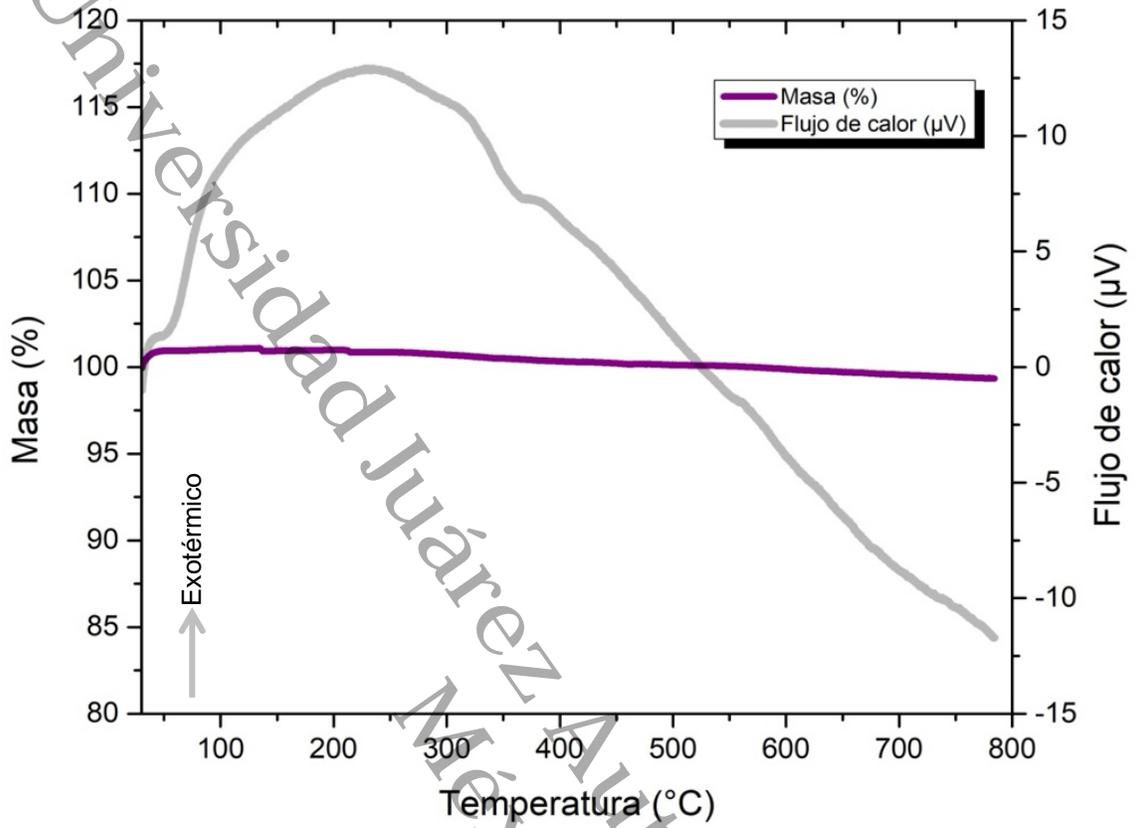
Figura 27 Curvas del análisis TGA y DSC del fotocatalizador ZnS-M



Finalmente, en la figura 28 observamos la curva termogravimétrica del ZnS puro, en donde se determinó que existe una descomposición en cantidades insignificantes, ya que el ZnS es estable dentro de este rango de temperatura.

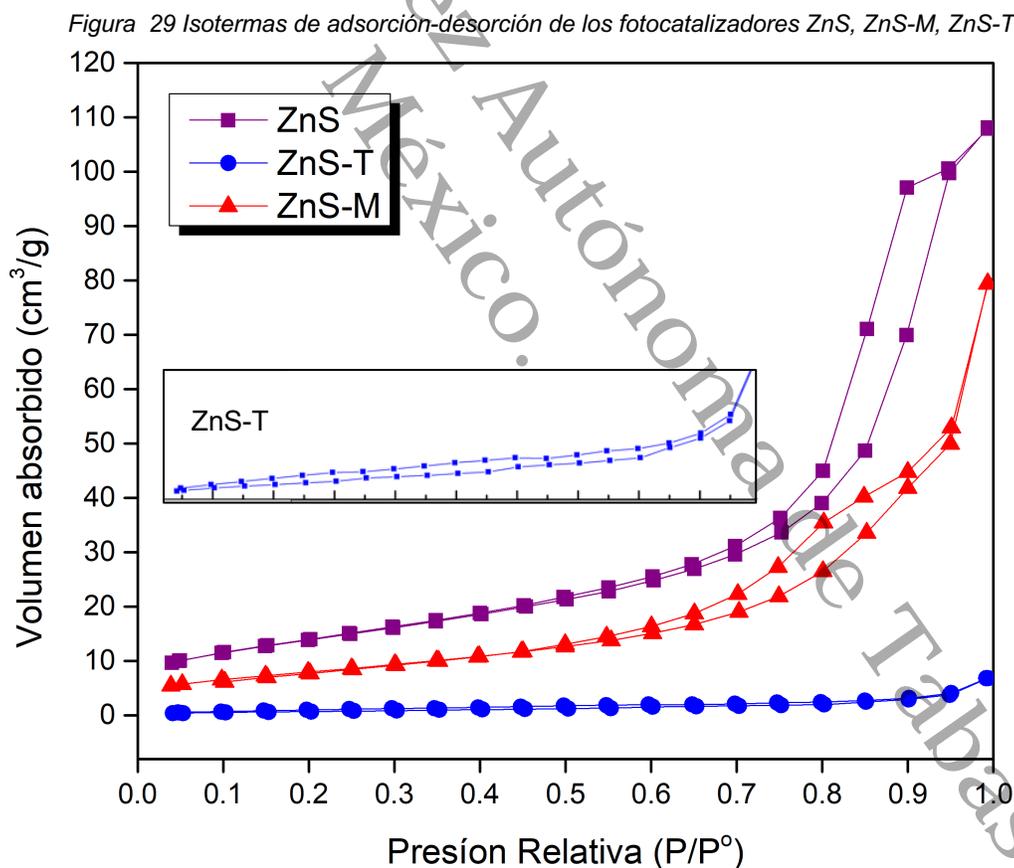
Por otro lado, es importante mencionar que la curva exotérmica (DSC) con pico máximo en los 250 °C es representativa de la deshidratación de las moléculas de agua (Dengo et al., 2018)

Figura 28 Curvas del análisis TGA y DSC del fotocatalizador ZnS



4.4 Fisisorción de nitrógeno

En la figura 29, encontramos las isothermas de adsorción-desorción de cada uno de los fotocatalizadores. Para definir el tipo de isoterma presente, se utilizó la clasificación de la IUPAC, en donde encontramos que la isoterma del ZnS-T corresponde a la del tipo I, que es característica de materiales microporosos con una superficie externa relativamente pequeña, sin embargo algunos autores proponen que dicha forma de isoterma corresponde a la del tipo IV(a) (Hernández-Gordillo et al., 2012b; Mojoudi et al., 2019). Así mismo se determinó que la isoterma del ZnS y del ZnS-M corresponden a la del tipo IV (a). No obstante, este tipo de isoterma es característica de materiales mesoporosos con un tamaño de poro de 2 a 50 nm, además de que presenta un bucle de histéresis lo que la permite diferenciarlo del tipo IV (b).

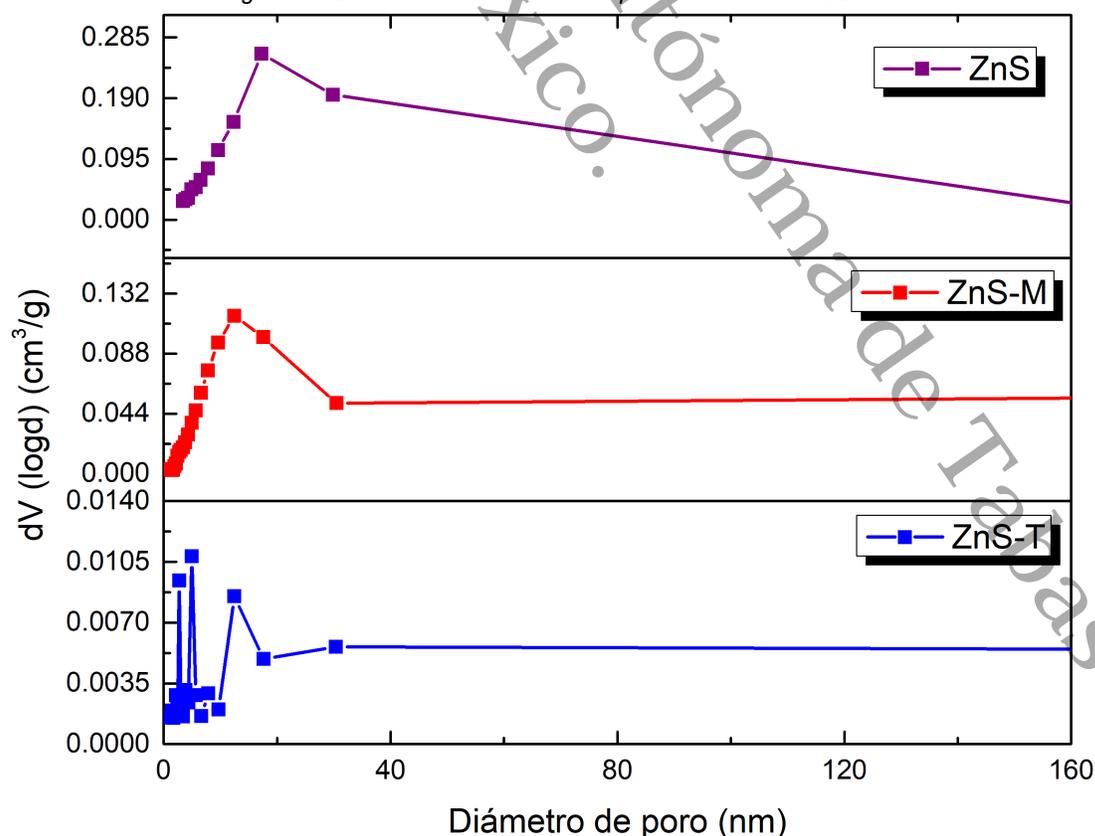


De acuerdo con la IUPAC el bucle de histéresis presente en la isoterma del ZnS es del tipo H1 que se encuentra en fotocatalizadores que exhiben una gama estrecha

de mesoporos uniformes, en donde el bucle estrecho y empinado que se observa entre la presión relativa de 0.8 y 0.9 se debe a la condensación retardada en la rama de adsorción (Thommes et al., 2015). Por otra parte el bucle de histéresis del ZnS-M corresponde a la del tipo H3, estas tienen como particularidad que el límite inferior de la línea de desorción generalmente se ubica en la P/P^0 inducida por cavitación, además está relacionada con una distribución muy amplia del tamaño de poros (Leng et al., 2021).

Por el contrario, se observa que la histéresis de la isoterma del ZnS-T es más estrecha en comparación con la histéresis del ZnS-M y ZnS, sin embargo esta sigue el comportamiento de las histéresis del tipo H4 asociado a poros en forma de placas (Piña-Pérez et al., 2018). En la figura 30 encontramos una distribución precisa del tamaño de poro para los fotocatalizadores ZnS, ZnS-M, ZnS-T, en donde se observan tamaños de poro promedio de 12, 7 y 2 nm respectivamente, estos fueron determinados a partir de las ramas de adsorción utilizando el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

Figura 30 Distribución de tamaño de poro de los fotocatalizadores.



Para la determinación del área específica se utilizó el método BET (Brunauer-Emmet-Teller) que es utilizado en isotermas del tipo I al IV, los resultados encontrados se encuentran presentes en la tabla 6.

Cabe mencionar que la presencia de las aminos en los fotocatalizadores ZnS-M y ZnS-T disminuye el área superficial específica y el tamaño de diámetro de poro, por el contrario el ZnS tiene la mayor área superficial específica con lo que se esperaría que este material tuviera una mayor capacidad de adsorción.

Tabla 6 Propiedades texturales de los fotocatalizadores.

Fotocatalizador	Área específica (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Tamaño de poro, diámetro (nm)
ZnS	51	0.166	12.46
ZnS-M	29	0.127	7.79
ZnS-T	3	0.012	2.17

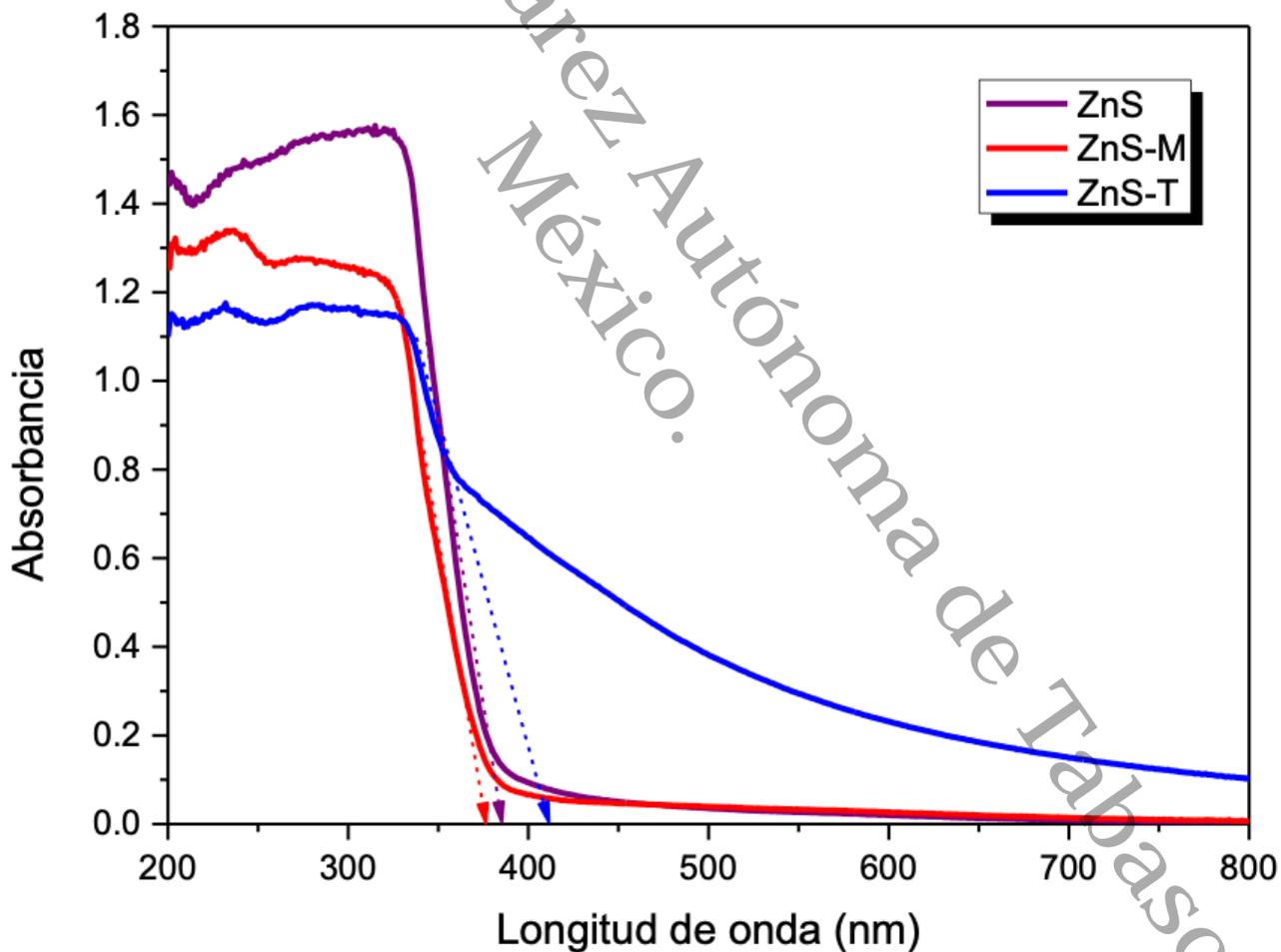
De acuerdo con otros autores es importante mencionar que el área superficial específica no está relacionada directamente con la actividad fotocatalítica, por lo que no se considera un factor determinante (Contreras-Salazar, 2020).

Además, en el análisis DRX observamos que el fotocatalizador con menor tamaño de cristalito es el ZnS-T así como también presenta el menor tamaño de poro y por ende la menor área superficial específica. Por lo que se concluye en que la presencia de la amina afecta considerablemente las propiedades texturales y cristalinas del ZnS mejorando la reducción fotocatalítica de contaminantes, ya que esta modificación permite una mayor transferencia de cargas, disminuyendo la recombinación de electrón-hueco y aumentando la adsorción de los contaminantes.

4.5 Espectroscopía UV-Visible de reflectancia difusa

En la figura 31 encontramos los espectros de reflectancia difusa UV-Vis realizados para los fotocatalizadores, con la finalidad de determinar la longitud de onda en la que absorben y su energía de banda prohibida. Para ello observamos que el ZnS solo permite la absorción de la irradiación de luz UV con longitudes de onda inferiores a los 385 nm, mientras que el ZnS-T aumenta su rango de absorción de luz hasta longitudes de 415 nm y ocurre lo contrario con el ZnS-M que disminuye su rango de absorción hasta a los 380 nm, sin embargo, los fotocatalizadores modificados siguen absorbiendo luz en la región ultravioleta.

Figura 31 Espectros Uv-Visible de reflectancia difusa de los fotocatalizadores.



El aumento en el rango de absorción del ZnS-T se le podría atribuir a que la molécula de la Tiamina está unida como un ligando bicoordinado que se acomoda en las capas de este material y no en la superficie, que en consecuencia permite que el material se comporte como un ligando con un solo enlace y con ello que la luz tenga una mayor capacidad de penetración en la superficie del fotocatalizador, esta unión se puede corroborar con el análisis de fisisorción realizado, ya que cuando un material presenta una porosidad relativamente grande se hace posible la intercalación del compuesto orgánico, en este caso el ZnS tiene un tamaño de poro de 12 nm, mientras que al añadir los compuestos orgánicos tienden a disminuir su tamaño de poro (Ramírez-Rave et al., 2020).

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

4.6 Estimación de la energía de la banda prohibida

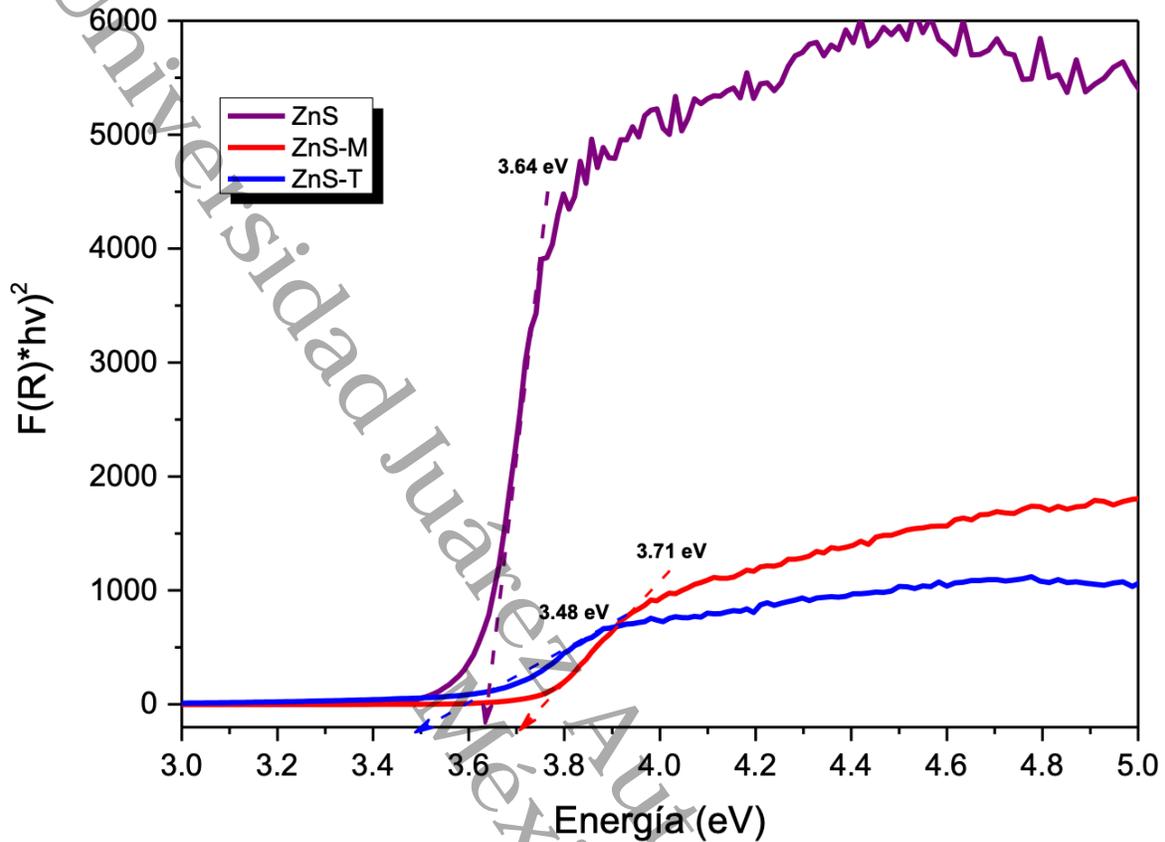
El valor de la banda prohibida (E_g) de los fotocatalizadores sintetizados se obtuvo a partir de la información de los espectros de reflectancia difusa de los fotocatalizadores y de la ecuación modificada de Kubelka-Munk, en donde se consideró transición directa permitida para los semiconductores ($n=2$), ya que no es necesario la participación de un fonón para conservar el momento (López & Gómez, 2012), obteniendo así la figura 32, de acuerdo con lo anterior se encontró que el valor de la banda prohibida para el ZnS es de 3.64 eV, mientras que para el ZnS-T y el ZnS-M es de 3.48 eV y 3.71 eV respectivamente, con ello confirmamos la transición del S (3p) de la banda de valencia al Zn (4s4p) en la banda de conducción.

Cabe mencionar que la disminución de la banda prohibida se debe a que las propiedades electrónicas del ZnS fueron modificadas por la presencia de la tiamina y por lo tanto la posición de la banda de conducción se modificó a valores más negativos que la del ZnS, ocurriendo lo contrario para el fotocatalizador ZnS-M (Hernández-Gordillo et al., 2012a).

Estos resultados demuestran que el catalizador ZnS-T en comparación con el ZnS, tiene un mayor rango de absorción y un espacio más estrecho entre la banda de valencia y la banda de conducción, además de que las moléculas de la amina permiten una mayor adsorción de protones en la superficie del fotocatalizador ya que pueden actuar como el centro de separación de carga, capturando los electrones inducidos por la luz de la banda de conducción y activando con mayor eficiencia los protones, lo que conlleva a tener una actividad fotocatalítica más eficiente (Y. Yang et al., 2021).

Los compuestos orgánicos como lo son la tiamina y la melamina son capaces de modificar las bandas electrónicas del material disminuyendo el valor de la banda prohibida, esto ocurre cuando el orbital π de la tiamina y la melamina interactúan con la banda de valencia o la banda de conducción del ZnS (Jing et al., 2025).

Figura 32 Espectros de banda prohibida estimados por el método de Kubelka-Munk del ZnS, ZnS-T, ZnS-M.



Cabe mencionar que la coexistencia de la mezcla de wurtzita-esfalerita determinada por el análisis DRX, puede ser favorable para la separación de la carga fotogenerada en los fotocatalizadores ZnS-T y ZnS-M, debido a las diferentes estructuras de banda de energía que presenta cada fase (Mendoza-Damián et al., 2019).

Por otra parte, se identificó que a pesar de que el ZnS-M aumenta ligeramente su E_g , se sigue considerando como semiconductor, por lo que se considera favorable en reacciones fotocatalíticas.

4.7 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Con la finalidad de determinar el tamaño y la morfología de las partículas se realizó el análisis TEM en los fotocatalizadores modificados, es decir el ZnS-M y ZnS-T, estos se muestran en las figuras 33 y 34 respectivamente.

En la figura 33 (a) se observan partículas en capas con forma esferoidal y un tamaño de partícula promedio de 16.80 nm (figura 33 b). Mientras que la figura 33 (c) presenta el análisis de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) con Transformada Rápida de Fourier (FFT) del ZnS-M, que revelan la formación de nanocristales de tamaños muy similares, así como el espacio de red de dos planos distintos del ZnS, el primero tiene un valor de 3.13 Å que corresponde al plano (002) de la fase wurtzita, mientras que la segunda distancia interplanar es de 3.077 Å que corresponde al plano (111) de la fase cúbica del ZnS, estos datos coinciden con los determinados en el análisis DRX (Biswas & Kar, 2008; Palve & Garje, 2011).

Por otro lado la figura 34 (a) muestra nanopartículas en forma esferoidal del ZnS, en donde las partículas primarias se agregan entre sí para formar partículas secundarias, estas presentan tamaños heterogéneos, por lo que se obtuvo un tamaño promedio de las partículas con un valor de 27.80 nm (figura 34 (b)).

El análisis HR-TEM del ZnS-T (figura 34 (c)) muestra una distancia entre planos de 3.066 Å del plano (111) de la fase cúbica del ZnS, estos resultados son congruentes con los encontrados en el análisis DRX para este material, ya que se determinó que en este material la presencia de la fase wurtzita es menor que la cúbica y por lo tanto predominan los planos cristalográficos de la fase cúbica en las micrografías, esto es consecuencia de que los aniones de la tiamina son capaces de inducir un cambio de fase wurtzita a estructuras cúbicas (Biswas & Kar, 2008; Park & Song, 2021).

Cabe mencionar que conforme existe una disminución del tamaño de partícula, las nanoestructuras exhiben una excelente estabilidad química frente a procesos como

hidrólisis y la oxidación, además permite expandir el campo de aplicaciones (Khan et al., 2024).

Figura 33 (a) TEM de ZnS-M, (b) Histograma de tamaño de partículas, (c) HR-TEM de la figura (a).

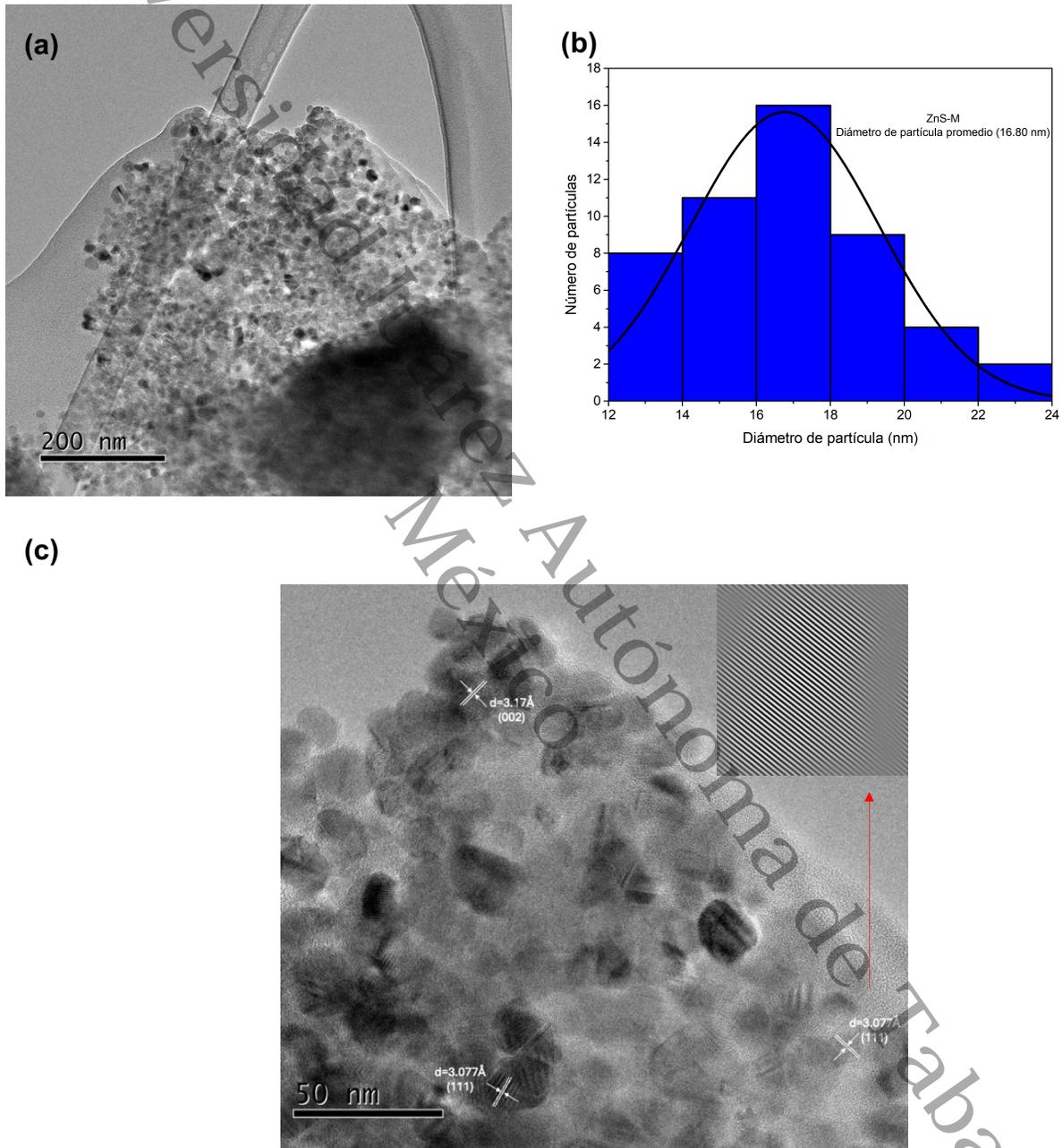
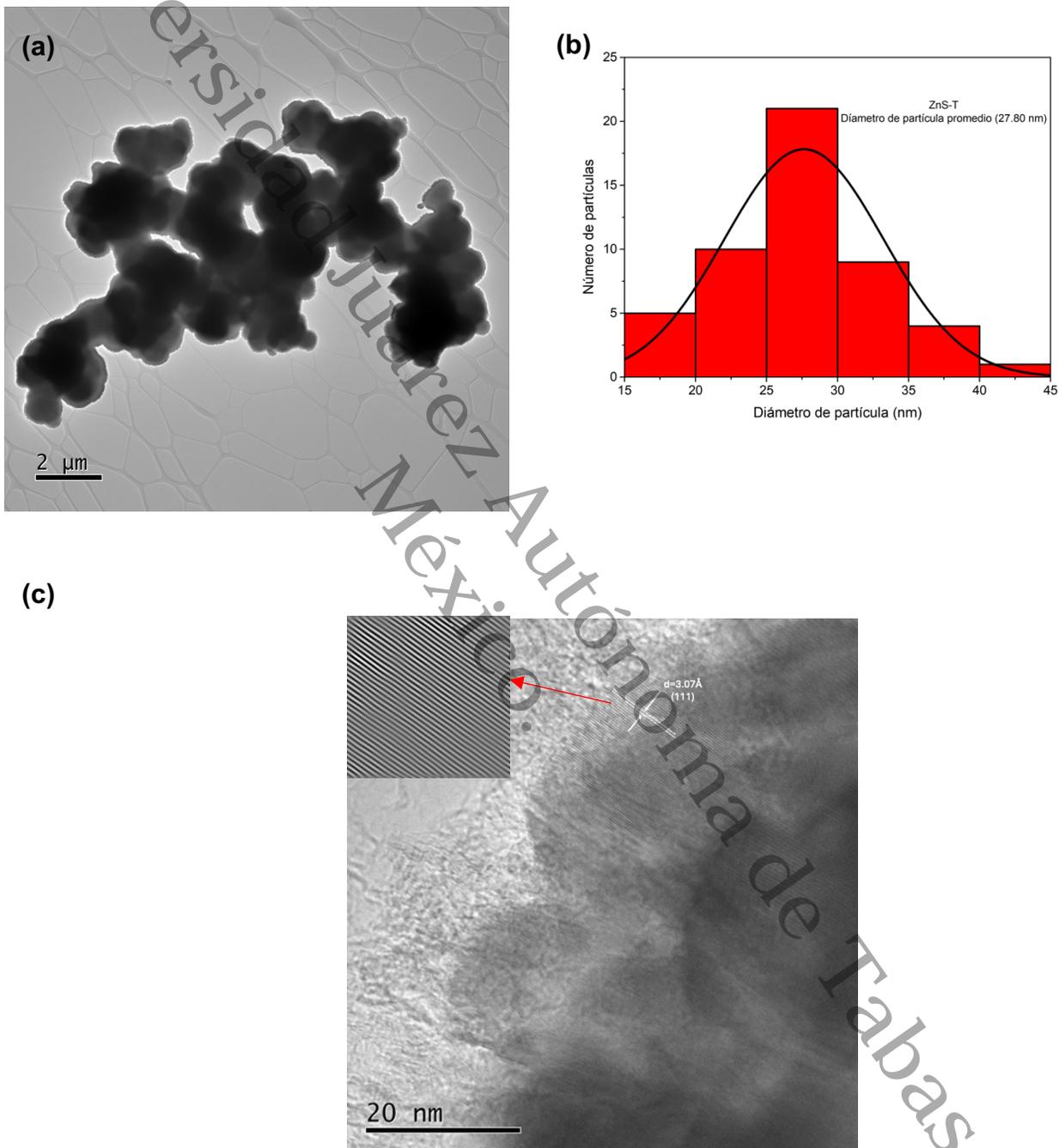


Figura 34 (a) TEM de ZnS-T, (b) Histograma de tamaño de partículas, (c) HR-TEM de la figura (a)



4.8 Reducción fotocatalítica de 4NF a 4AF

En la figura 35, 36 y 37 podemos apreciar los espectros de absorción obtenidos durante la reducción fotocatalítica del contaminante 4NF a 4AF utilizando como fotocatalizadores el ZnS, ZnS-T y el ZnS-M respectivamente, tomando muestras cada 10 minutos durante un tiempo máximo de 120 min.

Así mismo se realizó una reacción de fotólisis en donde se determinó que el Na_2SO_3 no tiene la capacidad de descomponer las moléculas del 4NF sin la presencia del catalizador (Anexo A).

Figura 35 Espectros UV-vis de la fotorreducción de 4NF a 4AF utilizando ZnS

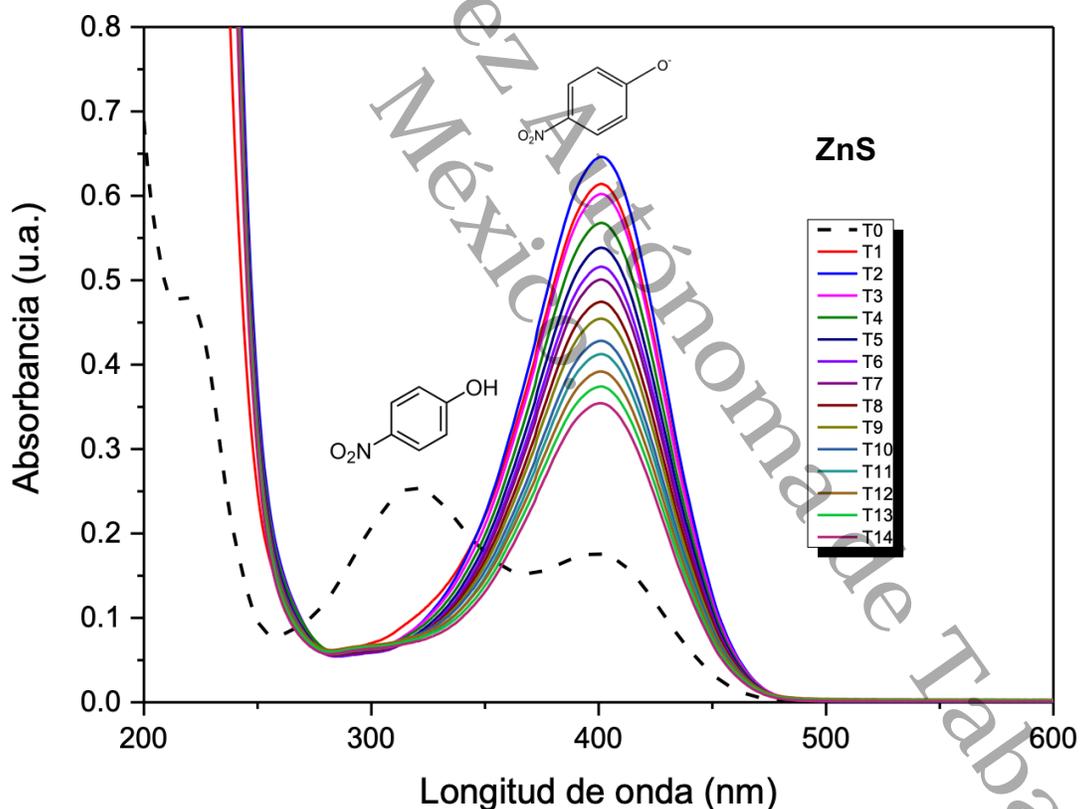


Figura 36 Espectros UV-vis de la fotorreducción de 4NF a 4AF utilizando ZnS-M

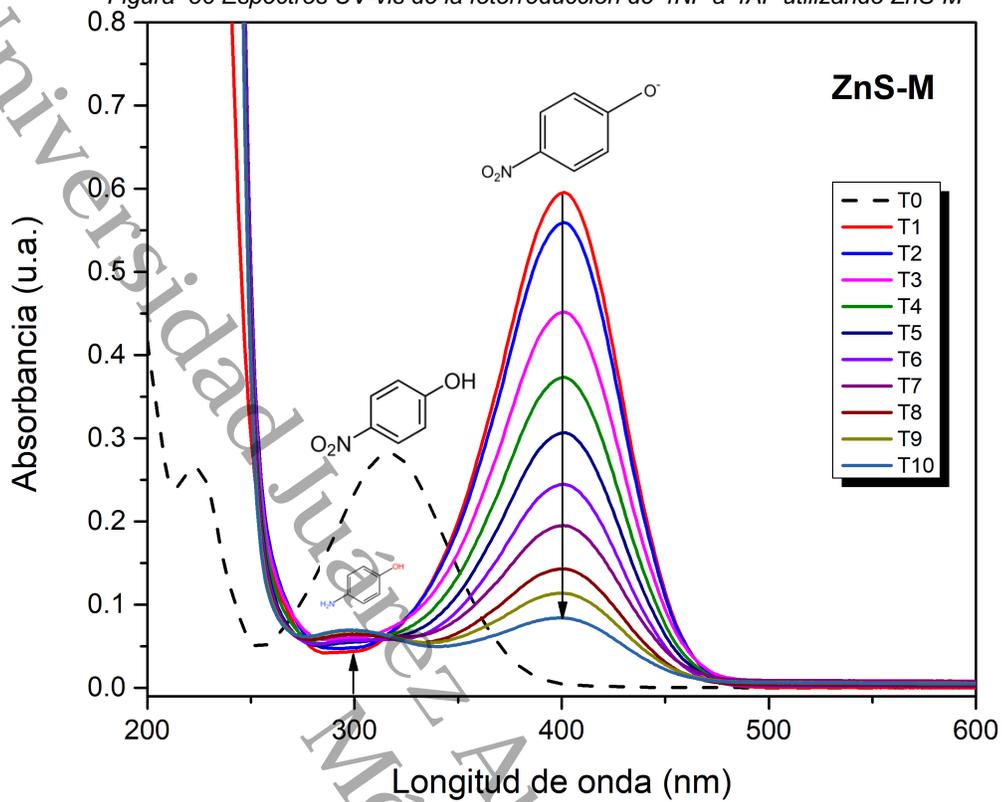
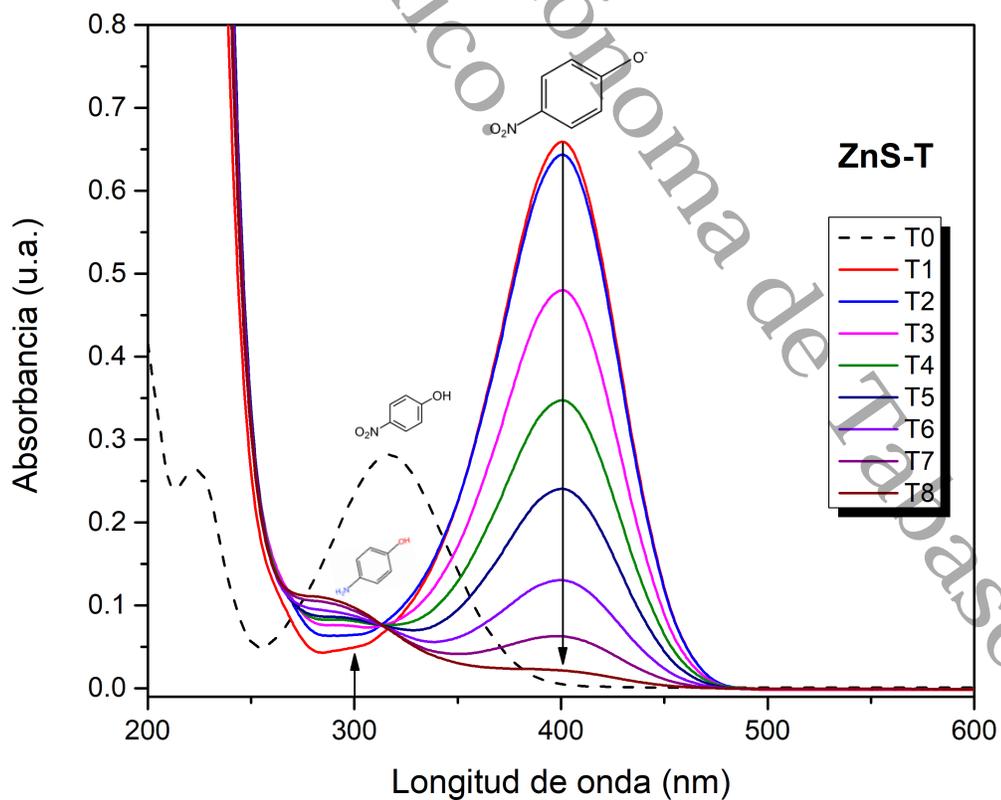


Figura 37 Espectros UV-vis de la fotorreducción de 4NF a 4AF utilizando ZnS-T



En la muestra T0 (solución madre) de los gráficos de las figuras 35, 36 y 37 se observa un pico de absorbancia en los 320 nm que corresponde al 4NF.

Por otro lado, a partir de la muestra T1 aparece una nueva banda de absorción intensa en los 400 nm, que corresponde al estado intermediario del ion 4-nitrofenolato que es la base conjugada del 4NF, este último es generado en medios alcalinos por la presencia del agente reductor (Na_2SO_3), ya que el Na_2SO_3 funciona como una fuente de H^+ generando la protonación del ion 4-nitrofenolato en el enlace C-O del 4NF (Bekena et al., 2019; Silva Beltrán et al., 2024).

En el gráfico de la figura 35, se utilizó como catalizador el ZnS, en este no se observa formación del 4AF, esto es consecuencia del amplio ancho de banda que presenta el ZnS, y en consecuencia de la rápida recombinación de este fotocatalizador lo que dificulta la transferencia de pares de electrones-huecos en la reacción, así mismo se considera que el rango de absorción de luz UV es menor que el del fotocatalizador más activo (ZnS-T), su baja actividad también se le atribuye a que este fotocatalizador presenta la mayor cristalinidad con respecto a los otros fotocatalizadores, esto de acuerdo con el análisis DRX realizado, además con estos resultados se confirma que el área específica no tiene una relación directa con la actividad fotocatalítica, ya que este fotocatalizador presenta la mayor área superficial específica con un valor de $50.67 \text{ m}^2/\text{g}$ en comparación con los otros fotocatalizadores.

Por otra parte, en la gráfica de la figura 36 se aprecia una disminución gradual de la banda de absorción de 4NF con respecto al tiempo de reacción y también se observa la formación de una nueva banda de absorción en la longitud de onda de 300 nm que se le atribuye a la formación del 4AF, cabe mencionar que la reducción se llevó a cabo en un total de 80 min, esto se le atribuye a la presencia de la Melamina en el fotocatalizador, además de su unión entre las capas del ZnS y con ello a la disminución del tamaño de cristalito, por otra parte es posible afirmar que la disminución del área superficial específica determinada en el análisis de fisisorción de N_2 no afecta la actividad catalítica del fotocatalizador.

Al igual que la gráfica b) en la gráfica c) podemos confirmar que si hay reducción del contaminante 4NF a 4AF con la disminución del espectro de absorción presente en los 400 nm y la formación del espectro en los 300 nm, sin embargo, el fotocatalizador utilizado para esta reacción fue el ZnS-T, siendo este el fotocatalizador más activo, esto se considera así porque redujo el 4NF en un 96% en 50 min, además de que la curva de formación del 4AF en los 300 nm es más amplia con respecto a la gráfica c) y b). Es importante mencionar que el ajuste cinético de los datos de la fotorreducción del 4NF para este fotocatalizador presento una constante de velocidad de orden cero con un valor de 0.073 mg/L*min, mientras que para el fotocatalizador ZnS-M se ajustó a una constante de velocidad cinética de primer orden con un valor de 0.024 min⁻¹ y finalmente para el ZnS puro fue de primer orden con un valor de 0.0047 min⁻¹ (Anexo B) (Márquez et al., 2024).

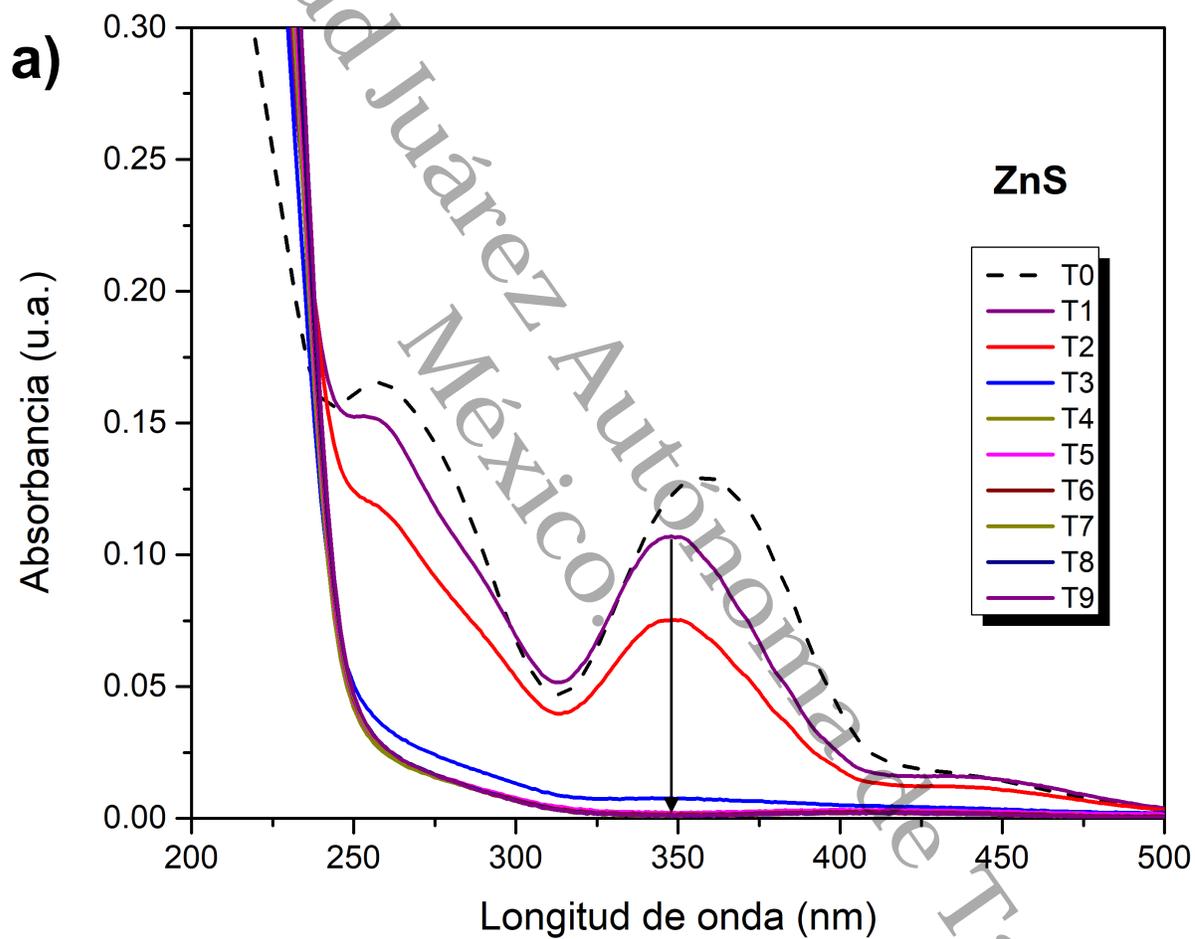
Este resultado es efecto de la modificación del fotocatalizador con la Tiamina ya que esta amina contiene dos anillos heterocíclicos, lo que permitió tener una estructura morfológica más ordenada y produjo que el fotocatalizador modificado tuviera el menor tamaño de cristalito, así como el menor ancho de banda prohibida en comparación con los otros catalizadores, cabe señalar que el aumento del rango de absorción de la luz UV (hasta 415 nm) también contribuyó a que el catalizador tuviera una mejor absorción de luz y con ello una mayor reducción.

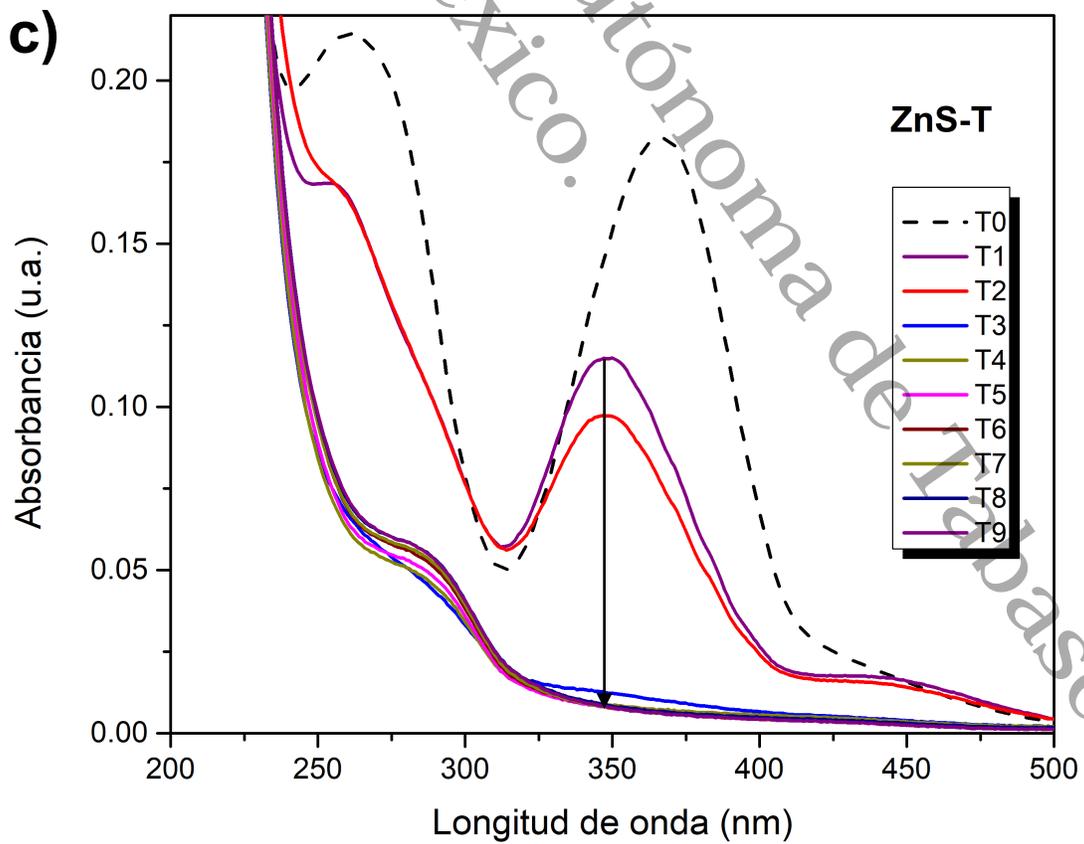
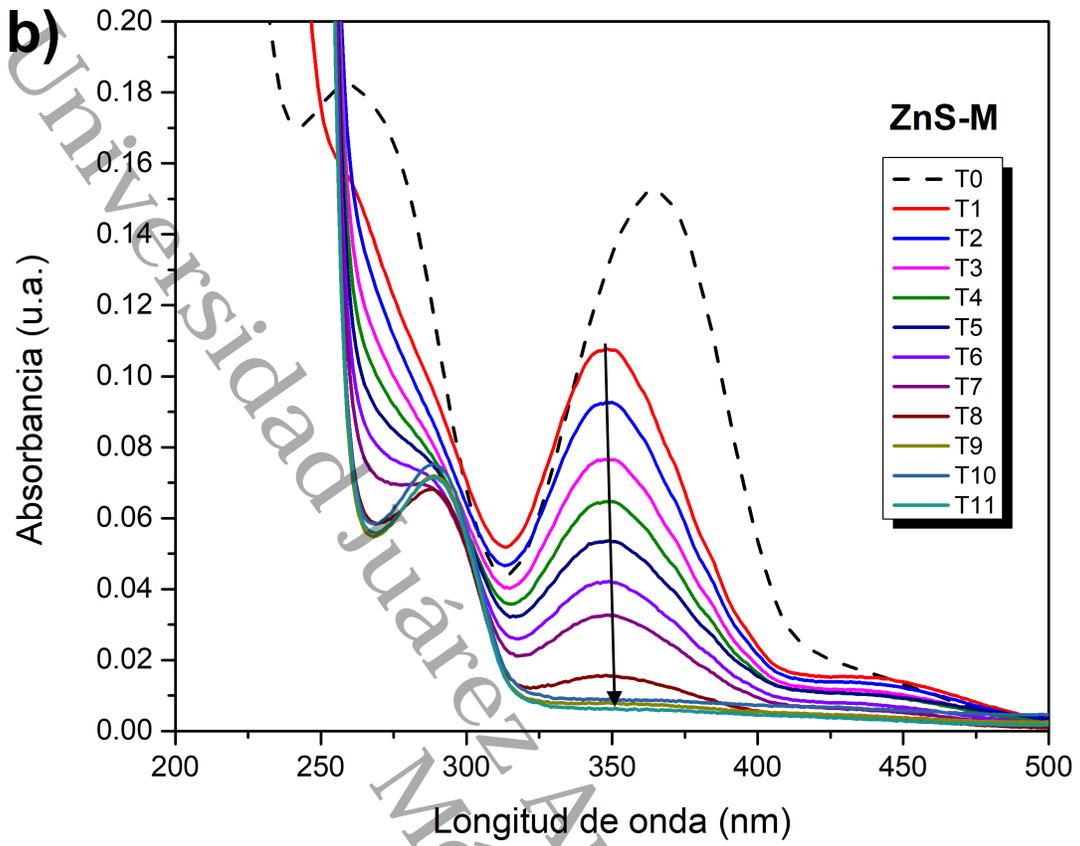
Otro factor que se consideró para confirmar la reducción de 4NF a 4AF fue el cambio de color de amarillo (4NF) a incoloro (4AF) durante las reacciones de fotorreducción utilizando ZnS-M y ZnS-T como catalizador, concordando con los resultados de otros autores (Bekena et al., 2019).

4.9 Reducción fotocatalítica de Cr (VI) a Cr (III)

En la figura 38 se presentan los espectros de absorción obtenidos de la reacción de fotoreducción de Cr (VI) a Cr (III) utilizando como fotocatalizadores ZnS-T, ZnS-M y ZnS en presencia de ácido cítrico.

Figura 38 Espectros UV-vis de la fotorreducción de Cr (VI) a Cr (III) utilizando a) ZnS, b) ZnS-M, c) ZnS-T





Podemos observar una banda de absorción en los 350 nm que se atribuye a la presencia de altos contenidos de Cr (VI) en forma de iones $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ que disminuye gradualmente. Para el gráfico a) esta banda desaparece en 30 min, mientras que para el b) desaparece hasta los 50 minutos indicando que si reduce el Cr (VI) pero con una disminución en la velocidad de decaimiento de la banda del Cr (VI), finalmente para el gráfico c) el pico de absorción del Cr (VI) desaparece en 10 min indicando la reducción de más del 95% de Cr (VI) y la formación del Cr (III) en todos los gráficos. Aunado lo anterior se evaluó la cinética de reacción de la fotorreducción de Cr (VI) (Anexo D), donde se encontró que el ZnS presenta una constante de velocidad de segundo orden con un valor de 0.0026 L/mg*min, mientras que para el ZnS-T fue del mismo orden pero con un valor de 0.0049 L/mg*min, finalmente para el ZnS-M se obtuvo una constante cinética de primer orden con un valor de 0.0239 min^{-1} (Márquez et al., 2024).

Cabe mencionar que esta reducción se puede confirmar con el cambio de color de amarillo a incoloro (figura 39) de las soluciones obtenidas de la reacción y la disminución de pH, que para el ZnS-T disminuyó de 6 a 2.6, mientras que para el ZnS-M disminuyó de 6 a 3. Finalmente, el pH del fotocatalizador ZnS disminuyó de 6 a 3, indicando que la carga superficial de cada fotocatalizador modificado es diferente provocando que en condiciones ácidas el catalizador más activo (ZnS-T) se encuentre más protonado aumentando las cargas positivas, esto ocurre cuando el grupo $-\text{NH}_2$ que se encuentran en la superficie capta los electrones, lo que en consecuencia atrae y adsorbe la mayoría de las especies de dicromato de potasio cargadas negativamente favoreciendo la reducción de Cr (VI) (Hernández-Gordillo, García-Mendoza, et al., 2015).

Con estos resultados, podemos confirmar que el ZnS-T es el catalizador más activo en cuanto a la reducción fotocatalítica de Cr (VI) a Cr (III) y se le atribuye a que la banda de conducción para este catalizador es más negativa que el ZnS puro y el ZnS-M, como se mencionaba en la sección 4.6, la interacción del orbital π del orgánico con los estados electrónicos del ZnS permiten un desplazamiento y

estabilización en el nivel energético de la banda de conducción, modificándola a valores más negativos (Jing et al., 2025).

Figura 39 Muestras de la reducción fotocatalítica de Cr (VI) a Cr (III).



Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.



Capítulo 5.

Conclusiones y

recomendaciones



México, Autónoma de Tabasco.

5.1 Conclusiones

Se logró realizar la síntesis del ZnS con tiamina y melamina mediante el método solvotérmico utilizando una temperatura de 300 °C, cabe mencionar que la caracterización por TGA determinó que no existe descomposición de las aminas en este rango de temperatura, por otro lado, con el FTIR se confirma la unión entre el material orgánico-inorgánico en los 635 cm^{-1} que corresponde al enlace ZnS-N.

Con respecto al análisis DRX se encontró que existen dos fases cristalinas (esfalerita y wurtzita) del ZnS en los fotocatalizadores, esto se atribuye al método de síntesis y con ello al rango de temperatura utilizada, cabe mencionar que la presencia de la fase wurtzita no afectó la actividad fotocatalítica del material ya que la proporción de esta fase es relativamente menor en comparación con la otra fase, por lo tanto, se consideró despreciable, además se determinó que la presencia de las aminas disminuye el tamaño de cristalito permitiendo mejorar la actividad fotocatalítica de los fotocatalizadores, esto se le atribuye a que la amina se encuentra entre las capas del ZnS de manera ordenada. Cabe mencionar que mediante el análisis TEM se confirmó que la fase dominante de los materiales es la cúbica y además se confirmó que las partículas tienen forma de esferas con poca variación en el tamaño de diámetro, lo que beneficia la actividad fotocatalítica.

Así mismo mediante el análisis por espectroscopía UV-Vis, se determinó que la presencia de la amina influye significativamente en el rango de absorción del fotocatalizador y el valor de la banda prohibida, además mediante este análisis se llegó a la conclusión de que el catalizador con mayor capacidad de absorción es el ZnS-T y por ende es el fotocatalizador que presenta una mejora en el tiempo de reducción de los contaminantes 4NF a 4AF y Cr (VI) a Cr (III), aunque el catalizador ZnS-M también presentó una buena respuesta en la reducción fotocatalítica de los contaminantes en comparación con el ZnS, lo que nos indicó que las aminas permiten una mayor adsorción de protones en la superficie de los fotocatalizadores.

Finalmente, por medio del análisis de fisisorción de N_2 se encontró que los fotocatalizadores presentan mesoporos con tamaño de 12, 7 y 2 nm para el ZnS, ZnS-M y ZnS-T respectivamente, cabe mencionar que esta disminución no es un

punto determinante de la eficiencia fotocatalítica de los materiales, ya que no existe una relación directa entre la actividad fotocatalítica del material y el área superficial específica y esto se corrobora por que el fotocatalizador con mayor actividad fotocatalítica es el ZnS-T siendo este el que presenta una menor área superficial específica con un valor de $2.86 \text{ m}^2/\text{g}$, sin embargo, es posible decir que si se presenta una reducción de los contaminantes es porque existe una afinidad electrónica entre los contaminantes y el catalizador, esto ocurre porque el grupo nitro ($-\text{NO}_2$) del 4NF y el Cr (VI) presentan gran facilidad para aceptar y transferir electrones en la banda de conducción (alta afinidad electrónica) cuando interactúan con el ZnS-T que presenta una banda de conducción más negativa permitiendo una mayor transferencia de electrones.

5.2 Recomendaciones

Como seguimiento de esta investigación, se propone disminuir la temperatura de síntesis para obtener solo una fase del ZnS, es decir la cúbica ya que esta fase ha demostrado tener un mayor rendimiento en las actividades fotocatalíticas.

Los fotocatalizadores presentaron actividad fotocatalítica en la reducción de contaminantes como 4NF y Cr (VI), por lo que podrían ser buenos fotocatalizadores para la reducción de CO_2 e incluso la producción de H_2 .

Por otro lado, se propone aumentar las cantidades másicas de las aminas en la síntesis de los fotocatalizadores con la finalidad de obtener un mayor rendimiento del que ya se encontró en la actividad fotocatalítica.

Con la finalidad de obtener resultados más específicos, es decir porcentaje de reducción, se puede realizar un estudio de la cinética de reacción de la reducción de los contaminantes.

Referencias

- Aloysius, A., Ramanathan, R., Christy, A., Baskaran, S., & Antony, N. (2018). Experimental and theoretical studies on the corrosion inhibition of vitamins – Thiamine hydrochloride or biotin in corrosion of mild steel in aqueous chloride environment. *Egyptian Journal of Petroleum*, 27(3), 371–381. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2017.06.003>
- Aniza, R., Chen, W.-H., Kwon, E. E., Bach, Q.-V., & Hoang, A. T. (2024). Lignocellulosic biofuel properties and reactivity analyzed by thermogravimetric analysis (TGA) toward zero carbon scheme: A critical review. *Energy Conversion and Management: X*, 22, 100538. <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2024.100538>
- Ayodhya, D., & Veerabhadram, G. (2019a). Facile fabrication, characterization and efficient photocatalytic activity of surfactant free ZnS, CdS and CuS nanoparticles. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 4(3), 381–391. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2019.08.006>
- Ayodhya, D., & Veerabhadram, G. (2019b). Stable and efficient graphitic carbon nitride nanosheet-supported ZnS composite catalysts toward competent catalytic performance for the reduction of 4-nitrophenol using NaBH₄. *Materials Today Sustainability*, 5, 100015. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2019.100015>
- Baillet, R., & Deshayes, Y. (2017). Tools and Analysis Methods of Encapsulated LEDs. En *Reliability Investigation of LED Devices for Public Light Applications* (pp. 43–106). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78548-149-9.50002-X>
- Bekena, F. T., Abdullah, H., Kuo, D.-H., & Zeleke, M. A. (2019). Photocatalytic reduction of 4-nitrophenol using effective hole scavenger over novel Mg-doped Zn(O,S) nanoparticles. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 78, 116–124. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.06.029>

- Bergström, J. (2015). Experimental Characterization Techniques. En *Mechanics of Solid Polymers* (pp. 19–114). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-31150-2.00002-9>
- Bettendorff, L. (2020). Thiamine. En *Present Knowledge in Nutrition* (pp. 171–188). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-66162-1.00010-X>
- Biswas, S., & Kar, S. (2008). Fabrication of ZnS nanoparticles and nanorods with cubic and hexagonal crystal structures: A simple solvothermal approach. *Nanotechnology*, 19(4). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/04/045710>
- Castañeda Martínez, C. P. (2016). *Estudio de las propiedades fotocatalíticas de dióxido de titanio modificado con aniones fosfato (PO_4^{3-}) y fluoruro (F⁻) en reacciones de oxidación y reducción de compuestos orgánicos* [Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa]. <https://doi.org/10.24275/uami.rf55z774x>
- Contreras-Salazar, B. L. (2020). *Síntesis, caracterización y evaluación de desempeño de fotocatalizadores híbridos, base cerámica, para la fotodegradación de fenol*. [Tesis de Maestría, Instituto Potosino de Investigación Científica y tecnológica, A.C.]. <https://ipicyt.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1010/2416/1/TES-MNMContrerasSalazarSintesisCaracterizacio.pdf>
- Cui, L., Bai, Z., Li, Z., Liu, Z., Ma, H., Chen, X., Lin, K., Hao, J., Cui, Y., & Tian, F. (2022). A recyclable photocatalyst $Cu_2O/Fe_3O_4@C/Cu$ nanocomposite for efficient photocatalytic reduction of 4-nitrophenol. *Applied Surface Science*, 602, 154403. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154403>
- Das, D., Sarkar, R., Mukherjee, S., & Chattopadhyay, K. K. (2021). Sodium borohydride assisted reduction of toxic pollutants by silver coordinated melamine based polymeric material. *Materials Today: Proceedings*, 44, 444–452. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.755>

- De Blasio, C. (2019). Thermogravimetric Analysis (TGA). En *Green Energy and Technology* (pp. 91–102). Springer Verlag. https://doi.org/10.1007/978-3-030-11599-9_7
- Dengo, N., De Fazio, A. F., Weiss, M., Marschall, R., Dolcet, P., Fanetti, M., & Gross, S. (2018). Thermal Evolution of ZnS Nanostructures: Effect of Oxidation Phenomena on Structural Features and Photocatalytical Performances. *Inorganic Chemistry*, 57(21), 13104–13114. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01101>
- Djellabi, R., Su, P., Elimian, E. A., Poliukhova, V., Nouacer, S., Abdelhafeez, I. A., Abderrahim, N., Aboagye, D., Andhalkar, V. V., Nabgan, W., Rtimi, S., & Contreras, S. (2022). Advances in photocatalytic reduction of hexavalent chromium: From fundamental concepts to materials design and technology challenges. *Journal of Water Process Engineering*, 50, 103301. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103301>
- Fan, Y., Wu, D., Zhang, S., Zhang, L., Hu, W., Zhu, C., & Gong, X. (2022). Effective photodegradation of 4-nitrophenol with CuO nano particles prepared by ionic liquids/water system. *Green Chemical Engineering*, 3(1), 15–24. <https://doi.org/10.1016/j.gce.2021.07.009>
- Farooq, M., Shujah, S., Tahir, K., Nazir, S., Ullah Khan, A., Almarhoon, Z. M., Jevtovic, V., Al-Shehri, H. S., Tasleem Hussain, S., & Ullah, A. (2022). Ultra efficient 4-Nitrophenol reduction, dye degradation and Cr(VI) adsorption in the presence of phytochemical synthesized Ag/ZnO nanocomposite: A view towards sustainable chemistry. *Inorganic Chemistry Communications*, 136, 109189. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.109189>
- García-León, R. A., Flórez Solano, E., & Acevedo Peñaloza, C. (2018). Caracterización térmica de mezclas de arcillas utilizadas en la fabricación de productos de mampostería para la construcción. *Revista Colombiana de Tecnologías de Avanzada (RCTA)*, 1(31). <https://doi.org/10.24054/16927257.v31.n31.2018.2760>

- García-Mendoza, C., Sánchez Rivera, W. E., Álvarez-Lemus, M. A., Jácome-Acatitla, G., Frías Márquez, D. M., & López-González, R. (2022). One-step synthesis of ZnS/ZnO using HMDA as precursor and active part for high photocatalytic hydrogen production. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 97(11), 2984–2993. <https://doi.org/10.1002/jctb.7086>
- Guan, Q., Ni, C., Yan, T., Li, N., Wang, L., Lu, Z., Ran, W., Zhang, Y., Li, W., Zhang, L., Zhang, D., Huang, B., & Ozin, G. A. (2024). Amine functionalized surface frustrated Lewis pairs boost CO₂ photocatalysis. *EES Catalysis*, 2(2), 573–584. <https://doi.org/10.1039/D3EY00261F>
- Hernández-Gordillo, A., García-Mendoza, C., Alvarez-Lemus, M. A., & Gómez, R. (2015). Photocatalytic reduction of Cr(VI) by using stacked ZnS layers of ZnS(en)_x complex. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(4), 3048–3054. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.02.028>
- Hernández-Gordillo, A., Maya-Flores, E., & Rodríguez-Gonzalez, V. (2015). Enlarged sheet of ZnS(en)_{0.5} hybrid semiconductors with photocatalytic activity. *Materials Letters*, 148, 9–13. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.02.051>
- Hernández-Gordillo, A., Tzompantzi, F., & Gómez, R. (2012a). An efficient ZnS-UV photocatalysts generated in situ from ZnS(en)_{0.5} hybrid during the H₂ production in methanol-water solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(22), 17002–17008. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.08.097>
- Hernández-Gordillo, A., Tzompantzi, F., & Gómez, R. (2012b). Enhanced photoreduction of Cr(VI) using ZnS(en)_{0.5} hybrid semiconductor. *Catalysis Communications*, 19, 51–55. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.12.026>
- Hoffendahl, C., Duquesne, S., Fontaine, G., & Bourbigot, S. (2014). Decomposition mechanism of melamine borate in pyrolytic and thermo-oxidative conditions. *Thermochimica Acta*, 590, 73–83. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.06.016>

- Hou, F., Liu, J., Zhang, Y., Zhao, C., Xiao, X., Zou, J., Li, Q., Hu, S., Wang, H., & Jiang, B. (2020). Synthesis of metallic copper modified g-C₃N₄ by molecular self-assembly structure and its combined catalytic performance with activated sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 388, 121754. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121754>
- Ibrahim, I., Athanasekou, C., Manolis, G., Kaltzoglou, A., Nasikas, N. K., Katsaros, F., Devlin, E., Kontos, A. G., & Falaras, P. (2019). Photocatalysis as an advanced reduction process (ARP): The reduction of 4-nitrophenol using titania nanotubes-ferrite nanocomposites. *Journal of Hazardous Materials*, 372, 37–44. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.12.090>
- Ilinykh, N. I., & Kovalev, L. E. (2021). Thermodynamic Simulation of the Zn–S and Zn–Se Systems. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2021(2), 239–245. <https://doi.org/10.1134/S0036029521020099>
- Ingsel, T., & Gupta, R. K. (2022). Recent advances in MOFs for electrochemical energy storage and conversion devices. En *Metal-Organic Framework-Based Nanomaterials for Energy Conversion and Storage* (pp. 11–33). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-91179-5.00003-6>
- Isac, L., & Enesca, A. (2022). Recent Developments in ZnS-Based Nanostructures Photocatalysts for Wastewater Treatment. *International Journal of Molecular Sciences*, 23(24), 15668. <https://doi.org/10.3390/ijms232415668>
- Jabbar, Z. H., Graimed, B. H., Ammar, S. H., Sabit, D. A., Najim, A. A., Radeef, A. Y., & Taher, A. G. (2024). The latest progress in the design and application of semiconductor photocatalysis systems for degradation of environmental pollutants in wastewater: Mechanism insight and theoretical calculations. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 173, 108153. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2024.108153>
- Jiang, X., Huang, L., Li, J., Zhang, L., Guo, X., Li, Y., & Sun, X. (2021). A novel strategy to construct the superior performance of 3D multi-shell CeO₂/ZnO@ZnS as a reusable sunlight-driven ternary photocatalyst for

- highly efficient water remediation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105608. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105608>
- Jing, L., Li, P., Li, Z., Ma, D., & Hu, J. (2025). Influence of π - π interactions on organic photocatalytic materials and their performance. En *Chemical Society Reviews*. Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/d4cs00029c>
- Kalambate, R. P., Kalambate, P. K., & Laiwattanapaisal, W. (2024). Revolutionizing melamine detection: Cutting-edge advances from traditional analyses to state-of-the-art electrochemical sensors. *Next Materials*, 3, 100085. <https://doi.org/10.1016/j.nxmte.2023.100085>
- Kar, P., Shukla, K., Jain, P., Sathiyar, G., & Gupta, R. K. (2021). Semiconductor based photocatalysts for detoxification of emerging pharmaceutical pollutants from aquatic systems: A critical review. *Nano Materials Science*, 3(1), 25–46. <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2020.11.001>
- Khajavian, R., Jodaian, V., Taghipour, F., Mague, J. T., & Mirzaei, M. (2021). Roles of Organic Fragments in Redirecting Crystal/Molecular Structures of Inorganic–Organic Hybrids Based on Lacunary Keggin-Type Polyoxometalates. *Molecules*, 26(19), 5994. <https://doi.org/10.3390/molecules26195994>
- Khan, J. A., Ahamad, S., Ansari, M. A. H., Tauqeer, M., Park, C.-H., Park, J. P., Choi, C.-H., & Mohammad, A. (2024). State-of-the-art in ZnS-based nanoarchitects for visible-light photocatalytic degradation of antibiotics and organic dyes. *Journal of Water Process Engineering*, 67, 106151. <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2024.106151>
- Kole, A. K., & Kumbhakar, P. (2012). Cubic-to-hexagonal phase transition and optical properties of chemically synthesized ZnS nanocrystals. *Results in Physics*, 2, 150–155. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2012.09.010>
- Kumar, A., Samanta, S., & Srivastava, R. (2021). Graphitic Carbon Nitride Modified with Zr-Thiamine Complex for Efficient Photocatalytic CO₂

- Insertion to Epoxide: Comparison with Traditional Thermal Catalysis. *ACS Applied Nano Materials*, 4(7), 6805–6820. <https://doi.org/10.1021/acsnm.1c00887>
- Lathe, A., & Palve, A. M. (2023). A review: Engineered nanomaterials for photoreduction of Cr(VI) to Cr(III). *Journal of Hazardous Materials Advances*, 12, 100333. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2023.100333>
- Lee, M. R. (2010). Transmission electron microscopy (TEM) of Earth and planetary materials: A review. *Mineralogical Magazine*, 74(1), 1–27. <https://doi.org/10.1180/minmag.2010.074.1.1>
- Leng, W., He, S., Zhang, X., Wang, X., & Navarathna, C. M. (2021). Biobased Aerogels for Oil Spill Remediation. In *Supramolecular Gels* (pp. 169–213). Wiley. <https://doi.org/10.1002/9783527817009.ch7>
- Li, X., Chen, Y., Tao, Y., Shen, L., Xu, Z., Bian, Z., & Li, H. (2022). Challenges of photocatalysis and their coping strategies. *Chem Catalysis*, 2(6), 1315–1345. <https://doi.org/10.1016/J.CHECAT.2022.04.007>
- Liang, Q., Shao, B., Tong, S., Liu, Z., Tang, L., Liu, Y., Cheng, M., He, Q., Wu, T., Pan, Y., Huang, J., & Peng, Z. (2021). Recent advances of melamine self-assembled graphitic carbon nitride-based materials: Design, synthesis and application in energy and environment. *Chemical Engineering Journal*, 405, 126951. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126951>
- Lin, L., Wang, J., Liu, W., Luo, Y., Xiao, Y., & Wang, Y. (2018). Rapid and visual readout of vitamin B1 based on the electrostatic interaction induced aggregation of gold nanoparticles. *RSC Advances*, 8(62), 35850–35854. <https://doi.org/10.1039/C8RA08153K>
- Liu, Y., Zhou, Y., Zhu, P., Luo, X., Chen, J., Li, Y., Qiu, Q., & Xie, T. (2023). Surfactant-assisted synthesis of highly dispersed ZnS(C) /BiOBr/GO ternary composites for effectively improve the degradation ability of organic pollutants under visible light. *Journal of Molecular Liquids*, 378, 121621. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121621>

- López, R., & Gómez, R. (2012). Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 61(1), 1–7. <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2582-9>
- Lu, Q., Wei, X.-Z., Wang, H., zhang, Q., Zhang, X., Chen, L., Liu, J., & Ma, L. (2023). Green and efficient synthesis of primary amine from nitrile catalyzed by Pd-Ni oxide nanocluster. *Chemical Engineering Science*, 279, 118929. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ces.2023.118929>
- Mak, C. H., Han, X., Du, M., Kai, J.-J., Tsang, K. F., Jia, G., Cheng, K.-C., Shen, H.-H., & Hsu, H.-Y. (2021). Heterogenization of homogeneous photocatalysts utilizing synthetic and natural support materials. *Journal of Materials Chemistry A*, 9(8), 4454–4504. <https://doi.org/10.1039/D0TA08334H>
- Mandru, A., Mane, J., & Mandapati, R. (2023). A Review on UV-visible spectroscopy. *Journal of Pharma Insights and Research*, 1. <https://doi.org/10.5281/zenodo.10232708>
- Maraii, D., & Dammak, M. (2020). Synthesis, structure, optical and thermal analysis of the new compound (C₃N₆H₇)₂Te(OH)₆.2Cl. *Journal of Molecular Structure*, 1217. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128427>
- Márquez, D. M. F., Rivera, W. E. S., Medina-Juarez, O., García, R. L., Morales-Mendoza, G., & Mendoza, C.-G. (2024). Photoreduction of 4-nitrophenol and Cr (VI) using ZnS/ZnO-tubes synthesized with hexamethylenediamine. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 35(10), 729. <https://doi.org/10.1007/s10854-024-12509-4>
- Masoud, M. S., Ghareeb, D. A., & Ahmed, S. S. (2017). Synthesis, characterization, spectral, thermal analysis and computational studies of thiamine complexes. *Journal of Molecular Structure*, 1137, 634–648. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.01.086>

- Mendoza-Damián, G., Hernández-Gordillo, A., Fernández-García, M. E., Acevedo-Peña, P., Tzompantzi-Morales, F. J., & Pérez-Hernández, R. (2019). Influence of ZnS wurtzite–sphalerite junctions on ZnO_{Core}-ZnS_{Shell}-1D photocatalysts for H₂ production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(21), 10528–10540. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.193>
- Mohamed, M. A., Mohd Hir, Z. A., Wan Mokthar, W. N. A., & Osman, N. S. (2020). Features of metal oxide colloidal nanocrystal characterization. *Colloidal Metal Oxide Nanoparticles*, 83–122. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813357-6.00008-5>
- Mojoudi, N., Mirghaffari, N., Soleimani, M., Shariatmadari, H., Belver, C., & Bedia, J. (2019). Phenol adsorption on high microporous activated carbons prepared from oily sludge: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Scientific Reports*, 9(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-019-55794-4>
- Moon, H., Kim, S., Joo, S. W., Kim, M., Park, N. K., Baek, J. I., Ryu, H. J., Kim, J., Son, N., & Kang, M. (2023). Design and selective photocatalytic activity of highly concentrated C, N, O co-doped Zn, S co-defective ZnS particles mediated by ethylenediamine derivatives. *Nano Today*, 49. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2023.101785>
- Mrowicka, M., Mrowicki, J., Dragan, G., & Majsterek, I. (2023). The importance of thiamine (vitamin B1) in humans. *Bioscience Reports*, 43(10). <https://doi.org/https://doi.org/10.1042/BSR20230374>
- Onwuka, K., & Chibuzo Igwe, J. (2019). Comprehensive Review on the Efficacy of Alkylammonium Cation Pillared Clays for Sorption of Volatile Organic Carbons. *Chemistry Research Journal*, 4(6), 87–108. www.chemrj.org
- Palve, A. M., & Garje, S. S. (2011). Preparation of zinc sulfide nanocrystallites from single-molecule precursors. *Journal of Crystal Growth*, 326(1), 157–162. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2011.01.087>

- Park, S. J., & Song, J. H. (2021). Glycothermally synthesized self-aggregated ZnS spherical particles for methyl orange photodecomposition. *Journal of Korean Institute of Metals and Materials*, 59(10), 732–740. <https://doi.org/10.3365/KJMM.2021.59.10.732>
- Paul, S., Hmar, E. B. L., Pathak, H., & Sharma, H. K. (2022). 6 - An overview on nanocarriers. En L. Kumar & Y. Y. Pathak (Eds.), *Nanocarriers for Drug-Targeting Brain Tumors* (pp. 145–204). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90773-6.00004-X>
- Pérez Sánchez, R. (2018). *Estudio exploratorio de la reducción fotocatalítica del 4-nitrofenol empleando nanopartículas de plata depositadas en óxido de zinc* [Tesis de Maestría, Instituto Politécnico Nacional]. <http://tesis.ipn.mx/handle/123456789/26809>
<https://repositorioslatinoamericanos.uchile.cl/handle/2250/7131244>
- Pindelska, E., Sokal, A., & Kolodziejski, W. (2017). Pharmaceutical cocrystals, salts and polymorphs: Advanced characterization techniques. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 117, 111–146. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2017.09.014>
- Piña-Pérez, Y., Aguilar-Martínez, O., Acevedo-Peña, P., Santolalla-Vargas, C. E., Oros-Ruíz, S., Galindo-Hernández, F., Gómez, R., & Tzompantzi, F. (2018). Novel ZnS-ZnO composite synthesized by the solvothermal method through the partial sulfidation of ZnO for H₂ production without sacrificial agent. *Applied Catalysis B: Environmental*, 230, 125–134. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.02.047>
- Plieger, P. G., Burrell, A. K., Hall, S. B., & Officer, D. L. (2005). Self-assembled porphyrin arrays via zinc-nitrogen coordination. *Journal of Inclusion Phenomena*, 53(3), 143–148. <https://doi.org/10.1007/s10847-005-0992-4>
- Porcu, S., Secci, F., & Ricci, P. C. (2022). Advances in Hybrid Composites for Photocatalytic Applications: A Review. *Molecules*, 27(20), 6828. <https://doi.org/10.3390/molecules27206828>

- Qamar, M. O., & Ahn, Y.-H. (2023). Key parameters for enhancing visible-light-driven photocatalytic activity of ZnS nanoparticle. *Journal of Cleaner Production*, 420, 138374. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.138374>
- Ramírez-Ortega, D., Ramos, A. B., Hernández-Gordillo, A., Zanella, R., & Rodil, S. E. (2020). Enhancing the photocatalytic activity of Cd–ZnS(EN)_{0.5} hybrid sheets for the H₂ production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(55), 30496–30510. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.049>
- Ramírez-Rave, S., Hernández-Gordillo, A., Calderón, H. A., Galano, A., García-Mendoza, C., & Gómez, R. (2015). Synthesis of new ZnS–Bipy based hybrid organic–inorganic materials for photocatalytic reduction of 4-nitrophenol. *New Journal of Chemistry*, 39(3), 2188–2194. <https://doi.org/10.1039/C4NJ01891E>
- Ramírez-Rave, S., Rodríguez, A. A. R., Oros-Ruiz, S., García-Mendoza, C., Vengoechea, F. A., & Gómez, R. (2020). ZnS-Bipy hybrid materials for the photocatalytic generation of hydrogen from water. *Catalysis Today*, 341, 104–111. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.02.023>
- Ramli, N. N., Othman, A. R., Kurniawan, S. B., Abdullah, S. R. S., & Hasan, H. A. (2023). Metabolic pathway of Cr(VI) reduction by bacteria: A review. *Microbiological Research*, 268, 127288. <https://doi.org/10.1016/j.micres.2022.127288>
- Sathishkumar, V. E., Ramu, A. G., & Cho, J. (2023). Machine learning algorithms to predict the catalytic reduction performance of eco-toxic nitrophenols and azo dyes contaminants (Invited Article). *Alexandria Engineering Journal*, 72, 673–693. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2023.04.007>
- Savateev, O., Teixeira, I. F., Zhang, G., & Chen, Z. (2024). Semiconductor organic photocatalysis at the nanoscale. *Nano Trends*, 6, 100038. <https://doi.org/10.1016/j.nwnano.2024.100038>

- Schlumberger, C., & Thommes, M. (2021). Characterization of Hierarchically Ordered Porous Materials by Physisorption and Mercury Porosimetry—A Tutorial Review. *Advanced Materials Interfaces*, 8(4). <https://doi.org/10.1002/admi.202002181>
- Silva Beltrán, E., Bogireddy, N. K. R., & Agarwal, V. (2024). Aplicación de nanopartículas para remoción de 4-nitrofenol en sistemas acuosos. *Ingeniería Investigación y Tecnología*, 25(3), 1–7. <https://doi.org/10.22201/fi.25940732e.2024.25.3.023>
- Solis-Ceballos, A., Roy, R., Golsztajn, A., Tavares, J. R., & Dumont, M. J. (2023). Selective adsorption of Cr(III) over Cr(VI) by starch-graft-itaconic acid hydrogels. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 10. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2023.100255>
- Tajeddin, B. (2015). Natural nano-based polymers for packaging applications. *Advanced Structured Materials*, 74, 239–277. https://doi.org/10.1007/978-81-322-2473-0_8
- Tang, D., Chen, Y., Yin, M., Yang, Q., Zhou, Y., & Zhou, L. (2020). Supramolecular self-assembly production of porous carbon nitride nanosheets with excellent photocatalytic activity by a melamine derivative as doping molecule. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 105, 104735. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104735>
- Tang, Z., Zhang, L., Du, J. jing, & Xu, L. jian. (2022). Deposition of Pd on Co(OH)₂ nanoplates in stabilizer-free aqueous phase for catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 32(6), 1994–2002. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(22\)65925-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(22)65925-9)
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (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), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

- Titus, D., James Jebaseelan Samuel, E., & Roopan, S. M. (2018). Nanoparticle characterization techniques. En *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles* (pp. 303–319). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102579-6.00012-5>
- Ullah, S., Bustam, M. A., Nadeem, M., Naz, M. Y., Tan, W. L., & Shariff, A. M. (2014). Synthesis and thermal degradation studies of melamine formaldehyde resins. *Scientific World Journal*, 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/940502>
- Vargas Corredor, Y. (2021). *Modificación de las telas de carbón activado para determinar la influencia de los grupos funcionales carbonilos en la transformación de 4-Nitrofenol a 4-Aminofenol* [Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de Nuevo León]. <http://eprints.uanl.mx/id/eprint/22387>
- Veerakumar, P., Thanasekaran, P., Lin, K. C., & Liu, S. Bin. (2017). Biomass Derived Sheet-like Carbon/Palladium Nanocomposite: An Excellent Opportunity for Reduction of Toxic Hexavalent Chromium. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5(6), 5302–5312. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00645>
- Wu, K., Chen, D., Lu, S., Fang, J., Zhu, X., Yang, F., Pan, T., & Fang, Z. (2020). Supramolecular self-assembly synthesis of noble-metal-free (C, Ce) co-doped g-C₃N₄ with porous structure for highly efficient photocatalytic degradation of organic pollutants. *Journal of Hazardous Materials*, 382, 121027. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121027>
- Xiong, Z., Zhang, H., Zhang, W., Lai, B., & Yao, G. (2019). Removal of nitrophenols and their derivatives by chemical redox: A review. En *Chemical Engineering Journal* (Vol. 359, pp. 13–31). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.111>
- Xu, F., Mo, Z., Yan, J., Fu, J., Song, Y., El-Alami, W., Wu, X., Li, H., & Xu, H. (2020). Nitrogen-rich graphitic carbon nitride nanotubes for photocatalytic hydrogen evolution with simultaneous contaminant degradation. *Journal of*

- Colloid and Interface Science*, 560, 555–564.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.10.089>
- Yang, H., Dai, K., Zhang, J., & Dawson, G. (2022). Inorganic-organic hybrid photocatalysts: Syntheses, mechanisms, and applications. *Chinese Journal of Catalysis*, 43(8), 2111–2140.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(22\)64096-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1872-2067(22)64096-8)
- Yang, Y., Chen, X., Pan, Y., Song, H., Zhu, B., & Wu, Y. (2021). Two-dimensional ZnS (propylamine) photocatalyst for efficient visible light photocatalytic H₂ production. *Catalysis Today*, 374, 4–11.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.10.032>
- Yang, Y., Guo, L., Wang, X., Li, Z., & Zhou, W. (2024). Halogen modified organic porous semiconductors in photocatalysis: mechanism, synthesis, and application. *Advanced Powder Materials*, 3(2), 100178.
<https://doi.org/10.1016/j.apmate.2024.100178>
- Younis, S. A., & Kim, K. H. (2020). Heterogeneous photocatalysis scalability for environmental remediation: Opportunities and challenges. *Catalysts*, 10(10), 1–8. <https://doi.org/10.3390/catal10101109>
- Zhang, L.-X., Huang, W.-Q., Li, Y.-Y., & Huang, G.-F. (2019). Porous graphitic carbon nitride with lamellar structure: Facile synthesis via in-site supramolecular self-assembly in alkaline solutions and superior photocatalytic activity. *Advanced Powder Technology*, 30(1), 120–125.
<https://doi.org/10.1016/j.apt.2018.10.013>
- Zhong, J. S., Ling, Y. X., Tong, X. Y., Jiang, Z. G., & Zhan, C. H. (2024). Zinc sulfide: from supertetrahedral atomically precise clusters to quantum dots. *En CrystEngComm*. Royal Society of Chemistry.
<https://doi.org/10.1039/d4ce00731j>
- Zouari, C., Kammoun, O., Elleuch, S., Boujelbene, M., & Abdelhedi, M. (2023). Synthesis, X-Ray crystal structure, vibrational and optical properties of a new organic-inorganic hybrid material 2,6-diaminopyridinium nitrate.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

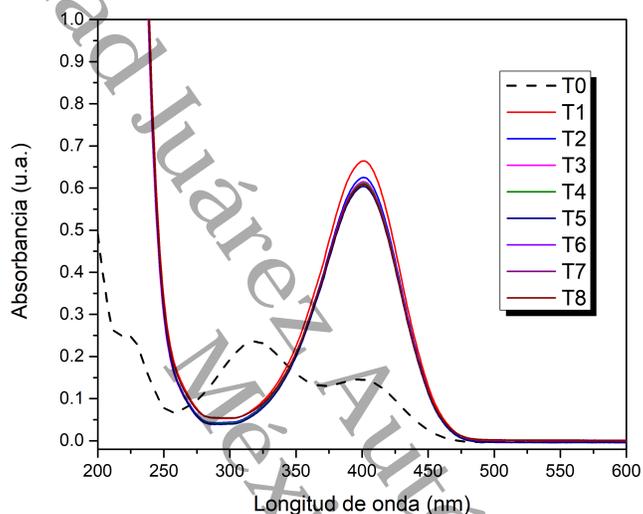
Anexos

Anexo A.

Fotólisis de 4NF

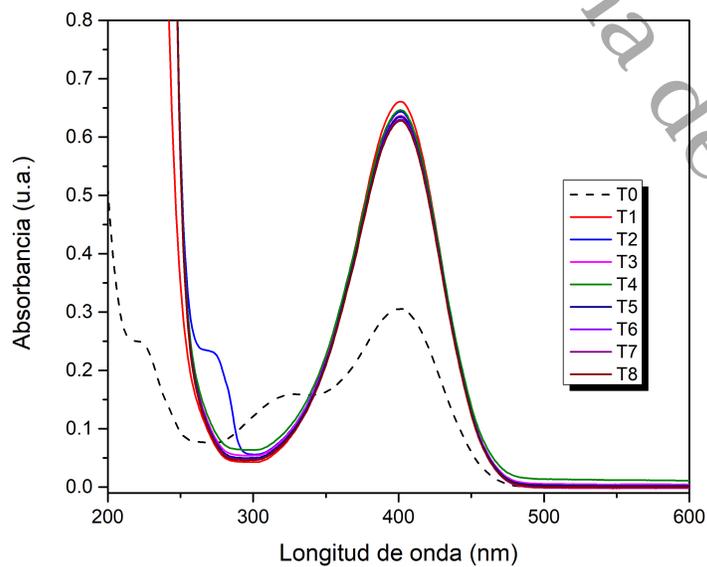
En la figura 41 se presenta los espectros de absorción de la reacción de fotólisis para la reducción de 4NF a 4AF, utilizando Na_2SO_4 como agente de sacrificio.

Figura 41 Espectros de absorción de la fotólisis de 4NF



Prueba de adsorción del 4NF

Figura 42 Prueba de adsorción de la reducción de 4NF utilizando ZnS-M

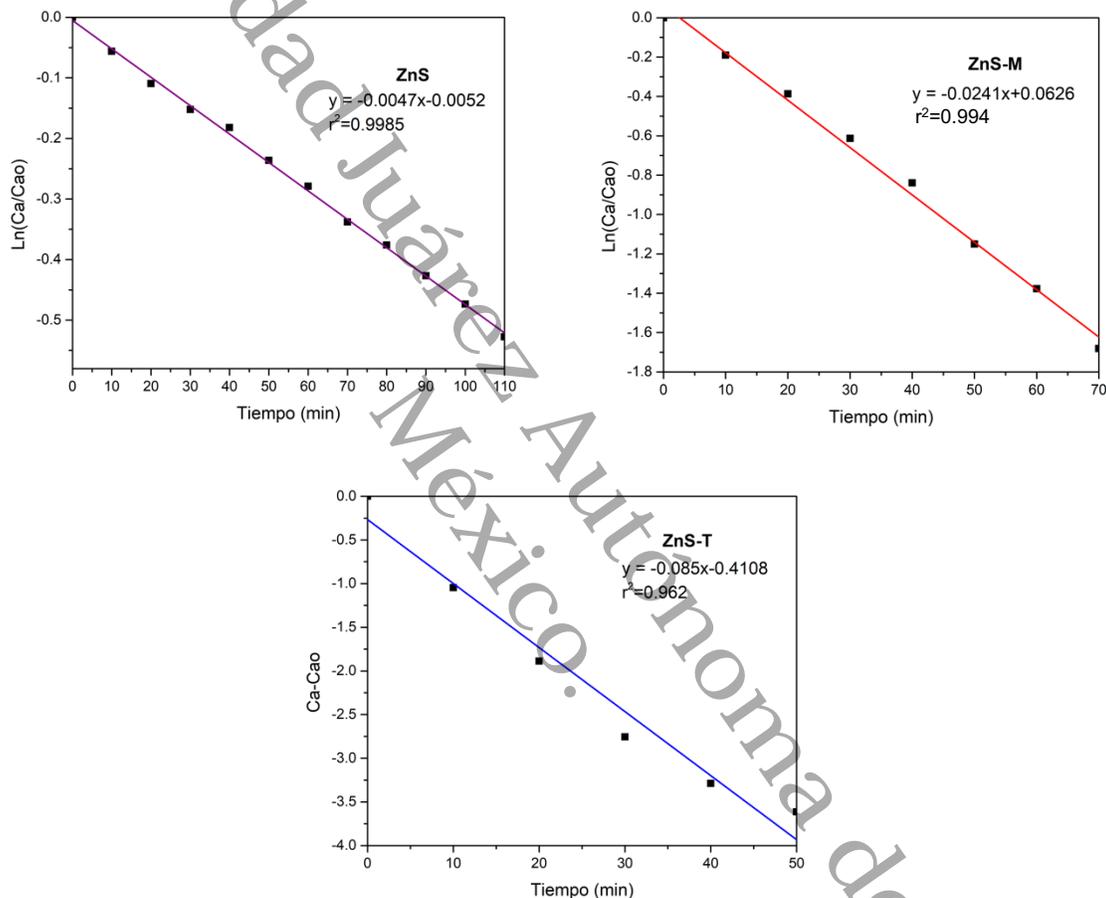


Anexo B.

Análisis cinético de la reducción fotocatalítica de 4NF

En la figura 43 se presenta el análisis cinético realizado para las reacciones de fotorreducción del 4NF a 4AF

Figura 43 Análisis cinético de las reacciones de reducción de 4NF

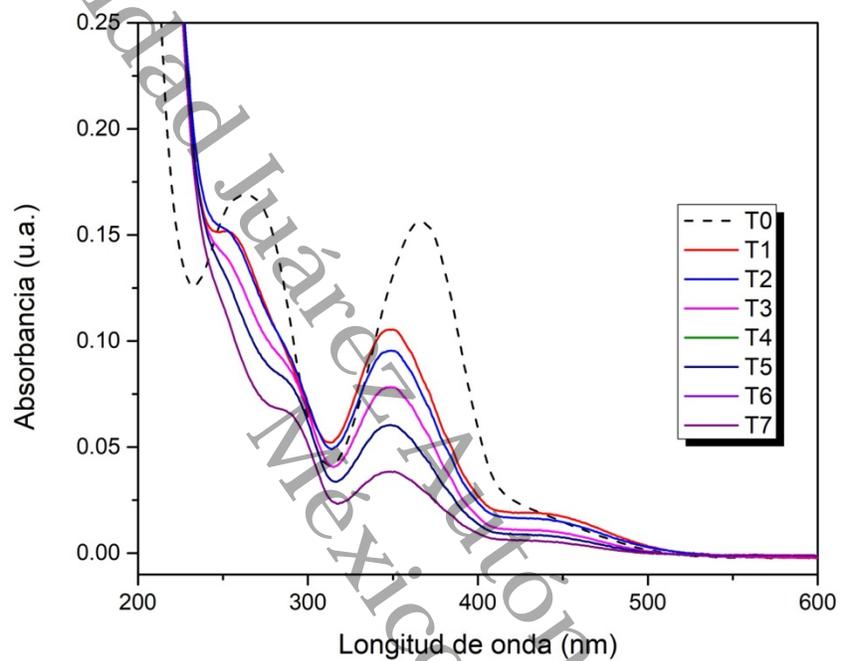


Anexo C.

Fotólisis de Cr (VI)

En la figura 44 encontramos los espectros de absorción de la reacción de fotólisis para evaluar la reducción de Cr (VI) en medio ácido.

Figura 44 Espectros de absorción de la fotólisis de Cr (VI)

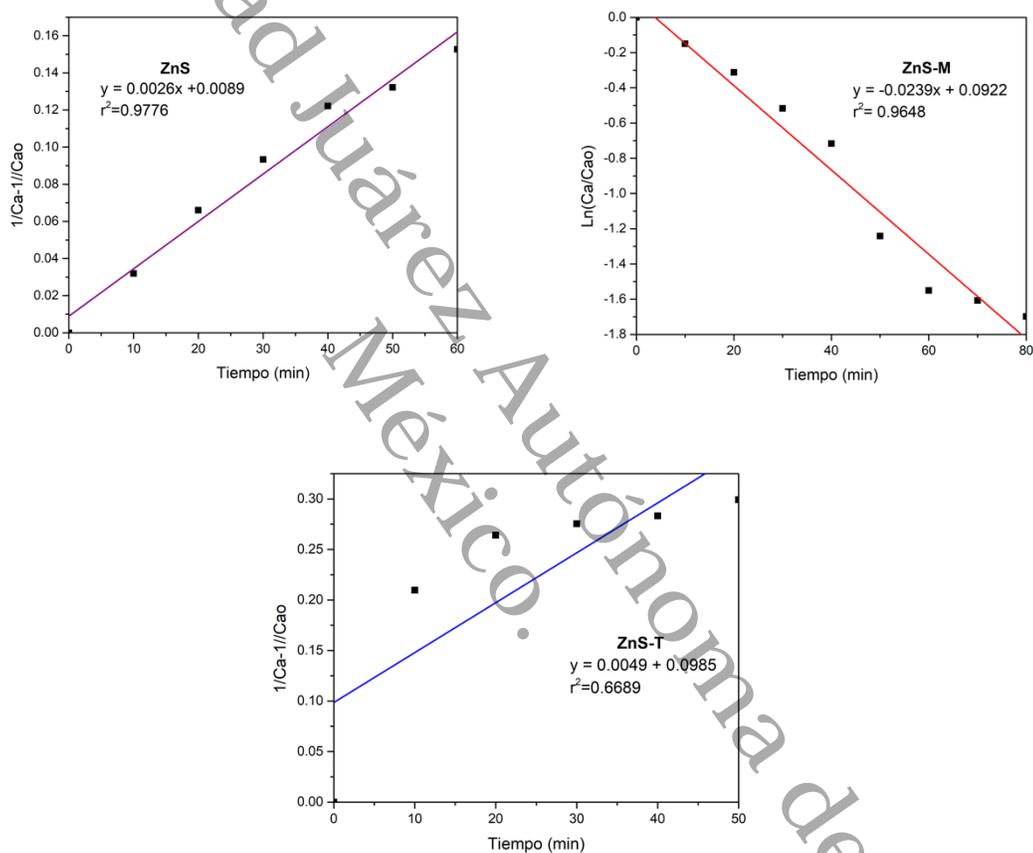


Anexo D.

Análisis cinético de la reducción fotocatalítica del Cr (VI)

En la figura 45 se presentan los análisis cinéticos realizados para la reacción de fotorreducción de Cr (VI) a Cr (VI) para los distintos catalizadores.

Figura 45 Análisis cinético de las reacciones de reducción de Cr (VI)



Anexo E.

Alojamiento de la Tesis en el Repositorio Institucional	
Título de Tesis:	Reducción fotocatalítica de 4-Nitrofenol a 4-Aminofenol y Cr (VI) a Cr (III), utilizando ZnS-C ₃ H ₆ N ₆ y ZnS-C ₁₂ H ₁₇ N ₄ OS ⁺
Autor(a) de la Tesis:	Iris Paloma Cruz López
ORCID:	https://orcid.org/0009-0003-4296-2400
Resumen de la Tesis:	<p>En el presente trabajo se modificaron las propiedades ópticas y estructurales del ZnS mediante el uso de la melamina y la tiamina (vitamina B1), con la finalidad de mejorar su actividad fotocatalítica en la reducción del contaminante 4-Nitrofenol (4NF) y el cromo (VI) que se encuentran presentes en los depósitos de agua y son un riesgo para la vida del ser humano. Para ello el método de síntesis utilizando fue el solvotérmico.</p> <p>Con esta modificación se logró reducir fotocatalíticamente el 4-Nitrofenol a 4-Aminofenol, así como el cromo (VI) a cromo (III) en un tiempo menor a 2 horas y se corroboró mediante un espectrofotómetro UV-Vis. Cabe mencionar que el material con mayor actividad fotocatalítica es el ZnS-T debido a su mayor capacidad de absorción (415 nm) por la presencia de la Tiamina, estas características se evaluaron mediante difracción de rayos X, espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa, fisisorción de nitrógeno, análisis termogravimétrico y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier y microscopía electrónica de transmisión.</p>
Palabras claves de la Tesis:	Fotocatálisis, 4-Nitrofenol, Cr (VI), tiamina, melamina.
Referencias citadas:	