



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO
DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BÁSICAS



**SÍNTESIS DE C_3N_4 Y C_3N_5 CON ZnS PARA LA
FOTOREDUCCIÓN DE 4-NITROFENOL.**

PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS EN QUÍMICA APLICADA

PRESENTA
L.Q. ÁNGEL EMILIO GARCÍA DOMÍNGUEZ

BAJO LA DIRECCIÓN DE
DR. ADRIÁN CERVANTES URIBE

EN CODIRECCIÓN DE
DR. SRINIVAS GODAVARTHI

Declaración de Autoría y Originalidad

En la Ciudad de Cunduacán, el día 14 del mes noviembre del año 2024, el que suscribe L.Q. Ángel Emilio García Domínguez, alumna(o) del Programa de Maestría en Ciencias en Química Aplicada (MCQA) con número de matrícula 222A27009, adscrito a la División Académica de Ciencias Básicas (DACB), de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, como autor(a) (es) de la Tesis presentada para la obtención del (título, diploma o grado según sea el caso) Maestría en ciencias y titulada SÍNTESIS DE C₃N₄ Y C₃N₅ CON ZnS PARA LA FOTOREDUCCIÓN DE 4-NITROFENOL dirigida por el Dr. Adrián Cervantes Uribe y el Dr. Srinivas Godavarthi.

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

Villahermosa, Tabasco a 14 de noviembre del 2024.



L.Q. Ángel Emilio García Domínguez

MCQA



UJAT
UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA FE - ACCIÓN EN LA FE"



División
Académica
de Ciencias
Básicas



2024
Felipe Carrillo
PUERTO

DIRECCIÓN

15 de noviembre de 2024

L.Q. ÁNGEL EMILIO GARCÍA DOMÍNGUEZ
PASANTE DE LA MAESTRÍA EN CIENCIAS
EN QUÍMICA APLICADA
PRESENTE

Por medio del presente y de la manera más atenta, me dirijo a Usted para hacer de su conocimiento que proceda a la impresión del trabajo titulado "**SÍNTESIS DE C_3N_4 Y C_3N_5 CON ZnS PARA LA FOTOREDUCCIÓN DE 4-NITROFENOL**", en virtud de que reúne los requisitos para el EXAMEN PROFESIONAL y obtener el grado de Maestro en Ciencias en Química Aplicada.

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

ATENTAMENTE

DRA. HERMICENDA PÉREZ VIDAL
DIRECTORA

C. c. p. - Archivo

DIR'DRA.HPV/JP DRA.EAM/jxal

Km.1 Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez, A.P. 24, C.P. 86690, Cunduacán, Tab., México.
Tel/Fax: (993) 3581500 Ext. 6702,6701 E-Mail: direccion.dacb@ujat.mx

www.ujat.mx


Carta de Cesión de Derechos

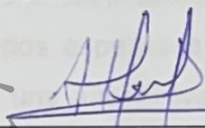
Villahermosa, Tabasco a 14 de noviembre del 2024.


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 "SÍNTESIS DE C_3N_4 Y C_3N_5 CON ZnS PARA LA FOTOREDUCCIÓN DE 4-NITROFENOL"

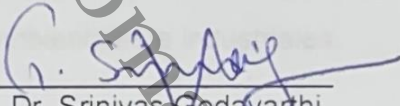
Con fundamento en el artículo 83 de la Ley Federal del Derecho de Autor y toda vez que, la creación y/o realización de la obra antes mencionada se realizó bajo la comisión de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco; entendemos y aceptamos el alcance del artículo en mención, de que tenemos el derecho 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

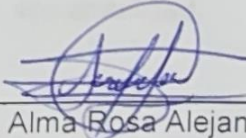

L.Q. Ángel Emilio García Domínguez

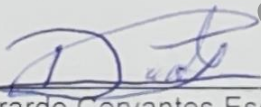

Dra. Hermicenda Pérez Vidal
Directora de la DACB


Dr. Adrián Cervantes Uribe
Director de Tesis
Profesor-Investigador de la DACB


Dr. Srinivas Godavarthi
Codirector de Tesis
Investigadoras e investigadores por
México

Testigos


L.Q. Alma Rosa Alejandro López
Matrícula: 222A27013


I.Q. Irvin Gerardo Cervantes Escamilla
Matrícula: 242A27003

SÍNTESIS DE C_3N_4 Y C_3N_5 CON ZnS PARA LA FOTOREDUCCIÓN DE 4-NITROFENOL.

RESUMEN

A partir de la segunda mitad del siglo 20, el interés por los efectos de compuestos fenólicos en el medio ambiente ha crecido, destacando el 4-nitrofenol (4-NP) por su persistencia en suelos y aguas residuales, así como su uso en diversas industrias. Este estudio propone la reducción fotocatalítica de 4-NP a 4-aminofenol (4-AP), un intermediario valioso en la síntesis de acetaminofén, utilizando nitruros de carbono enriquecidos con nitrógeno, específicamente C_3N_4 y C_3N_5 . Se emplean fotocatalizadores heterogéneos, que ofrecen ventajas como reusabilidad y bajo coste, y se investiga la combinación de C_3N_4 con sulfuro de zinc (ZnS) para mejorar su rendimiento. La metodología incluye la síntesis de CN mediante polimerización térmica, utilizando urea y 3-amino-1,2,4-triazol como precursores. Se destaca que este enfoque no solo busca minimizar la recombinación de electrones, sino también explorar diferentes proporciones de ZnS, aplicando condiciones menos agresivas. Los resultados esperados abarcan una reducción efectiva de 4-NP a 4-AP, proporcionando una alternativa sostenible y económica para su tratamiento y enfatizando las diferencias entre los dos nitruros de carbono en términos de eficiencia. Este trabajo contribuye a la comprensión de procesos de oxidación y reducción en contextos ambientales e industriales.

PALABRAS CLAVE:

4-nitrofenol, fotocatalizadores heterogéneos, reducción fotocatalítica, nitruros de carbono, sostenibilidad.

SÍNTESIS OF C_3N_4 Y C_3N_5 WITH ZnS TO 4-NITROPHENOL PHOTOREDUCTION.

Abstract

Since the second half of the 20th century, interest in the effects of phenolic compounds on the environment has increased, with 4-nitrophenol (4-NP) notable for its persistence in soil and wastewater, as well as its use in various industries. This study proposes the photocatalytic reduction of 4-NP to 4-aminophenol (4-AP), a valuable intermediate in the synthesis of acetaminophen, using nitrogen-enriched carbon nitrides (CN), specifically C_3N_4 and C_3N_5 . Heterogeneous photocatalysts are employed, offering advantages such as reusability and low cost, and the combination of C_3N_4 with zinc sulfide (ZnS) is investigated to enhance performance. The methodology includes the synthesis of CN through thermal polymerization, utilizing urea and 3-amino-1,2,4-triazole as precursors. This approach aims not only to minimize electron recombination but also to explore different proportions of ZnS while applying less aggressive conditions. Expected results include an effective reduction of 4-NP to 4-AP, providing a sustainable and economical alternative for its treatment and emphasizing the differences between the two carbon nitrides in terms of efficiency. This work contributes to the understanding of oxidation and reduction processes in environmental and industrial contexts.

KEY WORDS:

4-nitrophenol, heterogeneous photocatalysts, photocatalytic reduction, carbon nitrides, sustainability.

DEDICATORIA

A mis padres. Por todo el sacrificio, esfuerzo, amor y conocimiento que me han brindado a lo largo de mi vida, lo que me ha convertido en lo que soy ahora. Un simple gracias no basta para pagarles lo que han hecho por mí.

A mis hermanas. Por brindarme un gran apoyo emocional en tiempos difíciles y siempre estar ahí para mí.

A mis amigos. Con quienes pese a no compartir lazos de sangre me han acompañado en las buenas y en las malas, compartiendo conocimientos, emociones e ideas que nos han hecho crecer como personas.

A mi novia. Una maravillosa persona que siempre ha estado a mi lado, brindándome un apoyo invaluable, con la cual he vivido historias inolvidables y me ha impulsado a ser una mejor persona.

A mis profesores. Por el tiempo y los conocimientos brindados, que me ayudaron a alcanzar mis objetivos durante mi educación superior.

A mis abuelos. Quienes siempre tuvieron grandes esperanzas de mí y me impulsaron a alcanzar mis metas

AGRADECIMIENTOS

A mis asesores, el Dr. Adrián Cervantes Uribe y el Dr. Srinivas Godavarthi. Por la dedicación, compromiso, paciencia y consejos durante todo el proceso hasta llegar a la culminación del presente trabajo y por ser una maravillosa mezcla entre asesor, profesor y amigo. Una persona que no solo repercutió en el desarrollo académico, también en el personal y profesional.

Todos los recursos fueron solventados por el proyecto PRODEP con clave UJAT-PTC-287.

ÍNDICE DE CONTENIDO

I: INTRODUCCIÓN	1
II: MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES	4
1. TRANSFONDO	4
2. MÉTODOS DE SÍNTESIS	10
3. REACTIVIDAD DE LOS MATERIALES PROPUESTOS	11
III: JUSTIFICACIÓN	14
IV: PREGUNTA DE INVESTIGACIÓN	15
V: HIPÓTESIS	15
VI: OBJETIVOS GENERAL Y ESPECIFICOS	16
1. GENERAL	16
2. ESPECIFICOS	16
VII: METODO EXPERIMENTAL	17
1. METODOS DE SINTESIS PARA LOS FOTOCATALIZADORES	17
2. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALICA EN LA REDUCCIÓN DE 4-NP	18
3. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES	19
3.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)	19
3.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) CON EDS	19
3.3. ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	19
3.4. ESPECTROSCOPÍA UV-VIS CON REFLECTANCIA DIFUSA (DRS)	20
3.5. ESPECTROSCOPÍA DE FOTOLUMINISCENCIA (PL)	20
3.6. ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE NITRÓGENO	20
VIII: RESULTADOS Y DISCUSIONES	21
1. EXPLORACIÓN EN LA SÍNTESIS	21
1.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)	21
1.2. UV-vis CON REFLECTANCIA DIFUSA (DRS)	23
2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES	24
3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)	24
3.2 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM)	27
3.3 ESPECTROFOTOMETRÍA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR) ³¹	31
3.4 UV-vis CON REFLECTANCIA DIFUSA (DRS)	33
3.5 ESPECTROSCOPÍA DE FOTOLUMINISCENCIA (PL)	35
3. EVALUACIÓN DE LA FOTOACTIVIDAD	37
3.1. REDUCCIÓN DE 4-NITROFENOL (4-NP)	37
IX: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	39
X: REFERENCIAS CITADAS	41

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1. Representación de los 3 alótopos para el g-C ₃ N ₅	11
Fig. 2. Difractogramas de los materiales obtenidos mediante polimerización térmica.	21
Fig. 3. DRX de los materiales obtenidos para la síntesis del sulfuro de zinc.....	22
Fig. 4. Comparación de los espectros UV durante la exploración de la síntesis de C ₃ N ₄ y C ₃ N ₅	23
Fig. 5. Difractogramas de los materiales obtenidos de C ₃ N ₄ y diferentes porcentajes de ZnS.....	25
Fig. 6. Difractogramas de los materiales obtenidos de C ₃ N ₅ y diferentes porcentajes de ZnS.....	26
Fig. 7. SEM de los materiales puros o de referencia.....	27
Fig. 8. Microscopía SEM de las combinaciones de C ₃ N ₄ con ZnS en diferentes proporciones.....	28
Fig. 9. SEM de las combinaciones de C ₃ N ₅ con ZnS.....	29
Fig. 10. Bandas de transmitancia para los materiales obtenidos de C ₃ N ₄ y diferentes porcentajes de ZnS.....	31
Fig. 11. Bandas de transmitancia para los materiales obtenidos de C ₃ N ₅ y diferentes porcentajes de ZnS.....	32
Fig. 12. Espectros UV-vis de los materiales obtenidos de C ₃ N ₄ y diferentes porcentajes de ZnS.....	33
Fig. 13. Espectros UV-vis de los materiales obtenidos de C ₃ N ₅ y diferentes porcentajes de ZnS.....	34
Fig. 14. Espectros de emisión fotoluminiscente (PL) de los materiales obtenidos de C ₃ N ₄ y diferentes porcentajes de ZnS.....	36
Fig. 15. Espectros PL para los materiales sintetizados de C ₃ N ₅ y diferentes porcentajes de ZnS.....	35
Fig. 16. Resultados de la evaluación fotocatalítica medidos mediante UV-vis para el material C ₃ N ₅ /ZnS 10%.....	37
Fig. 17. Normalización de los datos de fotorreducción obtenidos para los diversos materiales de C ₃ N ₄ , C ₃ N ₅ y sus combinaciones con ZnS.....	38

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Antecedentes para reacciones de reducción usando g-C ₃ N ₅	12
Tabla 2. Reacciones de fotoredoxofotoreducción del 4-NP con g-C ₃ N ₄	13
Tabla 3. Materiales sintetizados.	17
Tabla 4. Análisis elemental descartando al material de referencia ZnS.	30

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

I: INTRODUCCIÓN

A partir de la segunda mitad del siglo 20, despertó el interés por los efectos que algunas sustancias tienen en el medio ambiente y su impacto en la vida humana, dentro de este grupo de sustancias los compuestos fenólicos juegan un papel importante debido a lo difícil que es eliminarlos de manera natural y su amplio uso en áreas como la industria química, farmacéutica, agrícola, etc [1][2]. Dentro de los fenólicos es posible destacar a los nitrados, particularmente el 4-nitrofenol (4-NP), usado principalmente como precursor de otros compuestos y manifestando una persistencia natural en suelos, aguas residuales e incluso en la atmosfera [3]. Para solucionar esta problemática se han propuesto diversas medidas fisicoquímicas y fotónicas [4], [5], dentro de las cuales los fotocatalizadores heterogéneos son una alternativa atractiva por su reusabilidad, reproducibilidad, versatilidad y en un todo bajo coste, que permiten mineralizar e incluso aprovechar los compuestos nitrofenolados convirtiéndolos en moléculas de valor agregado aprovechando la radiación del espectro electromagnético emitida por el sol, induciendo la excitación de electrones (e^-) hacia la banda de conducción (BC), y creando un sitio denominado hueco (h^+) en la banda de valencia (BV) [5], en este último punto cabe destacar la reducción del 4-NP en 4-AP (4-aminofenol) siendo una alternativa en la síntesis del paracetamol agregando anhídrido acético [6], o como precursor de la “mazalazine”, “Parapromaol”, “AM404” o como precursor de las sales de diazonio. Por lo que la reducción del 4-NP a 4-AP en un proceso novedoso con un gran impacto económico [7]. Además de lo anterior es destacable su importancia como reacción modelo para evaluar sus propiedades y capacidades en otros estudios de oxidación o reducción [8], [9].

Los fotocatalizadores heterogéneos empleados para la reducción del 4-NP a 4-AP son semiconductores con un ancho de banda (E_g) de mínimo 1.23 eV, pero si es mayor a 2 y menor a 3 eV tiende a ser más eficiente [10], además hay propiedades deseables como: una alta cristalinidad debido a que los defectos en la red actúan como centros de la recombinación o desactivación en del par e^-/h^+ , un

tamaño de partícula pequeño, químicamente estables, resistentes a la fotocorrosión, ser insolubles en agua y ser de bajo coste. Un material que ha atraído interés por las cualidades antes numeradas son los nitruros de carbono (CN) son semiconductores poliméricos entre los cuales destaca el C_3N_4 , su estructura es bidimensional con capas apiladas periódicamente formada por enlaces nitrógeno carbono en hibridación sp^2 . Dichos materiales han atraído la atención debido a sus aplicaciones como [11]:

- Fotodegradación de moléculas orgánicas.
- Almacenamiento de hidrogeno.
- Producción de hidrogeno verde.
- Reducción fotocatalítica.

También es preponderante destacar las ventajas de los CN por encima de otros materiales como; una gran estabilidad fotoquímica, síntesis de bajo coste, es un material no toxico, principalmente. Sin embargo, tienen desventajas como;

- Bajo rendimiento fotocatalítico.
- Poca área superficial específica.
- Baja conductividad eléctrica.
- Escaso aprovechamiento de la luz visible.

Para disminuir las desventajas presentes en los CN's se han propuesto métodos enfocados en la formación de nanocompuestos, heterouniones y modificaciones electrónicas mediante tratamientos químicos e impregnación con metales nobles.

Para este proyecto se plantea la evaluación de la reducción fotocatalítica del 4-nitrofenol (4-NP), un intermediario en la síntesis de acetaminofén, con un nuevo CN enriquecido con nitrógeno (el C_3N_5) tomando como referencia estudios realizados con g- C_3N_4 .

y aunado es posible obtenerlo fácilmente mediante polimerización térmica con precursores ricos en carbón y nitrógeno, como la dicianamida, cianamida, melamina, tiociniano de amonio, melanina, tiourea, urea y una serie de combinación entre estos precursores. En este proyecto se propuso el uso de urea como precursor para la síntesis del C_3N_4 , por la facilidad (durante el tratamiento térmico, los gases generados, como el NH_3 y el CO_2), su estructura nanolaminada con una alta área superficial, mucha porosidad, y con la seguridad de ausencia de impurezas [12], [13], mientras que para el C_3N_5 se emplea el 3-amino-1,2,4-triazol. Sin embargo, los nitruros de carbono por si solos poseen algunas desventajas dentro de las cuales destaca una aceleración en el fenómeno de la recombinación para lo cual se ha propuesto la adición del sulfuro de zinc (ZnS). Por lo cual se plantea el estudio del C_3N_4 con ZnS en diferentes proporciones, aplicado en la fotorreducción de 4-NP a 4-AP.

Es destacable mencionar que si bien existen trabajos en los que se ha planteado la fotorreducción de 4-NP a 4-AP empleando nitruros de carbono con ZnS, se han empleado otras proporciones distintas a las planteadas en este proyecto aunado a lo cual se emplean condiciones menos agresivas para realizar la reacción, sin mencionar que se enfatiza la comparación de C_3N_4 con el C_3N_5 para discernir sus diferencias y oportunidades [14].

II: MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES

1. TRANSFONDO

La **catálisis** es un proceso que implica la aceleración o desaceleración en la velocidad en reacciones químicas empleando una especie química denominada catalizador, siendo que este último no se consume durante el proceso y proporciona una ruta alterna con diferentes energías de activación. La catálisis se puede dividir dependiendo de diferentes factores, como si el catalizador es orgánico o inorgánico, aunque también puede ser categorizada en: homogénea y **heterogénea**, siendo esta última de particular interés en este proyecto, en la cual las especies químicas que componen el sistema de reacción se encuentran en fases distintas (sólido en líquido), la ventaja principal de esta técnica es la capacidad de recuperar el catalizador para futuras reacciones a diferencia de la catálisis homogénea, que presenta la desventaja de que el catalizador se encuentra disuelto en la misma fase que los reactivos lo que dificulta su separación y reutilización, lo que no solo incrementa los costos operativos, sino que también genera un mayor impacto ambiental debido a la necesidad de deshacerse de catalizadores que ya no son útiles. En la catálisis heterogénea, los reactivos interactúan con los sitios activos en la superficie del catalizador, posteriormente los productos se desprenden de las zonas superficiales, además se puede hacer hincapié en el aprovechamiento de radiación electromagnética (generalmente luz UV o visible), llamada **fotocatálisis**, para promover la formación de **sitios activos**.

En los fotocatalizadores, la formación de sitios activos es fundamental para facilitar las reacciones químicas. Este proceso comienza con la excitación de los electrones al ser iluminados, lo que genera pares **electrón-hueco**. El electrón, que se libera de su posición en la banda de valencia, se transfiere a la banda de conducción, mientras que el hueco dejado detrás actúa como un sitio donde pueden ocurrir **reacciones redox**.

Las reacciones redox son fundamentales en la fotocatalisis heterogénea, ya que permiten transformar compuestos químicos a través de la transferencia de electrones. Estos procesos pueden ser aprovechados en diversas aplicaciones, incluyendo la degradación de contaminantes, la producción de hidrógeno y la reducción de metales pesados. Sin embargo, uno de los enfoques más prometedores en la fotocatalisis es la reducción de compuestos para la obtención de moléculas de valor agregado.

1. **Degradación de Contaminantes:** En muchos sistemas fotocatalíticos, los reactores aprovechan las reacciones redox para descomponer compuestos orgánicos tóxicos. A través de la generación de radicales libres, los contaminantes se oxidan y mineralizan, transformándose en productos menos dañinos, lo que representa una solución efectiva para la remediación ambiental.
2. **Producción de Hidrógeno:** La fotocatalisis también permite la fotodisociación del agua, donde se llevan a cabo reacciones de reducción y oxidación que generan hidrógeno molecular. Este proceso no solo proporciona una fuente de energía limpia, sino que también representa una alternativa sostenible para la producción de combustibles.
3. **Reducción de Metales Pesados:** En aplicaciones ambientales, las reacciones redox pueden facilitar la conversión de metales pesados a formas menos tóxicas. A través de la fotocatalisis, se puede promover la reducción de estos metales a estados que son menos perjudiciales, lo que ayuda a mitigar su impacto en ecosistemas y la salud humana.
4. **Obtención de Moléculas de Valor Agregado:** Uno de los usos más emocionantes de las reacciones redox en la fotocatalisis heterogénea es la síntesis de moléculas de valor agregado. A través de la reducción selectiva de compuestos orgánicos, es posible generar productos químicos que tienen aplicaciones en la industria farmacéutica, agrícola y energética. Por ejemplo, la fotocatalisis puede facilitar la producción de alcoholes, aldehídos o compuestos aromáticos a partir de sustratos simples, ofreciendo rutas más

sostenibles y eficientes en comparación con procesos tradicionales. Esta capacidad para transformar materia prima en productos de alto valor no solo mejora la viabilidad económica de los procesos, sino que también contribuye a la sostenibilidad al reducir el consumo de recursos y minimizar residuos.

La eficiencia de un fotocatalizador está íntimamente relacionada con la dinámica de estos pares. Un adecuado manejo de los electrones y los huecos es crucial, ya que su recombinación rápida puede disminuir la actividad catalítica. Por lo tanto, optimizar la separación de estos pares no solo aumenta la cantidad de sitios activos disponibles, sino que también mejora la selectividad y la velocidad de las reacciones fotocatalíticas. En este sentido, el diseño de fotocatalizadores que favorezcan la estabilidad de los pares electrón-hueco se convierte en un objetivo clave para maximizar su rendimiento. Este último punto nos permite abordar la pregunta ¿Cómo se evalúa la eficiencia de un fotocatalizador heterogéneo?

Para **evaluar** los fotocatalizadores heterogéneos que se utilizan en los procesos antes mencionados se emplean técnicas y parámetros como:

- ❖ **Eficiencia de conversión;** este parámetro se refiere a la capacidad del fotocatalizador para transformar la energía luminosa en energía química útil. La eficiencia de conversión depende de varios factores, como la naturaleza del sustrato y el sistema de reacción utilizado. Al analizar esta eficiencia, es crucial considerar la conversión del sustrato específico, lo que permite una comprensión más clara del rendimiento del fotocatalizador. Asimismo, la configuración del reactor puede influir en la distribución de la luz y el contacto entre los reactivos, afectando así la eficiencia general del proceso.
- ❖ **Eficiencia cuántica;** hace referencia a la proporción de pares electrón-hueco generados en el fotocatalizador por cada fotón absorbido. Una alta eficiencia cuántica indica que una mayor cantidad de fotones están siendo utilizados efectivamente para impulsar reacciones químicas, lo cual es fundamental para maximizar la actividad del fotocatalizador. Evaluar la eficiencia cuántica implica analizar la longitud de onda de la luz utilizada y la capacidad del material para absorber y utilizar esa energía.

❖ **Cinética de reacción**; se puede estudiar al observar la velocidad de la reacción en función de la concentración de los reactivos y la intensidad de la luz. Esta evaluación permite determinar cómo estas variables afectan la tasa de reacción, proporcionando información sobre la eficiencia del fotocatalizador en diferentes condiciones operativas. Un análisis cinético detallado puede revelar la dependencia de la tasa de reacción con respecto a factores externos, lo cual es crucial para optimizar el rendimiento del sistema.

❖ **Selectividad y especificidad**; es la capacidad del fotocatalizador para dirigir una reacción hacia un producto específico, minimizando la formación de subproductos no deseados. Por otro lado, la especificidad implica la preferencia del fotocatalizador por ciertos sustratos. Evaluar la selectividad y especificidad es fundamental para aplicaciones donde se requieren productos purificados o en reacciones complejas, ya que un alto grado de selectividad puede contribuir a la eficiencia económica y ambiental del proceso.

Siendo los 4 puntos antes mencionados los ejes en la evaluación del rendimiento de un fotocatalizador heterogéneo, de igual forma es preponderante la **caracterización** de estos por técnicas que se describirán a mayor detalle en secciones posteriores como:

- ❖ XRD
- ❖ UV-vis
- ❖ FTIR
- ❖ SEM
- ❖ Fotoluminiscencia
- ❖ Fisisorción de nitrógeno
- ❖ XPS

Los materiales fotocatalíticos experimentan una variedad de fenómenos que son cruciales para su desempeño en procesos de conversión de energía y transformación química. Entre estos fenómenos, destacan las heterouniones, las vacancias y el dopaje, cada uno de los cuales contribuye a optimizar la actividad fotocatalítica. Las **heterouniones** se forman cuando se combinan dos o más semiconductores con diferentes propiedades eléctricas y ópticas. Esta interfaz

mejora la separación de cargas al facilitar la transferencia de electrones, lo que reduce la recombinación de pares electrón-hueco. Además, las heterouniones pueden modificar la estructura de bandas del sistema, mejorando la absorción de luz y ajustando la reactividad del fotocatalizador hacia reacciones específicas. Por otro lado, la **presencia de vacancias** en la red cristalina de un material fotocatalítico puede influir significativamente en su comportamiento. Estas vacancias pueden actuar como sitios activos, facilitando la adsorción de reactivos y la participación en reacciones redox. Asimismo, las vacancias pueden mejorar la movilidad de los electrones, contribuyendo a la eficiencia del fotocatalizador. El **dopaje** es otra estrategia utilizada para mejorar las propiedades fotocatalíticas. Al introducir átomos de impurezas en el material, se pueden modificar la estructura de bandas y las propiedades ópticas, permitiendo una mejor absorción de luz y una mayor eficiencia en la separación de cargas. El dopaje puede generar niveles de energía adicionales que facilitan la transferencia de electrones y la formación de especies reactivas.

Los fotocatalizadores heterogéneos ofrecen numerosas ventajas que los convierten en una opción atractiva para diversas aplicaciones. En primer lugar, su capacidad para ser fácilmente recuperados y reutilizados después de las reacciones reduce costos operativos y minimiza el desperdicio de materiales. Además, su eficacia en la degradación de contaminantes y en la producción de energía limpia, como el hidrógeno, contribuye a la sostenibilidad ambiental.

Otro beneficio significativo es su versatilidad. Los fotocatalizadores heterogéneos pueden ser diseñados y modificados para optimizar su actividad y selectividad en reacciones específicas, lo que les permite adaptarse a diferentes condiciones de operación y tipos de sustratos. Esto es particularmente importante en procesos industriales donde se busca eficiencia y efectividad.

Sin embargo, también existen desventajas asociadas con los fotocatalizadores heterogéneos. Uno de los principales inconvenientes es la posibilidad de que la recombinación de pares electrón-hueco ocurra en la superficie, lo que puede limitar la eficiencia general del proceso. Además, la variabilidad en la estabilidad y la durabilidad de los materiales puede afectar su rendimiento a largo plazo. En algunos

casos, la actividad fotocatalítica puede verse afectada por la acumulación de subproductos o por la saturación de los sitios activos en la superficie del fotocatalizador.

A pesar de estas desventajas, la investigación actual está enfocada en el desarrollo de nuevos materiales y estrategias que pueden mitigar estos efectos negativos. Por ejemplo, el diseño de fotocatalizadores híbridos o compuestos que incorporan heterouniones, dopaje o nanoestructuración puede mejorar la separación de cargas y la estabilidad, optimizando así su rendimiento. Estas innovaciones prometen superar las limitaciones inherentes a los fotocatalizadores heterogéneos, ampliando sus aplicaciones y potencial en la química verde y la sostenibilidad.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

2. MÉTODOS DE SÍNTESIS

El C_3N_5 es un material que si bien ya se habían previsto algunas de sus propiedades no se había logrado sintetizar hasta la contribución de Vinu y colaboradores en el año 2017 [15], siendo las metodologías convencionales las siguientes:

- ❖ Polimerización-condensación térmica.
- ❖ Deposición química de vapor (CVD).
- ❖ Hidrotermal.

Mediante las cuales se pueden obtener 3 alótropos principalmente con un band gap que puede variar entre 2.2 y 1.7 eV: El C_3N_5 con triazoles terminales (véase la **Fig. 1A**), en el cual hay presencia de algunos triazoles en los bordes de las hojas grafénicas del material; para el C_3N_5 con enlaces tipo “azo” se puede visualizar la **Fig. 1B**, en el cual los clúster de heptazina se unen mediante dobles enlaces nitrógeno-nitrógeno, esta estructura posee un band gap menor y mayores aplicaciones en electrónica; por último esta la estructura donde el core parecido a la heptazina se compone de 2 triazinas con un triazol, en lugar de 3 triazinas (**Fig. 1C**), y teniendo como ventajas una síntesis rápida y más sitios básicos que otros alótropos [16], [17]. Las rutas antes descritas no distan mucho de las ya reportadas para el nitruro más ampliamente estudiado C_3N_4 , en el acervo literario se puede encontrar información de algunos comportamientos del material dopado con azufre y fósforo modificando los precursores y el método de síntesis. Tanto en la tabla como la literatura se observa que el método hidrotermal permite un mayor control de las propiedades como las propiedades texturales, el rendimiento de los procesos catalíticos e incluso el band gap [18].

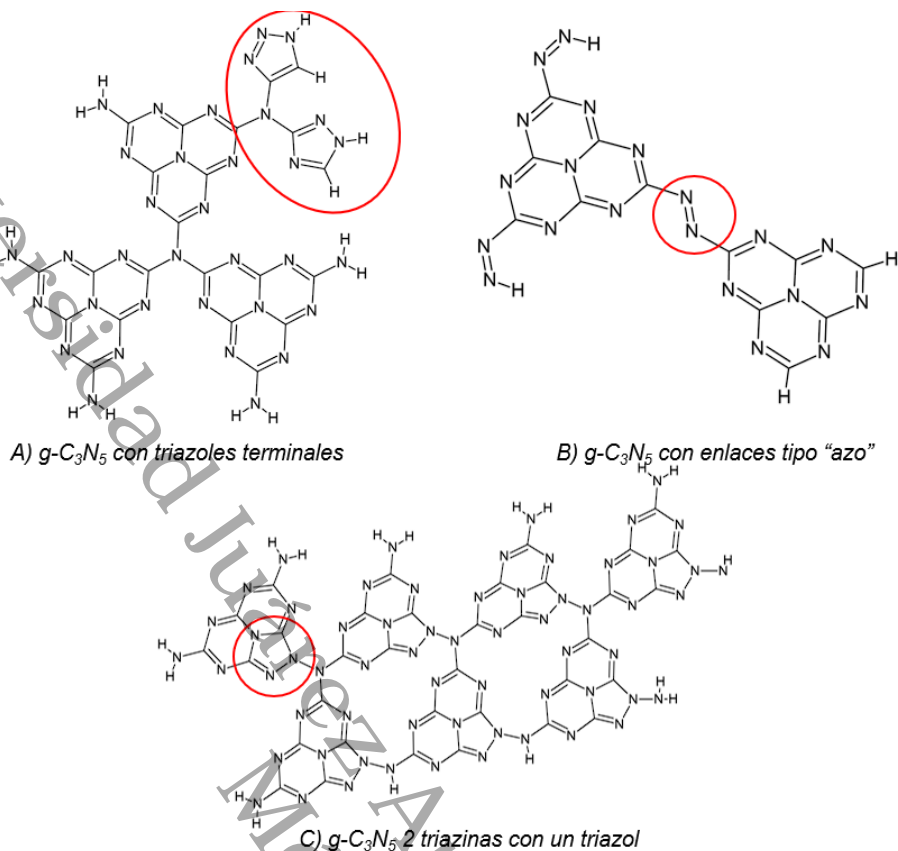


Fig. 1. Representación de los 3 alótropos para el $g\text{-C}_3\text{N}_5$.

3. REACTIVIDAD DE LOS MATERIALES PROPUESTOS

A continuación, en la **Tabla 1**, se presentan los antecedentes del material de C_3N_5 en reacciones de reducción y combinado con diferentes materiales. De color rojo se resalta la referencia del material por si solo, mostrando una ligera actividad, sin embargo, al combinar el C_3N_5 con sulfuros metálicos hay un incremento considerable en comparación a otros (siendo específicamente el CdS). Cabe destacar que estas reacciones son en el proceso de producción de hidrogeno debido a que hasta el momento la información en la fotorreducción de 4-NP a 4-AP usando C_3N_5 es escasa.

Tabla 1. Antecedentes para reacciones de reducción usando g-C₃N₅.

MATERIAL	CATALIZADOR	IRRADIACIÓN	MOLECULA DE SACRIFICIO	PRODUCCIÓN DE H ₂ (mmol-g ⁻¹ .h ⁻¹)	Ref.
Pt / g-C ₃ N ₅ (MCN-8)	1 g/L	Lampara de Xe / 300 W 420 nm	TEOA (10% vol)	2.67	[15]
g-C ₃ N ₅ Nanosheets	0.5 g/L	Lampara de Xe / 300 W 420 nm	TEOA (10% vol)	0.03	[19]
Pt-C ₃ N ₅	1.5 g/L	Lampara de Xe / 300 W 420 nm	TEOA (10% vol)	28.96	[20]
CdS / C ₃ N ₅	0.5 g/L	Lampara de Xe / 300 W 420 nm	TEOA (10% vol)	0.50	[19]
g-C ₃ N ₅ / CdS	0.1 g/L	Lampara de Xe / 300 W	Na ₂ SO ₃	7.86	[21]
g-C ₃ N _{5,4}	0.2 g/L	Lampara de Xe / 300 W	Bencilamina	22.2	[22]

Mientras tanto en la **Tabla 2**, se muestran los antecedentes en el proceso de fotorreducción de 4-NP a 4-AP usando el C_3N_4 , a diferencia del C_3N_5 el acervo literario es más abundante y es posible ver casos de esta reacción de reducción específica destacando de color rojo registros en los que se implementó el ZnS al nitruro de carbono dando resultados óptimos en mayores concentraciones de 4-NP y menor concentración de catalizador y borohidruro.

Tabla 2. Reacciones de fotorreducción del 4-NP con g- C_3N_4 .

MATERIAL	4-NP	NaBH ₄	CATALIZADOR	TIEMPO DE REACCIÓN	CONVERSIÓN	Ref.
Co ₃ O ₄	0.125 mM	0.01 M	2 g/L	5 min	100 %	[23]
Cu NPs	0.125 mM	1 M	0.125 mg	6.5 min	100 %	[24]
Ag-SiO ₂	0.216 mM	0.032 M	0.31 mg	210 s	100 %	[25]
Ce-MoS ₂	0.12 mM	72 mM	0.05 mg	8 min	100 %	[26]
ZnS	0.25 M	0.015 M	10 mg	35 min	54.31 %	[27]
g- C_3N_4 / ZnS	0.25 M	0.015 M	1 mg/mL	35 min	91.05 %	[14]
g- C_3N_4 QDTs	0.01 M	0.1 M	1 mg/mL	40 min	98 %	[28]

III: JUSTIFICACIÓN

La presente investigación se centra en el análisis y la correlación de las propiedades fotocatalíticas de los materiales de carbono nitruro (C_3N_4 y C_3N_5) combinados con diferentes porcentajes de sulfuro de zinc (ZnS). Este proyecto es fundamental debido a la creciente necesidad de desarrollar materiales eficientes para aplicaciones en fotocatalisis, un área clave en el tratamiento de contaminantes y la promoción de procesos amigables con el ambiente [29], [30], [31].

La fotocatalisis ha emergido como una tecnología prometedora para la degradación de contaminantes orgánicos y la conversión de energía. Los materiales basados en carbono nitruro, como C_3N_4 y C_3N_5 , han demostrado ser efectivos en aplicaciones fotocatalíticas, pero aún queda por explorar cómo la adición de ZnS puede mejorar su rendimiento [32]. La adición de ZnS en diferentes proporciones a estos materiales puede modificar sus propiedades y, por ende, su actividad. Este proyecto busca llenar un vacío importante en el conocimiento sobre cómo estos materiales interactúan y cómo se puede optimizar su desempeño en la fotorreducción de contaminantes como el 4-nitrofenol, así como establecer un punto de comparación debido al uso de esta reacción como un proceso o reacción modelo [33], [34].

Este proyecto beneficiará a la comunidad científica y tecnológica al proporcionar una comprensión más profunda sobre la optimización de materiales fotocatalíticos. Los resultados podrán ser aplicados en la mejora de procesos de tratamiento de aguas residuales, en la generación de energía limpia y en la reducción de contaminantes ambientales.

IV: PREGUNTA DE INVESTIGACIÓN

¿Cómo influye la combinación de nitruros de carbono (C_3N_4 y C_3N_5) con sulfuro de zinc (ZnS) en la eficiencia de la fotocatalización de 4-nitrofenol a 4-aminofenol, y cuáles son los mecanismos subyacentes que afectan la reducción en condiciones menos agresivas?

V: HIPÓTESIS

La eficiencia del C_3N_5 al degradar se incrementará con la adición de ZnS, al igual que lo reportado en el C_3N_4 con ZnS.

VI: OBJETIVOS GENERAL Y ESPECIFICOS

1. GENERAL

Analizar y correlacionar las propiedades con la actividad fotocatalítica de los materiales de C_3N_4 y C_3N_5 combinados con diferentes porcentajes de ZnS.

2. ESPECIFICOS

- ❖ Sintetizar materiales de C_3N_4 , C_3N_5 con adiciones del 20,10,5 y 1% de ZnS respectivamente.
- ❖ Caracterizar los materiales sintetizados mediante las técnicas de microscopia, ópticas y análisis de propiedades estructurales.
- ❖ Evaluar la actividad catalítica de los materiales sintetizados en la fotorreducción de 4-nitrofenol.
- ❖ Establecer la relación de las propiedades fisicoquímicas de los materiales sintetizados, mediante la evaluación fotocatalítica.

VII: METODO EXPERIMENTAL

1. METODOS DE SINTESIS PARA LOS FOTOCATALIZADORES

Los materiales se sintetizaron en 3 etapas primero se sintetizaron los nitruros de carbono (C_3N_4 y C_3N_5), tomando el precursor de cada uno y sometiénolo a policondensación térmica a $500\text{ }^\circ\text{C}$ / 3 h con una rampa de $9\text{ }^\circ\text{C}$ / min, tal como se detalla en el **Diagrama 1**.

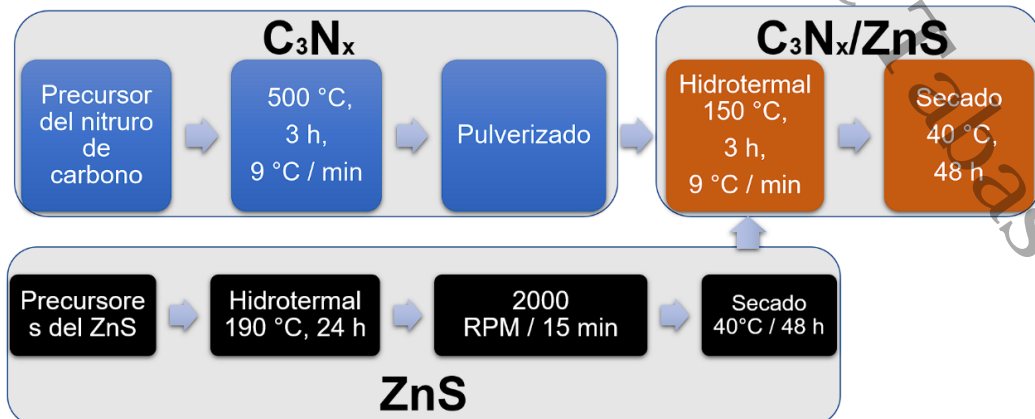
Tabla 3. Materiales sintetizados.

Nitruro de carbono	Proporción de ZnS	Codificación
C_3N_4	0 %	C_3N_4
C_3N_4	1 %	C_3N_4 / ZnS 1 %
C_3N_4	5 %	C_3N_4 / ZnS 5 %
C_3N_4	10 %	C_3N_4 / ZnS 10 %
C_3N_4	20 %	C_3N_4 / ZnS 20 %
C_3N_5	0 %	C_3N_5
C_3N_5	1 %	C_3N_5 / ZnS 1 %
C_3N_5	5 %	C_3N_5 / ZnS 5 %
C_3N_5	10 %	C_3N_5 / ZnS 10 %
C_3N_5	20 %	C_3N_5 / ZnS 20 %
Sin nitruro de carbono	100%	ZnS

De manera análoga los precursores del ZnS se sometieron a un proceso hidrotérmal a $190\text{ }^\circ\text{C}$ / 24 h, para su posterior separación por centrifugado y secado a $40\text{ }^\circ\text{C}$ / 48 h.

Por último, los 2 materiales se combinaron mediante hidrotérmal a $150\text{ }^\circ\text{C}$ / 3 h, con una rampa de calentamiento a $9\text{ }^\circ\text{C}$ / min. Los materiales de C_3N_x / ZnS se diseñaron

Diagrama 1. Proceso de síntesis de los materiales.



en las siguientes proporciones en peso de ZnS respecto a C₃N_x: 0, 1, 5, 10 y 20 % una referencia del 100% en ZnS.

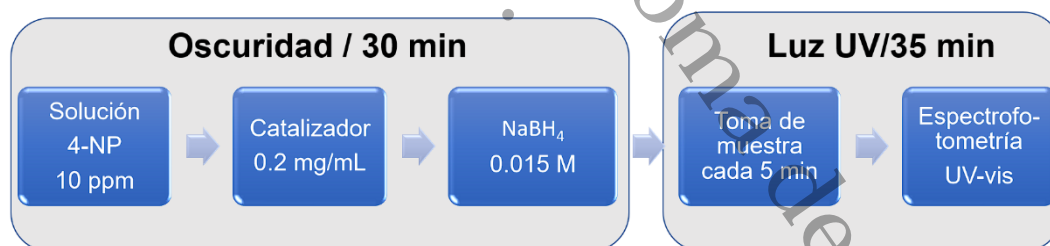
Por lo tanto, se sintetizó un conjunto de 11 materiales respecto a la metodología antes descrita, la codificación se detalla en la **Tabla 3**, siendo que hay 3 referencias (resaltadas en la tabla) y 8 materiales propiamente combinados.

2. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALICA EN LA REDUCCIÓN DE 4-NP

La evaluación de la fotoactividad de realizo en un reactor tipo batch de 200 mL a temperatura ambiente con 4-Nitrofenol (4-NP) a 10 ppm empleando una lampara de 254 nm a 25 W de luz ultravioleta (UV).

El **Diagrama 2** detalla el proceso de foto-reducción realizado en 2 etapas: Al reactor se le adiciona una solución de 4-NP a 10 ppm, el catalizador a 0.2 mg / mL, NaBH₄ 0.015 M y se somete a agitación durante 30 min en oscuridad; en la segunda etapa se irradia luz UV durante 35 min tomando muestras en intervalos de 5 min.

Diagrama 2. Proceso de foto-reducción.



3. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

Se plantea la caracterización de los materiales empleando las técnicas descritas a continuación.**3.1. DIFRACCION DE RAYOS X (XRD)**

La finalidad de esta técnica es identificar las fases cristalinas y propiedades estructurales de los materiales, visualizar arreglos atómicos en materiales amorfos y también en el caso de los materiales depositados en superficies y de estructuras grafémicas (2D) se puede obtener información del grosor de capar o multiplicidad [35][36][37].

3.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) CON EDS

El equipo SEM (Scanning Electron Microscopy) permite observar objetos en escalas más pequeñas que un microscopio común, con un aumento entre 10x-300,000x. Además, hay técnicas suplementarias que ofrecen más información, entre ellas destacan el EMP (Electron Microprobe), el SAM (Scanning Auger Microprobe), y el EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) haciendo énfasis en esta última ya que permite cuantificar las abundancias elementales en el área de una superficie [38].

3.3. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Por último, la espectroscopía IR nos permitirá determinar cualitativamente si se han formado los compuestos de nitrato de carbono y diferenciarlos, ya que es particularmente buena para conocer los enlaces y grupos funcionales de moléculas orgánicas, en base a el movimiento inducido en las moléculas y la señal captada [39][40].

3.4. ESPECTROSCOPIA UV-VIS CON REFLECTANCIA DIFUSA (DRS)

La espectroscopia UV-vis consiste en hacer incidir un haz de luz polarizada (entre el rango de luz visible y el ultravioleta) sobre la muestra para determinar propiedades como longitud de máxima absorbancia, concentraciones, estados de oxidación, separación entre la banda de conducción y de valencia, etc [41].

3.5. ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINISCENCIA (PL)

La técnica de fotoluminiscencia (PL) se utiliza para caracterizar las propiedades ópticas de los materiales sintetizados, proporcionando información sobre la emisión de luz tras la excitación con radiación electromagnética. La PL permite analizar características como la energía de la banda de emisión, la intensidad de fluorescencia y los tiempos de vida de los estados excitados. Este método es fundamental para estudiar defectos en materiales semiconductores, propiedades de materiales fotónicos, y el comportamiento electrónico en compuestos complejos [42].

3.6. ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE NITRÓGENO

Otra característica de interés en los materiales son sus propiedades texturales, es decir; área específica, volumen total, tamaño y forma de poro, etc. Ya que esto nos permite conocer las interacciones entre el material y las moléculas en medio acuoso. En la adsorción y desorción se observa una distancia entre ambos, llamada lazo de histéresis, que nos da información sobre las propiedades morfológicas de los materiales [43][44].

VIII: RESULTADOS Y DISCUSIONES

1. EXPLORACIÓN EN LA SÍNTESIS

1.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

Debido a que el C_3N_5 es un material desarrollado recientemente, se propuso explorar la síntesis de este a 400, 450, 500 y 550 °C a partir del 3-amino-1, 2, 4-triazole, los resultados de la caracterización mediante XRD se presentan en la **Fig. 2**, a 400 y 450 °C se observan las mismas señales correspondientes a un intermediario en la síntesis de los nitruros de carbono llamado melem, por otra parte a 500 °C se observa la formación de una estructura cristalina con señales en 27.2 ° y 21.8 °, la primera es característica de los nitruros de carbono y la segunda es

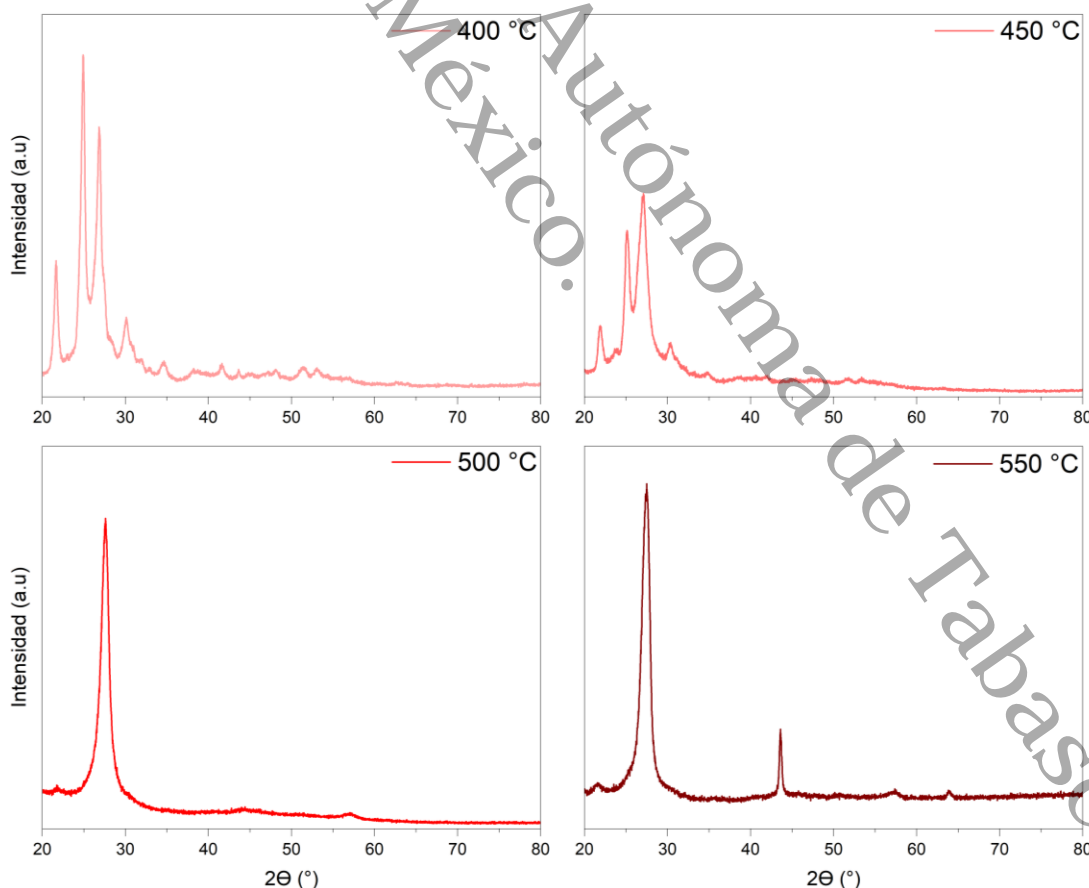


Fig. 2. Difractogramas de los materiales obtenidos mediante polimerización térmica.

propia de la multiplicidad o apilamiento de capas grafénicas [12]. Finalmente, a 550 °C se observan señales similares a la anterior más una señal a 44.2 °, lo cual nos indica que al aumentar la temperatura se propicia la combustión del C_3N_5 para formar grafito [45].

También se exploró la síntesis hidrotérmica del ZnS a 170 y 200 °C, los materiales obtenidos se observan en la **Fig. 3**, el material obtenido tiene picos que corresponden con los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103) y (112), característicos de la fase cristalina wurtzita, la diferencia entre los 2 materiales es la intensidad de las señales lo cual se asocia a la cristalinidad, siendo que a 200 °C se obtuvieron mejores resultados [46].

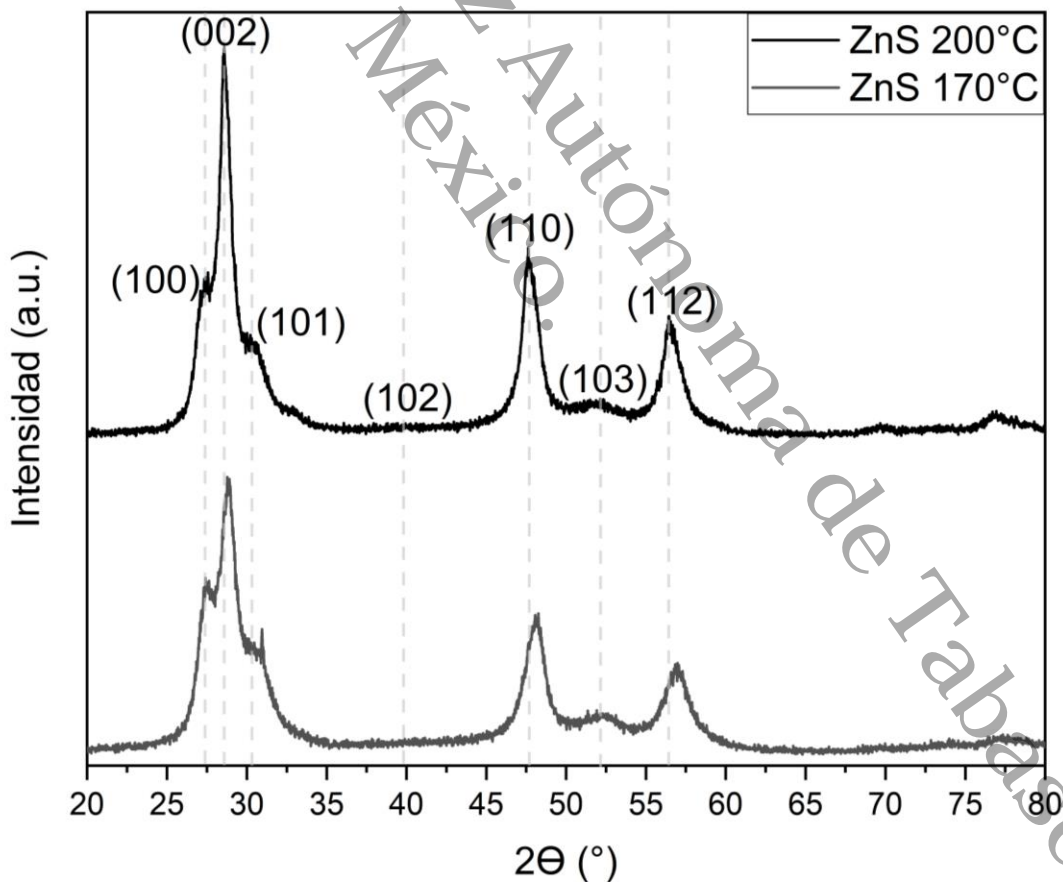


Fig. 3. DRX de los materiales obtenidos para la síntesis del sulfuro de zinc.

1.2. UV-vis CON REFLECTANCIA DIFUSA (DRS)

Con los resultados presentados anteriormente se puede afirmar que los materiales obtenidos mediante polimerización térmica son nitruros de carbono, más, sin embargo, no se puede afirmar que sea C_3N_4 o C_3N_5 por lo que, para discernir entre los materiales es apropiada la observación de las propiedades ópticas mediante absorbancia UV-vis. Los resultados se observan en la **Fig. 4**, el material sintetizado a partir del 3-amino-1,2,4-triazole tiene una mayor absorbancia en la región UV y una prolongación de la caída debido a las interacciones $N=N$ propias del C_3N_5 [15][32].

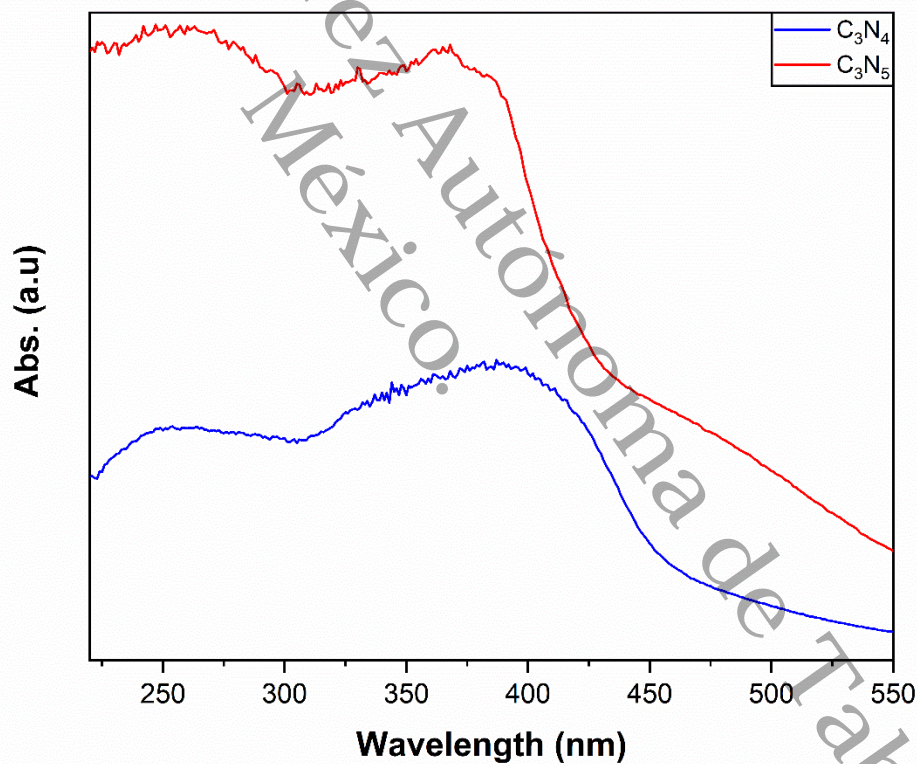


Fig. 4. Comparación de los espectros UV durante la exploración de la síntesis de C_3N_4 y C_3N_5 .

2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

El C_3N_4 puede tener diferentes alótropos o arreglos cristalinos como la α -, β -, blenda de zinc-, cubica- y la gráfica (g-), siendo esta última la más estudiada [47]. La referencia de C_3N_4 obtenida a partir de la policondensación térmica de la urea (véase la **Fig. 5**), con señales en 12.8° , 21.3° y 27.5° aproximadamente, acorde a la literatura estas señales están asociadas a los planos (100), (001) y (002) respectivamente, señales características de los materiales de nitruro de carbono gráfico (g- C_3N_4) acorde al JCPDS #87-1526 [12][48][16], para el cual: El pico más intenso en 27.5° es propio de los nitruros de carbono [49]; la señal en 21.3° es propia de la multiplicidad o apilamiento de capas gráficas, en este caso es apenas perceptible debido a una escasa multiplicidad [12][50]; en ocasiones es posible encontrar un pico entre 17.4 y 13° aproximadamente, el cual nos puede indicar algunas diferencias en cuanto a la construcción de las redes del C_3N_4 , pudiendo ser núcleos (llamados “core” en inglés) tipo heptazina o triazina [51].

Por otra está el material de referencia ZnS, obtenido vía hidrotermal con picos en 27.2 , 28.6 , 47.9 y 56.70° que corresponden a los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103) y (112), característicos de la fase cristalina wurtzita acorde al JCPDS #89-2349 [52][53][54].

Ascendiendo en los difractogramas de la **Fig. 5** se encuentran los materiales de C_3N_4 y ZnS combinados en diferentes proporciones, en los cuales se puede observar que al aumentar la proporción del 5 % hasta el 20% en ZnS, incrementa la presencia de la fase cristalina wurtzita, comportamiento predecible debido al alto porcentaje de este compuesto. También se observa que en los materiales de C_3N_4 /ZnS en 1, 5 y 10 % respectivamente, hay un aumento de la intensidad del pico característico en 27.2° referente a los nitruros de carbono, nos puede indicar un reordenamiento de las placas gráficas por la presencia del ZnS.

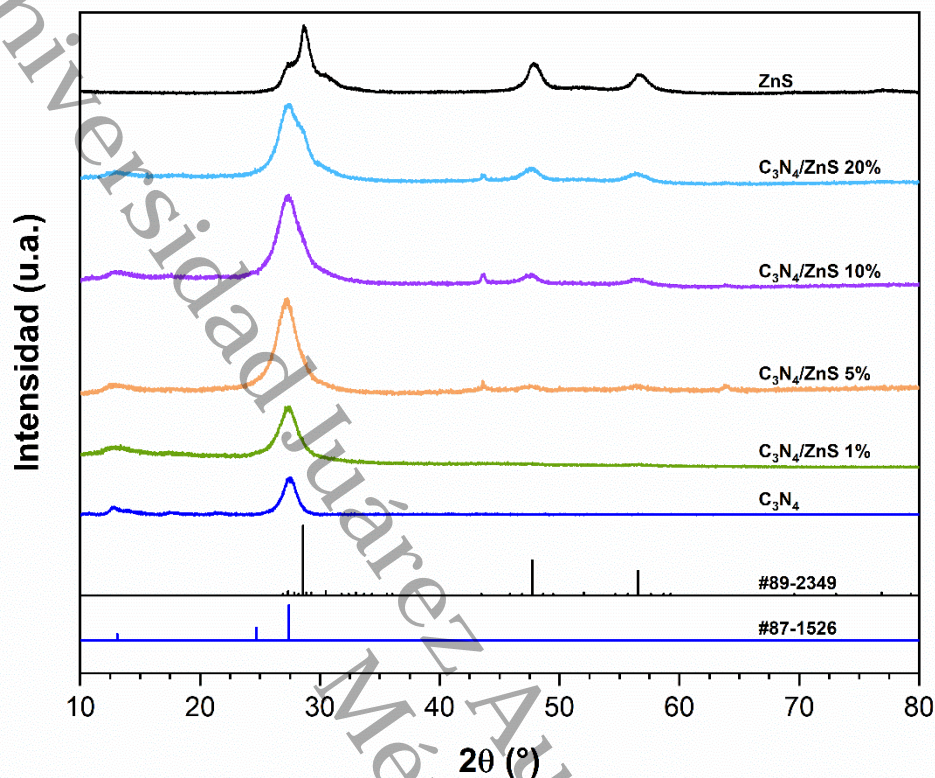


Fig. 5. Difractogramas de los materiales obtenidos de C₃N₄ y diferentes porcentajes de ZnS.

Por otra parte, los materiales de C₃N₅ con diferentes porcentajes de ZnS se presentan en la **Fig. 6**. Destacando que el difractograma del material de referencia corresponde a lo presentado en trabajos previos [55][16], y se puede asociar a la misma carta cristalográfica del g-C₃N₄ (JCPDS #87-1526) [56], se pueden destacar diferencias como la intensidad de la señal (mucho mayor), debido a que el método de síntesis de cada material (así como sus precursores) le aportan propiedades diferente, también destaca la escasa señal en 21.2° aproximadamente, lo que nos indica un escaso arreglo o acomodamiento de las capas grafénicas. Hay que hacer un paréntesis para mencionar los arreglos que puede adoptar este material, son 3 principalmente y dependen de los precursores empleados y son; heptazina, triazina con triazoles terminales y la triazina con 2 triazoles (siendo esta última la más relevante en este proyecto) [57][58][49].

Al ascender se observa un efecto de disminución en las intensidades del pico característico a 27.4° aprox, el cual se atribuye a efectos como la disminución en la cristalinidad de los materiales. Este efecto parece depender de las interacciones con el propio ZnS tras el tratamiento hidrotérmal, lo que es indicativo de interacciones con las hojas grafénicas que cambian su orientación, pudiendo separarlas, acomodarlas o en este caso desordenarlas. Al igual que en los materiales de C_3N_4 se pueden ver las señales de ZnS al aumentar su porcentaje, comportamiento de esperar. Sin embargo, en los materiales combinados de C_3N_5/ZnS 1% y al 5% es posible ver la presencia de una señal en 13.2° aproximadamente el cual se debe a 2 posibles interacciones, a un compactamiento en la morfología de los materiales o al favorecimiento de las interacciones entre los 2 materiales debido al bajo porcentaje de ZnS.

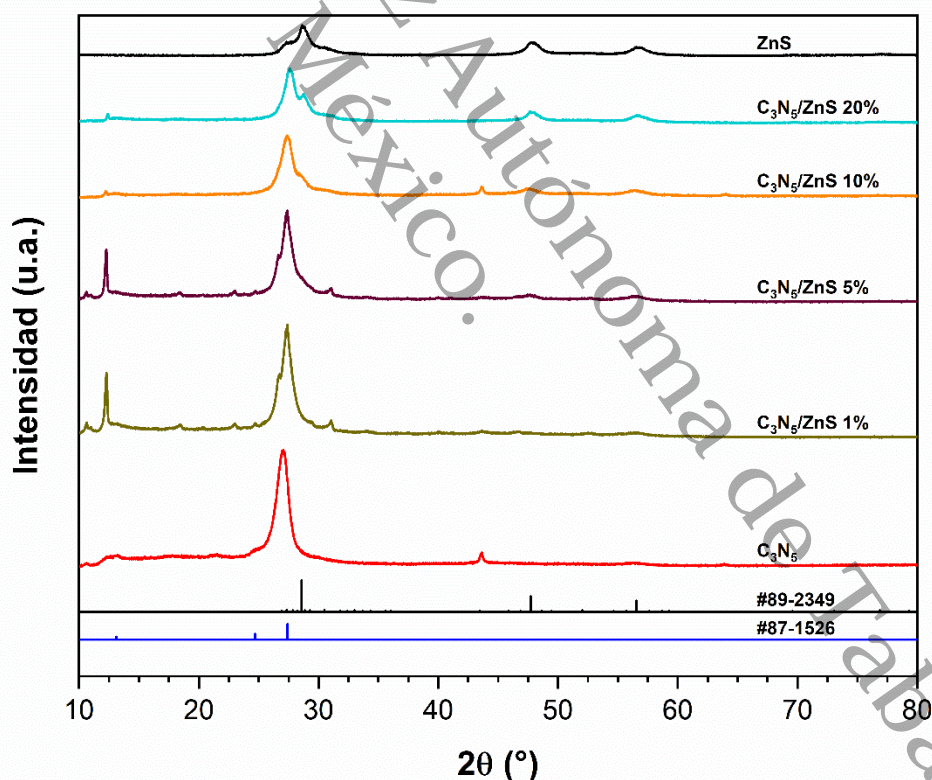


Fig. 6. Difractogramas de los materiales obtenidos de C_3N_5 y diferentes porcentajes de ZnS.

3.2 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM)

En la **Fig. 7** es posible observar los SEM de los materiales sintetizados, el material puro (véase la **Fig. 7A**) de g-C₃N₄, acorde a la literatura, posee una estructura de láminas sin ningún orden en particular, el análisis elemental nos permite afirmar que en la sección superficial el material está compuesto principalmente de carbón y nitrógeno, también se observa oxígeno el cual se puede atribuir a las imperfecciones en las zonas terminales de cada lamina del material, en la cual suelen haber oxígenos terminales y no se puede descartar la posibilidad de vacancias en la superficie del fotocatalizador. En el caso del ZnS (**Fig. 7B**), tal como se esperaba se formaron nano-esferas de alrededor de, con una forma bien definida y compuestas de esferas aún más pequeñas. El análisis elemental nos revela que el material está compuesto de zinc y azufre sin signos aparentes de oxidación durante la síntesis [52][59].



Fig. 7. SEM de los materiales puros o de referencia.

En la **Fig. 8B** se puede observar el material C₃N₄/ZnS 1% el cual es esencialmente muy parecido al material de referencia g-C₃N₄, sin embargo, mediante el análisis elemental se observa que hay únicamente carbón, nitrógeno y oxígeno ya que a nivel superficial no se observa la presencia del ZnS, esto se debe a que, el g-C₃N₄ es un material poroso y en consecuencia el escaso ZnS fue cubierto por el nitruro de carbono. En el C₃N₄/ZnS 5%, observable en la **Fig. 8C**, es posible visualizar la interacción entre las microesferas de ZnS y las láminas de g-C₃N₄, en este caso en particular hay evidencias de la ruptura en las microesferas, para interactuar con el

nitruro de carbono. Lo cual se corrobora en el análisis elemental, ya que se pueden detectar los elementos propios del $g\text{-C}_3\text{N}_4$ y Zinc con azufre. Para los fotocatalizadores de $\text{C}_3\text{N}_4/\text{ZnS}$ 10% y $\text{C}_3\text{N}_4/\text{ZnS}$ 20% (**Fig. 8D** y **Fig. 8E**) se puede discernir una morfología similar entre ellos pero diferente a lo antes visto, los materiales tienen una apariencia escamosa sin signos aparentes de las microesferas de ZnS, aunque podríamos teorizar que los pequeños cúmulos con forma redondeada, en los que se observan vestigios de las microesferas en la superficie del material. El análisis elemental (**Tabla 4**) nos revela que en $\text{C}_3\text{N}_4/\text{ZnS}$ 10% se observa un menor contenido de ZnS que en $\text{C}_3\text{N}_4/\text{ZnS}$ 20% [33][34].

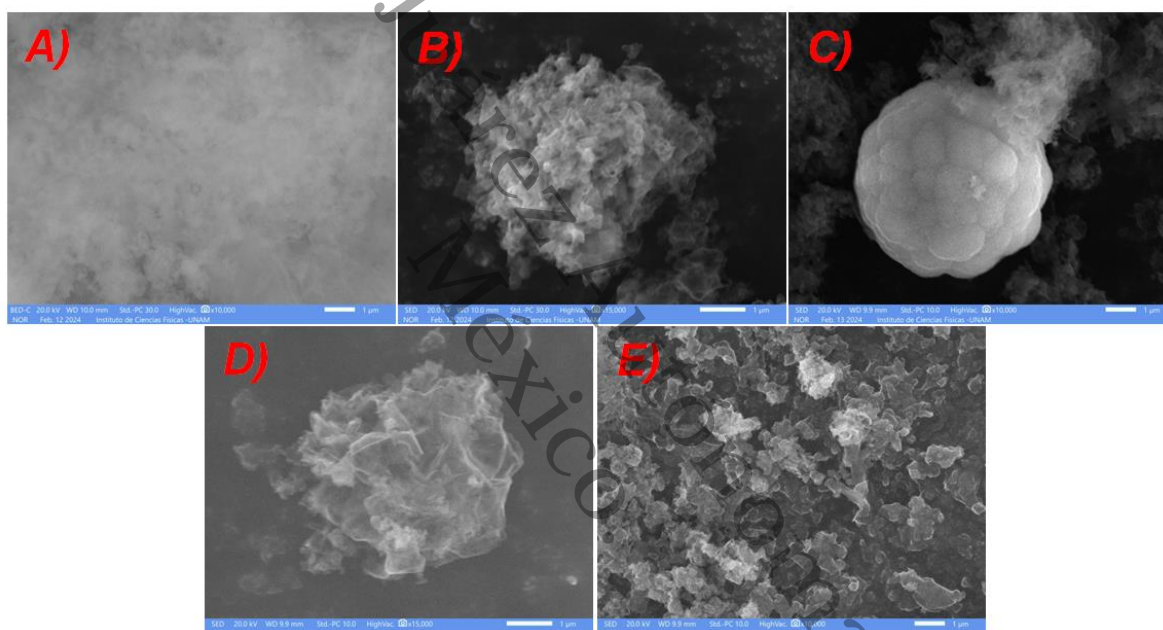


Fig. 8. Microscopía SEM de las combinaciones de C_3N_4 con ZnS en diferentes proporciones.

En la **Fig. 9B** se puede observar el material $\text{C}_3\text{N}_5/\text{ZnS}$ 1%, el cual no presenta cambios significativos en comparación con el material puro de C_3N_5 . Este último, caracterizado por sus bordes y vértices definidos, difiere del C_3N_4 por ser menos poroso y tener una estructura más distinguible. Sin embargo, al agregar ZnS, solo se aprecian ligeros cambios en algunos cúmulos de partículas. Mientras que en la **Fig. 9C**, se percibe un cambio más evidente en la morfología, destacándose la definición de los bordes y vértices, lo que podría indicar un favorecimiento de estructuras laminadas. Además, se comienzan a visualizar microesferas de ZnS

interactuando con la superficie del nitruro de carbono. A partir de las **Fig. 9D** y **Fig. 9E** (materiales C_3N_5/ZnS 10 y 20% respectivamente), se observan microesferas de ZnS con mayor claridad, aunque el ordenamiento que se notaba previamente parece disminuir, dando lugar a formas más irregulares en las partículas que no corresponden al ZnS [22][16].

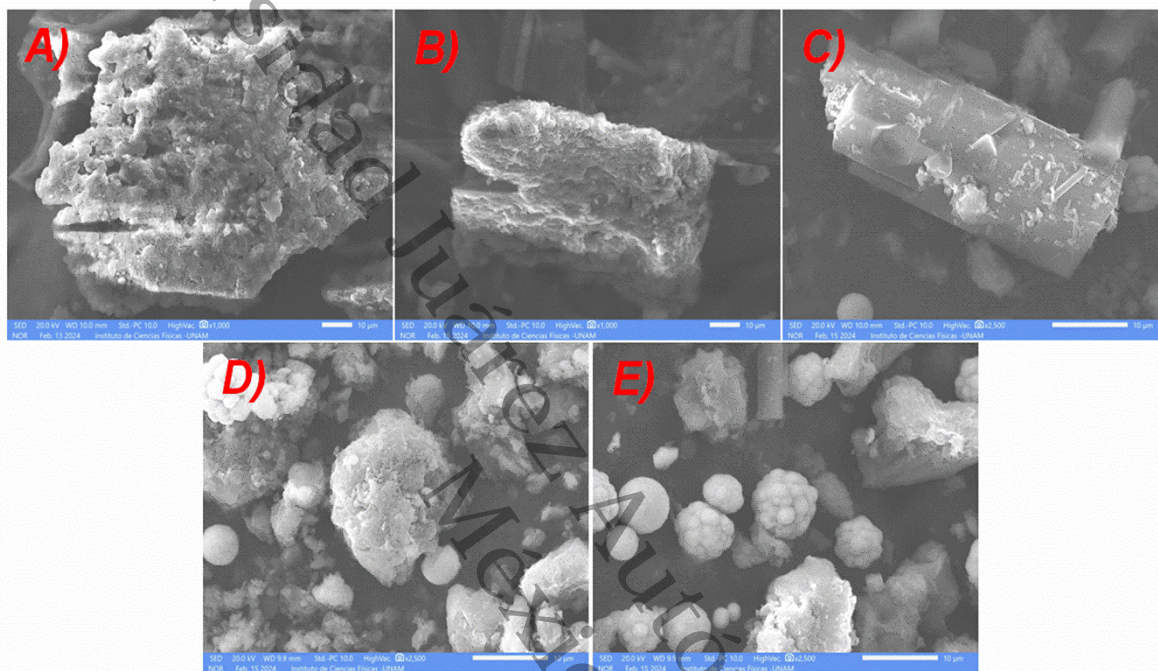


Fig. 9. SEM de las combinaciones de C_3N_5 con ZnS.

Como se mencionó anteriormente, en la **Tabla 4** se presenta un análisis elemental puntual de los materiales de nitruro de carbono. Para el C_3N_4 , las proporciones elementales obtenidas corresponden a lo esperado, mostrando la relación típica entre carbono y nitrógeno. En estos materiales, no se detecta la presencia de ZnS hasta aquellos con un 10% y 20% de ZnS, lo cual era previsible debido al mayor contenido de ZnS. En particular, en los materiales C_3N_4/ZnS 10% y 20%, se observa una cantidad menor de ZnS de lo esperado, lo que se atribuye al acomodo morfológico en el que las microesferas de ZnS quedan atrapadas entre las láminas del nitruro, dando lugar a una apariencia escamosa. Para el C_3N_5 , se detecta una proporción elemental diferente en comparación con el C_3N_4 , destacando un mayor contenido de nitrógeno debido a su estructura química. A medida que se incrementa la cantidad de ZnS en los catalizadores, se detecta un aumento progresivo en su concentración, acorde con las cantidades añadidas. Sin embargo, en el caso de

C₃N₅/ZnS 5% hay un cambio más pronunciado en la morfología, lo que sugiere una mayor interacción entre el nitruro de carbono y las microesferas de ZnS.

Tabla 4. Análisis elemental descartando al material de referencia ZnS.

C ₃ N ₄		C ₃ N ₄ / ZnS 1%		C ₃ N ₄ / ZnS 5%		C ₃ N ₄ / ZnS 10%		C ₃ N ₄ / ZnS 20%	
Elemento	%Masa	Elemento	%Masa	Elemento	%Masa	Elemento	%Masa	Elemento	%Masa
C	42.49	C	44.37	C	44.75	C	38.08	C	36.25
N	57.51	N	55.63	N	55.25	N	61.60	N	63.69
S		S		S		S	0.17	S	0.04
Zn		Zn		Zn		Zn	0.15	Zn	0.02
	100		100		100		100		100

C ₃ N ₅		C ₃ N ₅ / ZnS 1%		C ₃ N ₅ / ZnS 5%		C ₃ N ₅ / ZnS 10%		C ₃ N ₅ / ZnS 20%	
Elemento	%Masa	Elemento	%Masa	Elemento	%Masa	Elemento	%Masa	Elemento	%Masa
C	34.35	C	36.37	C	33.04	C	40.63	C	34.61
N	65.65	N	63.35	N	66.93	N	58.64	N	64.40
S		S	0.14	S	0.02	S	0.25	S	0.30
Zn		Zn	0.13	Zn	0.01	Zn	0.49	Zn	0.69
	100		100		100		100		100

3.3 ESPECTROFOTOMETRÍA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

Los análisis de los materiales de C_3N_4 con ZnS se presentan en la **Fig. 10** se determinó que la señal observada en 3109 cm^{-1} corresponde a un solapamiento de las señales 3321 y 3071 cm^{-1} correspondientes a los enlaces -N-H y -O-H, en 1735 cm^{-1} se encuentra una señal del enlace -C=O ausente en esta estructura y propia en nitruros de carbono calcinados a altas temperaturas, en 1650 y 1569 cm^{-1} corresponde al enlace -C=N, y las bandas en 1461 , 1411 , 1319 y 1241 cm^{-1} a los enlaces -C-N, finalmente las señales en 887 y 810 cm^{-1} son características de los nitruros de carbono e indican la presencia de la estructura “tris-s-triazina” o triazina [60][61][33].

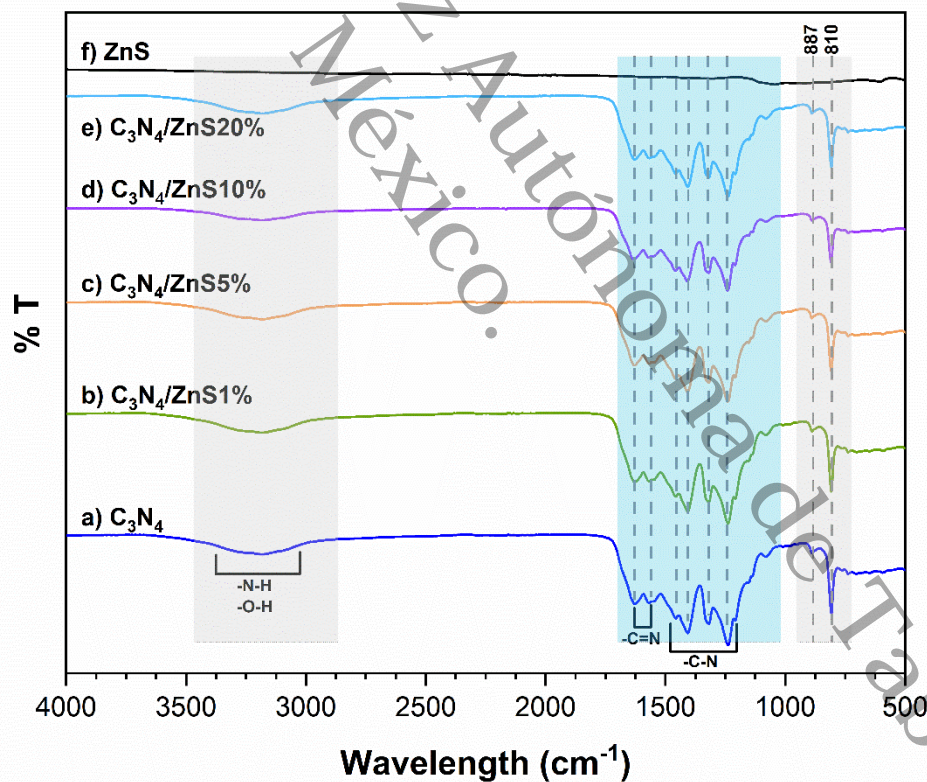


Fig. 10. Bandas de trasmisancia para los materiales obtenidos de C_3N_4 y diferentes porcentajes de ZnS.

Los materiales con C_3N_5 y ZnS, presentes en la **Fig. 11** tienen una banda solapada en 3109 cm^{-1} que corresponden al solapamiento de señales -O-H y -N-H, en 1595 , 1411 , 1230 y 1078 cm^{-1} características de la estructura heptazina que en ausencia de señales del C_3N_4 , nos indica la correcta formación del C_3N_5 , además de la banda en 810 cm^{-1} presente en todos los nitruros de carbono. En la estructura heptazina del C_3N_5 hay enlaces -N-N y -NH₂ con señales en 1095 y 965 cm^{-1} únicos entre los nitruros de carbono actualmente sin embargo no se observan debido a movimientos vibratorios ligeramente impedidos por el resto de la estructura, sin embargo, se observa un solapamiento en esa zona, a diferencia de los espectros FTIR del C_3N_4 [62][56][63].

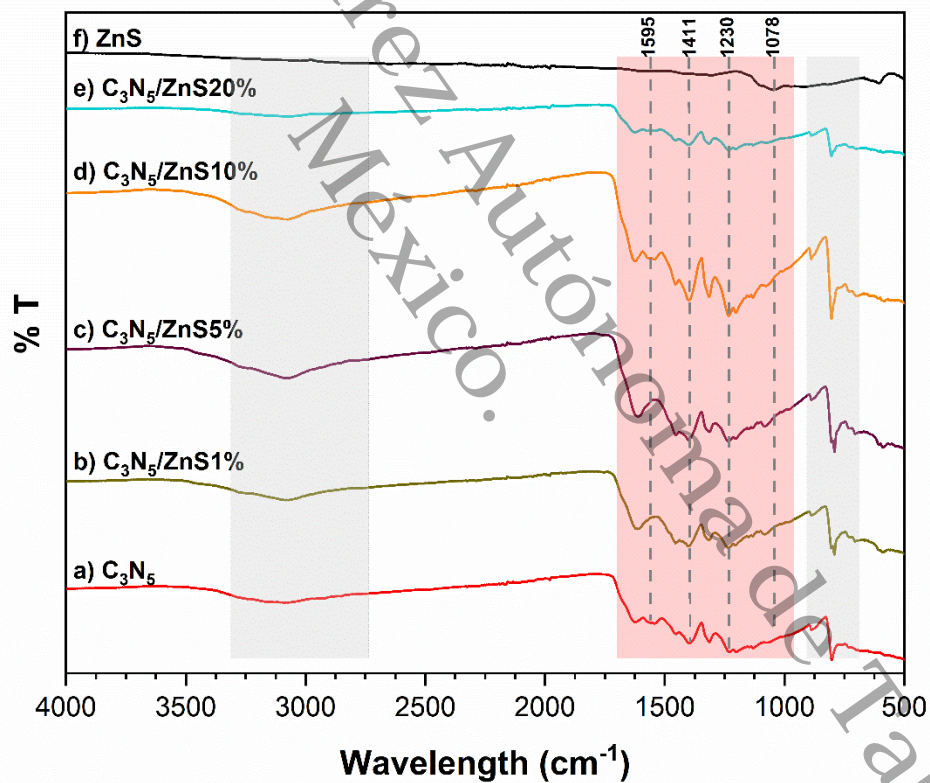


Fig. 11. Bandas de trasmittancia para los materiales obtenidos de C_3N_5 y diferentes porcentajes de ZnS.

3.4 UV-vis CON REFLECTANCIA DIFUSA (DRS)

En la **Fig. 12** se observa cómo se comporta el espectro UV el C_3N_4 , el ZnS y las combinaciones de estos 2 materiales en las proporciones indicadas previamente. Se puede observar que el C_3N_4 presenta un espectro con actividad óptica principalmente en la región UV, con un borde de absorción que inicia en 450 nm aproximadamente. El ZnS tiene más actividad que el C_3N_4 , y tiene un borde de absorción que inicia en 380 nm, mientras que las combinaciones de 1, 5, 10, 20 % en ZnS tienen un comportamiento con actividad UV similar al ZnS y una caída similar al C_3N_4 con la diferencia del corrimiento en el límite de absorción cercano a 430 nm [14][64][65].

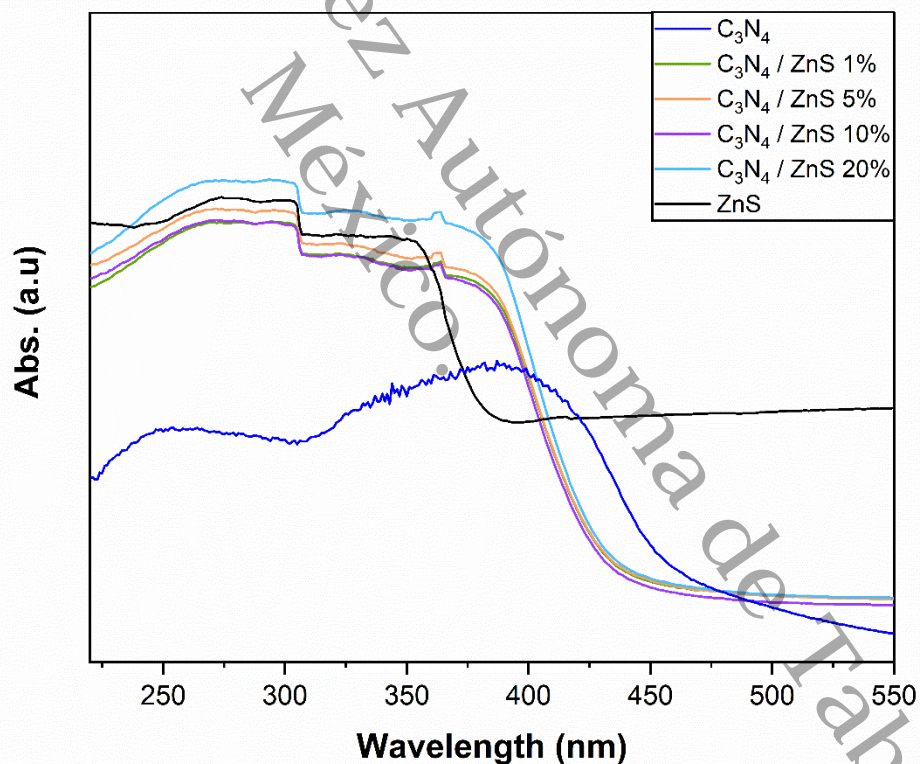


Fig. 12. Espectros UV-vis de los materiales obtenidos de C_3N_4 y diferentes porcentajes de ZnS.

Como se puede observar en la **Fig. 13**, el C_3N_5 presenta mayor actividad en las regiones UV y visible que el C_3N_4 , al adicionar ZnS se observa una disminución en la región UV y un aumento en la región visible, la caída tan característica de estos materiales se debe a los enlaces N-N presente en el C_3N_5 [32][48].

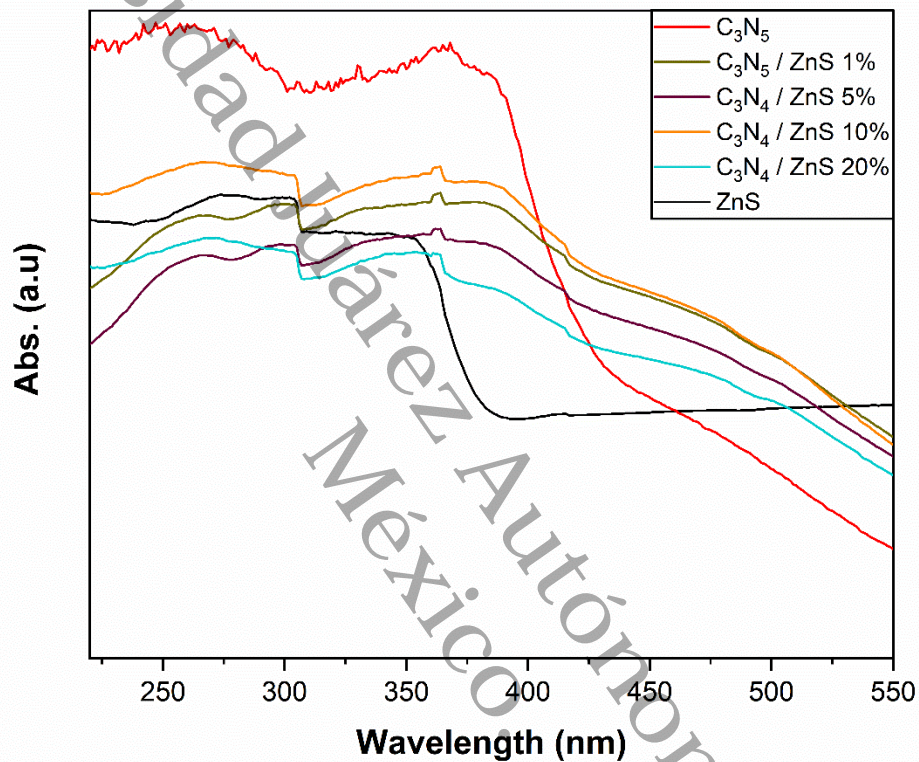


Fig. 13. Espectros UV-vis de los materiales obtenidos de C_3N_5 y diferentes porcentajes de ZnS.

3.5 ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINISCENCIA (PL)

Para los resultados de PL los materiales de C_3N_4 con ZnS se debe destacar que los análisis se realizaron acorde a la literatura y los espectros obtenidos en UV-vis, donde se excitan los materiales a una longitud de onda de 360 nm, ya que en esta región se encuentra el salto energético o band gap [14][66]. Los resultados vistos en la **Fig. 15** indican una pérdida en la intensidad de la señal emitida por los fotocatalizadores (ubicada en 430 nm aproximadamente) lo que significa una disminución en el fenómeno de la recombinación. También es destacable indicar el escaso efecto entre las proporciones de 1 y 5 % así como la nula disminución entre el 10 y 20 %.

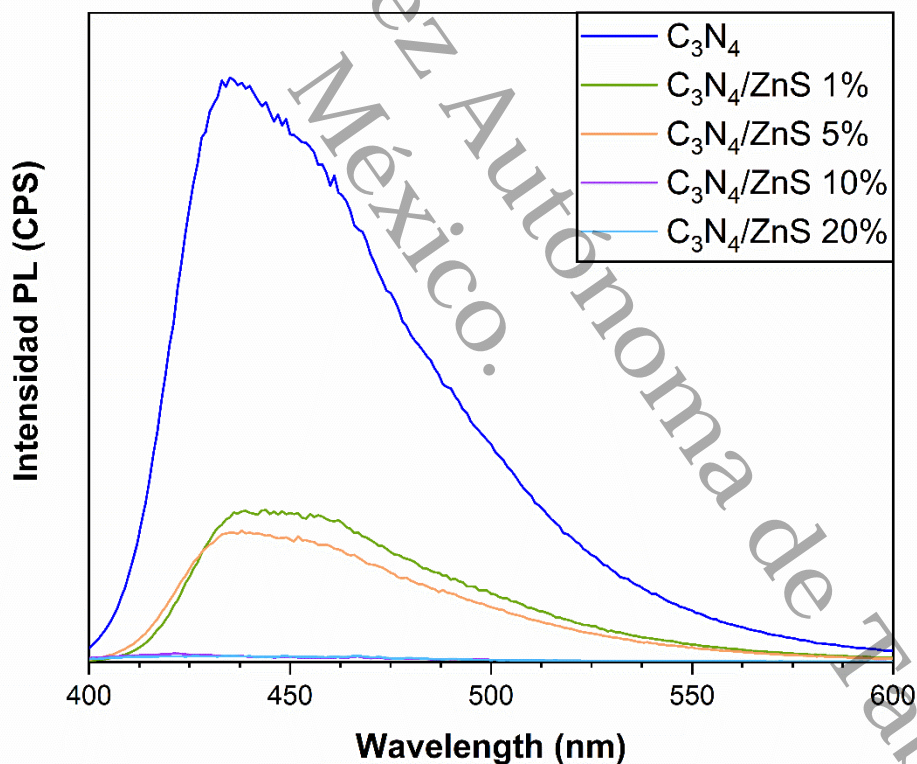


Fig. 14. Espectros PL para los materiales sintetizados de C_3N_4 y diferentes porcentajes de ZnS.

Mientras tanto en la **Fig. 14** se pueden observar los resultados del C_3N_5 con diferentes porcentajes de ZnS, en donde se observa un escenario similar al caso anterior, una disminución en la intensidad de emisión al excitar los catalizadores en 360 nm la cual está marcada por un efecto que parece ser progresivo al aumentar paulatinamente el contenido de ZnS, sin embargo, al llegar a C_3N_5/ZnS 20% este efecto se detiene y parece aumentar [57].

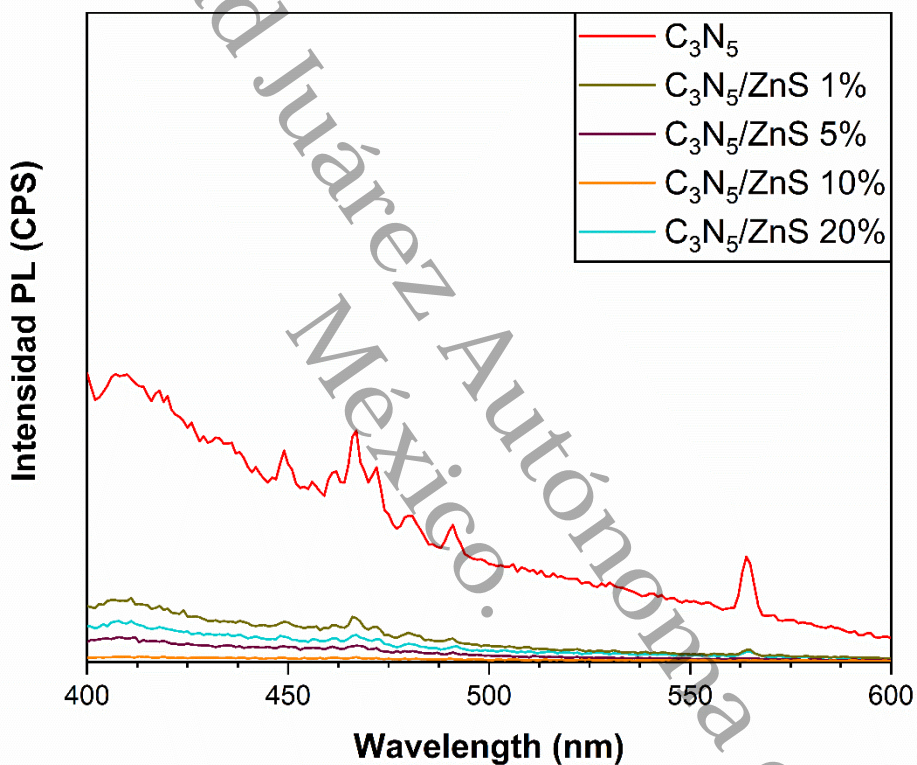


Fig. 15. Espectros de emisión fotoluminiscente (PL) de los materiales obtenidos de C_3N_4 y diferentes porcentajes de ZnS.

3. EVALUACIÓN DE LA FOTOACTIVIDAD

3.1. REDUCCIÓN DE 4-NITROFENOL (4-NP)

En la evaluación fotocatalítica se tienen los resultados para el proceso de reducción del 4-NP, en la **Fig. 16** se observa el proceso donde a partir de la solución madre a 10 ppm se forma el 4-nitrofenolato, una vez que inicia la irradiación con luz UV a 254 nm y 25 W comienza a transformarse y por ende a reducirse la absorbancia, mientras que de manera análoga aumenta la señal en 300 nm aproximadamente correspondiente al 4-AP [14][67][68].

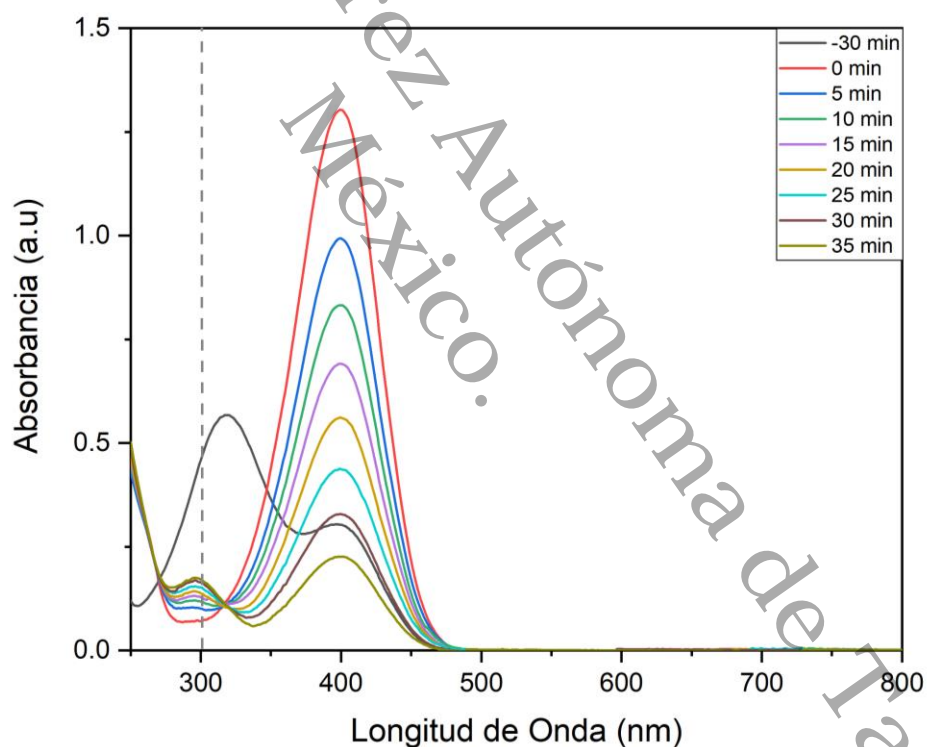


Fig. 16. Resultados de la evaluación fotocatalítica medidos mediante UV-vis para el material C_3N_5/ZnS 10%.

Las gráficas en donde se presentan los resultados normalizados para las combinaciones de materiales C_3N_4/ZnS y C_3N_5/ZnS en 2 segmentos diferentes. En la **fig. X10** los materiales C_3N_4/ZnS tienen una tendencia donde el menor rendimiento es sin catalizador y con $NaBH_4$, posteriormente el catalizador de referencia, y aumenta al 1 % de ZnS, posteriormente a 5 %, alcanza el máximo a 10 % y disminuye al 20 %.

Por otra parte, en la **fig. X11** se presentan los materiales de C_3N_5/ZnS que presentan un comportamiento similar, el menor rendimiento es con únicamente $NaBH_4$ aumenta al agregar el catalizador y mejora al 10% de ZnS, mientras disminuye con el 20% de ZnS.

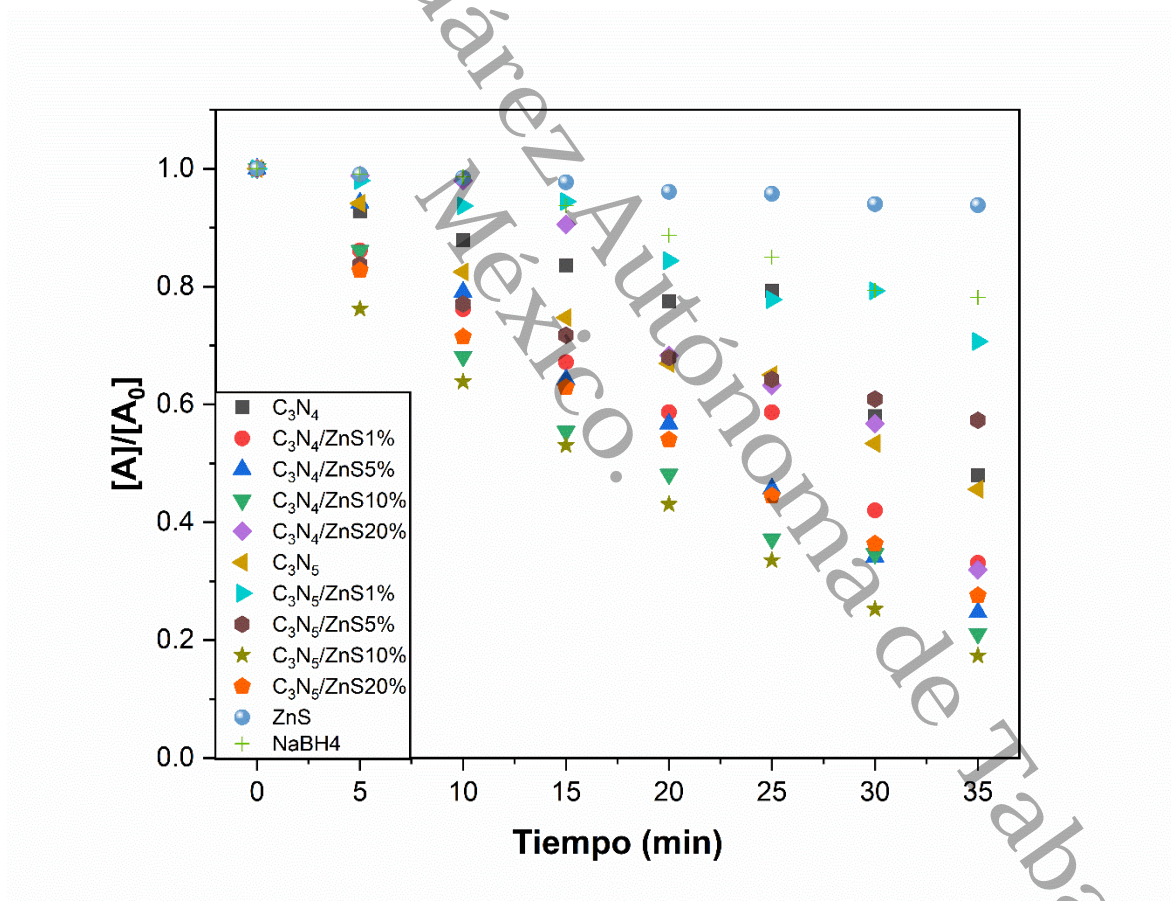


Fig. 17. Normalización de los datos de fotorreducción obtenidos para los diversos materiales de C_3N_4 , C_3N_5 y sus combinaciones con ZnS.

IX: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En el presente estudio se analizó la influencia de la adición de sulfuro de zinc (ZnS) a los materiales de carbono nitruro (C3N4 y C3N5) en su actividad fotocatalítica. Los principales hallazgos y conclusiones de este proyecto incluyen:

1. **Efectividad de la Síntesis y Caracterización:** La síntesis exitosa de los materiales de C3N4 y C3N5 con diferentes porcentajes de ZnS permitió una caracterización detallada mediante técnicas avanzadas. Las propiedades estructurales y ópticas de los materiales se modificaron significativamente con la adición de ZnS, lo que confirma la capacidad de estos materiales para ser ajustados según las necesidades fotocatalíticas.
2. **Actividad Fotocatalítica Mejorada:** La evaluación de la actividad fotocatalítica en la fotorreducción de 4-nitrofenol mostró que la eficiencia de degradación varió con la concentración de ZnS. Se observó que la adición de ZnS mejora la actividad fotocatalítica, especialmente en el caso del C3N5, corroborando la hipótesis inicial de que la presencia de ZnS aumenta la eficiencia en comparación con el C3N4.
3. **Correlación de Propiedades y Actividad:** Se estableció una relación clara entre las propiedades fisicoquímicas de los materiales sintetizados y su rendimiento fotocatalítico. Los resultados indicaron que las modificaciones en la estructura y las propiedades ópticas, inducidas por la adición de ZnS, tienen un impacto directo en la actividad fotocatalítica, validando la importancia de optimizar la composición de los materiales para mejorar su desempeño.
4. **Implicaciones y Aplicaciones:** Este estudio proporciona una base sólida para futuras investigaciones sobre la optimización de materiales fotocatalíticos para aplicaciones ambientales. La mejora en la actividad fotocatalítica de los materiales C3N4 y C3N5 con ZnS sugiere posibles aplicaciones en el tratamiento de aguas residuales y la descontaminación de

ambientes. Estos hallazgos podrían contribuir al desarrollo de tecnologías más eficientes para la eliminación de contaminantes y la generación de energía limpia.

5. **Recomendaciones para Investigaciones Futuras:** Se recomienda realizar estudios adicionales para explorar otras proporciones de ZnS y posibles combinaciones con otros materiales fotocatalíticos. También sería beneficioso investigar el impacto de las condiciones operativas (como pH, luz y temperatura) sobre la eficiencia fotocatalítica para optimizar aún más los materiales desarrollados.

En conclusión, el proyecto ha demostrado que la combinación de C3N4 y C3N5 con ZnS puede resultar en materiales fotocatalíticos más efectivos. Los resultados obtenidos son prometedores y ofrecen una dirección clara para futuras investigaciones en el campo de la fotocatalisis y sus aplicaciones.

X: REFERENCIAS CITADAS

- [1] B. Witkowski, P. Jain, and T. Gierczak, "Aqueous chemical bleaching of 4-nitrophenol brown carbon by hydroxyl radicals; products, mechanism, and light absorption," *Atmos Chem Phys*, vol. 22, no. 8, pp. 5651–5663, Apr. 2022, doi: 10.5194/acp-22-5651-2022.
- [2] M. Majewska, F. Khan, I. S. Pieta, A. Wróblewska, R. Szmigielski, and P. Pieta, "Toxicity of selected airborne nitrophenols on eukaryotic cell membrane models," *Chemosphere*, vol. 266, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.128996.
- [3] G. Rippen, E. Zietz, R. Frank, T. Knacker, and W. Klöpffer, "Do airborne nitrophenols contribute to forest decline?," *Environmental Technology Letters*, vol. 8, no. 1–12, pp. 475–482, Jan. 1987, doi: 10.1080/09593338709384508.
- [4] M. A. L. de C. M. N. A. S. and A. M. S. C. L. B. M. Silva, *Removal of Refractory Pollutants from Wastewater Treatment Plants*. CRC Press, 2024.
- [5] A. B. Azzam, R. Djellabi, S. M. Sheta, and S. M. El-Sheikh, "Ultrafast conversion of carcinogenic 4-nitrophenol into 4-aminophenol in the dark catalyzed by surface interaction on BiPO₄/g-C₃N₄ nanostructures in the presence of NaBH₄," *RSC Adv*, vol. 11, no. 31, pp. 18797–18808, May 2021, doi: 10.1039/d1ra02852a.
- [6] S. R. Thawarkar, N. D. Khupse, and A. Kumar, "Kinetic Profile and Catalytic Activity of Transition Metal-Based Ionic Liquids for Reduction of Nitroarenes via In Situ Formation of Nanoparticles," *ChemistrySelect*, vol. 2, no. 23, pp. 6833–6843, Aug. 2017, doi: 10.1002/slct.201701601.
- [7] A. Hernández-Gordillo, A. G. Romero, F. Tzompantzi, and R. Gómez, "Kinetic study of the 4-Nitrophenol photooxidation and photoreduction reactions using CdS," *Appl Catal B*, vol. 144, pp. 507–513, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.apcatb.2013.07.030.

- [8] J. L. R. W. L. Z. Y. L. X. C. Z. L. and Y. Z. Y. Liu, "A review of advanced materials and technologies for wastewater treatment," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 30, no. 14, pp. 12573–12585, 2023.
- [9] D. Kaur, K. Singh, W. T. Reynolds, and B. Pal, "Graphene oxide-coated Ag-TiO₂ hybrid nanocomposites for superior photocatalytic activity," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 30, no. 43, pp. 97660–97672, Aug. 2023, doi: 10.1007/s11356-023-29301-2.
- [10] T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, and C. C. Sorrell, "Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 27, no. 10, pp. 991–1022, Oct. 2002, doi: 10.1016/S0360-3199(02)00022-8.
- [11] M. K. Kesarla et al., "Synthesis of g-C₃N₄/N-doped CeO₂ composite for photocatalytic degradation of an herbicide," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 8, no. 2, pp. 1628–1635, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.jmrt.2018.11.008.
- [12] M. Inagaki, T. Tsumura, T. Kinumoto, and M. Toyoda, "Graphitic carbon nitrides (g-C₃N₄) with comparative discussion to carbon materials," Jan. 01, 2019, Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.carbon.2018.09.082.
- [13] H. Jiang et al., "Wide-spectrum response urchin-like Bi₂S₃ spheres and ZnS quantum dots co-decorated mesoporous g-C₃N₄ nanosheets heterojunctions for promoting charge separation and enhancing photothermal-photocatalytic performance," *Appl Surf Sci*, vol. 527, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.146653.
- [14] D. Ayodhya and G. Veerabhadram, "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*, vol. 5, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.mtsust.2019.100015.

- [15] G. P. Mane et al., "Highly Ordered Nitrogen-Rich Mesoporous Carbon Nitrides and Their Superior Performance for Sensing and Photocatalytic Hydrogen Generation," *Angewandte Chemie*, vol. 129, no. 29, pp. 8601–8605, Jul. 2017, doi: 10.1002/ange.201702386.
- [16] J. Liu, S. Wang, C. Zhao, and J. Zheng, "Engineered g-C₃N₅-Based Nanomaterials for Photocatalytic Energy Conversion and Environmental Remediation," Feb. 01, 2023, MDPI. doi: 10.3390/nano13030499.
- [17] H. Vuong, D. Nguyen, L. P. Phuong, P. P. D. Minh, B. N. Ho, and H. A. Nguyen, "Nitrogen-rich graphitic carbon nitride (g-C₃N₅): Emerging low-bandgap materials for photocatalysis," *Carbon Neutralization*, vol. 2, no. 4, pp. 425–457, Jul. 2023, doi: 10.1002/cnl2.65.
- [18] S. Patnaik, D. P. Sahoo, and K. Parida, "Recent advances in anion doped g-C₃N₄ photocatalysts: A review," Feb. 01, 2021, Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.carbon.2020.10.073.
- [19] L. Han et al., "Ultrafast synthesis of near-zero-cost S-doped Ni(OH)₂ on C₃N₅ under ambient conditions with enhanced photocatalytic activity," *RSC Adv*, vol. 11, no. 57, pp. 36166–36173, 2021, doi: 10.1039/D1RA07275G.
- [20] L. Han et al., "Noble-Metal-Free Ni_xSy-C₃N₅ Hybrid Nanosheet with Highly Efficient Photocatalytic Performance," *Catalysts*, vol. 11, no. 9, p. 1089, Sep. 2021, doi: 10.3390/catal11091089.
- [21] M. Teng et al., "Effective enhancement of electron migration and photocatalytic performance of nitrogen-rich carbon nitride by constructing fungal carbon dot/molybdenum disulfide cocatalytic system," *J Colloid Interface Sci*, vol. 609, pp. 592–605, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.jcis.2021.11.060.
- [22] M. Li et al., "Photoinduced Charge Separation via the Double-Electron Transfer Mechanism in Nitrogen Vacancies g-C₃N₅/BiOBr for the Photoelectrochemical Nitrogen Reduction," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 12, no. 34, pp. 38266–38274, Aug. 2020, doi: 10.1021/acsami.0c11894.

- [23] H. Chen, M. Yang, S. Tao, and G. Chen, "Oxygen vacancy enhanced catalytic activity of reduced Co₃O₄ towards p-nitrophenol reduction," *Appl Catal B*, vol. 209, pp. 648–656, 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.03.038.
- [24] J. Jiang, Y. Soo Lim, S. Park, S. H. Kim, S. Yoon, and L. Piao, "Hollow porous Cu particles from silica-encapsulated Cu₂O nanoparticle aggregates effectively catalyze 4-nitrophenol reduction," *Nanoscale*, vol. 9, no. 11, pp. 3873–3880, Mar. 2017, doi: 10.1039/c6nr09934c.
- [25] Y. Shi, X. L. Zhang, G. Feng, X. Chen, and Z. H. Lu, "Ag-SiO₂ nanocomposites with plum-pudding structure as catalyst for hydrogenation of 4-nitrophenol," *Ceram Int*, vol. 41, no. 10, pp. 14660–14667, Jul. 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.07.188.
- [26] Z.-H. Ren et al., "Au nanoparticles embedded on urchin-like TiO₂ nanosphere: An efficient catalyst for dyes degradation and 4-nitrophenol reduction," *Mater Des*, vol. 121, pp. 167–175, May 2017, doi: 10.1016/j.matdes.2017.02.064.
- [27] S. Ibrahim, S. Chakrabarty, S. Ghosh, and T. Pal, "Reduced Graphene Oxide – Zinc Sulfide Composite for Solar Light Responsive Photo Current Generation and Photocatalytic 4-Nitrophenol Reduction," *ChemistrySelect*, vol. 2, no. 1, pp. 537–545, 2017, doi: 10.1002/slct.201601999.
- [28] A. T. E. Vilian et al., "Pd nanospheres decorated reduced graphene oxide with multi-functions: Highly efficient catalytic reduction and ultrasensitive sensing of hazardous 4-nitrophenol pollutant," *J Hazard Mater*, vol. 333, pp. 54–62, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.jhazmat.2017.03.015.
- [29] S. K. V. Balakumar, *Nanostructured Materials for Environmental Applications*; Shankar, M.V. Cham: Springer International Publishing, 2021. doi: 10.1007/978-3-030-72076-6.
- [30] Y. Wang, Q. an Qiao, H. Cai, J. Jin, H. Gao, and Y. Xu, "Experimental and first-principles investigations on g-C₃N₄/ZnS heterostructures with enhanced photocatalyst capability," *Micro Nano Lett*, vol. 17, no. 11, pp. 259–271, Sep. 2022, doi: 10.1049/mna2.12131.

- [31] M. E. Khan, "State-of-the-art developments in carbon-based metal nanocomposites as a catalyst: photocatalysis," Apr. 07, 2021, Royal Society of Chemistry. doi: 10.1039/d1na00041a.
- [32] P. Kumar et al., "C₃N₅: A Low Bandgap Semiconductor Containing an Azo-Linked Carbon Nitride Framework for Photocatalytic, Photovoltaic and Adsorbent Applications," *J Am Chem Soc*, vol. 141, no. 13, pp. 5415–5436, Apr. 2019, doi: 10.1021/jacs.9b00144.
- [33] Y. Yan, M. Yang, C. Wang, E. Liu, X. Hu, and J. Fan, "Defected ZnS/bulk g-C₃N₄ heterojunction with enhanced photocatalytic activity for dyes oxidation and Cr (VI) reduction," *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 582, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.colsurfa.2019.123861.
- [34] S. Padhiari, M. Tripathy, and G. Hota, "Nitrogen-Doped Reduced Graphene Oxide Covalently Coupled with Graphitic Carbon Nitride/Sulfur-Doped Graphitic Carbon Nitride Heterojunction Nanocatalysts for Photoreduction and Degradation of 4-Nitrophenol," *ACS Appl Nano Mater*, vol. 4, no. 7, pp. 7145–7161, Jul. 2021, doi: 10.1021/acsanm.1c01126.
- [35] L. E. B. L.V. Azaroff, *The Powder Method in X-Ray Crystallography*. New York: McGraw-Hill, 1985.
- [36] B. F. Warren, *X-Ray Diffraction*. MA: Addison-Wesley, 1969.
- [37] A. Guiner, *X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Bodies, and Amorphous Bodies*. San Francisco: W.H, 1963.
- [38] C. A. E. Jr. A. S. W. C. Richard Brundle, *Encyclopedia of Materials Characterization*. Greenwich: Gulf Professional Publishing, 1992.
- [39] F. X. W. and D. L. K. R. M. Silverstein, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7th ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2005.
- [40] K. A. Rubinson and J. F. Rubinson, *Análisis Instrumental*. Prentice Hall, 2000.

- [41] E. G. M. Che, Spectroscopic Characterization of Heterogeneous Catalysts. Amsterdam, 1990.
- [42] J. W. Rabalais and K. K. W. Wong, Surfaces, Interfaces, and Thin Films. New York: Wiley, 1995.
- [43] D. M. Young and A. D. Crowel, Physical Adsorption of Gases. London: Butterworths, 1962.
- [44] D. J. C. Yates, "On the Location of Adsorbed Ethylene in a Zeolite," J Phys Chem, vol. 70, no. 11, pp. 3693–3697, Nov. 1966, doi: 10.1021/j100883a054.
- [45] X. Li et al., "Microstructure regulation of carbon nitrides for electrochemical nitrogen fixation," Electrochim Acta, vol. 466, p. 143056, Oct. 2023, doi: 10.1016/j.electacta.2023.143056.
- [46] J. G. Zhao and H. H. Zhang, "Hydrothermal synthesis and characterization of ZnS hierarchical microspheres," Superlattices Microstruct, vol. 51, no. 5, pp. 663–667, May 2012, doi: 10.1016/j.spmi.2012.02.004.
- [47] J.-Y. Kang and Y.-P. Shi, "Recent advances and application of carbon nitride framework materials in sample preparation," TrAC Trends in Analytical Chemistry, vol. 153, p. 116661, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.trac.2022.116661.
- [48] H. Wang, M. Li, Q. Lu, Y. Cen, Y. Zhang, and S. Yao, "A Mesoporous Rod-like g-C₃N₅ Synthesized by Salt-Guided Strategy: As a Superior Photocatalyst for Degradation of Organic Pollutant," ACS Sustain Chem Eng, vol. 7, no. 1, pp. 625–631, Jan. 2019, doi: 10.1021/acssuschemeng.8b04182.
- [49] S. Vadivel et al., "Synthesis of novel AgCl loaded g-C₃N₅ with ultrahigh activity as visible light photocatalyst for pollutants degradation," Chem Phys Lett, vol. 738, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.cplett.2019.136862.
- [50] S. Sambyal et al., "Advancement in two-dimensional carbonaceous nanomaterials for photocatalytic water detoxification and energy conversion," J Environ Chem Eng, vol. 11, no. 2, p. 109517, Apr. 2023, doi: 10.1016/j.jece.2023.109517.

- [51] A. Gashi, J. Parmentier, P. Fioux, and R. Marsalek, "Tuning the C/N Ratio of C-Rich Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄) Materials by the Melamine/Carboxylic Acid Adduct Route," *Chemistry – A European Journal*, vol. 28, no. 14, Mar. 2022, doi: 10.1002/chem.202103605.
- [52] J. Zhao and R. Liu, "Surfactant-free hydrothermal synthesis and optical properties of ZnS solid microspheres," *Mater Lett*, vol. 124, pp. 239–241, Jun. 2014, doi: 10.1016/j.matlet.2014.03.103.
- [53] Y. I. Choi et al., "Fabrication of ZnO, ZnS, Ag-ZnS, and Au-ZnS microspheres for photocatalytic activities, CO oxidation and 2-hydroxyterephthalic acid synthesis," *J Alloys Compd*, vol. 675, pp. 46–56, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.03.070.
- [54] I. Hussain et al., "Uniform growth of ZnS nanoflakes for high-performance supercapacitor applications," *J Energy Storage*, vol. 36, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.est.2021.102408.
- [55] C. I. Sathish et al., "Microporous Carbon Nitride (C₃N_{5.4}) with Tetrazine based Molecular Structure for Efficient Adsorption of CO₂ and Water," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 60, no. 39, pp. 21242–21249, Sep. 2021, doi: 10.1002/anie.202108605.
- [56] I. Y. Kim et al., "Ordered Mesoporous C₃N₅ with a Combined Triazole and Triazine Framework and Its Graphene Hybrids for the Oxygen Reduction Reaction (ORR)," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 57, no. 52, pp. 17135–17140, Dec. 2018, doi: 10.1002/anie.201811061.
- [57] J. Zhang et al., "Experimental and DFT insights into the visible-light driving metal-free C₃N₅ activated persulfate system for efficient water purification," *Appl Catal B*, vol. 289, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.apcatb.2021.120023.
- [58] W. J. Kim, E. Jang, and T. J. Park, "Enhanced visible-light photocatalytic activity of ZnS/g-C₃N₄ type-II heterojunction nanocomposites synthesized with atomic layer deposition," *Appl Surf Sci*, vol. 419, pp. 159–164, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.05.012.

- [59] J. Y. Park et al., "Synthesis and characterization of cauliflower-like ZnS microspheres by simple self-assembly method," *Mater Lett*, vol. 121, pp. 97–100, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.matlet.2014.01.012.
- [60] H. Zheng et al., "Improved photocathodic protection performance of g-C₃N₄/rGO/ZnS for 304 stainless steel," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 148, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.jpcs.2020.109672.
- [61] M. Danish and M. Muneer, "Excellent visible-light-driven Ni-ZnS/g-C₃N₄ photocatalyst for enhanced pollutants degradation performance: Insight into the photocatalytic mechanism and adsorption isotherm," *Appl Surf Sci*, vol. 563, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.150262.
- [62] H. Wang et al., "Photoelectrochemical determination of cardiac troponin I based on rod-like g-C₃N₅@MnO₂ heterostructure," *Microchimica Acta*, vol. 190, no. 1, Jan. 2023, doi: 10.1007/s00604-022-05547-4.
- [63] J. Yang et al., "One-step synthesis of novel K⁺ and cyano groups decorated triazine-/heptazine-based g-C₃N₄ tubular homojunctions for boosting photocatalytic H₂ evolution," *Appl Catal B*, vol. 262, p. 118252, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.118252.
- [64] W. Ren et al., "Recent progress in SnO₂/g-C₃N₄ heterojunction photocatalysts: Synthesis, modification, and application," *J Alloys Compd*, vol. 906, p. 164372, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.164372.
- [65] P. Suyana et al., "A facile one pot synthetic approach for C₃N₄-ZnS composite interfaces as heterojunctions for sunlight-induced multifunctional photocatalytic applications," *RSC Adv*, vol. 6, no. 22, pp. 17800–17809, 2016, doi: 10.1039/c5ra27427c.
- [66] H. T. Ren, S. Y. Jia, Y. Wu, S. H. Wu, T. H. Zhang, and X. Han, "Improved photochemical reactivities of Ag₂O/g-C₃N₄ in phenol degradation under UV and visible light," *Ind Eng Chem Res*, vol. 53, no. 45, pp. 17645–17653, Nov. 2014, doi: 10.1021/ie503312x.

- [67] F. T. Bekena, H. Abdullah, D. H. Kuo, and M. A. Zeleke, "Photocatalytic reduction of 4-nitrophenol using effective hole scavenger over novel Mg-doped Zn(O,S) nanoparticles," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 78, pp. 116–124, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.jiec.2019.06.029.
- [68] M. Serhan et al., "Total iron measurement in human serum with a smartphone," in *AIChE Annual Meeting, Conference Proceedings*, American Institute of Chemical Engineers, 2019. doi: 10.1039/x0xx00000x.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Alojamiento de la Tesis en el Repositorio Institucional	
Título de Tesis:	SÍNTESIS DE C ₃ N ₄ Y C ₃ N ₅ CON ZnS PARA LA FOTOREDUCCIÓN DE 4-NITROFENOL.
Autor(a) o autores(ras) de la Tesis:	Ángel Emilio García Domínguez.
ORCID:	https://orcid.org/0000-0001-8724-8540 .
Resumen de la Tesis:	El interés por los efectos de compuestos fenólicos como el 4-nitrofenol (4-NP) ha crecido por su persistencia en suelos y aguas residuales. Este estudio explora la reducción fotocatalítica de 4-NP a 4-aminofenol (4-AP) usando los nitruros de carbono C ₃ N ₄ y C ₃ N ₅ , combinados con ZnS, proponiendo un método sostenible y económico.
Palabras claves de la Tesis:	4-nitrofenol, fotocatalizadores heterogéneos, reducción fotocatalítica, nitruros de carbono, sostenibilidad.
Referencias citadas:	B. Witkowski, P. Jain, and T. Gierczak, "Aqueous chemical bleaching of 4-nitrophenol brown carbon by hydroxyl radicals; products, mechanism, and light absorption," Atmos Chem Phys, vol. 22, no. 8, pp. 5651–5663, Apr. 2022, doi: 10.5194/acp-22-5651-2022. M. Majewska, F. Khan, I. S. Pieta, A. Wróblewska, R. Szmigielski, and P. Pieta, "Toxicity of selected airborne nitrophenols on eukaryotic cell membrane models,"

<p style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">Universidad Juárez Autónoma de Tabasco</p>	<p>Chemosphere, vol. 266, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.128996.</p> <p>G. Rippen, E. Zietz, R. Frank, T. Knacker, and W. Klöpffer, "Do airborne nitrophenols contribute to forest decline?," Environmental Technology Letters, vol. 8, no. 1–12, pp. 475–482, Jan. 1987, doi: 10.1080/09593338709384508.</p> <p>M. A. L. de C. M. N. A. S. and A. M. S. C. L. B. M. Silva, Removal of Refractory Pollutants from Wastewater Treatment Plants. CRC Press, 2024.</p> <p>A. B. Azzam, R. Djellabi, S. M. Sheta, and S. M. El-Sheikh, "Ultrafast conversion of carcinogenic 4-nitrophenol into 4-aminophenol in the dark catalyzed by surface interaction on BiPO₄/g-C₃N₄ nanostructures in the presence of NaBH₄," RSC Adv, vol. 11, no. 31, pp. 18797–18808, May 2021, doi: 10.1039/d1ra02852a.</p> <p>S. R. Thawarkar, N. D. Khupse, and A. Kumar, "Kinetic Profile and Catalytic Activity of Transition Metal-Based Ionic Liquids for Reduction of Nitroarenes via In Situ Formation of Nanoparticles," ChemistrySelect, vol. 2, no. 23, pp. 6833–6843, Aug. 2017, doi: 10.1002/slct.201701601.</p> <p>A. Hernández-Gordillo, A. G. Romero, F. Tzompantzi, and R. Gómez, "Kinetic study of the 4-Nitrophenol photooxidation and photoreduction reactions using CdS," Appl Catal B, vol. 144, pp. 507–513, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.apcatb.2013.07.030.</p> <p>J. L. R. W. L. Z. Y. L. X. C. Z. L. and Y. Z. Y. Liu, "A review of advanced materials and technologies for wastewater treatment," Environmental Science and Pollution Research, vol. 30, no. 14, pp. 12573–12585, 2023.</p>
---	---

<p style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">Universidad</p>	<p>D. Kaur, K. Singh, W. T. Reynolds, and B. Pal, "Graphene oxide-coated Ag-TiO₂ hybrid nanocomposites for superior photocatalytic activity," <i>Environmental Science and Pollution Research</i>, vol. 30, no. 43, pp. 97660–97672, Aug. 2023, doi: 10.1007/s11356-023-29301-2.</p> <p>T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, and C. C. Sorrell, "Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects," <i>Int J Hydrogen Energy</i>, vol. 27, no. 10, pp. 991–1022, Oct. 2002, doi: 10.1016/S0360-3199(02)00022-8.</p> <p>M. K. Kesarla et al., "Synthesis of g-C₃N₄/N-doped CeO₂ composite for photocatalytic degradation of an herbicide," <i>Journal of Materials Research and Technology</i>, vol. 8, no. 2, pp. 1628–1635, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.jmrt.2018.11.008.</p> <p>M. Inagaki, T. Tsumura, T. Kinumoto, and M. Toyoda, "Graphitic carbon nitrides (g-C₃N₄) with comparative discussion to carbon materials," Jan. 01, 2019, Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.carbon.2018.09.082.</p> <p>H. Jiang et al., "Wide-spectrum response urchin-like Bi₂S₃ spheres and ZnS quantum dots co-decorated mesoporous g-C₃N₄ nanosheets heterojunctions for promoting charge separation and enhancing photothermal-photocatalytic performance," <i>Appl Surf Sci</i>, vol. 527, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.146653.</p> <p>D. Ayodhya and G. Veerabhadram, "Stable and efficient graphitic carbon nitride nanosheet-supported ZnS composite catalysts toward competent catalytic performance for the reduction of 4-nitrophenol using NaBH₄," <i>Materials Today Sustainability</i>, vol. 5, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.mtsust.2019.100015.</p>
--	---

<p style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">Universidad Juárez Autónoma de Tabasco</p>	<p>G. P. Mane et al., "Highly Ordered Nitrogen-Rich Mesoporous Carbon Nitrides and Their Superior Performance for Sensing and Photocatalytic Hydrogen Generation," <i>Angewandte Chemie</i>, vol. 129, no. 29, pp. 8601–8605, Jul. 2017, doi: 10.1002/ange.201702386.</p> <p>J. Liu, S. Wang, C. Zhao, and J. Zheng, "Engineered g-C₃N₅-Based Nanomaterials for Photocatalytic Energy Conversion and Environmental Remediation," Feb. 01, 2023, MDPI. doi: 10.3390/nano13030499.</p> <p>H. Vuong, D. Nguyen, L. P. Phuong, P. P. D. Minh, B. N. Ho, and H. A. Nguyen, " Nitrogen-rich graphitic carbon nitride (g-C₃N₅): Emerging low-bandgap materials for photocatalysis ," <i>Carbon Neutralization</i>, vol. 2, no. 4, pp. 425–457, Jul. 2023, doi: 10.1002/cnl2.65.</p> <p>S. Patnaik, D. P. Sahoo, and K. Parida, "Recent advances in anion doped g-C₃N₄ photocatalysts: A review," Feb. 01, 2021, Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.carbon.2020.10.073.</p> <p>L. Han et al., "Ultrafast synthesis of near-zero-cost S-doped Ni(OH)₂ on C₃N₅ under ambient conditions with enhanced photocatalytic activity," <i>RSC Adv</i>, vol. 11, no. 57, pp. 36166–36173, 2021, doi: 10.1039/D1RA07275G.</p> <p>L. Han et al., "Noble-Metal-Free Ni_xS_y-C₃N₅ Hybrid Nanosheet with Highly Efficient Photocatalytic Performance," <i>Catalysts</i>, vol. 11, no. 9, p. 1089, Sep. 2021, doi: 10.3390/catal11091089.</p> <p>M. Teng et al., "Effective enhancement of electron migration and photocatalytic performance of nitrogen-rich carbon nitride by constructing fungal carbon dot/molybdenum disulfide cocatalytic system," <i>J Colloid</i></p>
---	--

<p style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">Universidad Juárez Autónoma de Tabasco</p>	<p>Interface Sci, vol. 609, pp. 592–605, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.jcis.2021.11.060.</p> <p>M. Li et al., “Photoinduced Charge Separation via the Double-Electron Transfer Mechanism in Nitrogen Vacancies g-C₃N₅/BiOBr for the Photoelectrochemical Nitrogen Reduction,” ACS Appl Mater Interfaces, vol. 12, no. 34, pp. 38266–38274, Aug. 2020, doi: 10.1021/acsami.0c11894.</p> <p>H. Chen, M. Yang, S. Tao, and G. Chen, “Oxygen vacancy enhanced catalytic activity of reduced Co₃O₄ towards p-nitrophenol reduction,” Appl Catal B, vol. 209, pp. 648–656, 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.03.038.</p> <p>J. Jiang, Y. Soo Lim, S. Park, S. H. Kim, S. Yoon, and L. Piao, “Hollow porous Cu particles from silica-encapsulated Cu₂O nanoparticle aggregates effectively catalyze 4-nitrophenol reduction,” Nanoscale, vol. 9, no. 11, pp. 3873–3880, Mar. 2017, doi: 10.1039/c6nr09934c.</p> <p>Y. Shi, X. L. Zhang, G. Feng, X. Chen, and Z. H. Lu, “Ag-SiO₂ nanocomposites with plum-pudding structure as catalyst for hydrogenation of 4-nitrophenol,” Ceram Int, vol. 41, no. 10, pp. 14660–14667, Jul. 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.07.188.</p> <p>Z.-H. Ren et al., “Au nanoparticles embedded on urchin-like TiO₂ nanosphere: An efficient catalyst for dyes degradation and 4-nitrophenol reduction,” Mater Des, vol. 121, pp. 167–175, May 2017, doi: 10.1016/j.matdes.2017.02.064.</p> <p>S. Ibrahim, S. Chakrabarty, S. Ghosh, and T. Pal, “Reduced Graphene Oxide – Zinc Sulfide Composite for Solar Light Responsive Photo Current Generation and Photocatalytic 4-Nitrophenol Reduction,”</p>
---	---

<p style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">Universidad Mar del Plata</p>	<p>ChemistrySelect, vol. 2, no. 1, pp. 537–545, 2017, doi: 10.1002/slct.201601999.</p> <p>A. T. E. Vilian et al., “Pd nanospheres decorated reduced graphene oxide with multi-functions: Highly efficient catalytic reduction and ultrasensitive sensing of hazardous 4-nitrophenol pollutant,” J Hazard Mater, vol. 333, pp. 54–62, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.jhazmat.2017.03.015.</p> <p>S. K. V. Balakumar, Nanostructured Materials for Environmental Applications; Shankar, M.V. Cham: Springer International Publishing, 2021. doi: 10.1007/978-3-030-72076-6.</p> <p>Y. Wang, Q. an Qiao, H. Cai, J. Jin, H. Gao, and Y. Xu, “Experimental and first-principles investigations on g-C₃N₄/ZnS heterostructures with enhanced photocatalyst capability,” Micro Nano Lett, vol. 17, no. 11, pp. 259–271, Sep. 2022, doi: 10.1049/mna2.12131.</p> <p>M. E. Khan, “State-of-the-art developments in carbon-based metal nanocomposites as a catalyst: photocatalysis,” Apr. 07, 2021, Royal Society of Chemistry. doi: 10.1039/d1na00041a.</p> <p>P. Kumar et al., “C₃N₅: A Low Bandgap Semiconductor Containing an Azo-Linked Carbon Nitride Framework for Photocatalytic, Photovoltaic and Adsorbent Applications,” J Am Chem Soc, vol. 141, no. 13, pp. 5415–5436, Apr. 2019, doi: 10.1021/jacs.9b00144.</p> <p>Y. Yan, M. Yang, C. Wang, E. Liu, X. Hu, and J. Fan, “Defected ZnS/bulk g-C₃N₄ heterojunction with enhanced photocatalytic activity for dyes oxidation and Cr (VI) reduction,” Colloids Surf A Physicochem Eng Asp,</p>
--	---

<p style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">Universidad Juárez Autónoma de Tabasco</p>	<p>vol. 582, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.colsurfa.2019.123861.</p> <p>S. Padhiari, M. Tripathy, and G. Hota, "Nitrogen-Doped Reduced Graphene Oxide Covalently Coupled with Graphitic Carbon Nitride/Sulfur-Doped Graphitic Carbon Nitride Heterojunction Nanocatalysts for Photoreduction and Degradation of 4-Nitrophenol," ACS Appl Nano Mater, vol. 4, no. 7, pp. 7145–7161, Jul. 2021, doi: 10.1021/acsanm.1c01126.</p> <p>L. E. B. L.V. Azaroff, The Powder Method in X-Ray Crystallography. New York: McGraw-Hill, 1985.</p> <p>B. F. Warren, X-Ray Diffraction. MA: Addison-Wesley, 1969.</p> <p>A. Guiner, X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Bodies, and Amorphous Bodies. San Francisco: W.H, 1963.</p> <p>C. A. E. Jr. A. S. W. C. Richard Brundle, Encyclopedia of Materials Characterization. Greenwich: Gulf Professional Publishing, 1992.</p> <p>F. X. W. and D. L. K. R. M. Silverstein, Spectrometric Identification of Organic Compounds, 7th ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2005.</p> <p>K. A. Rubinson and J. F. Rubinson, Análisis Instrumental. Prentice Hall, 2000.</p> <p>E. G. M. Che, Spectroscopic Characterization of Heterogeneous Catalysts. Amsterdam, 1990.</p> <p>J. W. Rabalais and K. K. W. Wong, Surfaces, Interfaces, and Thin Films. New York: Wiley, 1995.</p> <p>D. M. Young and A. D. Crowel, Physical Adsorption of Gases. London: Butterworths, 1962.</p>
---	---

Universidad Autónoma de Tlaxcala

D. J. C. Yates, "On the Location of Adsorbed Ethylene in a Zeolite," J Phys Chem, vol. 70, no. 11, pp. 3693–3697, Nov. 1966, doi: 10.1021/j100883a054.

X. Li et al., "Microstructure regulation of carbon nitrides for electrochemical nitrogen fixation," Electrochim Acta, vol. 466, p. 143056, Oct. 2023, doi: 10.1016/j.electacta.2023.143056.

J. G. Zhao and H. H. Zhang, "Hydrothermal synthesis and characterization of ZnS hierarchical microspheres," Superlattices Microstruct, vol. 51, no. 5, pp. 663–667, May 2012, doi: 10.1016/j.spmi.2012.02.004.

J.-Y. Kang and Y.-P. Shi, "Recent advances and application of carbon nitride framework materials in sample preparation," TrAC Trends in Analytical Chemistry, vol. 153, p. 116661, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.trac.2022.116661.

H. Wang, M. Li, Q. Lu, Y. Cen, Y. Zhang, and S. Yao, "A Mesoporous Rod-like g-C₃N₅ Synthesized by Salt-Guided Strategy: As a Superior Photocatalyst for Degradation of Organic Pollutant," ACS Sustain Chem Eng, vol. 7, no. 1, pp. 625–631, Jan. 2019, doi: 10.1021/acssuschemeng.8b04182.

S. Vadivel et al., "Synthesis of novel AgCl loaded g-C₃N₅ with ultrahigh activity as visible light photocatalyst for pollutants degradation," Chem Phys Lett, vol. 738, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.cplett.2019.136862.

S. Sambyal et al., "Advancement in two-dimensional carbonaceous nanomaterials for photocatalytic water detoxification and energy conversion," J Environ Chem Eng, vol. 11, no. 2, p. 109517, Apr. 2023, doi: 10.1016/j.jece.2023.109517.

Universidad Juárez Autónoma de Chihuahua

A. Gashi, J. Parmentier, P. Fioux, and R. Marsalek, "Tuning the C/N Ratio of C-Rich Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄) Materials by the Melamine/Carboxylic Acid Adduct Route," *Chemistry – A European Journal*, vol. 28, no. 14, Mar. 2022, doi: 10.1002/chem.202103605.

J. Zhao and R. Liu, "Surfactant-free hydrothermal synthesis and optical properties of ZnS solid microspheres," *Mater Lett*, vol. 124, pp. 239–241, Jun. 2014, doi: 10.1016/j.matlet.2014.03.103.

Y. I. Choi et al., "Fabrication of ZnO, ZnS, Ag-ZnS, and Au-ZnS microspheres for photocatalytic activities, CO oxidation and 2-hydroxyterephthalic acid synthesis," *J Alloys Compd*, vol. 675, pp. 46–56, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.03.070.

I. Hussain et al., "Uniform growth of ZnS nanoflakes for high-performance supercapacitor applications," *J Energy Storage*, vol. 36, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.est.2021.102408.

C. I. Sathish et al., "Microporous Carbon Nitride (C₃N_{5.4}) with Tetrazine based Molecular Structure for Efficient Adsorption of CO₂ and Water," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 60, no. 39, pp. 21242–21249, Sep. 2021, doi: 10.1002/anie.202108605.

I. Y. Kim et al., "Ordered Mesoporous C₃N₅ with a Combined Triazole and Triazine Framework and Its Graphene Hybrids for the Oxygen Reduction Reaction (ORR)," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 57, no. 52, pp. 17135–17140, Dec. 2018, doi: 10.1002/anie.201811061.

J. Zhang et al., "Experimental and DFT insights into the visible-light driving metal-free C₃N₅ activated persulfate

<p style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">Universidad Mar del Plata</p>	<p>system for efficient water purification,” <i>Appl Catal B</i>, vol. 289, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.apcatb.2021.120023.</p> <p>W. J. Kim, E. Jang, and T. J. Park, “Enhanced visible-light photocatalytic activity of ZnS/g-C₃N₄ type-II heterojunction nanocomposites synthesized with atomic layer deposition,” <i>Appl Surf Sci</i>, vol. 419, pp. 159–164, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.05.012.</p> <p>J. Y. Park et al., “Synthesis and characterization of cauliflower-like ZnS microspheres by simple self-assembly method,” <i>Mater Lett</i>, vol. 121, pp. 97–100, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.matlet.2014.01.012.</p> <p>H. Zheng et al., “Improved photocathodic protection performance of g-C₃N₄/rGO/ZnS for 304 stainless steel,” <i>Journal of Physics and Chemistry of Solids</i>, vol. 148, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.jpcs.2020.109672.</p> <p>M. Danish and M. Muneer, “Excellent visible-light-driven Ni-ZnS/g-C₃N₄ photocatalyst for enhanced pollutants degradation performance: Insight into the photocatalytic mechanism and adsorption isotherm,” <i>Appl Surf Sci</i>, vol. 563, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.150262.</p> <p>H. Wang et al., “Photoelectrochemical determination of cardiac troponin I based on rod-like g-C₃N₅@MnO₂ heterostructure,” <i>Microchimica Acta</i>, vol. 190, no. 1, Jan. 2023, doi: 10.1007/s00604-022-05547-4.</p> <p>J. Yang et al., “One-step synthesis of novel K⁺ and cyano groups decorated triazine-/heptazine-based g-C₃N₄ tubular homojunctions for boosting photocatalytic H₂ evolution,” <i>Appl Catal B</i>, vol. 262, p. 118252, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.118252.</p> <p>W. Ren et al., “Recent progress in SnO₂/g-C₃N₄ heterojunction photocatalysts: Synthesis, modification,</p>
--	--

	<p>and application,” J Alloys Compd, vol. 906, p. 164372, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.164372.</p> <p>P. Suyana et al., “A facile one pot synthetic approach for C₃N₄-ZnS composite interfaces as heterojunctions for sunlight-induced multifunctional photocatalytic applications,” RSC Adv, vol. 6, no. 22, pp. 17800–17809, 2016, doi: 10.1039/c5ra27427c.</p> <p>H. T. Ren, S. Y. Jia, Y. Wu, S. H. Wu, T. H. Zhang, and X. Han, “Improved photochemical reactivities of Ag₂O/g-C₃N₄ in phenol degradation under UV and visible light,” Ind Eng Chem Res, vol. 53, no. 45, pp. 17645–17653, Nov. 2014, doi: 10.1021/ie503312x.</p> <p>F. T. Bekena, H. Abdullah, D. H. Kuo, and M. A. Zeleke, “Photocatalytic reduction of 4-nitrophenol using effective hole scavenger over novel Mg-doped Zn(O,S) nanoparticles,” Journal of Industrial and Engineering Chemistry, vol. 78, pp. 116–124, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.jiec.2019.06.029.</p> <p>M. Serhan et al., “Total iron measurement in human serum with a smartphone,” in AIChE Annual Meeting, Conference Proceedings, American Institute of Chemical Engineers, 2019. doi: 10.1039/x0xx00000x.</p>
--	---