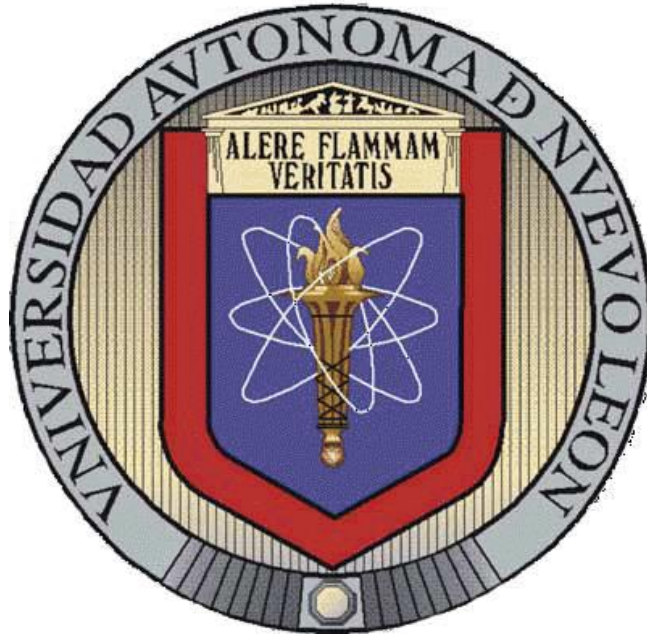


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**SÍNTESIS VERDE, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LOS
COMPÓSITOS ZnO-GO Y TiO₂-GO**

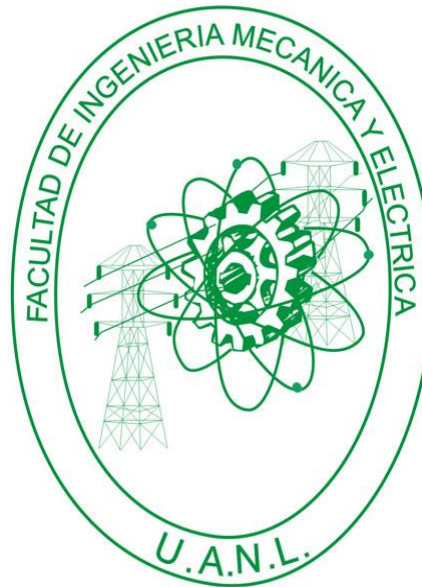
TESIS QUE PRESENTA

NOÉ CUAUHTÉMOC GASPAR VILLASEÑOR

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA
CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

CD. UNIVERSITARIA, SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, N.L., MAYO DE 2020

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**SÍNTESIS VERDE, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LOS
COMPÓSITOS ZnO-GO Y TiO₂-GO**

TESIS QUE PRESENTA

NOÉ CUAUHTÉMOC GASPAR VILLASEÑOR

EN OPCIÓN PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA
CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

CD. UNIVERSITARIA, SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, N.L., MAYO DE 2020

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

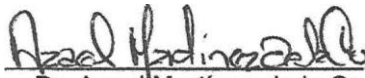
Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis "Síntesis verde, caracterización y evaluación de la actividad fotocatalítica de los compósitos ZnO-GO y TiO₂-GO"] realizada por el alumno(a) Noé Cuauhtémoc Gaspar Villaseñor ,con número de matrícula 1482688 , sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidades en Materiales

El Comité de Tesis



Dr. Carlos Alberto Guerrero Salazar

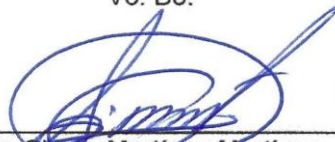
Director



Dr. Azael Martínez de la Cruz

Revisor

Vo. Bo.



Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado

Revisor



022

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, 7 de julio de 2020

DEDICATORIA

A mis padres **David Gaspar Paniagua y María Anatolia Villaseñor Gutiérrez** por su amor, apoyo y consejos en todo momento de mi vida.

A mis Hermanos **Abimael Gaspar Villaseñor, Mariana Gaspar Villaseñor y David Gaspar Villaseñor** por su comprensión y ayuda en todo momento.

A mis sobrinas casi hermanas **Sofía Elizabeth Gaspar Mejía, Sayuri Gaspar Mejía y Anna Grace Valdez Gaspar** por los momentos de diversión a su lado.

A mis cuñados **Agustín Valdez Rojas y Erika Elizabeth Mejía Lucio** por su compañía y cuidado durante mucho tiempo.

Especialmente a **Dios** por la Fortaleza y Sabiduría que nos otorga cada día de nuestras vidas.

“Porque el señor da la sabiduría; conocimiento y ciencia brotan de sus labios.”

Proverbios 2:6

“Nos volveremos a ver”

AGRADECIMIENTOS

A mi asesor **Dr. Carlos Alberto Guerrero Salazar** por apoyarme en todo el transcurso del proyecto.

Al **Dr. Azael Martínez de la Cruz** por el apoyo y consejos con las pruebas de fotocatalisis.

Al **Dr. Alejandro Torres Castro** por el apoyo en el análisis de muestras por Microscopía.

Al **Dr. Ulises Matías García Pérez** y a **Ophélie Trussart** por el apoyo en el análisis de muestras por Espectroscopía y Termogravimetría.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León (**UANL**), Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (**FIME**), al Centro de Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (**CIIDIT**) y al Centro de Investigación e Innovación en Ingeniería Aeronáutica (**CIIA**).

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACYT**) por su apoyo económico en la realización del proyecto.

A mis compañeros de investigación **Oscar Adrián Alcalá, Gerardo Flores y Néstor David Rodríguez Regalados** por sus apoyos y consejos durante la realización del proyecto.

ÍNDICE GENERAL

Contenido

Índice de Tablas.....	1
Índice de Figuras.....	1
Listado de Abreviaturas.....	3
Resumen.....	7
Capítulo 1	
Introducción	
1.1 Antecedentes.....	8
1.2 Procesos avanzados de Oxidación.....	9
1.3 Fotocatálisis Heterogénea.....	10
1.3.1 ZnO y TiO ₂ como fotocatalizadores.....	11
1.4 Óxido de Grafeno.....	13
1.5 Compositos GO-ZnO y GO-TiO ₂ mediante vía verde.....	13
1.6 Hipótesis.....	15
1.7 Objetivos.....	15
1.7.1 Objetivo general.....	15
1.7.2 Objetivos específicos.....	15
Capítulo 2	
Experimentación	
2.1 Síntesis del Óxido de Grafeno mediante el método Hummer's.....	16
2.2 Caracterización del Óxido de Grafeno.....	16
2.2.1 Difracción de Rayos-x en polvo.....	16
2.2.2 Análisis Termogravimétrico.....	17
2.2.3.1 Microscopia electrónica de Barrido.....	17
2.2.3.2 Microscopia electrónica de Transmisión.....	17

2.2.3.3	Isoterma de Adsorción/Desorción de N ₂ , área BET.....	17
2.2.4	Espectroscopia Raman.....	18
2.2.5	Espectroscopia UV-Vis.....	18
2.2.6	Espectroscopia de Infrarrojo con ATR (Attenuated Reflection).....	18
2.3	Recolección y Extracción de Azadirachta indica (Neem).....	18
2.4	Síntesis <i>in situ</i> de Compositos de ZnO-GO y TiO ₂ -GO.....	19
2.5	Caracterización de Compositos de ZnO-GO y TiO ₂ -GO.....	20
2.5.1	Difracción de Rayos-x.....	20
2.5.2	Espectroscopia UV-Vis.....	20
2.5.3	Espectroscopia Infrarrojo.....	20
2.6	Pruebas Fotocatalíticas.....	20
2.6.1	Reactor Fotocatalítico.....	20
2.6.2	Determinación de Longitud de Onda Máxima de Rodamina B.....	21
2.6.3	Estabilidad de Rodamina B.....	21
2.6.4	Evaluación Fotocatalítica de los compositos ZnO-GO y TiO ₂ -GO.....	21

Capítulo 3

Resultados y Discusiones

3.1	Caracterización del grafito y del óxido de Grafeno, GO	23
3.1.1	Espectroscopia Raman.....	23
3.1.2	Difracción de Rayos-x.....	23
3.1.3	Espectroscopia de Infrarrojo.....	24
3.1.4	Microscopia Electrónica de Barrido.....	25
3.1.5	Microscopia Electrónica de Transmisión.....	26
3.1.6	Espectroscopia UV-Vis.....	27
3.1.7	Isotermas de adsorción-BET.....	28
3.2	Caracterización del compuesto ZnO-GO.....	29
3.2.1	Espectroscopia Raman.....	30

3.2.2 Difracción de Rayos-x.....	30
3.2.3 Espectroscopia de Infrarrojo.....	31
3.2.4 Microscopia Electrónica de Barrido.....	32
3.2.4.1 ZnO.....	33
3.2.4.2 ZnO-GO.....	33
3.2.5 Espectroscopia UV-Vis.....	35
3.2.6 Isotermas de Adsorción-BET.....	35
3.3 Caracterización del compuesto TiO ₂ -GO.....	36
3.3.1 Difracción de Rayos-x.....	37
3.3.2 Espectroscopia de Infrarrojo.....	39
3.3.3 Microscopia Electrónica de Barrido.....	40
3.3.4 Espectroscopia UV-Vis.....	42
3.3.5 Isotermas de Adsorción-BET.....	42
3.4 Concentración de la Rodamina B en función de la absorbancia.....	43
3.4.1 Evaluación de la actividad Fotocatalítica del Compósito ZnO-GO.....	45
3.4.2 Evaluación de la actividad Fotocatalítica del Composito TiO ₂ -GO.....	46

Capítulo 4

Conclusiones.....	49
Referencias.....	50
Apéndice A.....	56

Índice de Tablas

1.-Principales Contaminantes Orgánicos y Efectos Provocados.....	9
2.-Tecnologías Avanzadas de Oxidación.....	10
3.-Potenciales Redox de Algunos Agentes Oxidantes.....	12
4.-Patrones de Difracción de ZnO-GO.....	31
5.-Patrones de Difracción de TiO ₂	38
6.-Patrones de Difracción de TiO ₂ -GO.....	39
7.-Porcentaje Atómico de TiO ₂ -GO.....	41
8.-Valores de Cinética de los Diferentes Fotocatalizadores sintetizados ajustados a la Ecuación de Langmuir-Hinshelwood.....	48

Índice de Figuras

1.-Estructura molecular de la Rodamina B.....	9
2.-Mecanismo de fotocatalisis en una partícula semiconductor.....	11
3.-Síntesis de Óxido de Grafito (GO).....	13
4.-Ecuación de Síntesis de Composito TiO ₂ -GO y ZnO-GO.....	14
5.-Óxido de Grafeno en agua.....	16
6.- A) Equipo de extracción con reflujo B) Polvo fino de Neem	19
7.- Síntesis de los compósitos ZnO-GO y TiO ₂ -GO.....	19
8.- Reactor de fotocatalisis y sistema de enfriamiento.....	21
9.-Fotocatalisis de Rodamina B Mediante un Semiconductor (ZnO-GO y TiO ₂ -GO) ...	22
10.-Espectro de Raman de Grafito y Oxido de Grafeno.....	23
11.-Difractograma de Grafito y Óxido de Grafeno.....	24
12.-Espectro de Infrarrojo de Grafito.....	24
13.-Espectro de Infrarrojo de Óxido de Grafeno.....	25
14.-Micrografías de SEM de Grafito y Óxido de Grafito.....	26

15.-Micrografías de TEM de Óxido de Grafeno.....	27
16.-Espectro de UV-Vis de Grafito y Óxido de Grafeno.....	28
17.- Isoterma de adsorción de GO (BET).....	29
18.-Composito de ZnO-GO.....	29
19.-Espectro de Raman de Óxido de Grafeno y del Composito de ZnO-GO.....	30
20.-Difractograma de ZnO y del Composito ZnO-GO.....	31
21.-Espectro de Infrarrojo de ZnO y ZnO-GO.....	32
22.-Micrografías de SEM de ZnO.....	33
23.-Micrografías de SEM de ZnO-GO Mediante EDAX.....	34
24.-Espectro de Análisis de Dispersión de Rayos-X (EDAX) de ZnO-GO.....	34
25.-Espectro de UV-Vis de ZnO y GO-ZnO.....	35
26.- Isoterma de Adsorción de ZnO-GO (BET).....	36
27.-Unidad Química de los terpernos.....	36
28.-Composito de TiO ₂ -GO.....	37
29.- Difractograma de TiO ₂	37
30.-Difractograma de TiO ₂ -GO.....	38
31.-Espectro de Infrarrojo TiO ₂ y TiO ₂ -GO.....	39
32.-Micrografía de SEM de TiO ₂	40
33.-Micrografía de TiO ₂ -GO Mediante EDAX.....	41
34.-Espectro de UV-Vis de TiO ₂ y TiO ₂ -GO.....	42
35.-Isoterma de Adsorción de TiO ₂ -GO (BET).....	43
36.-Espectro de longitud de Onda Máxima de Rodamina B.....	44
37.-Curva de Calibración de Rodamina B.....	44
38.- Degradación de la Rodamina B	45
39-Modelo de Langmuir-Hinshelwood (ajuste lineal de $-\ln(C/C_0)$ vs tiempo).....	46
40.-Degradación de Rodamina B usando TiO ₂ y TiO ₂ -GO.....	47
41.- Logaritmo Natural de (C/C_0) versus tiempo de reacción de la degradación de Rodamina	

a) TiO ₂ b) TiO ₂ -GO.....	48
42.-Termograma de Grafito.....	56
43.-Termograma de Grafito TGA-DTA.....	57
44.-Termograma de Óxido de Grafeno.....	58
45.-Termograma de Grafito y Óxido de Grafeno.....	58

Listado de abreviaturas

FAO	Food and Agriculture Organization
OMS	Organización Mundial de la Salud
BET	Brunauer-Emmett-Teller
T	Temperatura
°OH	Radical hidroxilo
⁻ OH	Ion Hidroxilo
E	Potencial Químico
V	Volts
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrógeno
UV	Ultravioleta
⁻ O ₂	Radical superóxido
O ₃	Ozono
UVV	Ultravioleta de vacío
Fe ²⁺	Ion Ferroso
E _g	Energía de banda prohibida
e ⁻	Electrón
BV	Banda de valencia
BC	Banda de conducción
h ⁺	hueco

Cr ⁶⁺	Ion cromo hexavalente
Cr ³⁺	Ion cromo trivalente
Hg ²⁺	Ion mercurio
TiO ₂	Dióxido de Titanio
H ⁺	Ion Protón
NaOH	Hidróxido de Sodio
KOH	Hidróxido de Potasio
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
HNO ₃	Ácido Nítrico
ZnO	Óxido de Zinc
eV	Electronvolt
meV	Milielelectronvolt
nm	Nanómetro
<i>h</i>	Constante de Planck
<i>v</i>	Frecuencia
MnO ₄ ⁻	Ion Permanganato
ClO ₂	Dióxido de Cloro
HClO	Ácido Hipocloroso
KMnO ₄	Permanganato de Potasio
NaNO ₃	Nitrato de sodio
NO _x	Gases NO + NO ₂
H ₃ PO ₄	Ácido fosfórico
GO	Oxido de grafito
GO-ZnO	Compósito óxido de grafito-óxido de zinc
GO-TiO ₂	Compósito óxido de grafito-dióxido de titanio
HOAc	Ácido Acético
CuO	Óxido cúprico

Zn (OAc) ₂	Acetato de zinc
C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	Isopropoxido de Titanio
RA	Reactivo analítico
ACS	Grado Reactivo Analítico
g	Gramos
%	Por ciento
°C	Grados Centígrados
min.	Minutos
mL	Mililitros
λ	Longitud de Onda
I	Corriente
mA	Miliampere
Kv	Kilovolts
θ	Ángulo
mm	Milímetros
TGA	Análisis Termogravimétrico
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión
K	Grados Kelvin
S _g	Superficie específica o Área superficial
N	Número de Avogadro
A _m	Área de la Molécula Absorbida
V _{mol}	Volumen de un mol de gas en condiciones normales
DRX	Difracción de Rayos-x
cm	Centímetro
IR	Infrarrojo
ATR	Reflexión Total Atenuada

Neem	Azadirachta indica
h.	Horas
M	Molaridad
s	Segundos
rpm	Revoluciones por minuto
L	Litros
ppm	Partes por Millón

Resumen

En este proyecto se realizó la evaluación fotocatalítica de los compósitos de óxido de cinc-óxido de grafeno, ZnO-GO, y dióxido de titanio-óxido de Grafeno, TiO₂-GO, sintetizados mediante vía verde utilizando extracto de las hojas de la planta *Azadirachta Indica*, conocida comúnmente como Neem. Primeramente, se sintetizó óxido de grafito a partir de hojuelas de grafito mediante el método Hummer's, para después exfoliar el producto de la oxidación mediante ultrasonido, obteniendo así el óxido de grafeno (GO). Durante la reacción de oxidación se varió la concentración del agente oxidante (de 6 a 18 g de KMnO₄); y se varió también el tipo de solvente utilizado en la exfoliación mediante ultrasonido, siendo éstos agua, ácido clorhídrico, alcohol y éter etílico; 200 mL de solvente en cada caso.

El óxido de grafeno y los compósitos de ZnO y TiO₂ fueron caracterizados mediante Análisis Termogravimétrico (TGA), Difracción de Rayos-x (DRX), Espectroscopía de Infrarrojo (IR) y Espectroscopía de UV-Vis. La morfología de las muestras fue examinada mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM); las propiedades de textura y de superficie mediante Isotermas de adsorción-desorción de N₂ (BET).

A partir del análisis por Espectroscopía UV-Vis se pudo calcular el valor de la banda de energía prohibida, "band-gap" para los dos compósitos, obteniéndose 3.36 eV equivalente a la absorción, a una longitud de onda de 370 nm, para el ZnO-GO y un valor de 3.47 eV, a (357 nm), para el TiO₂-GO.

Se calculó el área superficial de los materiales, siendo mucho mayor para el compósito TiO₂-GO, 289 m²/g contra 56.7 m²/g para el ZnO-GO y sólo 24.9 m²/g para el GO.

La actividad fotocatalítica de los compósitos fue determinada mediante la degradación de rodamina B en disolución acuosa, siendo ajustados los resultados a la isoterma de Langmuir. El curso de la degradación de la rodamina B fue seguido mediante Espectroscopía UV-Vis, determinándose el tiempo de vida media del contaminante.

En las pruebas fotocatalíticas se varió el porcentaje de GO en los compósitos ZnO-GO y TiO₂-GO, encontrándose que a mayor concentración de GO, mayor % de degradación de la rodamina B. Utilizando el ZnO-GO, con 1.2 % de GO, se obtuvo el 90 % de degradación de la RhB en un tiempo de 4h., mientras que para el TiO₂-GO con el mismo porcentaje de GO, se necesitaron sólo 60 min para degradar el 90 % de la RhB.

Los tiempos de vida media de la RhB, calculados según el modelo de Langmuir-Hinshelwood, fueron de 62 min para el ZnO-GO y 30 min para el TiO₂-GO.

CAPITULO 1

Introducción

1.1 Antecedentes

En los últimos años la contaminación ambiental cada vez es mayor debido al mayor número de industrias localizadas en las cercanías de la población, el agua es uno de los recursos más afectado por estos problemas de la actividad humana que ha limitado su disponibilidad en el planeta. Actualmente en la mayoría de los países hay una baja disponibilidad del recurso, estudios de la FAO estiman que cada uno de cada cinco países en vías de desarrollo tendrá problemas de escasez de agua antes de 2030; en estos países es vital un menor gasto de agua en la agricultura modernizando los sistemas de riego. [1]

La contaminación hídrica generalmente se provoca por el ser humano, que la vuelve peligrosa para el consumo humano, la industria, la agricultura, la pesca y las actividades recreativas.

Según la Organización Mundial de la Salud (**OMS**) el agua está contaminada cuando su disposición se haya alterado de modo que no reúna las condiciones necesarias para ser utilizada beneficiosamente en el consumo del ser humano y de los animales. Cuando la cantidad de contaminantes es excesiva, la autodepuración es imposible por lo que se necesitan procedimientos muy avanzados para su limpieza. [2]

El tratamiento de aguas residuales resulta un problema muy complejo debido a la gran variedad de sustancias químicas presentes, así como sus niveles de concentración. Entre los métodos usados para el tratamiento de aguas residuales se encuentran los procesos físicos (no destructivos) tales como adsorción, desorción, extracción en fase líquida con disolventes, así como la tecnología de membranas (ultrafiltración y nanofiltración). Sin embargo, la eficiencia de estos procesos es baja además que sólo transfieren los contaminantes a otro estado físico o medio.

Existen tratamientos alternos a los procesos físicos tales como tratamientos biológicos y oxidaciones químicas. Los métodos que se utilizan últimamente son los procesos avanzados de oxidación con la finalidad de alcanzar una mayor conversión de los contaminantes presentes en aguas residuales y así alcanzar las concentraciones mínimas requeridas por las legislaciones medioambientales o llegar a productos de degradación menos tóxicos para el medio ambiente tales como el H₂O y CO₂.

Uno de los mayores contaminantes presentes en los mantos acuíferos son los colorantes, que proceden principalmente de las industrias textiles. Un ejemplo de estos tipos de compuestos es la rodamina B, la cual es altamente soluble en agua, poco fotosensible y resistente a la degradación bacteriana. [3] Cabe destacar su toxicidad en el sistema nervioso y reproductivo, así como su cancerogenicidad. La **figura 1** muestra la estructura molecular del colorante.

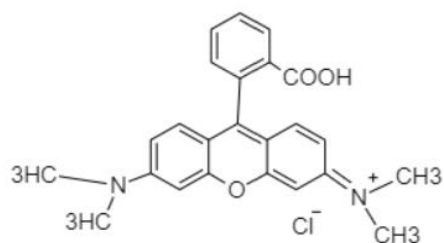


Figura 1. Estructura Molecular de la Rodamina B.

La fotocatalisis heterogénea es un proceso perteneciente a un grupo de tecnologías emergentes a los métodos de oxidación, utilizado para eliminar materiales de desecho, especialmente compuestos orgánicos, que son degradados a materiales menos tóxicos o nocivos. La **tabla 1** nos presenta información de los principales tipos de contaminantes, sus fuentes de origen y los efectos que provocan. [4]

1.2 Procesos Avanzados de Oxidación

Estos procesos generan radicales hidroxilo ($^{\circ}\text{OH}$) de potencial de oxidación mucho mayor al de otros oxidantes que son comúnmente utilizados como el ozono, cloro, peróxido de hidrógeno, entre otros. Este tipo de radicales debido a su alto poder oxidante pueden reaccionar fácilmente con el contaminante orgánico. Los radicales hidroxilo ($^{\circ}\text{OH}$) se generan al activar un fotocatalizador mediante irradiación, esencialmente la fotocatalisis ocurre por una promoción de electrones de la banda de valencia a la de conducción, lo que a su vez forma un hueco positivo en dicha banda de valencia, una vez que migran estos interactúan con iones hidróxido y agua para formar el radical libre $^{\circ}\text{OH}$ esto no es un radical es un ion hidroxilo forman los radicales hidroxilo ($^{\circ}\text{OH}$), mientras que los electrones en la banda de conducción interactúan con el oxígeno molecular en la superficie del fotocatalizador para formar el radical superóxido ($^{\circ}\text{O}_2$) [5].

Tabla 1. Principales contaminantes orgánicos y efectos provocados.

Origen	Tipo	Contaminantes	Efectos
Urbana	Aguas domésticas (cocina)	Sales, jabones, detergentes sólidos en suspensión, grasas	Eutrofización (enriquecimiento excesivo en nutrientes de un ecosistema acuático)
	Aguas negras	Materia orgánica	Eutrofización; microorganismos patógenos
	Limpieza y riego (abonos)	Sólidos en suspensión, detergentes, materia orgánica	Eutrofización

Agrícola	Pesticidas y plaguicidas	Sustancias tóxicas (metales pesados, compuestos órgano-clorados)	Bioacumulación, envenenamiento
	Abonos	N, P, S	Eutrofización
Ganadera	Purines (excremento de ganado)	Materia orgánica	Eutrofización; microorganismos patógenos
Industria y Minería	Siderurgia Petroquímica Energética Textil Papelería Minería	Materia orgánica Metales pesados Incremento del pH Incremento de T Radioactividad Aceites, grasas	Eutrofización; bioacumulación; envenenamiento; acidificación; disminución de O ₂ disuelto; variaciones de ciclos reproductivos y de crecimiento, mutaciones

La **tabla 2** muestra algunos procesos no fotoquímicos y fotoquímicos que son las principales tecnologías avanzadas de oxidación.

Tabla 2. Tecnologías avanzadas de oxidación.

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
<ul style="list-style-type: none"> • Ozonización en medio alcalino (O₃/OH⁻) • Ozonización con peróxido de hidrógeno (O₃/H₂O₂) • Procesos Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) • Oxidación electroquímica • Radiólisis γ y tratamiento con haz de electrones • Plasma no térmico • Descarga electrohidráulica, ultrasonido 	<ul style="list-style-type: none"> • Oxidación en agua sub/ y supercrítica • Procesos fotoquímicos • Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV) • UV/peróxido de hidrógeno • UV/O₃ • Foto-Fenton y relacionadas • Fotocatálisis heterogénea

1.3 Fotocatálisis heterogénea

En la fotocatálisis heterogénea un material sólido con propiedades fotocatalíticas (generalmente semiconductores de banda ancha) en un medio acuoso y en presencia de contaminantes de tipo orgánico se somete a radiación (ultravioleta o luz solar). Al momento en que un fotón de energía $h\nu$ se hace incidir sobre algún electrón (e⁻) de la banda de valencia (BV) del material, el electrón se excitará y si la energía proporcionada supera a la energía de la banda prohibida, o band-gap (E_g), el electrón pasará a la banda de conducción (BC) dejando una vacancia o “hueco” on carga

positiva (h^+). El par electrón-hueco puede migrar a la superficie del fotocatalizador, promoviendo reacciones de tipo óxido-reducción con las moléculas orgánicas de la fase acuosa. Otra posibilidad es que las especies cargadas se recombinen, disipando la energía absorbida en forma de calor, lo cual no es deseable. La **figura 2** muestra un esquema del proceso que se lleva a cabo en la fotocatalisis heterogénea [6].

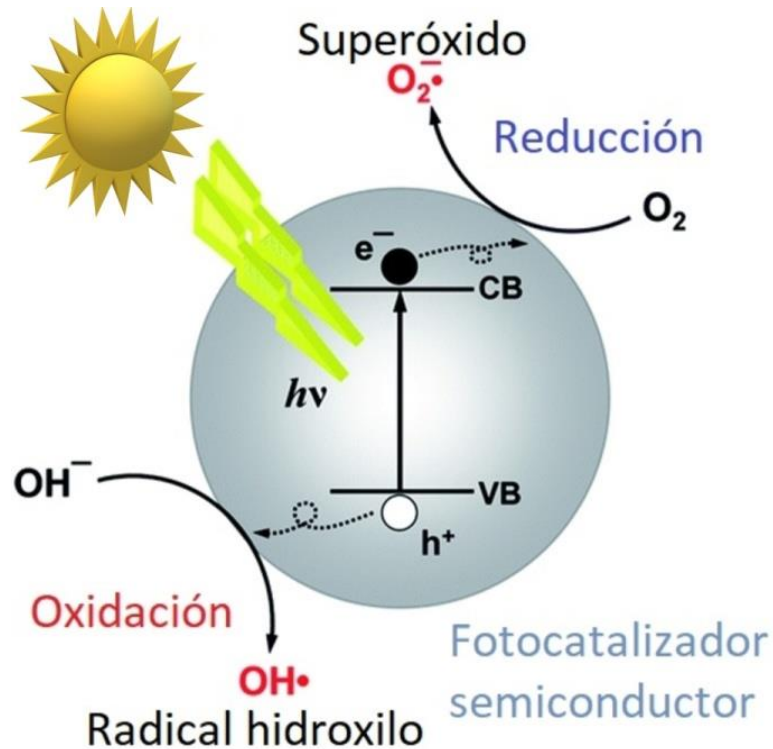


Figura. 2. Mecanismo de fotocatalisis en una partícula semiconductor.

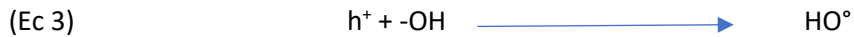
1.3.1 ZnO y TiO_2 como fotocatalizadores

El óxido de cinc, ZnO, es uno de los materiales conocidos más versátiles que ha llamado la atención de muchos investigadores por su comportamiento óptico y químico. Es un semiconductor con un band gap de 3.37 eV y una energía de enlace de 60 meV. El ZnO es muy abundante en la naturaleza, no presenta toxicidad, es un excelente piezoelectrico y posee alta biocompatibilidad, entre otras propiedades. [8]

El dióxido de titanio, TiO_2 , es un semiconductor que se usa ampliamente como fotocatalizador. Este material no es tóxico, es estable en solución acuosa y no es costoso. Para el TiO_2 , al someterlo a radiación con una longitud de onda inferior de 400 nm, se genera un exceso de electrones en la banda de conducción y huecos positivos h^+ en la banda de valencia.



En la superficie de TiO_2 , los huecos reaccionan tanto con H_2O absorbida como con grupos hidroxilo (OH^-) para formar radicales hidroxilos ($^{\circ}OH$).



Por su parte, los electrones en exceso de la banda de conducción reaccionan con el oxígeno molecular para formar radicales superóxido y peróxido de hidrógeno.



Los parámetros que más influyen en el proceso de fotocatalisis con TiO_2 son a longitud de onda empleada, la intensidad de la radiación efecto del oxígeno, temperatura, pH, concentración inicial del contaminante, calidad del agua a tratar y el tipo de colector o reactor solar. [9]

La **tabla 3** contiene los valores de oxidación dónde se encuentra el radical hidroxilo como una excelente sustancia oxidativa.

Tabla 3. Potenciales Redox de algunos Agentes Oxidantes [10]

Especie	E (V, 25 °C) Vs NHE
Flúor	3.03
Radical hidroxilo ($^{\circ}OH$)	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.78
Radical perhidroxilo	1.70
Permanganato de Potasio	1.68
Dióxido de cloro	1.57
Ácido hipocloroso	1.49
Cloro	1.36
Bromo	1.09
Yodo	0.54

1.4 Óxido de Grafeno

El grafeno en la última década se ha investigado por sus excelentes propiedades, como por ejemplo su alta conductividad térmica y eléctrica, buena transparencia, alta fuerza mecánica, flexibilidad inherente y alta área superficial. Además, ha logrado una gran atención en los campos de la microelectrónica, optoelectrónica, almacenamiento de energía, electrocatálisis, compósitos poliméricos y materiales ultrafuertes.

Hay diferentes maneras de sintetizar el óxido de grafeno, pero la más utilizada por su versatilidad, alta eficiencia y practicidad, es el método Hummer's. Consiste en oxidar el grafito mediante agentes químicos oxidantes como el KMnO_4 y el NaNO_3 en concentraciones ácidas. Para evitar la generación de gases tóxicos se lleva la reacción en medio ácido, usando una mezcla de H_2SO_4 y H_3PO_4 . La **figura 3** muestra el esquema de la reacción de la oxidación del grafito mediante el método Hummer's. [11]

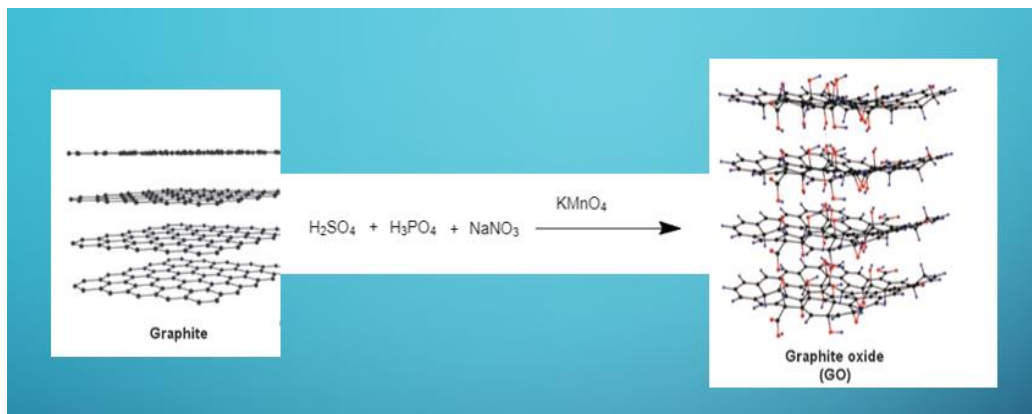


Figura 3. Síntesis de Óxido de Grafito.

Una vez que se oxidó el grafito, la exfoliación de las diferentes capas que forman este material da origen al óxido de grafeno, GO, formado por una o varias capas del óxido de grafito. El método más usado para la exfoliación de las capas es el ultrasonido en medio acuoso o en algún otro solvente. Este método es ampliamente utilizado por su alto porcentaje de rendimiento, bajo costo y practicidad del procedimiento.

1.5 Compósitos GO-ZnO y GO-TiO₂ mediante vía verde

En las últimas décadas el uso de nanomateriales de carbono ha crecido grandemente en el área de catálisis debido a su estructura única, alta área superficial, propiedades químicas y electroquímicas y su fácil modificación superficial. Diferentes trabajos reportan el estudio de compósitos decorados con nanopartículas metálicas, principalmente los metales nobles (Au, Pt,

Pd, Ag, Ru, Rh e Ir), utilizando métodos como electrodeposición, evaporación térmica, fotoquímica y síntesis orgánica, entre otras. [12]

Debido a lo anterior sabiendo también de las excelentes propiedades fotocatalíticas del TiO_2 , se han propuesto varias estrategias para sintetizar compósitos de GO-TiO_2 , aprovechando que se considera al grafeno como un material potencialmente aceptor de electrones, o reductor de bandgap. En algunos trabajos se ha realizado la síntesis de los compósitos mediante sol-gel y procesos hidrotermales, sin embargo, estos procesos presentan la desventaja del uso de ácidos o solventes orgánicos, además de altas temperaturas durante el proceso de síntesis. [13]

Por el lado de la síntesis de nanopartículas conductoras y semiconductoras (Au, Ag, ZnO, TiO_2 , CuO), se han reportado varios trabajos dónde se utilizan extractos de plantas como agentes oxidantes/reductores, tratando de minimizar el uso de sustancias tóxicas [14]. Algunas de las plantas que se han estado investigando para lograr la síntesis de las nanopartículas son *azadirachta indica*, *camellia sinensis*, *nyctanthes arbor-tristis*, *coriandrum*, *nelumbo nucifera*, *ocimum sanctum* y *moringa oleífera* entre muchas otras. Los fitoquímicos de la planta *azadirachta indica*, (terpenoides, flavonoides, cetonas, aldehídos, amidas) y enzimas presentan las propiedades antioxidantes o reductoras que son los responsables de la síntesis de las nanopartículas; que además son solubles en agua que son los responsables de la reducción de ion cinc; se presentan 3 tipos de benzoquinonas en el extracto de Neem (remirin, ciperquinona, dietchequinona). La **figura 4** muestra la ecuación de la reacción de síntesis de los compósitos ZnO-GO y TiO_2 -GO mediante vía verde utilizando el extracto de *azadirachta indica* que tiene sustancias activas como los terpenoides los cuales son agentes oxidantes y así mismo se utiliza H_2O destilada para su síntesis. [15] Se determinó la planta de *azadirachta indica* por sus excelentes propiedades antibacteriales y por su uso en fotocatalizadores para la degradación de azul de metileno, los cuales son los principales contaminantes de la industria textil.

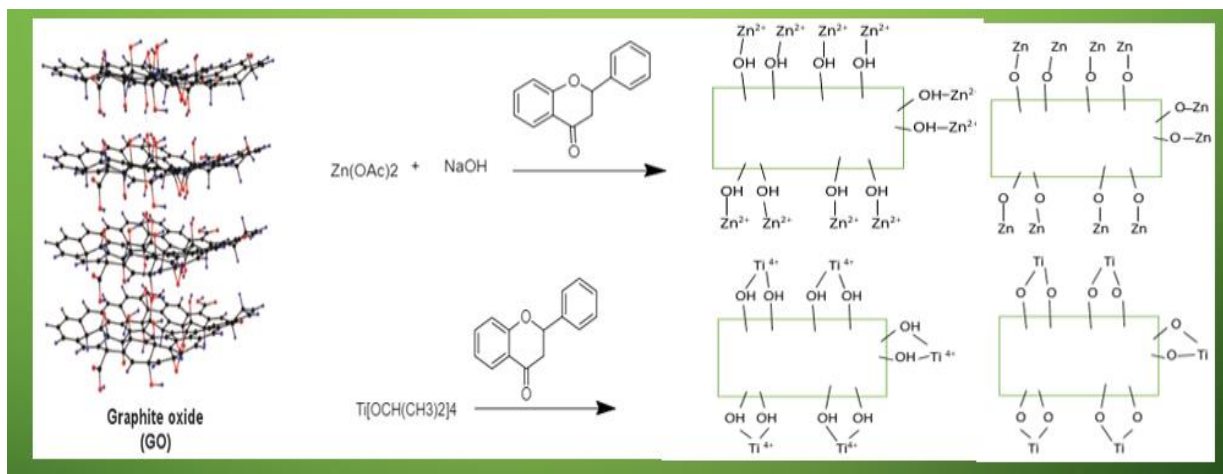


Figura 4. Esquema de síntesis de los compósitos

Hipótesis

Es posible mejorar el desempeño fotocatalítico de semiconductores metálicos al formar compuestos nanoestructurados entre éstos, siguiendo una vía verde por los solventes utilizados en la purificación.

1.6 Objetivos

1.6.1 Objetivo General

Sintetizar *in situ* mediante química verde compuestos nanoestructurados entre óxido de cinc, ZnO, y dióxido de titanio, TiO₂, con óxido de grafeno, GO, evaluando las propiedades fotocatalíticas de éstos al degradar la rodamina B.

1.6.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar óxido de grafito mediante el método Hummer's.
- Exfoliar el óxido de grafito mediante ultrasonido en solución acuosa para obtener el óxido de grafeno, GO
- Caracterizar el óxido de grafeno mediante Infrarrojo, Espectroscopia UV-Vis, Difracción de Rayos-X, Microscopía Electrónica de Barrido, Microscopía Electrónica de Transmisión, Análisis Termogravimétrico, Análisis Termico Diferencial, Espectroscopia Raman y mediante Isotermas de adsorción-desorción de N₂ (BET) para obtener su análisis estructural.
- Obtener el extracto de las hojas de la planta *azadirachta indica*, comúnmente conocida como *Neem*.
- Sintetizar *in situ* los compósitos ZnO-GO y TiO₂-GO usando la dispersión de GO, el extracto de *Neem* y los precursores de las partículas metálicas en solución acuosa para su aplicación en fotocatalisis.
- Caracterizar los compósitos ZnO-GO y TiO₂-GO mediante Infrarrojo, Espectroscopia UV-Vis, Difracción de Rayos-x y Microscopía Electrónica de Barrido, Microscopía Electrónica de Transmisión y mediante Isotermas de adsorción-desorción (BET) para determinar su composición y análisis estructural.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de los compósitos ZnO-GO y TiO₂-GO mediante la reacción de degradación del colorante rodamina B.

CAPÍTULO 2.

Experimentación

2.1 Síntesis de óxido de grafeno (GO) mediante el Método Hummer's

Para la síntesis del óxido de grafito se siguió el método Hummer's, [16]. Se mezclaron 69 mL de ácido sulfúrico (RA ACS), 3 g de hojuelas de grafito (Aldrich, 99%) y 1.5 g de nitrato de sodio (Aldrich, 99%), enfriándose la mezcla a 0 °C. Se añadieron lentamente 9 g de permanganato de potasio (Aldrich, 99%), evitando que la temperatura subiera más de 20 °C. Después se calentó la mezcla a 35 °C y se agitó durante 30 min. Al cumplirse ese tiempo, se añadieron lentamente 138 mL de agua destilada, lo cual ocasionó una reacción exotérmica. Se volvió a calentar la mezcla, pero ahora a 98 °C por 15 min. Después se enfrió utilizando un baño de agua y se agregó una solución de 420 mL con una relación de agua: peróxido de hidrógeno (**100:3**) produciendo otra reacción exotérmica. El ácido remanente se separó ultracentrifugando con una velocidad de 9000 rpm por 30 min; se realizaron varias repeticiones, lavando en cada una de ellas con agua hasta alcanzar un pH de 7. La muestra se secó a 80 °C para eliminar el agua remanente. El producto resultante fue el óxido de grafito.

Para la obtención del óxido de grafeno se disolvieron 10 g del óxido de grafito previamente obtenido, en 50 mL de agua destilada. La solución se sometió a ultrasonido por 30 min., obteniéndose de esta manera las láminas del óxido de grafeno, GO, disperso en agua (**figura 5**).



Figura 5. Óxido de Grafeno en agua.

2.2 Caracterización de óxido de grafeno

2.2.1 Difracción de Rayos-x

La caracterización estructural de las muestras se llevó a cabo mediante la técnica de difracción de rayos-X en polvo, para lo cual se formaron pastillas con la solución de GO, previamente filtrado y centrifugado el óxido de grafeno. Se secó y posteriormente llevo a polvo con un molino para obtener partículas fina y también fue utilizado un mortero de agata. Para el análisis de las

muestras se utilizó un difractómetro (Empyrean, Panalytical) con radiación de Cu K α ($\lambda = 1.5406\text{\AA}$, V=45Kv, I=40mA). Las mediciones se realizaron en un rango de $2\theta=1^\circ$ a 70° con una hendidura de divergencia de 0.76mm, utilizando un portamuestras de acrílico para la deposición de la muestra.

2.2.2 Análisis Termogravimétrico

Para observar la descomposición del GO y la referencia (grafito) se realizó un análisis termogravimétrico para lo cual se utilizó un detector DTG-60AH y una celda de aluminio. Las pruebas se realizaron con un flujo de aire de 10 mL/min y una velocidad de calentamiento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

2.2.3.1 Microscopía electrónica de barrido

La caracterización morfológica de las muestras se llevó a cabo utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (NOVA Nano SEM 200, FEI). Se trabajó al vacío con un voltaje máximo de 10 kV. Las muestras en polvo se colocaron sobre una cinta conductora de grafito.

2.2.3.2 Microscopía electrónica de transmisión

Para la caracterización de la estructura del óxido de grafeno se utilizó un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (Titan, FEI), con un voltaje de aceleración de 200 kV. Las muestras fueron pulverizadas en mortero de ágata hasta obtener partículas finas, para posteriormente ser depositadas en rejillas de cobre para su observación.

2.2.3.3 Isotherma de Adsorción/Desorción de N₂, área BET

Este análisis se llevó a cabo para determinar el tamaño de poro y el área superficial del óxido de grafeno y de los compósitos. Se utilizó un analizador de área de superficies BET (Belsorp Mini II, Bel Japan), el cual obtiene las curvas de adsorción/desorción de N₂ a la temperatura de 77K sobre la superficie de la muestra. Con esta información se puede determinar la cantidad de gas adsorbido por la muestra sólida analizada. Se obtienen isothermas de adsorción midiendo el volumen adsorbido por la muestra frente al cambio de presión en la fase gas. Mediante la metodología desarrollada por Brunauer, Emmett y Teller se puede determinar el área superficial de la muestra utilizando la siguiente fórmula [17]

$$(Ec\ 5) \quad S_g: \frac{VmAmN}{Vmol}$$

S_g : Superficie específica o área superficial

N : Número de Avogadro (6.0221×10^{23} /mol)

A_m : Área de la molécula adsorbida

V_m : Volumen Monocapa

V_{mol} : Volumen de un mol de gas en condiciones normales ($22.41 \text{ cm}^3/\text{mol}$)

2.2.4 Espectroscopía Raman

El análisis de la estructura del GO mediante espectroscopía Raman (DXR Raman Microscope, Thermo Scientific) permitió medir los cambios en la concentración relativa de los defectos locales o desordenes en las hibridaciones características del carbono, así como para determinar las señales características de los modos vibracionales, rotacionales y otros de baja frecuencia del carbono.

2.2.5 Espectroscopía UV-Vis

Para medir la absorbancia del óxido de grafeno se utilizó espectroscopía UV-Vis (Cary Series UV-Vis-NIR-Spectrophotometer Agilent Technologies) con esfera de integración. Para su medición, las muestras se colocaron en bolsas de polietileno de 1cm x 1cm, excepto el blanco en donde se utilizó una bolsa vacía. Se realizó un barrido de 100 a 800nm para su análisis. Se obtuvo también la λ_{max} . de absorción del colorante y la absorción a diferentes longitudes de onda, dependiendo de la muestra analizada.

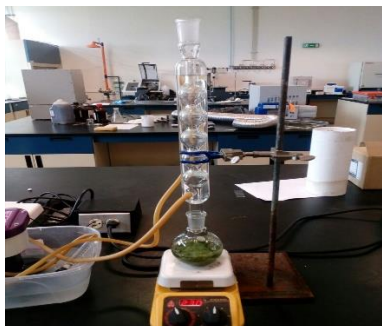
2.2.6 Espectroscopía de Infrarrojo con Reflexión Total Atenuada (ATR)

Para determinar los grupos funcionales de la muestra (GO), así como las vibraciones características de los compósitos organometálicos (ZnO-GO y TiO₂-GO) se utilizó un espectrofotómetro de Infrarrojo en donde la muestra se irradia con una luz infrarroja y el haz reflejado se direcciona hacia un cristal óptico de alto índice de refracción.

2.3 Recolecta y extracción de *azadirachta indica* (neem)

Se realizó la selección y la recolecta de las hojas de *Azadirachta indica* directamente de los árboles plantados en la Facultad de Agronomía, campus Marín, N.L., para después lavarlas y secarlas a temperatura ambiente por 24h. Por último, las hojas secas se pulverizaron en una licuadora y el polvo fino se guardó hasta su uso.

El extracto de Neem se obtuvo mediante una extracción con reflujo, utilizando agua como solvente a 50°C y un tiempo de 3 h. (Figura 6).



(a)



(b)

Figura 6. (a) Equipo de extracción con reflujo. (b) Polvo fino de Neem.

2.4 Síntesis *in situ* de compósitos de ZnO-GO y TiO₂-GO

Para la síntesis de los compósitos se pesaron 2.7 g de acetato de zinc (ZnO-GO) o 3.7 g de isopropóxido de titanio (TiO₂-GO), los cuales se disolvieron en 50 mL de agua destilada. Aparte, se mezclaron 5 mL de una solución de GO de concentración definida con 5 mL de extracto de Neem, esta mezcla se añadió a la solución de los precursores de los óxidos metálicos y se agitó por 1h. Se añadió lentamente 5 mL de hidróxido de sodio 1M, sirvió para precipitar el producto y para mantener un pH de 4. Se continuó con la agitación por 24h para su completa reacción (figura 7).



Figura 7. Síntesis de los compósitos ZnO-GO y TiO₂-GO.

2.5 Caracterización de los compósitos TiO₂-GO y ZnO-GO

2.5.1 Difracción de Rayos-x

La caracterización estructural de los compósitos se llevó a cabo mediante la técnica de difracción de rayos-X en polvo, la preparación de la muestra fue mediante la formación de pastillas, utilizando un difractómetro EMPYREAN con radiación de Cu K α ($\lambda = 1.5406\text{\AA}$, $V=45\text{Kv}$, $I=40\text{mA}$). Las mediciones se realizaron en un rango de $2\theta = 1^\circ$ a 70° con una hendidura de divergencia de 0.76mm, con un paso de 0.01 y 20s de permanencia en modo continuo, utilizando un portamuestras de acrílico para la deposición de la muestra. Mediante esta técnica se identificaron las fases presentes de los compósitos sintetizados comparándolos con los patrones de referencia de diferentes fases almacenadas en bases de datos (Crystal Reports).

2.5.2 Espectroscopía UV-Vis

El análisis mediante espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa se utiliza cuando el material presenta absorción en el rango de 190 a 800 nm. Al estar las muestras en estado sólido, como en el caso del su espectro tiene una tendencia cuya intensidad no tiene relación directa con la concentración, como sucede en los espectros de absorción en las muestras líquidas. Mediante estos espectros se logró estimar el valor del band-gap de los semiconductores.

2.5.3 Espectroscopía Infrarrojo

Los compósitos sintetizados fueron analizados mediante esta técnica para determinar cualitativamente la presencia de grupos funcionales correspondientes al óxido de grafeno y la aparición de las señales características de los semiconductores correspondientes al ZnO y al TiO₂.

2.6 Pruebas Fotocatalíticas

2.6.1 Reactor Fotocatalítico

Las reacciones de degradación de la rodamina B fueron realizadas en un reactor fotocatalítico tipo Batch, compuesto por 3 secciones.

- A) **Reactor:** Recipiente de vidrio en el cual ocurren las reacciones de degradación. Durante toda la reacción se mantiene la agitación constante a 1300 rpm.
- B) **Sistema de enfriamiento:** Este equipo tiene la función de recircular el agua a 18°C con un flujo de 15 L/min con el objetivo de mantener la temperatura de la solución donde se lleva a cabo la degradación del colorante.

- C) **Tapa del reactor:** Es la sección donde se coloca la lámpara de Xenón, cuenta con dos orificios, los cuales se pueden usar para tomar alícuotas para seguir la degradación, para suministrar oxígeno o para colocar un termómetro.



Figura 8. Reactor de fotocatalisis y sistema de enfriamiento.

2.6.2 Determinación de longitud de onda máxima, λ_{\max} , de Rodamina B

Para determinar la λ_{\max} de la Rodamina B se preparó una solución de patrón primario con una concentración de 10 ppm, la cual se diluyó hasta obtener una concentración de 0.5 ppm del colorante. A esta última solución, con la ayuda de un espectrofotómetro de UV-Vis, se le realizó un barrido desde los 200 nm hasta 800 nm, con una velocidad de 600 nm/min. De esta manera se obtiene la longitud de onda de máxima absorción.

2.6.3 Estabilidad de Rodamina B

Para determinar la estabilidad de Rodamina B se colocó una solución de 5ppm de este material en el reactor fotocatalítico. Después se tomaron 9 alícuotas en intervalos de 30min., manteniendo la irradiación con una lámpara de Xenón. Por último, se midió la absorbancia utilizando un Espectrofotómetro de UV-Vis.

2.6.4 Evaluación de la actividad fotocatalítica de los compósitos ZnO-GO y TiO₂-GO

Para todas las pruebas fotocatalíticas se trabajó con una disolución de 5 ppm de rodamina B en un volumen inicial de 250 mL. La fuente de irradiación fue una lámpara de Xenón de 5600K con un flujo luminoso de 85,000 luxes y radiación heterocromática. La lámpara emite una radiación

equivalente a la de radiación solar. Se realizó la curva de calibración usando los estándares de rodamina B previamente preparados.

La cantidad de fotocatalizador (ZnO-GO y TiO₂-GO) utilizada en todas las pruebas fue de 100 mg. El fotocatalizador se dispersó en la solución de rodamina B mediante ultrasonido durante 30 min, en seguida se alimentó la mezcla al reactor y se agitó por 1h para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción del fotocatalizador. Se tomaron muestras para su análisis cada 30min. (Espectrofotómetro UV Vis BioMate-3 Thermo Fisher Scientific) (**figura 9**, hasta que la rodamina B perdió completamente su color, considerando que se ha degradado totalmente a compuestos de menor peso molecular.



Figura 9. Reactor fotocatalítico para el seguimiento de la reacción de degradación de rodamina B

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presenta una discusión de los resultados obtenidos en la síntesis del óxido de grafeno y de los nanocompuestos ZnO-GO y TiO₂-GO, así como su caracterización. Se discuten además las propiedades fotocatalíticas de los nanocompuestos en la degradación de rodamina B.

3.1 CARACTERIZACIÓN DEL GRAFITO Y DEL ÓXIDO DE GRAFENO, GO

3.1.1 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman del grafito presenta dos bandas características, la denominada banda D en la posición 1385 cm⁻¹, asociada al desorden en este tipo de estructuras, y la denominada banda G, en la posición 1600 cm⁻¹ asignada al estiramiento de enlace de los pares de átomos de carbono sp². [15] La intensidad muy pequeña de la banda D en el grafito, es indicativo de una estructura muy ordenada, con pocos defectos e impurezas. En el óxido de grafeno la banda D, localizada en 1372 cm⁻¹, se ensancha y crece en intensidad, debido a la introducción de defectos (grupos oxigenados) en la estructura del material. La banda G también se ensancha, **figura 10**. Esta banda se localiza de nuevo en 1600 cm⁻¹.

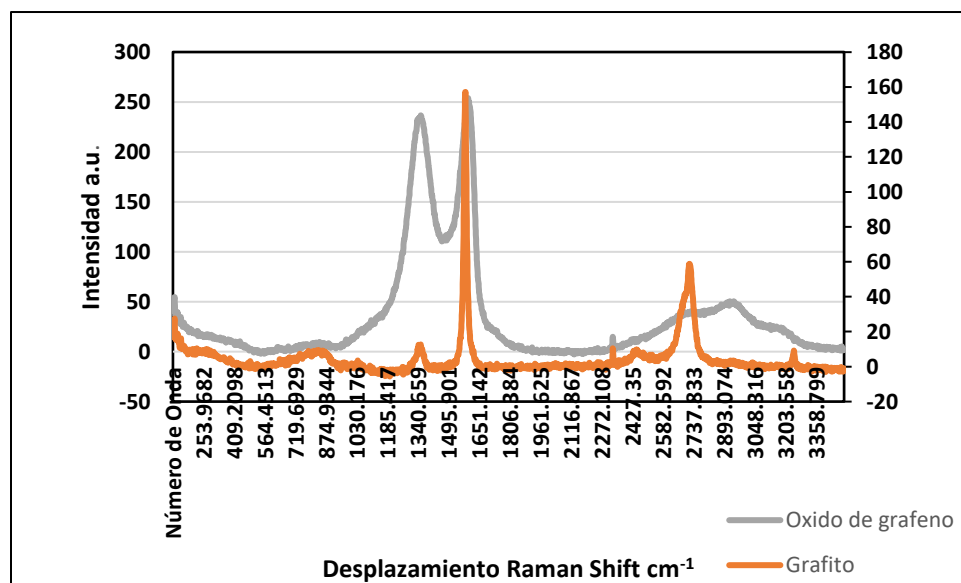


Figura 10. Espectro Raman del grafito y del óxido de grafeno.

3.1.2 Difracción de Rayos-x

Como se muestra en la **figura 11**, el grafito exhibe un alto grado cristalino con un pico de difracción fuerte y agudo a $2\theta=26.38^\circ$ que corresponde a la difracción del plano (002) con una distancia interplanar de 3.36 Å. Referente al óxido de grafeno, a $2\theta=11.8^\circ$ se encuentra un pico

que corresponde a la reflexión (001), indicando esto que el grafito ha sido parcialmente oxidado [16].Correspondiendo un incremento de la distancia interplanar de 3.36Å a 7.31-7.91Å, esto sucedió porque los grupos funcionales de oxígeno se unieron a ambos lados de la capa de grafeno durante su oxidación. Otro pico característico aparece alrededor de $2\theta = 26^\circ$, correspondiendo a la reflexión del plano (002) debido a la presencia de las capas de grafito.

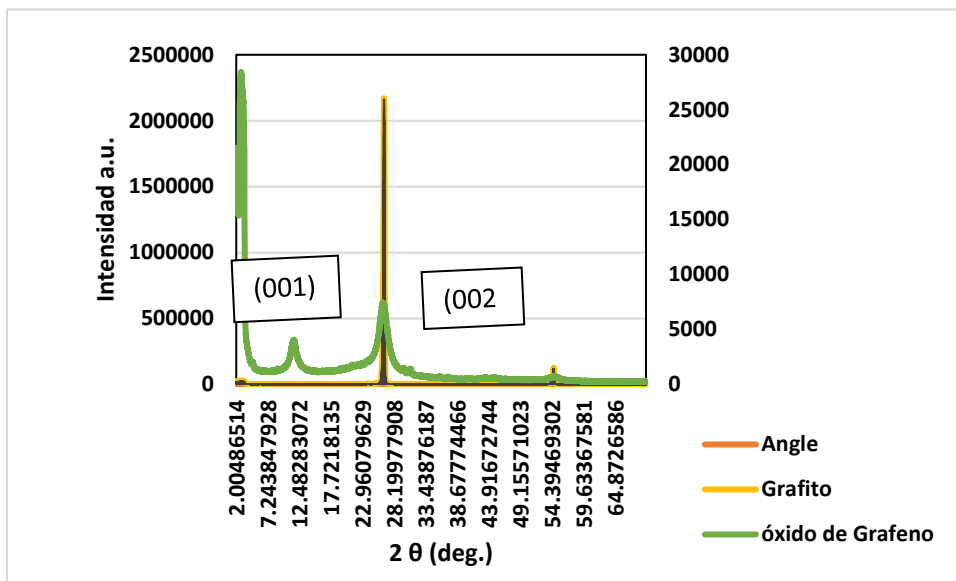


Figura 11. Difractograma de grafito y óxido de grafito.

3.1.3 Espectroscopía de Infrarrojo

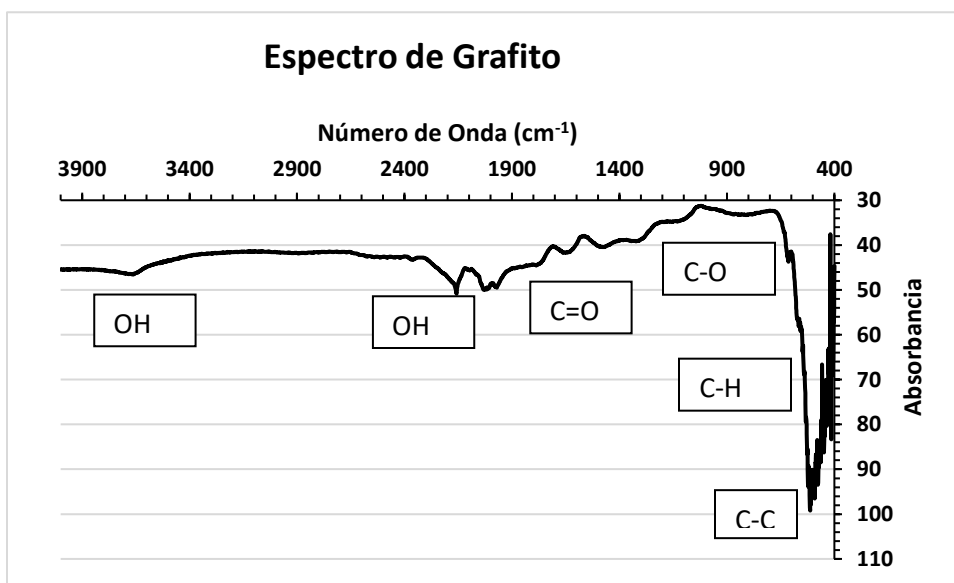


Figura 12. Espectro de Infrarrojo de Grafito.

En la **figura 12** se presenta una vibración de $1900-2200\text{cm}^{-1}$ que corresponde al -OH terminal, a 1600cm^{-1} se observa la señal del grupo carbonilo -C=O y a 1100cm^{-1} se encuentra la señal de tensión de enlace de C-H, a 500cm^{-1} se encuentra la señal tipo flexión de enlace C-C. En la **figura 13** se observa la vibración de $3100-3600\text{cm}^{-1}$ del grupo -OH, a 1600cm^{-1} se observa la señal del grupo carbonilo, a 1100cm^{-1} se detecta la señal de tensión de enlace de C-H dónde también se encuentra la señal de estiramiento del enlace C-O y a 500cm^{-1} se encuentra la señal tipo flexión de enlace C-C.

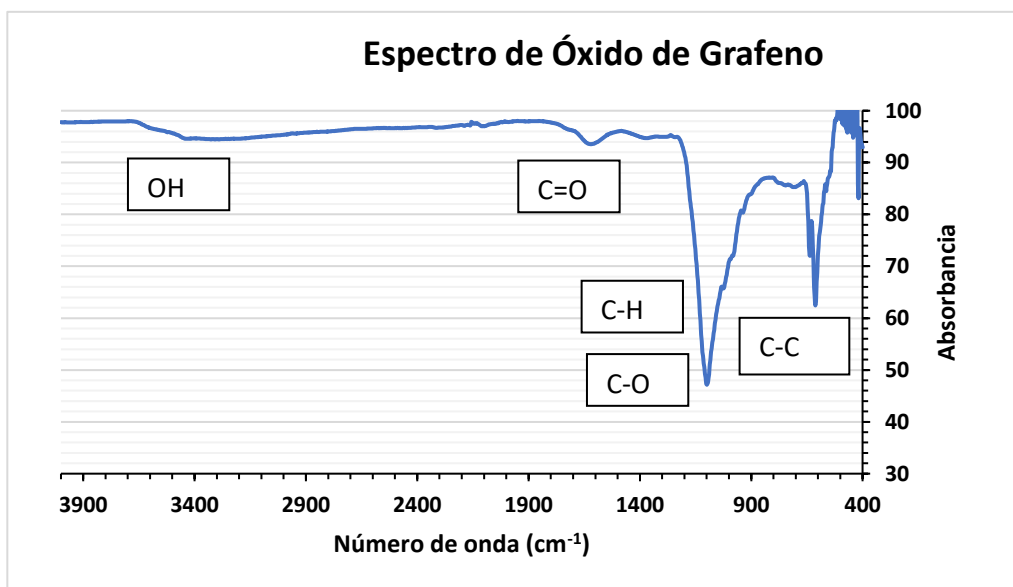


Figura 13. Espectro de Infrarrojo de óxido de grafeno.

3.1.4 Microscopía Electrónica de Barrido

En la **figura 14.a** se observa un grano de grafito, el cual se enfocó para su estudio más detallado. Las **Fig. 14.b y 14.c** se observa que la estructura del grafito está compactada en bloques, calculando diferentes espesores de las láminas, situándose éstos entre 137 y 281 nm. Las **Fig. 14.d y 14.e** muestran las láminas de GO con formas cuadradas y triangulares, esto debido a que al tratamiento del método Hummer's que se realizó para su oxidación cambió la morfología debido a la incorporación de grupos oxigenados en la red. En la **Fig. 14.f** se observan nanopartículas de diferentes tamaños en un rango 10-46 nm, las cuales posiblemente aparecieron por el tratamiento que se realizó a los reactivos durante el método Hummer's, [16].

3.1.5 Microscopía Electrónica de Transmisión

En la **figura 15.a y 15.b** se pueden observar los granos del GO en forma ovalada. En los otros incisos se presenta una magnificación de la zona presentada en **15.a**, en donde se puede apreciar la forma rectangular de las láminas de las moléculas de GO con un tamaño de 50 nm.

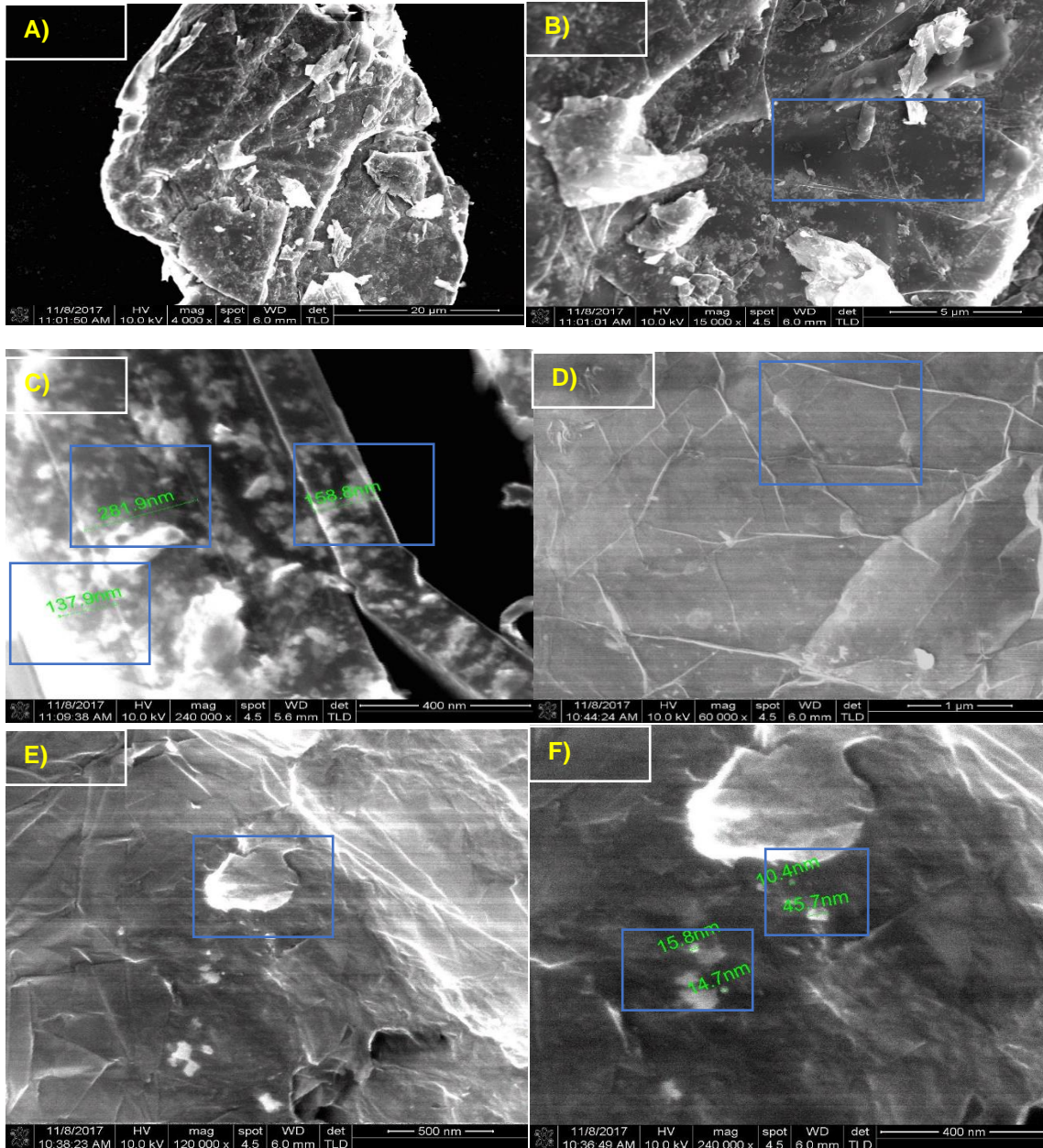


Figura 14. Micrografías de SEM de Grafito y óxido de Grafeno.

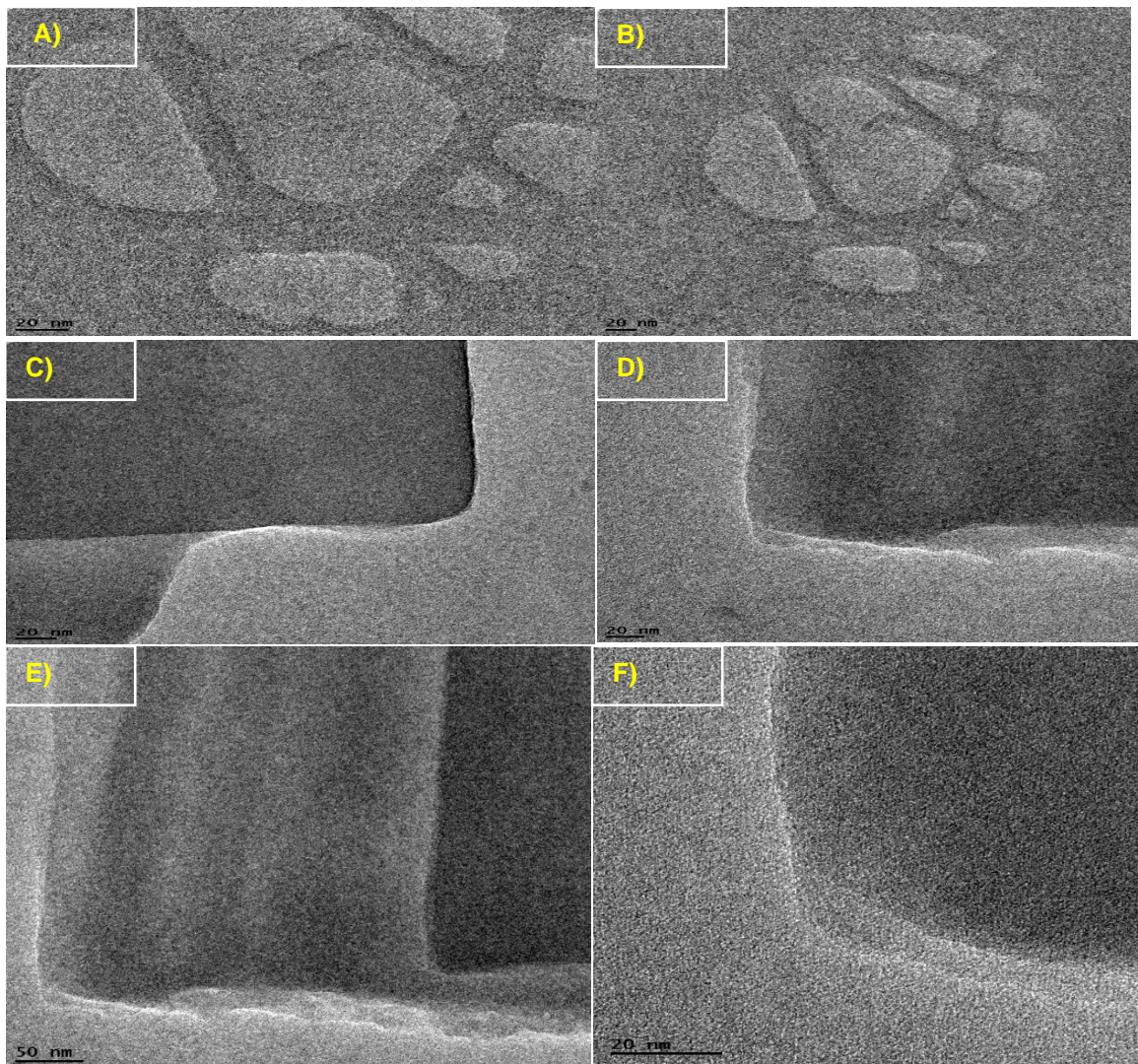


Figura 15. Micrografías de TEM de óxido de Grafeno.

3.1.6 Espectroscopía UV-Vis

En la **figura 16** se compara el espectro UV-Vis del grafito y óxido de grafeno. De esta gráfica se puede determinar la longitud de onda máxima de la absorción de los diferentes grupos funcionales en las moléculas. Debido a las transiciones presentes se determina que la molécula contiene doble enlace. Así, para el óxido de grafeno, la λ_{\max} se encuentra a 230 nm, sitio donde ocurre la transición π - π^* de los enlaces C-C y el otro a 285 nm, que describe la transición n- π^* de los enlaces C=O, lo cual concuerda con lo reportado en la literatura [18].

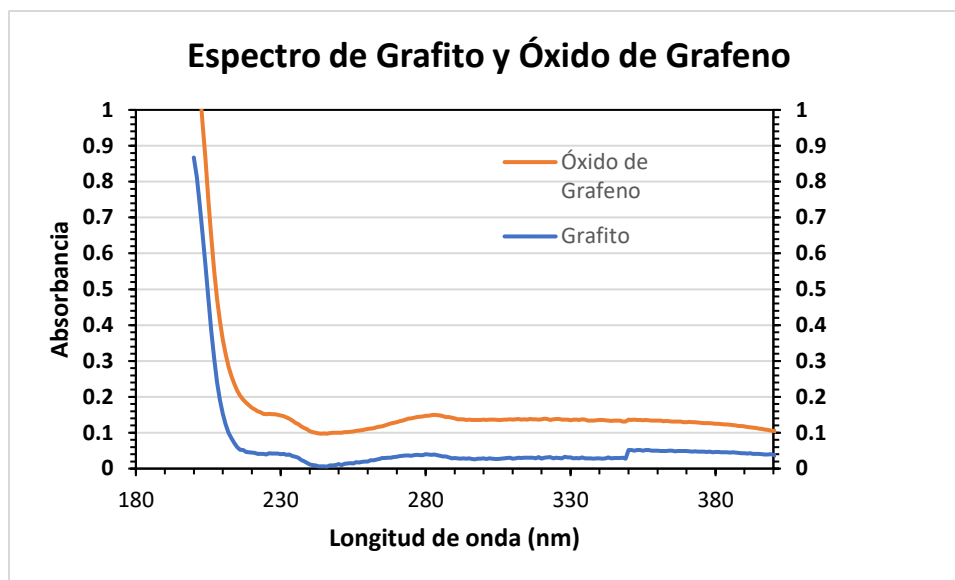


Figura 16. Espectro de UV-Vis de Grafito y óxido de Grafito.

3.1.7 Isotermas de adsorción-desorción N₂ (BET)

En la **figura 17** se presenta la isoterma de adsorción del óxido de grafito, la cual permite determinar la adsorción-desorción del N₂ en función de la presión del gas y, a su vez, determinar el área superficial del GO y el tamaño de poro. De acuerdo a la forma de la gráfica de adsorción, se puede suponer que se basa en adsorción en función de la presión mediante microporos que adsorben en la superficie, presentando monocapas y posibles multicapas. De acuerdo a los cálculos realizados, la capacidad de adsorción de la primera capa es de 5.7 cm³/g, (Salió de una fórmula de adsorción de monocapa) la diferencia de energía entre las moléculas adsorbidas entre la primera capa y las siguientes es de 0.7582(no presenta unidades porque es un valor C), el área superficial es de 24.9 m²/g, el volumen de poro es de 0.0261 cm³/g y el diámetro de poro es de 4.198 nm. **[17]** Para valor un dato que no sea erróneo, Si se realizó el análisis BJH para determinar el tamaño de los poros que puede tener efecto en la velocidad de reacción, así mismo se pudo calcular la distribución de los tamaños de poros. No llega a 1.0 en el eje x debido a que Po siempre tiene valores mayores que P.

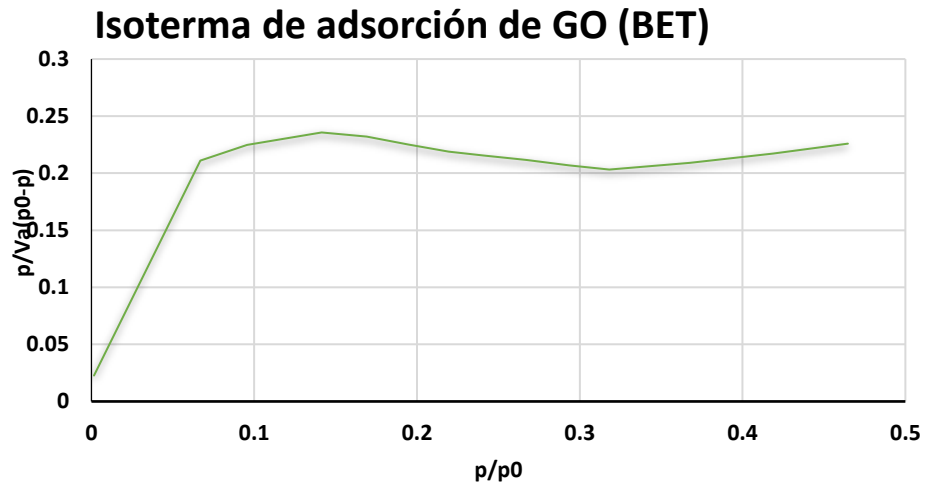


Figura 17. Isotherma de adsorción de GO (BET).

3.2 Caracterización del compuesto ZnO-GO

El compuesto ZnO-GO se sintetizó *in situ* mediante química verde utilizando extracto de Neem como agente reductor, como precursores se usaron acetato de cinc y óxido de grafeno en disolución acuosa a diferentes concentraciones (**0.2,0.4,0.6,0.8,1.0 y 1.2 % de GO**) El compuesto cambió de color, haciéndose más oscuro a medida que se incrementó la concentración de óxido de grafeno (**figura 18**).



Figura 18. Compósito de ZnO-GO.

3.2.1 Espectroscopía Raman

En la **figura 19** se comparan los espectros del GO y del compuesto ZnO-GO. En ellos se identifican la banda G, $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$, que se relaciona con la hibridación sp^2 de los átomos de carbono y la banda D, $\sim 1330 \text{ cm}^{-1}$, que nos da un indicio del grado de desorden estructural. La relación I_D/I_G pasó de 1.03 para el GO a 0.948 para el compuesto por lo que, muy probablemente, al añadir ZnO a la estructura del GO exista una mayor compenetración entre estos dos materiales, aumentando el grado de orden. Presentaron el compuesto y el grafeno en el mismo desplazamiento de Raman.[26]

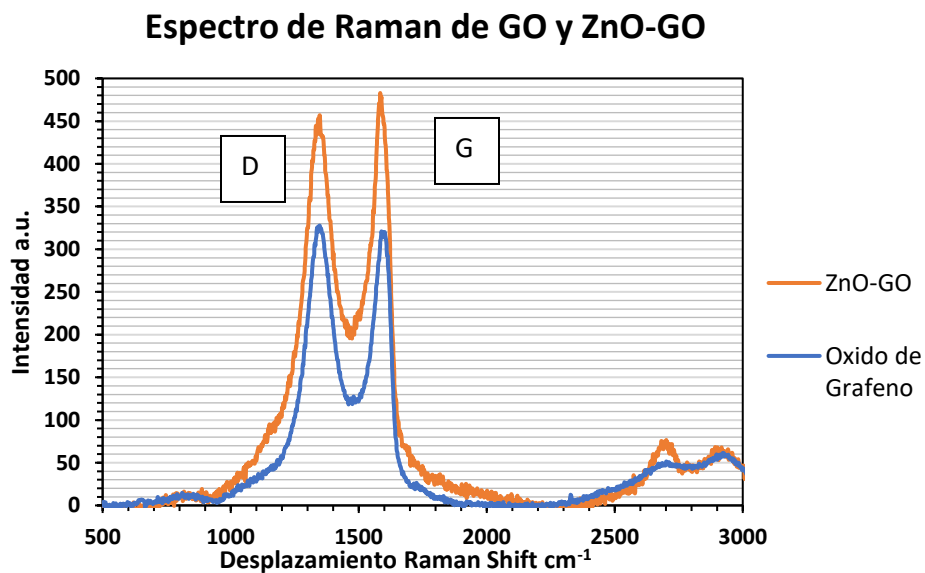


Figura 19. Espectro de Raman de óxido de grafeno y del compuesto ZnO-GO.

3.2.2 Difracción de Rayos-x

Los resultados de la Difracción de Rayos-x se muestran en la **Figura 20**. Los diagramas de difracción fueron muy similares, salvo por el pico significativo a 11° y otro a 20° para el ZnO-GO, correspondiendo éstos a los planos 001 y 002 del GO parcialmente oxidado, esto debido al grafito que no se oxido completamente se desplazan a valores más bajos de 2θ . Los otros picos corresponden al ZnO en forma de hexagonal wurtzita. La **tabla 10** resume la localización de los picos del difractograma de ZnO-GO, así como los planos de difracción correspondientes. De acuerdo a JCPDS No. 36-1451, presentan los valores del semiconductor estudiado (ZnO-GO). Y los patrones de difracción se deben al GO en el compsito.

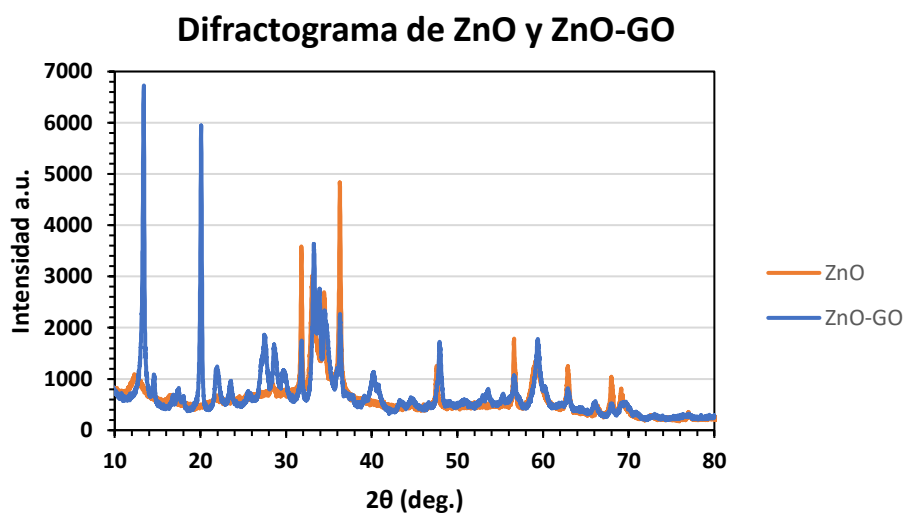


Figura 20. Diffractograma de ZnO y del compuesto ZnO-GO.

Tabla 4. Patrones de difracción de ZnO-GO.

Angulo (2θ)	Planos
11	001
20	002
31	100
34	002
36	101
48	102
57	110
67	112
69	201

3.2.3 Espectroscopía de Infrarrojo

En la **figura 21** se presentan las bandas de absorción características del ZnO; A 300 cm^{-1} y a 1389 cm^{-1} se localizan aquellas que corresponden al estiramiento y deformación de los grupos OH del agua adsorbida en la superficie de las partículas, mientras que a 650 cm^{-1} se presenta la banda de estiramiento y deformación del enlace Zn-O, asimismo la figura incluye espectro el espectro ZnO-GO dónde en un rango, a 1600 cm^{-1} se observa la señal del grupo C=O, a 1160 cm^{-1} se observa la señal del enlace característico del C-O, a 1100 cm^{-1} la señal característica entre C-O de tipo

estiramiento, así mismo se presenta a la misma longitud de onda a 1100 cm^{-1} el enlace característico C-H de tipo tensión y en un rango de $500 - 900\text{ cm}^{-1}$ se determinó la señal de enlace Zn-O. Mediante este espectro se puede diferenciar el cambio en la intensidad y en las bandas que aparecieron características del óxido de Grafito. En el enlazados en las aristas de los átomos de Zn del soporte (ZnO). En las regiones de baja energía del espectro, se observaron tres bandas de absorción que están solapadas ubicadas en 876 cm^{-1} , 708 cm^{-1} y 554 cm^{-1} que correspondieron a vibraciones de tipo flexión de los grupos ZnO. Los grupos carbonilos C=O y grupos COOH a 1719 cm^{-1} , el anillo simétrico C-O-H vibración de deformación es observado a 1161 cm^{-1} . Se observaron las mismas señales de estiramiento entre ZnO-GO y ZnO pero prácticamente son iguales este último y se observa un desplazamiento en el vOH a menor número de onda debido a la interacción con el GO disminuye su absorbanza debido al enlace formado en el compuesto.[27]

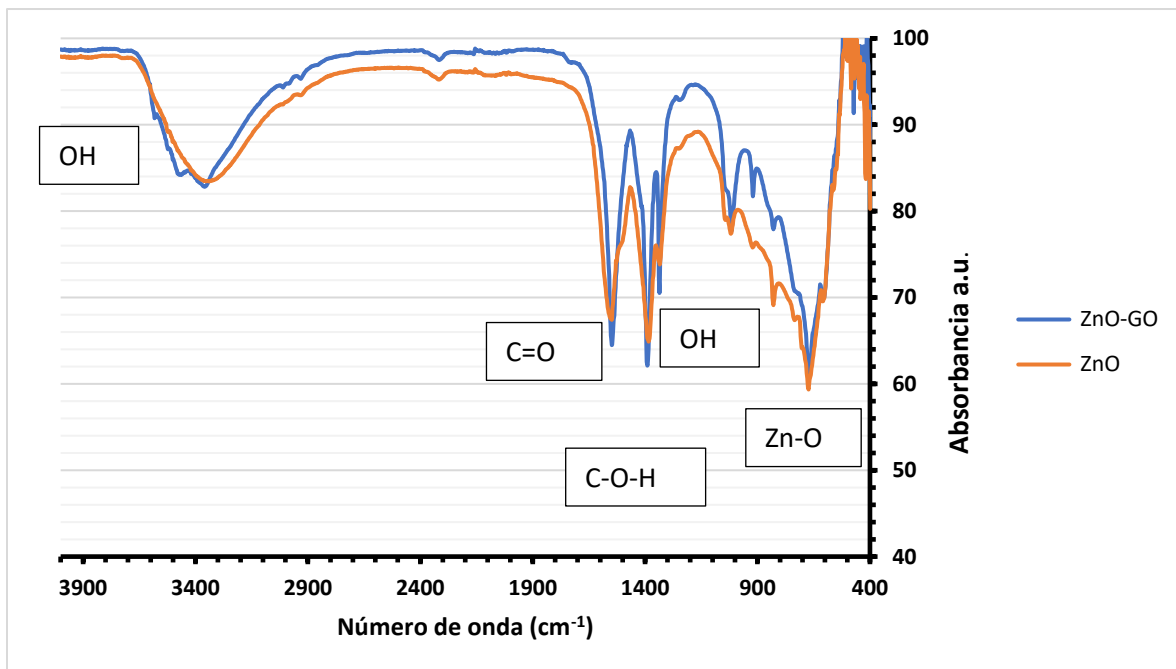


Figura 21. Espectro de Infrarrojo de ZnO y ZnO-GO.

3.2.4 Microscopía Electrónica de Barrido

3.2.4.1 ZnO

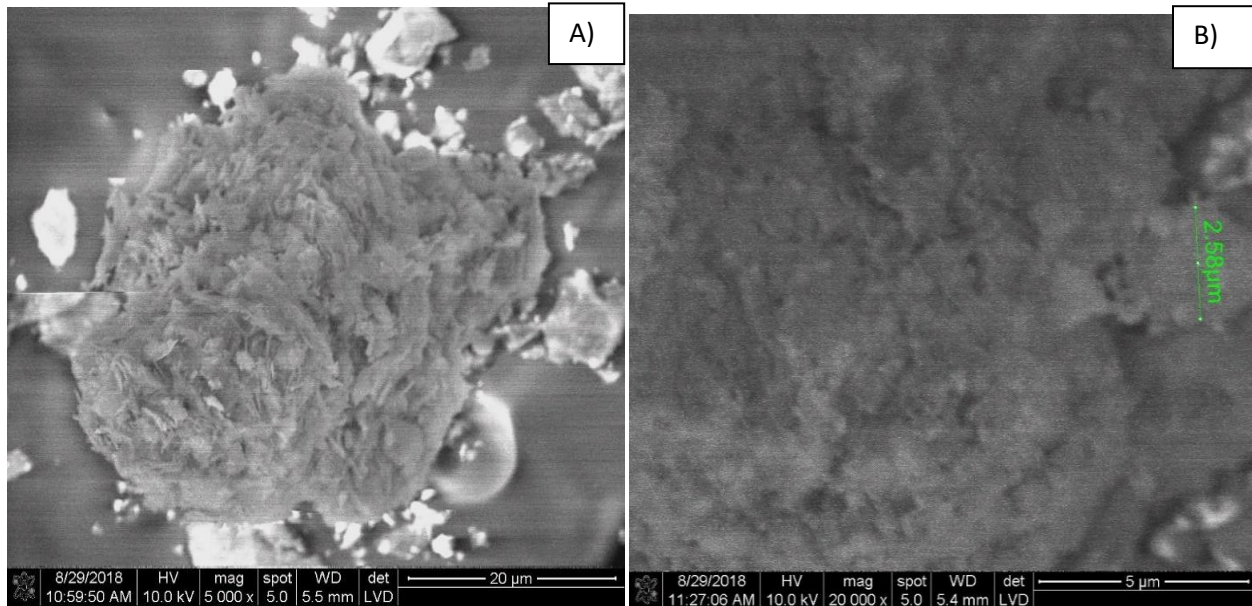
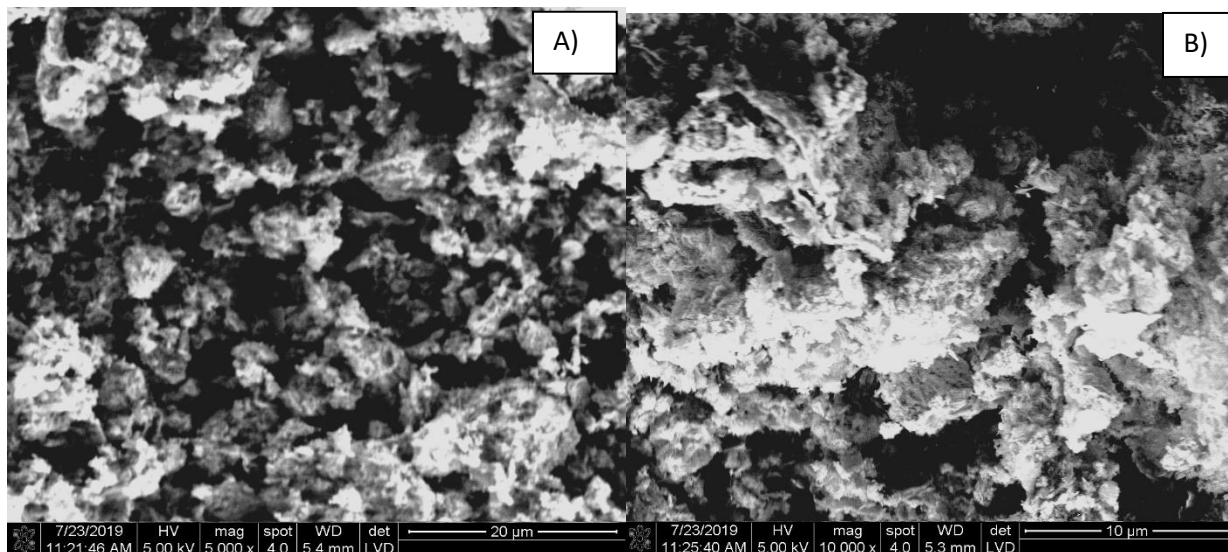


Figura 22. Micrografías de SEM de ZnO.

En la **figura 22.a** se observan las partículas de ZnO aglomeradas, de tamaño micrométrico, también se observan partículas dispersas en forma de hojuelas. En la **Fig. 22.b** se observan partículas arriba de 2.58 µm de manera esférica comparadas con el 22.a se presentan de manera más uniforme. La mayoría de las imágenes capturadas presentaron este misma forma y tamaño, por lo que junto al óxido de grafeno varía su forma al incorporando a la matriz.

3.2.4.2 ZnO-GO

En la **figura 23.a y 23.b** se observan las partículas de ZnO-GO en forma de hojuelas, mientras que en **23.c y 23.d** se presenta la composición elemental de la muestra, existiendo un 65% de Cinc (azul), 28% de Oxígeno (verde) y un 7% de Carbon (No interfiere) mostrando su estabilidad a



través de la uniformidad de colores en la imagen. Presentando un tamaño micrométrico y forma regular.

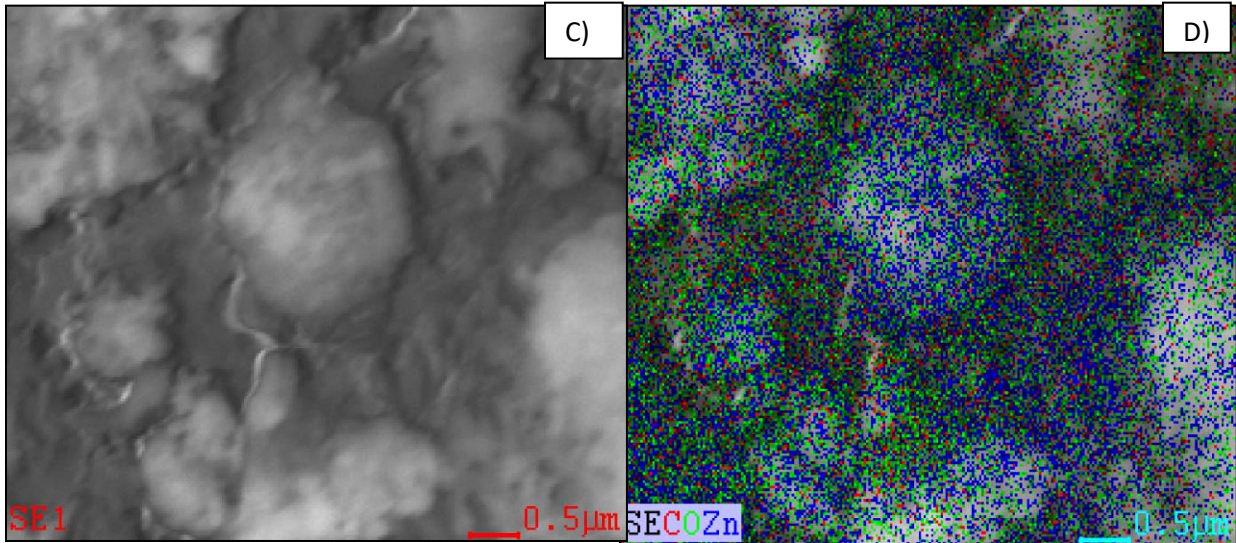


Figura 23. Micrografía de SEM ZnO-GO mediante EDAX.

En la **figura 24** se observa a 1.1 keV la energía característica en la que dispersa el Cinc, a 0.6keV se encuentra el Oxígeno y a 0.4 keV se encuentra el Carbono. Se separa con spray a presión.

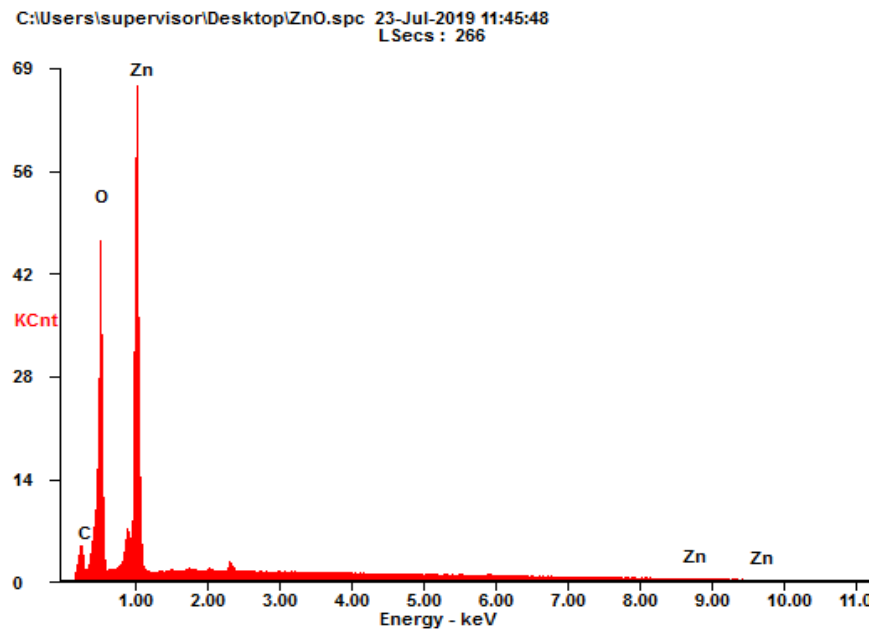


Figura 24. Espectro de Análisis de Dispersión de Rayos-X (EDAX) de ZnO-GO.

3.2.5 Espectroscopía UV-Vis

En la **figura 25** se observa a 225 nm la señal asociada a la transición electrónica de los enlaces π a π^* de los anillos aromáticos, que corresponden al C-C. Las transiciones de n a π^* de los enlaces C=O aparecen a 300 nm. Finalmente, el pico de absorción alrededor de 370 nm se asigna normalmente a la transición del electrón de la banda valencia a la banda de conducción. Usando este último valor, se calculó la energía de bandgap del semiconductor, obteniéndose un valor de 3.35 eV, el cual concuerda con los valores reportados en la literatura del orden de 3.3 eV.[30]

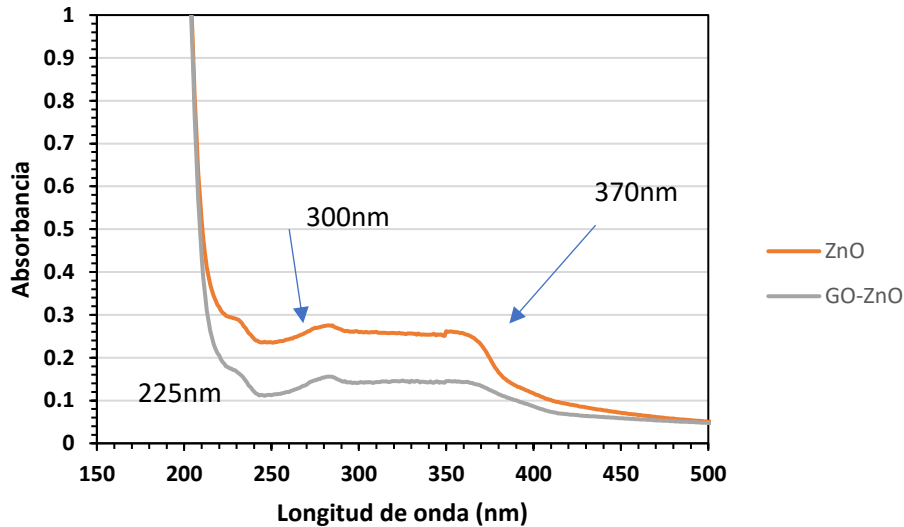


Figura 25. Espectro de UV-Vis de ZnO y GO-ZnO.

3.2.6 Isothermas de adsorción-desorción (BET)

De acuerdo a la forma de la gráfica de la **Figura 26**, se puede suponer que se basa en adsorción mediante poros que adsorben en la superficie, presentando monocapas porque dependiendo el tipo de adsorción varía el tipo de gráfico; no se realizó el análisis BHJ, de acuerdo a los cálculos realizados, la capacidad de adsorción de la primera capa es de 13.02 cm^3/g , la diferencia de energía entre las moléculas adsorbidas entre la primera capa y las siguientes es de 23.778, el área superficial es de 56.7 m^2/g , el volumen de poro es de 0.57 cm^3/g y el diámetro de poro es de 40.1 nm.

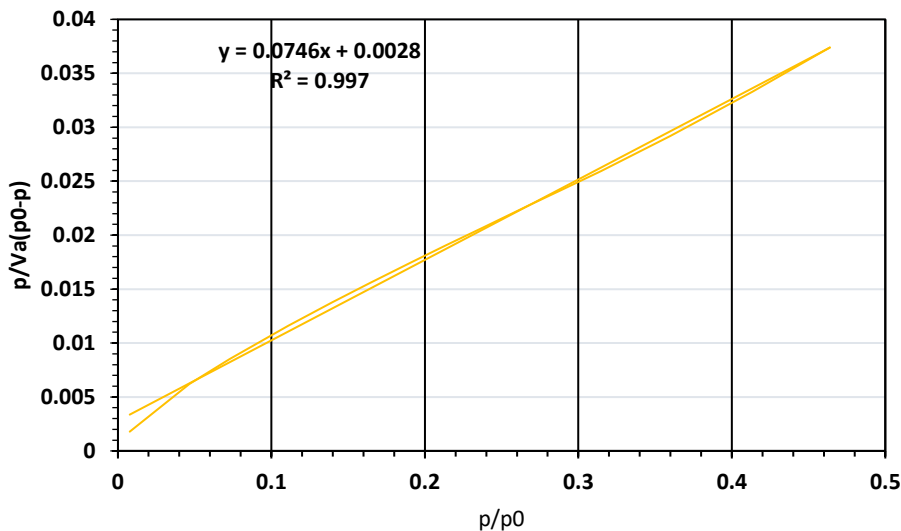


Figura 26. Isotherma de Adsorción de ZnO-GO (BET).

3.3 Caracterización del compuesto TiO₂-GO

El compuesto TiO₂-GO se sintetizó *in situ* mediante química verde utilizando extracto de Neem, los terpenoides son la sustancia activa, (C₅H₈) como agente reductor; como precursores se usaron isopropóxido de Titanio y óxido de grafeno en disolución acuosa a diferentes concentraciones (rango de 0.2 a 1.2 % del precursor GO). El compuesto cambió de color, haciéndose más oscuro medida que se incrementó la concentración de óxido de grafeno (**figura 28**).

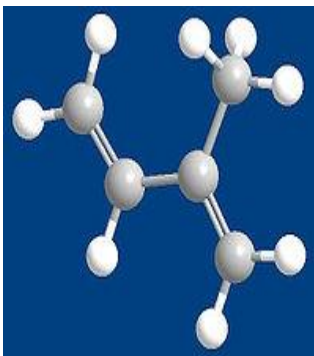


Figura 27. Unidad Química de los terpenos

La reacción de oxidación ocurre al formarse TiO₂ acoplada con el óxido de grafeno formando su estructura cristalina obteniendo un polvo amarillo después de su síntesis y secado a 80 °C.



Figura 28. Compósito de TiO₂-GO

3.3.1 Difracción de Rayos-x

La formación de las nanopartículas de TiO₂ sintetizadas usando el extracto de las hojas de Neem fue analizado por difracción de rayos-x. Los picos que se presentan en la **Figura 29** corresponden al TiO₂, en su forma anatasa, con una estructura tetragonal centrada en las caras [32]. La **tabla 5** presenta un resumen de los planos de difracción encontrados.

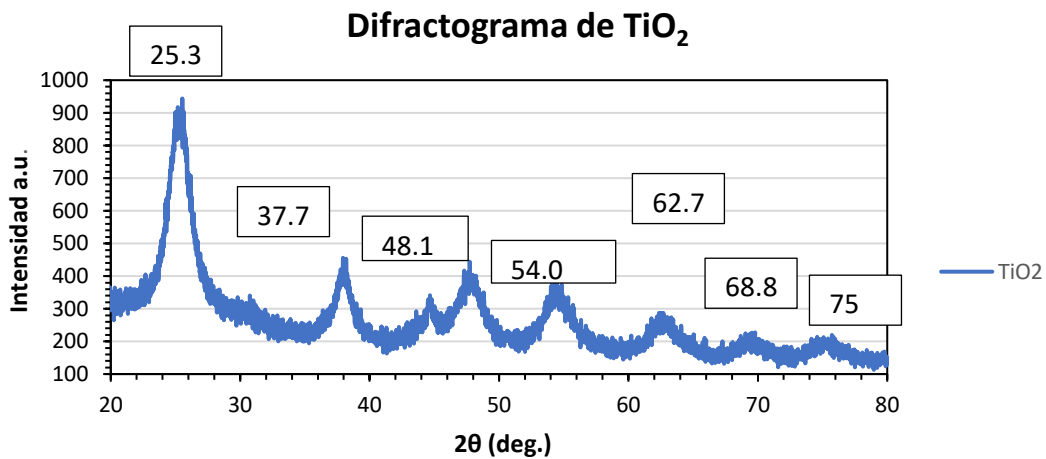


Figura 29. Difractograma de TiO₂.

Tabla 5. Patrones de Difracción de TiO₂

Planos	Ángulos (2θ)
101	25.3
004	37.7
200	48.1
105	54
204	62.7
116	68.8
215	75

En la **figura 30** se presenta el difractograma del compuesto TiO₂-GO, observándose un pico a 11.8° debido al tratamiento de oxidación realizado al grafito. A 25° se traslapa el pico del grafito al pico característico del TiO₂ anatasa que difracta a 25.3°, por lo cual su intensidad no es muy grande. El pico de difracción a 20°, con una intensidad muy grande, no está relacionado con el semiconductor ni con el óxido de grafeno, por lo que muy posiblemente se deba a contaminación de la muestra por que la muestra presenta este patrón de difracción. La **tabla 6** enlista los diferentes planos de difracción identificados en el compuesto. **[41]**

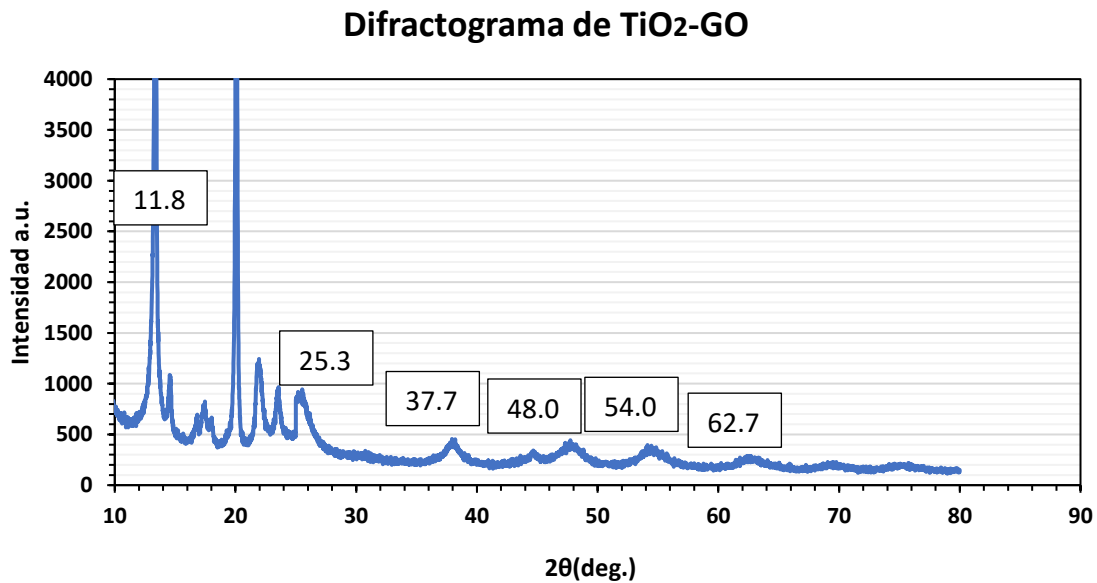


Figura 30. Difractograma de TiO₂-GO.

Tabla 6. Patrones de Difracción de TiO₂-GO

Planos	Ángulos (2θ)
001	11.8
101	25.3
004	37.7
200	48.1
105	54.0
204	62.7
116	68.8
215	75

3.3.2 Espectroscopía de Infrarrojo

En el espectro de TiO₂ en la **Figura 31** se muestra una banda de absorción ancha ubicada entre 2900 y 3500 cm⁻¹, la cual representa el modo de vibración molecular de los grupos hidróxilos terminales (vOH), enlazados en las aristas de los átomos de Ti. Las bandas a 520 y 700 cm⁻¹ corresponden a modos vibracionales del grupo funcional Ti-O-Ti, y la banda a 600 cm⁻¹ se puede asociar al grupo funcional Ti-O. El traslape de las bandas es la causa de que se perciba una sola banda ancha en esa zona. En el caso del espectro TiO₂-GO se observan las mismas señales que las del TiO₂, pero son más intensas, observándose un corrimiento de la banda OH a mayor número de onda.[41]

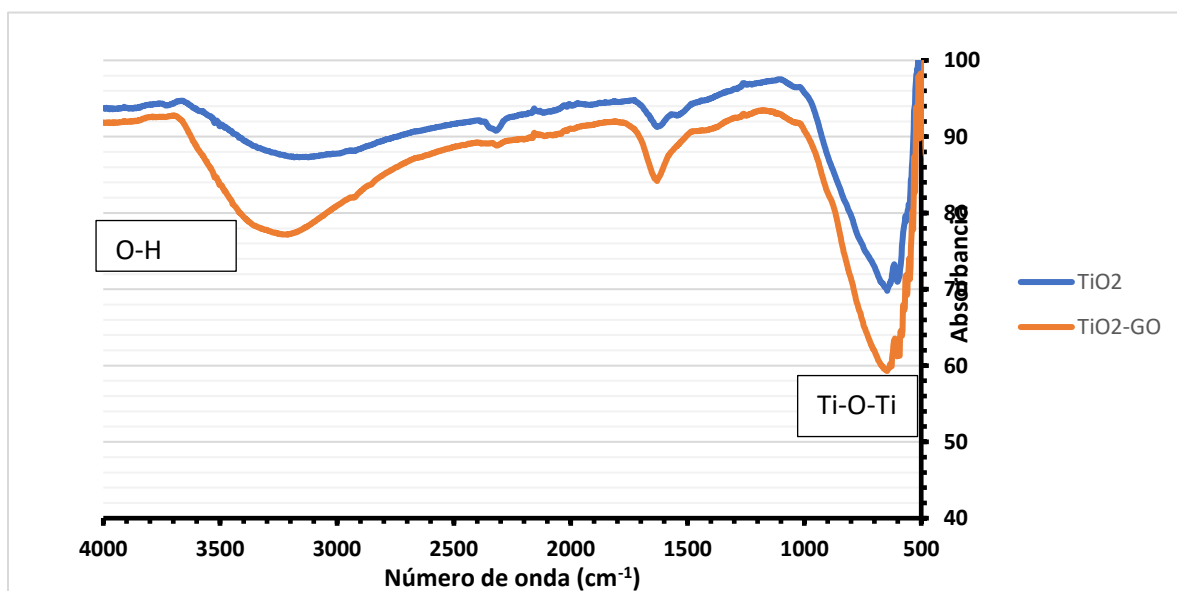


Figura 31. Espectros de Infrarrojo de TiO₂ y TiO₂-GO.

3.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido

En la **figura 32.a** se observa la forma semiesférica de las partículas de TiO_2 , las cuales forman aglomerados. Las partículas tienen un tamaño de pocas micras, en la **Fig. 32.b**, se muestra de manera selectiva una partícula aglomerada de $3.03 \mu\text{m}$.

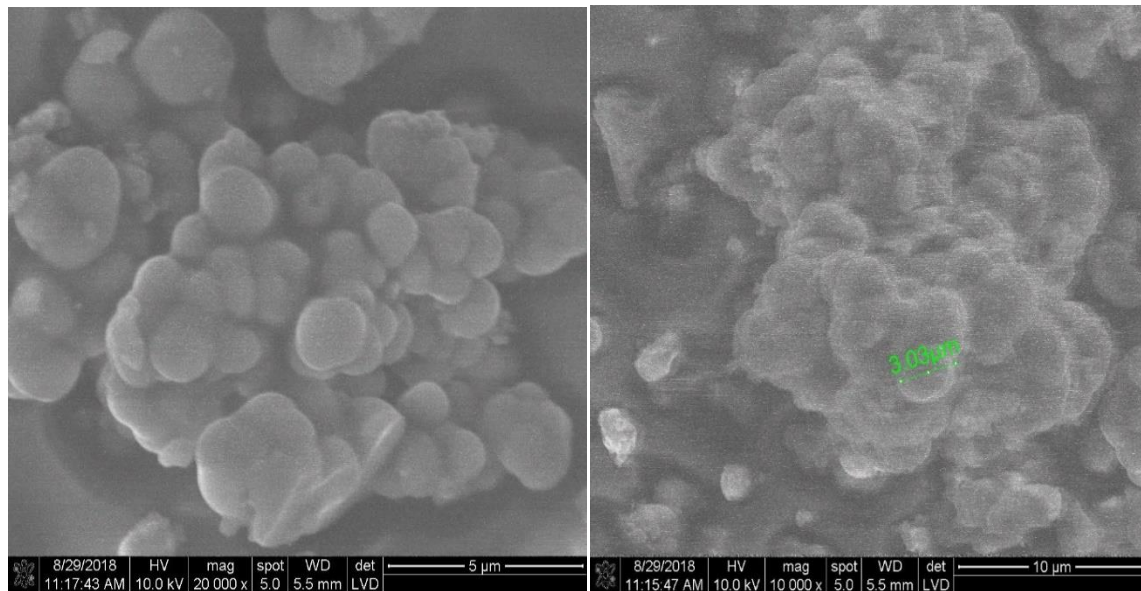


Figura 32. Micrografías de SEM de TiO_2 .

En la **figura 33** se muestran los resultados del análisis elemental realizado en la muestra del compuesto. Se observa dentro de la zona delimitada por la línea roja (**Fig 33.a**), un porcentaje elevado de Ti (color azul) y de oxígeno (color verde), correspondiendo esta zona al TiO_2 , mientras en las fronteras se observa carbono (rojo) y de nuevo oxígeno, siendo ésta una zona donde está el óxido de grafeno, si afecta la cinta de grafito, pero se usa también cinta de cobre (**Fig. 33.b**). Los porcentajes en los que están presentes los elementos en la zona analizada se presentan en la **tabla 7**, así como las energías de dispersión de estos (**Fig. 33.c**).

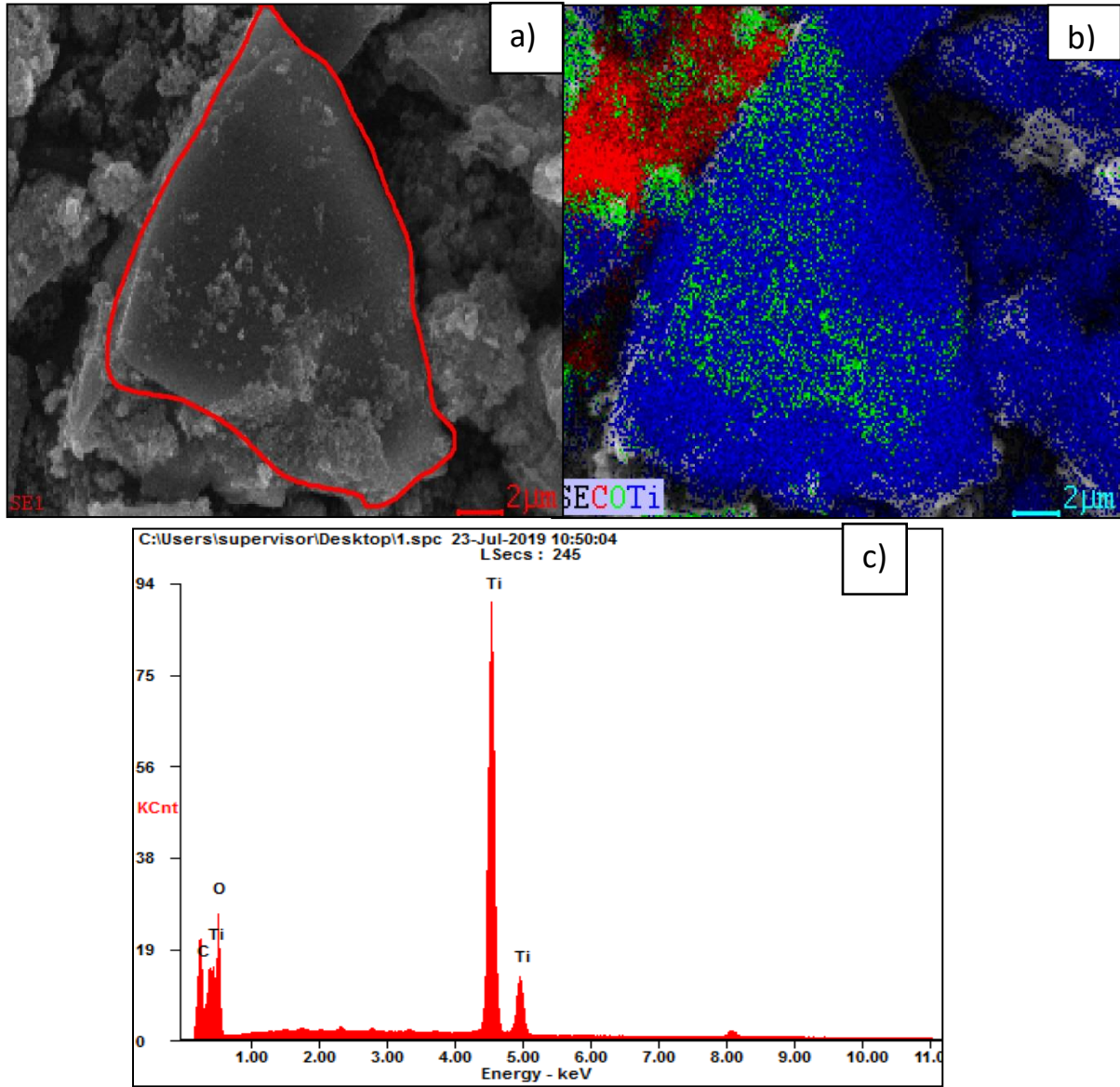


Figura 33. Micrografía de TiO₂-GO.

Tabla 7. Porcentaje Atómico de TiO₂-GO.

Elemento	Wt %	At%	Energía, keV
CK	10.42	22.30	0.4
OK	27.73	44.53	0.6
TiK	61.85	33.17	4.7

Sí interviene la cinta de grafito en el análisis, pero para eso se utiliza otra cinta de otro elemento.

3.3.4 Espectroscopía UV-Vis

En la **figura 34** se observa un ligero desplazamiento en la absorción en el máximo de absorción a 340 nm del compuesto hacia mayores longitudes de onda debido al óxido de grafeno, pero la absorción en el TiO_2 es mayor en todo el rango de longitudes debido que a su menor tamaño nanométrico habría mayor absorción. Las partículas metálicas exhiben un espectro UV-Vis caracterizado por una banda en el visible conocida como plasmón, (la posibilidad de aumentar el valor de absorción, asimismo obtener mayor energía, con este dato se podrían realizar más análisis de tamaño nanométrico con el GO. El valor calculado de bandgap se sitúa en una longitud de onda del orden de los 357 nm, lo cual trae como consecuencia una disminución de la energía de bandgap, pasando de 3.76 eV para el TiO_2 puro a 3.47 eV para el compuesto, valor que no está muy lejos del 3.2eV reportado en la literatura. [42]

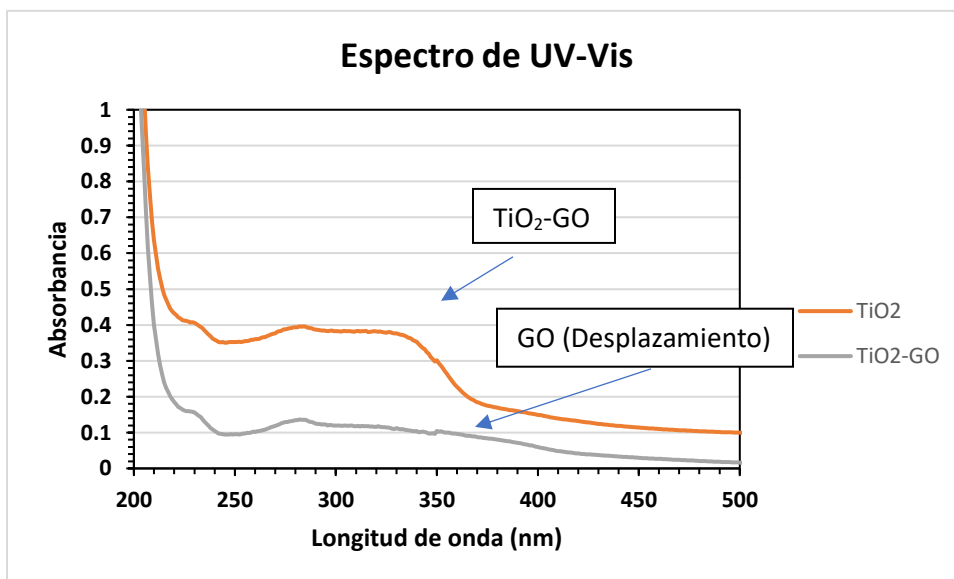


Figura 34. Espectro de UV-Vis de TiO_2 y TiO_2 -GO.

3.3.5 Isotermas de Adsorción-BET

En la **figura 35** Se presenta una isoterma de adsorción muy similar a la reportada en la **figura 26** para el ZnO -GO, por lo que las conclusiones son las mismas. De nuevo podemos decir que la adsorción se da mediante poros que adsorben en la superficie, presentando monocapas; de acuerdo a los cálculos realizados, la capacidad de adsorción de la primera capa es de $66.43 \text{ cm}^3/\text{g}$, la diferencia de energía entre las moléculas adsorbidas entre la primera capa y las siguientes es

de 78.2, son anuladas las unidades, la adsorptividad es de $289 \text{ m}^2/\text{g}$, el volumen de poro es de $0.46 \text{ cm}^3/\text{g}$ y el diámetro de poro es de 6.34 nm .

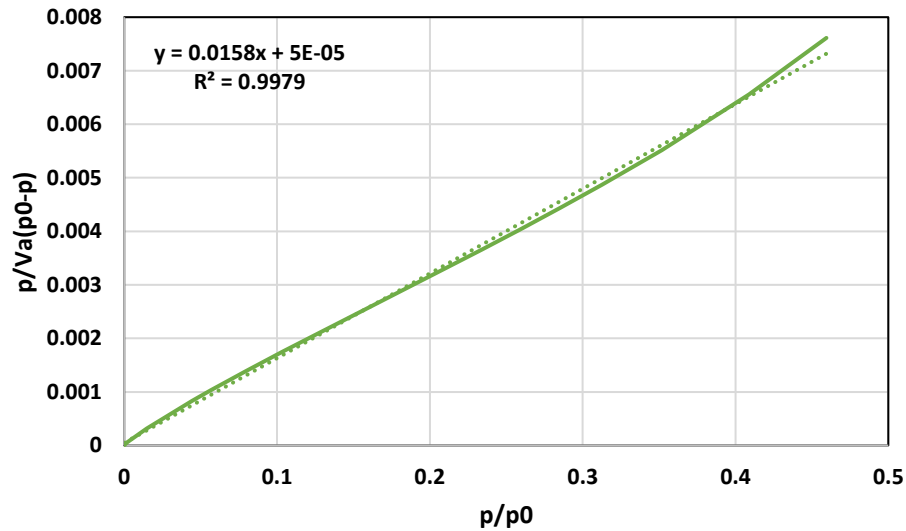


Figura 35. Isoterma de Adsorción de $\text{TiO}_2\text{-GO}$ (BET).

3.4 Concentración de la Rodamina B en función de la absorbancia

Antes de realizar las pruebas de fotocatalisis, se realizó una curva de calibración para obtener una relación matemática que permitiera calcular la concentración de RhB en función de la absorbancia registrada. Para determinar la concentración se empleó el método de colorimetría. Una porción de una solución de Rodamina B con concentración de 100 ppm se colocó en una celda de cuarzo y con un espectrofotómetro UV-Vis se determinó que la máxima absorción de la solución se encuentra a una longitud de onda de 554 nm (Figura 36). Conociendo este dato, se midió la absorbancia de soluciones de Rodamina B a distintas concentraciones (**0, 0.5, 1, 2, 3, 4, 6, 8 y 10 ppm**) a $\lambda_{\text{máx}}=554\text{nm}$. Con los datos obtenidos se realizó una gráfica de absorbancia en función de la concentración de rodamina, teniendo así la curva de calibración (Figura 36). De esa manera se estimó la concentración de rodamina en función de la absorbancia de las alícuotas a distintos intervalos de tiempo de irradiación de las muestras.

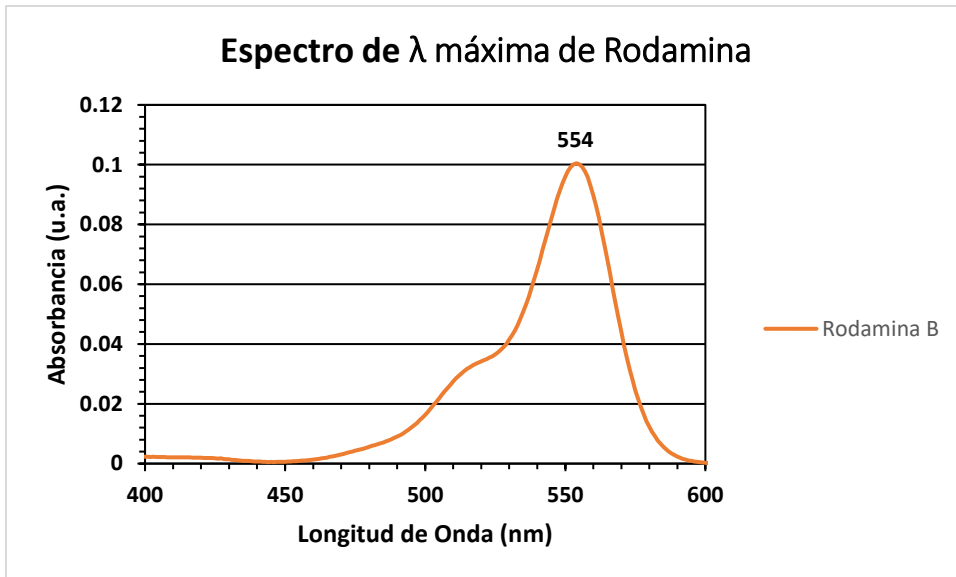


Figura 36. Espectro de longitud de onda Máxima de Rodamina B.

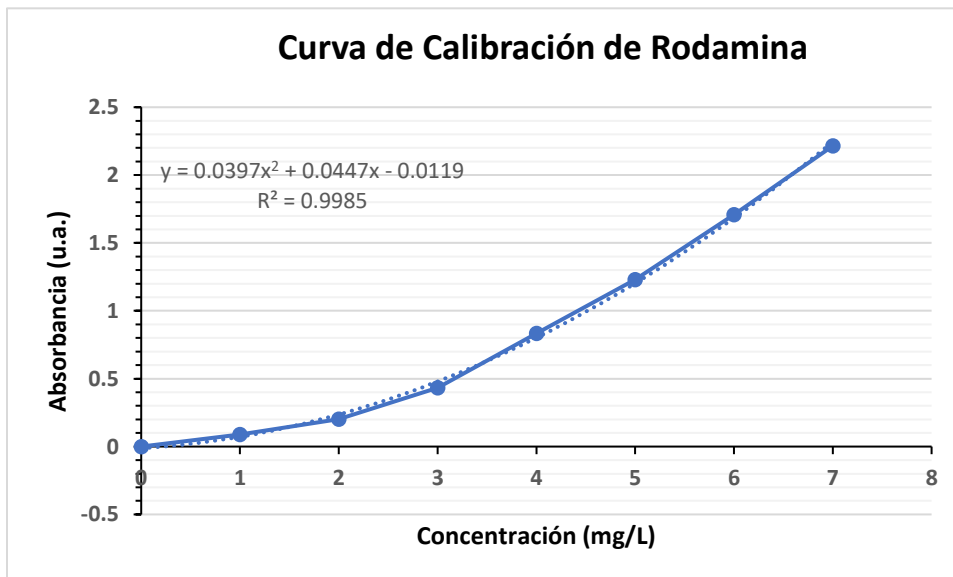


Figura 37. Curva de Calibración de Rodamina B a $\lambda = 554$ nm.

3.4.1 Evaluación de la actividad fotocatalítica del Compósito ZnO-GO

En la **figura 38** se presentan las curvas de degradación de la RhB, tanto para el ZnO como para el compuesto ZnO-GO, cuando fueron sintetizados se realizó un estudio de degradación de la rodamina B. Se observa claramente la gran diferencia que existe al añadir óxido de grafeno a la estructura de ZnO, degradando el compuesto arriba del 90% de la RhB en 4h. Esta diferencia se debe en parte a las propiedades de conducción electrónica del grafeno y, por otra, al incremento en la cantidad de área superficial, aumentando la cantidad de especies orgánicas adsorbidas en la superficie del fotocatalizador.

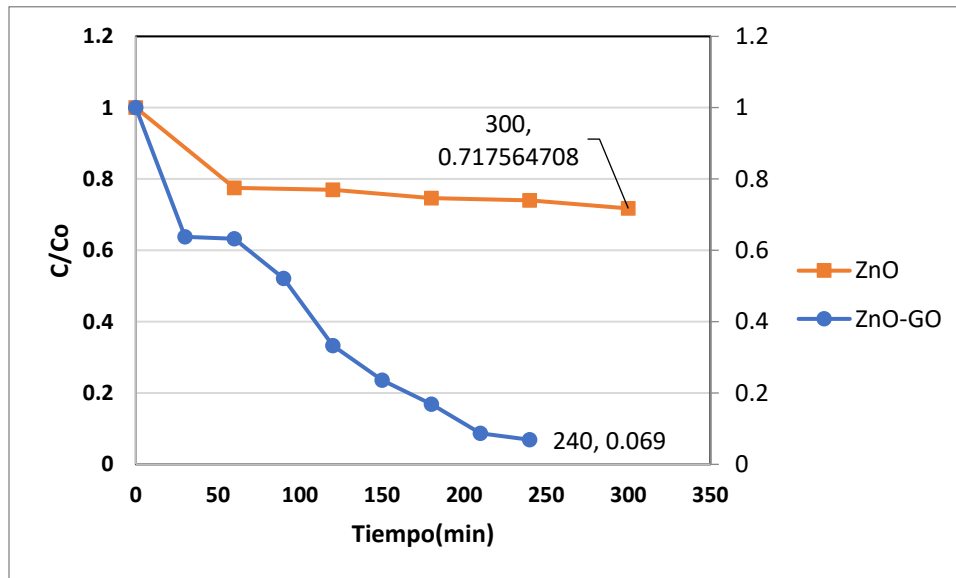


Figura 38. Degradación de la Rodamina B.

Graficando $-\ln(C/C_0)$ vs tiempo, se obtiene una serie de datos con una tendencia aparentemente lineal, por lo que se sugiere que la reacción de descomposición de RhB es de primer orden y sigue el modelo de Langmuir-Hinshelwood, en donde la pendiente de cada recta representa la constante de velocidad (k) aparente de la reacción fotocatalítica. El tiempo de vida media ($t_{1/2}$), es decir, el tiempo en el cual la concentración del contaminante orgánico llega a la mitad de su concentración inicial (C_0) se puede calcular con la ecuación:

$$(Ec\ 4) \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

la cual es válida para reacciones de primer orden [65]. La **figura 39** muestra la recta del ajuste lineal obtenido y en la **tabla 9** los datos calculados de constante de velocidad (k) y tiempo de

vida media ($t_{1/2}$) para cada muestra de fotocatalizador. Circulos verdes=ZnO-GO y cuadrados naranjas=ZnO

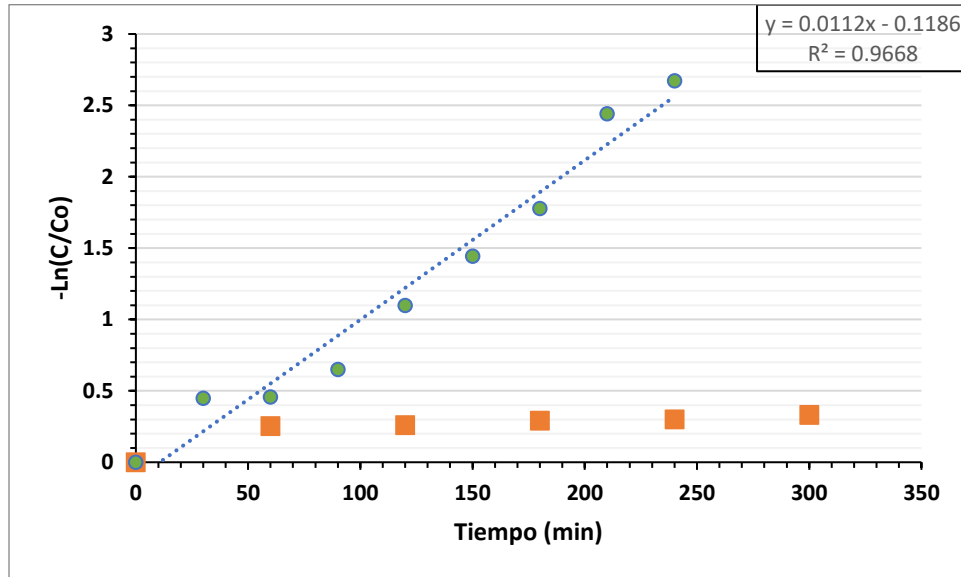


Figura 39. Modelo de Langmuir-Hinshelwood (ajuste lineal de $-\ln(C/C_0)$ vs tiempo).

3.4.2 Evaluación de la actividad Fotocatalítica del Compósito TiO₂-GO

En la **figura 40** se compara el efecto del GO con respecto al TiO₂ dónde a mayor cantidad de GO y mayor tiempo de exposición de la RhB habrá mayor absorción del compuesto que el semiconductor por sí sólo. Mientras que el semiconductor puro degrada el 90 % en casi 150 min, el tiempo a más de la mitad, observándose una degradación del 90% de la RhB en sólo 60 min. Lo anterior, muy probablemente debido a la mayor área superficial del compuesto. En la **figura 41** se muestra el mismo tratamiento estadístico para obtener la constante de velocidad del TiO₂, la cual fue de $1.05 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$. El TiO₂ no tiene constante de velocidad, el compuesto presenta mejores valores de degradación posiblemente por su área superficial y que es un excelente fotocatalizador ya reportado en la literatura.

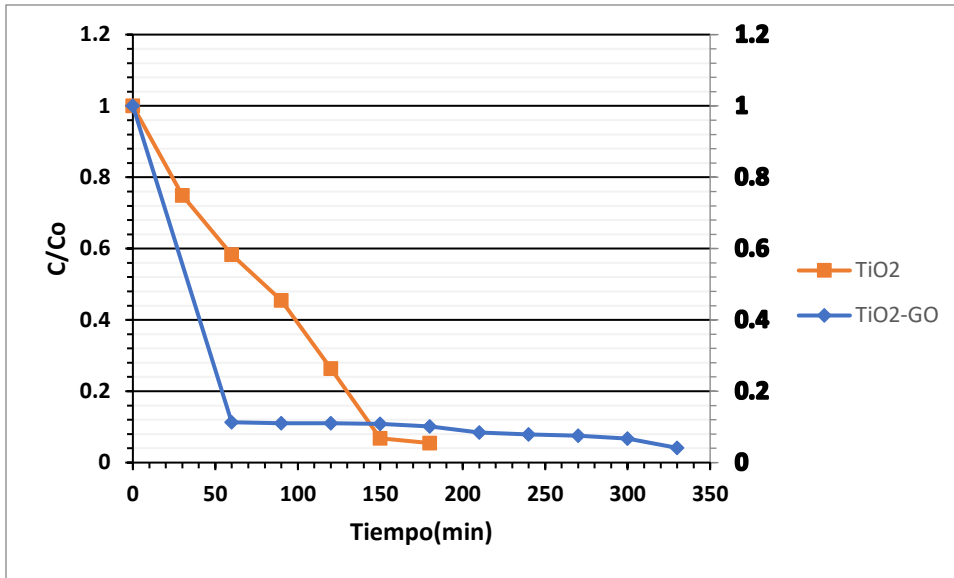
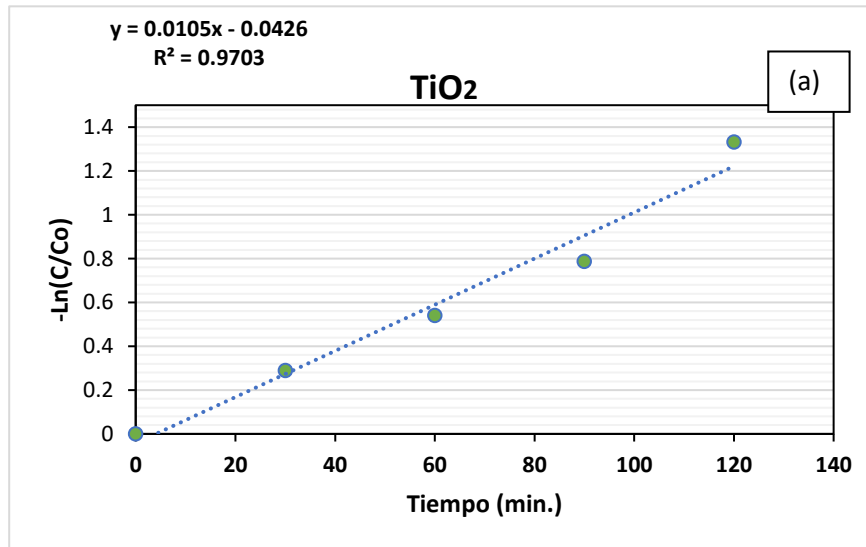


Figura 40. Degradación de Rodamina B usando TiO₂ y TiO₂-GO.

La **figura 41** muestra el mismo tratamiento estadístico para obtener la constante de velocidad y el tiempo de vida media del TiO₂, (**Fig 41.a**) y del compuesto (**Fig 41.b**). La **tabla 8** proporciona los valores calculados, encontrándose un tiempo de vida media para el compuesto de la mitad del encontrado para el TiO₂.



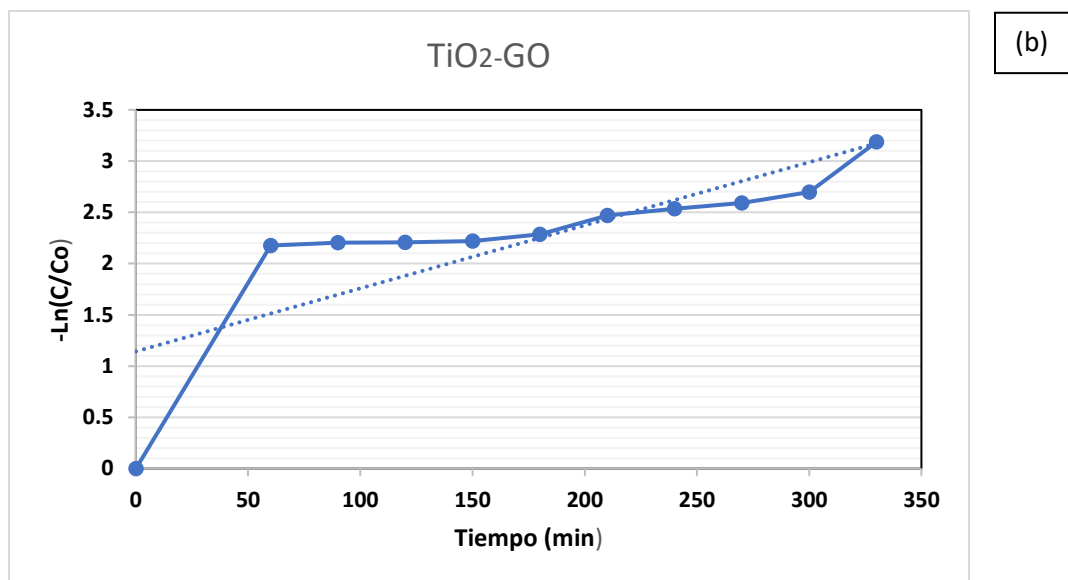


Figura 41. Logaritmo Natural de (C/Co) versus tiempo de reacción de la degradación de Rodamina B, a) TiO₂ b) TiO₂-GO

Tabla 8- Parámetros cinéticos de los diferentes Fotocatalizadores sintetizados ajustados a la Ecuación de Langmuir-Hinshelwood

Fotocatalizador	Constante de Velocidad (k) min ⁻¹	Tiempo de vida media (t _{1/2}) min
ZnO	3×10^{-4}	2,310
ZnO-GO	1.12×10^{-2}	62
TiO ₂	1.05×10^{-2}	66
TiO ₂ -GO	2.3×10^{-2}	30

Conclusiones

Mediante Química verde se desarrolló un método para sintetizar *In situ* compósitos de nanopartículas de óxidos metálicos con óxido de grafeno, usando como agente reductor un extracto de las hojas de la planta AZADIRACHTA INDICA (NEEM). Los compósitos sintetizados de esta manera exhibieron cambios de morfología, porosidad y de propiedades de catalizador respecto a las nanopartículas de los óxidos metálicos.

La incorporación de GO a las partículas de los óxidos metálicos mejoró la actividad fotocatalítica de éstos, debido a un incremento en el área superficial en las muestras; la capacidad de conducción electrónica del GO ayudó a disminuir la recombinación de cargas y huecos durante el proceso de excitación de electrones de la banda de valencia de las partículas de los óxidos metálicos, en base al tamaño de la partícula, sería más rápido el transporte de e^- .

Durante la descomposición fotocatalítica de la rodamina B, RhB, el nanocomposito de TiO_2 -GO presentó mejores resultados comparados con el ZnO-GO, ya que logró la degradación del 90 % de la rodamina B en un tiempo mucho menor, 60 min para el TiO_2 -GO vs 210 min para el ZnO-GO.

En ambos casos, se sugiere una reacción de descomposición de la RhB de primer orden. Siguiendo el modelo de Langmuir-Hinshelwood, se obtuvieron los tiempos de vida media de la RhB, reportando 62 min para el ZnO-GO y 30 min para el TiO_2 -GO.

Se analizó mediante SEM la morfología de los compositos determinándose la composición y el tamaño nanométrico menor a 60 nm.

Se determinó el área de los nanocompositos mediante BET y se concluyó el área superficial, diámetro de poro de ambos fotocatalizadores.

REFERENCIAS.

[1] <http://www.fao.org/home/es/>

Consultado por última vez: 29/01/2020 a las 2:30 pm

[2] <https://www.who.int/es>

Consultado por última vez: 29/01/2020 a las 2:39 pm

[3] Rahman Q., Ahmad M., Misra K., and Lohani M, Effective photocatalytic degradation of rhodamine B dye by ZnO nanoparticles, *Materials Letters*, 2013, 170 – 174.

[4] Sudha D., and Sivakumar P, Review on the photocatalytic activity of various composite catalysts, *Chemical Engineering and Processing*, 2015, 112-133.

[5] Corzo L, Estudio Cinético de la Degradación Fotocatalítica Oxidativa de Rodamina B con ZnO y Luz Solar, *Sociedad Química del Perú*, 2011, 267-274.

[6] Cheng B., Wingkei H., Kezhen Q., and Yu J., Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO, *Journal of Alloys and Compounds* 727, 2017, 792-820.

[7] Subash G., Kumar R., Mahendiran D., and Selvan D., Biosynthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Using Plant Extracts of Aloe Vera and Hibiscus sabdariffa: Phytochemical, Antibacterial, Antioxidant and Anti-Proliferative Studies, *BioNanoSci.*, 2017, 7:530-545.

[8] Giraldo L., Mejía Edwin., and Arango J., La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales, *Lasallista de investigación Vol. 1*, 83-91.

[9] Sun Y., Wu Q., and Shi G., Graphene based new energy materials, *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4, 1113 - 1132.

[10] Kosynkin V., Marcano D., Berlin J., Sinitiskii A., and Sun Z., Improved Synthesis of Graphene Oxide, *Acsnanoc.*, 2010, Vol. 4, 4806 – 4814.

[11] Machado B., and Serp P., Graphene-based materials for catalysis, *Catal. Sci. Technol.*, 2012, 2, 54-75.

[12] Tseng I., Sung Yu., Chang P., and Wei S., Photocatalytic Performance of Titania Nanosheets Templated by Graphene Oxide, *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 2017.

[13] Santhoshkumar J., Kumar S., and Rajeshkumar S., Synthesis of zinc oxide nanoparticles using plant leaf extract against urinary tract infection pathogen, *Resource-Efficient Technologies* 000, 2017, 1-7.

[14] Patidar V., and Jain P., Green Synthesis of TiO₂ Nanoparticle Using Moringa Oleifera Leaf Extract, *International Research Journal of Engineering and Technology*, 2017, 470 – 473.

- [15] Chen Y., Chang Y, Wang H., Zhang Zi, Yang Yu., and Wu Hong, Zinc Oxide/ Reduced Graphene Oxide Composites and Electrochemical Capacitance Enhanced by Homogeneous Incorporation of Reduced Graphene Oxide Sheets in Zinc Oxide Matrix, *J.Phys.Chem C* 2011, 115, 2563-2571
- [16] Benxia L., ZnO/Graphene – oxide nanocomposite with remarkably enhanced visible-light - driven photocatalytic performance, *Journal of colloid and interface Science*. 2012, 114-121.
- [17] Bertrán J. y Núñez J. Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea, *Química Física II*, Ariel Ciencia, 1ª Edición.
- [18] A.R. Marlinda, N.M. Huang, M.R. Muhamad, M.N. Anamt, B.Y. Chang, N. Yusoff, I. Harrison and H.N. Lim, *Materials Letters* 80, 2012, 9-12
- [19] J.M. Hermann., *Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications*, *Applied photocatalysis*. 2005, 49-65.
- [20] Zhang Y., Chen Z., Liu Z and Xu Y., Size effect induced activity enhancement and anti-photocorrosion of reduced graphene oxide/ZnO composites for degradation of organic dyes and reduction of Cr (VI) in water. *Applied Catalysis B: Environmental* 140– 141 (2013) 598– 607.
- [21] Lv T., Pan L ., Liu X., Lu T., Zhu G., and Sun Z., Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue by ZnO-reduced graphene oxide composite synthesized via microwave-assisted reaction. *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 10086– 10091.
- [22] Ding J., Wang M., Deng J., Gao W., Yang Z., Ran Z., and Zhang X., A comparison study between ZnO nanorods coated with graphene oxide and reduced graphene oxide. *Journal of Alloys and Compounds* 582 (2014) 29–32.
- [23] Liu X., Pan L., Lv T., Lu T., Zhu G., Sun Z., and Sun C., Microwave-assisted synthesis of ZnO–graphene composite for photocatalytic reduction of Cr (VI). *Catal. Sci. Technol.*, 2011, **1**, 1189–1193.
- [24] Xu T., Zhang L., Cheng H., Zhu Y., Significantly enhanced photocatalytic performance of ZnO via graphene hybridization and the mechanism study. *Applied Catalysis B: Environmental* 101 (2011) 382–387.
- [25] Lv T., Pan L ., Liu X., and Sun Z., Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue by ZnO–reduced graphene oxide–carbon nanotube composites synthesized via microwave-assisted reaction. *Catal. Sci. Technol.*, 2012, **2**, 2297–2301.
- [26] K. Subrahmanyam, Manna A., Pati K., and Rao C., A study of graphene decorated with metal nanoparticles. *Chemical Physics Letters* 497 (2010) 70–75.

- [27] Elilarassi R and Chandrasekaran. Optical, electrical and ferromagnetic studies of ZnO:Fe diluted magnetic semiconductor nanoparticles for spintronic applications, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2017, 1-40.
- [28] Liu Y., Li Y., Gang Y., Yang Y., Wen Y., and Wang M., A one-pot method for producing ZnO-graphene nanocomposites from graphene oxide for supercapacitors. *Scripta Materialia* 68 (2013) 301–304.
- [29] Herring N., Almahoudi S., Olso C., and Shall S., Enhanced photocatalytic activity of ZnO-graphene nanocomposites prepared by microwave synthesis. *J Nanopart Res* (2012) 14:1277.
- [30] Murphy S., Huang L., and Kamat P., Reduced Graphene Oxide–Silver Nanoparticle Composite as an Active SERS Material. *J. Phys. Chem. C* 2013, 117, 4740–4747.
- [31] Marlinda A., Huang N., Muhamad M., An amt M., Chang B., Yusoff N., Harrison I., Lim H. Chia C. and Kumar S. Highly efficient preparation of ZnO nanorods decorated reduced graphene oxide nanocomposites. *Materials Letters* 80 (2012) 9–12.
- [32] Zhang Y., Tang Z., Fu X., and Xu Y., Engineering the Unique 2D Mat of Graphene to Achieve Graphene-TiO₂Nanocomposite for Photocatalytic Selective Transformation: What Advantage does Graphene Have over Its Forebear Carbon Nanotube. *ACS Nano*, 2011, 7426–7435.
- [33] Guerrero V., Rivas J., Rosas N., and Valdivieso C., Obtención de Nanoparticulas de Oxido de Zinc y circonio por el método Pechini. Departamento de Materiales, Ecuador.
- [34] Wu S., Yin Z., He Q., Huang X., Zhou X., and Zhang H., Electrochemical Deposition of Semiconductor Oxides on Reduced Graphene Oxide-Based Flexible, Transparent, and Conductive Electrodes. *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, 11816–11821.
- [35] Chen Y., Hu Z., Chang Y., Wang H., Zhang Z., Yang Y., and Wu H., Zinc Oxide/Reduced Graphene Oxide Composites and Electrochemical Capacitance Enhanced by Homogeneous Incorporation of Reduced Graphene Oxide Sheets in Zinc Oxide Matrix. *J. Phys. Chem. C* 2011, 115, 2563–2571.
- [36] Han C., Yang M., Weng B., and Xu Y., Improving the photocatalytic activity and anti-photocorrosion of semiconductor ZnO by Coupling with versatile carbon. *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2014, 16, 16891.
- [37] Hu A., Chen X., Tang Y., Yang L., Xiao H., and Fan B. A facile method to synthesize Fe₃O₄/graphene composites in normal pressure with high rate capacity and cycling stability. *Materials Letters* 91 (2013) 315–318.
- [38] Wang H., Yuan X., Wu Y., Huang H., Peng X., Zeng G., Zhong H., Liang J., and Ren M., Graphene-based materials: Fabrication, Characterization and Application for the

decontamination of wastewater and wastegas and hydrogen storage/generation. *Advances in Colloid and Interface Science* 195–196 (2013) 19–40.

[39] Tang H., Ehlert G., Lin Y., and Sodano H., Highly Efficient Synthesis of Graphene Nanocomposites. *Nano Lett.* 2012, 12, 84–90.

[40] Benítez P., Gonzalez V., Martínez R., Síntesis y Caracterización del Oxido de Grafeno. División de Materiales Avanzados. UAQ.

[41] Hamandi M., Meksi M., and Kochkar H., Nanoscale Advances of Carbon-Titanium Dioxide Nanomaterials in Photocatalysis Applications. *Nanosci. Nanotechnol.* 2016, Vol. 4, No. 2., 1-27.

[42] Colonia R., Martínez V., Solís J., and Gómez J., Síntesis de Nanopartículas de ZnO₂ empleando ultrasonido: Caracterización estructural y morfológica para aplicaciones bactericidas. *Rev Soc Quím Perú.* 79 (2) 2013. 126- 135.

[43] Hernández J., García S., and Soares Z., Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de N-TiO₂-Anatasa. *Superficies y Vacío* **21(4)**, 2008. 1-5.

[44] Chang H and Wu H., Graphene-based nanocomposites: preparation, functionalization, and energy and environmental applications. *Energy Environ. Sci.*, 2013, 6, 3483–3507.

[45] Liu J., Tang J and Gooding J. Strategies for chemical modification of graphene and applications of chemically modified graphene. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 12435–12452.

[46] Dikin D., Stankovich S., Zimney E., Piner R., Dommett G., and Nguyen S. Preparation and characterization of graphene oxide paper. *Nature*, vol 448, 2007, 457-460.

[47] Wee B., Wu T and Hong J., Facile and Scalable Synthesis Method for High- Quality Few Layer Graphene through Solution-Based Exfoliation of Graphite. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017, 9, 4548–4557.

[48] You S., Sundqvist and Talyzin A., Enormous Lattice Expansion of Hummers Graphite Oxide in Alcohols at Low Temperatures. *ACS Nano.*, Vol 7, 2013, 1395-1399.

[49] Ambrosi A., Chua C., and Pumera M., Graphene and its electrochemistry-an update. *Chem. Soc. Rev.*, 2016, 45, 2458—2493.

[50] Thomas H., Day S., and Wilson N., Deoxygenation of Graphene Oxide: Reduction or Cleaning. *Chem. Mater.* 2013, 25, 3580–3588.

[51] Kang J., Choi J., Kim Y and Chang M., Hidden Second Oxidation Step of Hummers Method. *Chem. Mater.* 2016, 28, 756–764.

[52] Lopez M., Silva L and Valverde L., Influence of Different Improved Hummers Method Modifications on the Characteristics of Graphite Oxide in Order to Make a More Easily Scalable Method. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016, 55, 12836–12847.

[53] Chee W., Huang N and Harrison I., Nanocomposites of Graphene /polymers: a review. *RCS. Adv.* 2015, 5, 68014-68051.

[54] Morimoto N., Nishina Y and Kunisu M., Real-time, in Situ Monitoring of the Oxidation of Graphite: Lessons Learned. *Chem. Mater.* 2017, 29, 2150–2156.

[55] Soin N., Roy S and Kant R., Role of Graphene/metal oxide composites as photocatalysts, adsorbents and disinfectants in water treatment: a review. *RSC Adv.*, 2014, 4, 3823–3851.

[56] Yong A., Ling H., Marysko M and Sofer Z. Searching for Magnetism in Hydrogenated Graphene: Using Highly Hydrogenated Graphene Prepared Via Birch Reduction of Graphite Oxides. *ACS Nano. Vol 7. 7*, 5930-5939.

[57] Shim S., Kim K and Ho H. Facile Method to Functionalize Graphene Oxide and Its Application to Poly(ethylene terephthalate)/Graphene Composite. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2012, 4, 4184–4191.

[58] Dong L., Chen Z., Lin S and Lu H. Reactivity-Controlled Preparation of Ultralarge Graphene Oxide By Chemical Expansion of Graphite. *Chem. Mater.* 2017, 29, 564–572.

[59] Dreyer D., Park S., Bielawski C and Ruoff R. The Chemistry of Graphene Oxide. *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39, 228–240.

[60] Long D., Li W., Ling L and Mochida I. Preparation of Nitrogen-Doped Graphene Sheets By a Combined Chemical and Hydrothermal Reduction of Graphene Oxide. *Langmuir* 2010, 26, 16096–16102.

[61] Kiang K and Pumera M. Chemical Reduction of graphene oxide: a synthetic Chemistry viewpoint. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43, 291–312.

[62] Yang H., Li H and Sun L. Simple Synthesis of graphene oxide Using Ultrasonic Cleaner From Expanded Graphite. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014, 53, 17878–17883.

[63] Poh H., Sofer Z and Pumera M. Sulfur-Doped Graphene Via Thermal Exfoliation of Graphite Oxide in H₂S, SO₂ Or CS₂ Gas. *ACS Nano. 213, Vol 7, 6*, 5262-5272.

[64] Ma E., Li J., Zhao N., Liu E., He C., and Shi C. Preparation of reduced graphene oxide/Fe₃O₄ nanocomposite and its microwave electromagnetic properties. *Materials Letters* 91 (2013) 209–212.

[65] Levenspiel O. *Ingeniería de las Reacciones Químicas*, Editorial Reverté, S.A. 1997. Oregon.

Apéndice A

Análisis Termogravimétrico

Grafito

Se calentó una muestra de grafito en un rango de 0 a 500°C con la intención de conocer su pérdida en masa debido al aumento de temperatura. La **figura 42** muestra el termograma de la muestra analizada, observando que sólo hay menos de 1% de pérdida de masa en la estructura del grafito, por lo que no se considera que ocurra una descomposición de la molécula, siendo estable en el rango de temperatura analizado. La pérdida de masa se asocia muy probablemente a agua retenida.

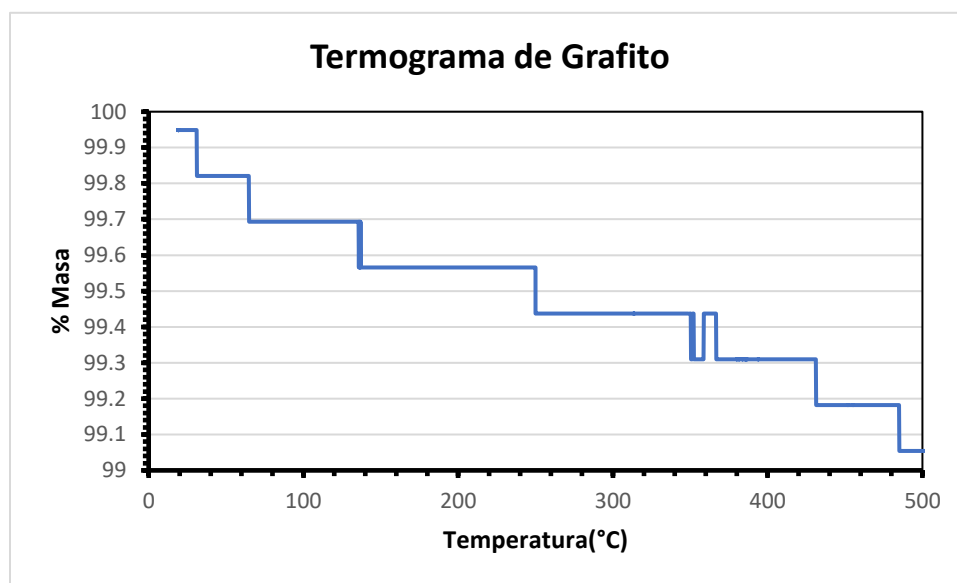


Figura 42. Termograma del proceso de Calentamiento de Grafito

Análisis Termodinámico de Grafito

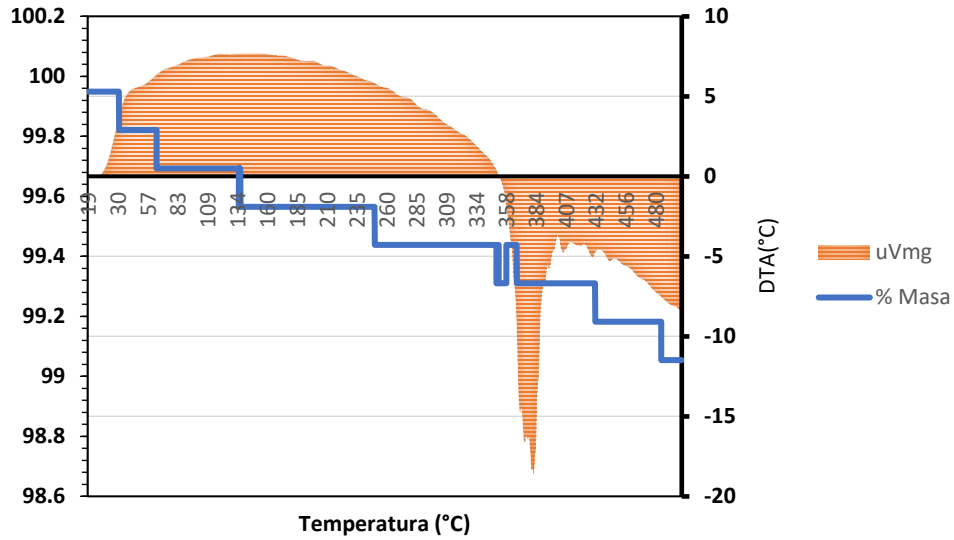


Figura 43. Termograma de Grafito TGA-DTA.

En la **figura 43** se observa que hay fenómenos exotérmicos y endotérmicos, en un rango de 25 – 358 °C se muestra un diferencial de temperatura positivo por lo cual tiene un ΔH positivo por lo cual es un proceso endotérmico porque absorbe energía calorífica, en un rango de 358 – 480 °C se muestra un diferencial negativo por lo cual tiene un ΔH negativo y por lo tanto es un proceso Exotérmico porque libera energía calorífica, esto se debe a procesos endotérmicos porque absorbe calor .

Óxido de Grafeno

Al calentar la muestra de óxido de grafeno en un rango de temperaturas de 0 a 500 °C se observa, a diferencia de lo ocurrido con el grafito puro, una pérdida de masa del 14 % hasta los 100 °C, debida probablemente a agua retenida en la muestra, **figura 44**. En el rango de 200 a 260 °C la pérdida de masa es aún mayor, 18.95 %, atribuible a la descomposición de grupos funcionales que contienen oxígeno, produciendo CO, CO₂ y vapor de agua. Finalmente, en el rango de 300 a 500 °C se observa el mayor porcentaje de masa perdida, con un 47 % por la presencia de grupos hidroxilo, carbonilo y ácidos carboxílicos, los cuales son grupos funcionales más estables, por lo que se necesita más energía para su descomposición. La **figura 45** muestra, para efectos comparativos, los termogramas del grafito y del óxido de grafeno.

Termograma de Óxido de Grafeno

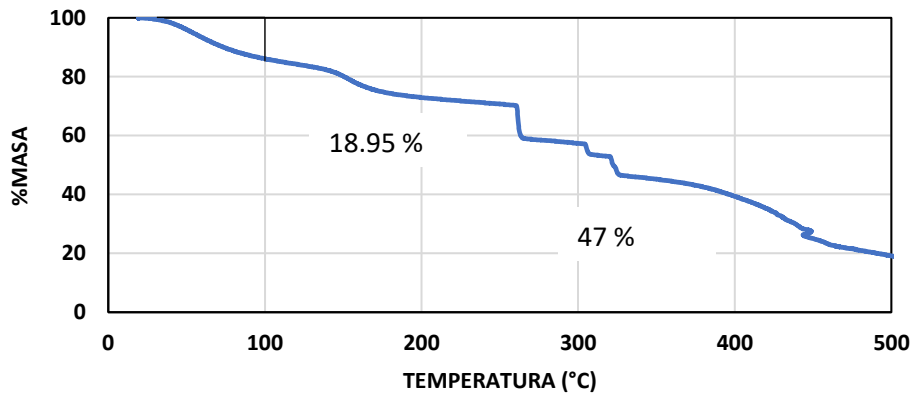


Figura 44. Termograma de Óxido de Grafeno.

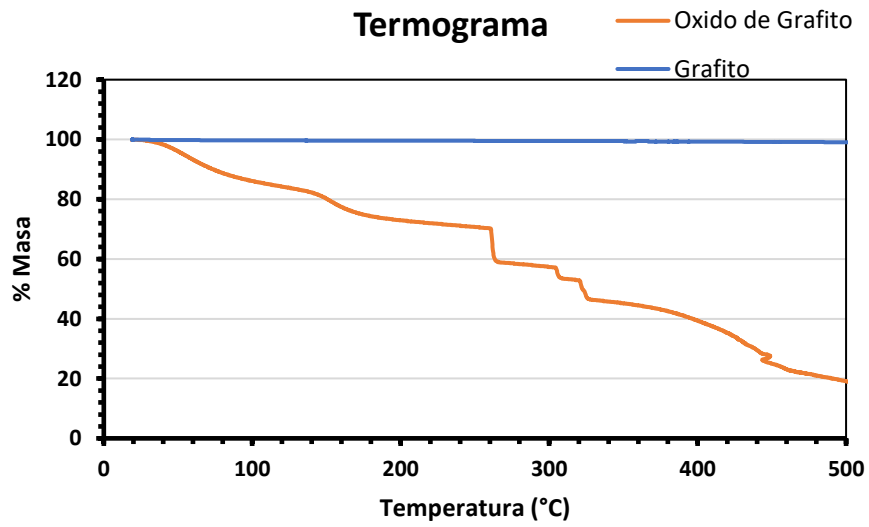


Figura 45. Termograma de Grafito y óxido de Grafeno.