



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

Doctorado en Ciencias de la Energía

**Obtención y caracterización de  $\text{TiO}_2$  modificado con OG para la degradación de  
contaminantes con radiación solar**

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de:  
Doctor en Ciencias de la Energía

Presenta:

M. en C. Daniela Kristell Calvo Ramos

Dirigido por:

Dra. Sandra Andrea Mayén Hernández

CU, Santiago de Querétaro, Qro. 26 de octubre de 2020



Dirección General de Bibliotecas y Servicios Digitales  
de Información



Obtención y caracterización de TiO<sub>2</sub> modificado con  
OG para la degradación de  
contaminantes con radiación solar

**por**

Daniela Kristell Calvo Ramos

se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons  
Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0  
Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

**Clave RI:** FQDCC-247163



Universidad Autónoma de Querétaro  
Facultades de Química e Ingeniería  
Doctorado en Ciencias de la Energía

**Obtención y caracterización de  $\text{TiO}_2$  modificado con OG para la degradación de  
contaminantes con radiación solar**

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de  
Doctor en Ciencias de la Energía

Presenta:

M. en C. Daniela Kristell Calvo Ramos

Dirigido por:

Dra. Sandra Andrea Mayén Hernández

Dra. Sandra Andrea Mayén Hernández

Presidente

\_\_\_\_\_

Firma

Dra. Marina Vega González

Secretario

\_\_\_\_\_

Firma

Dra. Margarita Eugenia Gutiérrez

Vocal

\_\_\_\_\_

Firma

Dr. José Santos Cruz

Suplente

\_\_\_\_\_

Firma

Dra. María Lucero Gómez Herrera

Suplente

\_\_\_\_\_

Firma

Centro Universitario, Querétaro, Qro.

26 de octubre de 2020

Hacer un doctorado es mucho más que redactar una tesis. Continuar un programa de doctorado y la redacción de una tesis es un conjunto entremezclado de factores personales, sociales, metodológicos, disciplinares, que ponen en juego mecanismos psicológicos a veces inconscientes.

**2020 año del COVID-19**

## RECONOCIMIENTOS

- i. Al Consejo de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada durante el periodo del doctorado.
- ii. A la Dra. Marina Vega González, por formar parte de mi comité y ayudarme en el proyecto a lo largo de estos años.
- iii. A la Dra. Margarita Eugenia Gutiérrez, por formar parte de mi comité y la confianza proporcionada para trabajar en su laboratorio.
- iv. Al Dr. José Santos Cruz, por formar parte de mi comité.
- v. A la Dra. Ma. Lucero Gómez Herrera, por formar parte de mi comité.
- vi. Al Dr. Rodrigo Esparza Muñoz, por su apoyo con las mediciones de STEM y MEB.
- vii. Al Dr. Alfredo Rafael Vilchis Néstor, por su apoyo con las mediciones de HR-MET.
- viii. A la M. en C. María Carolina Muñoz Torres, por su apoyo con las mediciones de arsénico.
- ix. A Lic. Ma. de Lourdes Palma Tirado del Instituto de Neurobiología de la UNAM campus Juriquilla, por el apoyo en las mediciones de MET.
- x. A al M. en C. Thalía García Rodríguez del Centro de Geociencias UNAM, por el apoyo con las mediciones de arsénico.
- xi. Al laboratorio de Materiales Avanzados de la Facultad de Química de la UAQ.
- xii. Al laboratorio de Geoquímica de Fluidos Corticales del Centro de Geociencias de la UNAM campus Juriquilla.
- xiii. Al laboratorio de Geoquímica Ambiental del Centro de Geociencias de la UNAM campus Juriquilla.
- xiv. Al laboratorio de Biogeoquímica Ambiental de la Facultad de Química de la UNAM.
- xv. Al laboratorio de Microscopia del CCIQS UAEM-UNAM.

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Dra. Sandra A. Mayén Hernández, por ser mi directora de tesis y por apoyarme en todas las decisiones que se llevaron a cabo en este proyecto. Tal vez no todos los días fueron buenos para ambas, pero no me arrepiento de tenerla de asesora. Terminó esta etapa de mi vida, pero estoy segura que me quedo con una amiga.

A la Dra. Marina Vega González, por su apoyo incondicional no solo con esta tesis. Usted es la única que ha estado conmigo en la titulación de licenciatura, maestría y ahora de doctorado. Sé que no es muy expresiva, pero estoy muy segura que seguiremos conviviendo por muchos años más.

A la Dra. Margarita Eugenia, sé que no hemos convivido mucho. Pero estoy segura que le estaré agradecida siempre por haberse tomado el tiempo para contestar hace muchos años un correo que permitió nos conocieramos. Gracias por su apoyo.

A la Mtra. Ma. Carolina Muñoz Torres y a la Mtra. Gabriela Hernández Quebedo, por su apoyo incondicional. Gracias a esas llamadas de atención. Namasté.

A mis mejores amigos Bruno y Paola. Sin las pláticas, risas y borracheras que me hicieron disfrutar la vida en estos años y poder tener las mejores anécdotas para contar. Estoy segura que aunque pasen los años seguiremos en contacto.

A mis papás, por su apoyo incondicional y que a pesar de la distancia han estado conmigo en cada una de las etapas de mi vida.

A Patty, mis palabras no sería suficientes para expresar el apoyo que me diste. Pero todos sabemos que gracias a ti que alineabas mis ideas, pude terminar el doctorado.

Al Dr. Rodrigo Esparza y al Dr. Rafael Vilchis, su apoyo en este proyecto fue trascendente y nunca dudaron en apoyarme.

Y por último, a todos los buenos amigos que hice durante estos 4 años.

## ÍNDICE GENERAL

RECONOCIMIENTOS	i
AGRADECIMIENTOS	ii
ÍNDICE GENERAL	iii
ÍNDICE DE TABLAS	vi
ÍNDICE DE FIGURAS	vii
RESUMEN	ix
SUMMARY	x
1. INTRODUCCIÓN	1
2. MARCO TEÓRICO	3
2.1. Generalidades del dióxido de titanio (TiO <sub>2</sub> )	3
2.1.1. Propiedades	3
2.1.2. Síntesis	5
2.1.2.1. Síntesis sonoquímica	6
2.2. Óxido de grafeno (OG)	7
2.2.1. Síntesis del OG	7
2.2.2. Estructura del óxido de grafeno	9
2.2.3. Propiedades y aplicaciones	10
2.3. Compuesto TiO <sub>2</sub> /OG	11
2.4. Fotocatálisis heterogénea	12
2.4.1. Principio de la Fotocatálisis Heterogénea	13
2.5. Fotodegradación de colorantes	15
2.5.1. Azul de metileno	16
2.5.2. Tartrazina	17
2.6. Foto-oxidoreducción de metales	18
2.6.1. Arsénico	18
2.6.2. Arsénico como elemento contaminante	18
2.6.3. Especies de arsénico en agua	19
2.6.4. Fotooxidación de As <sup>3+</sup> a As <sup>5+</sup>	21
3. HIPOTESIS	22
4. OBJETIVOS	23
4.1. General	23
4.2. Específicos	23
5. METODOLOGÍA	24

5.1. Materiales y reactivos	24
5.2. Equipos	24
5.3. Síntesis de nanopartículas de TiO <sub>2</sub>	24
5.4. Síntesis de OG	25
5.5. Síntesis del composito TiO <sub>2</sub> /OG	26
5.5.1. Síntesis de TiO <sub>2</sub> por sol-gel y la incorporación de OG (composito C1)	26
5.5.2. Síntesis de TiO <sub>2</sub> por sol-gel y la incorporación de OG asistida por ultrasonido (composito C2)	26
5.5.3. Síntesis de TiO <sub>2</sub> por sonoquímica y la incorporación de OG asistida térmicamente (composito C3)	27
5.5.4. Síntesis de TiO <sub>2</sub> por sonoquímica y la incorporación de OG asistida por radiación UV (composito C4)	28
5.6. Experimentos de fotodegradación con azul de metileno y tartrazina	28
5.6.1. Fotorreactor con lámpara UV-254 nm	28
5.6.2. Prototipo y luz solar	29
5.7. Experimentos de foto-oxidación con As <sup>3+</sup>	30
5.7.1. Fotorreactor con lámpara UV-254 nm	31
5.8. Técnicas de caracterización y cuantificación	32
5.8.1. Difracción de rayos X	32
5.8.2. Espectroscopia UV-Vis	33
5.8.3. Espectroscopía infrarroja	33
5.8.4. Espectroscopia Raman	33
5.8.5. Espectroscopia UV-Vis-NIR	33
5.8.6. Espectroscopia de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo	33
5.8.6. Microscopia electrónica de barrido con espectroscopia de energía dispersiva de Rayos X	34
5.8.7. Microscopia electrónica de transmisión y microscopia electrónica de transmisión de alta resolución	34
5.8.8. Microscopia electrónica de transmisión y barrido	34
6. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	35
6.1. Caracterización del TiO <sub>2</sub>	35
6.2. Caracterización del OG	35
6.2.1 Espectroscopia UV-Vis	35
6.2.2. Espectroscopía infrarroja	35
6.2.3. Espectroscopia Raman	37
6.2.4. Difracción de rayos X	38

6.2.5. Microscopia electrónica de barrido	40
6.2.6. Microscopia electrónica de transmisión	40
6.3. Caracterización de los compositos de TiO <sub>2</sub> /OG	42
6.3.1 Difracción de rayos X	42
6.3.2. Microscopia electrónica de transmisión	44
6.3.3. Microscopia electrónica de barrido	45
6.3.4. Espectroscopia Raman	46
6.3.5. Espectroscopía infrarroja	47
6.3.6. Microscopia electrónica de transmisión y barrido	48
6.3.7. Microscopia Electrónica de Barrido con Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X	48
6.4. Caracterización de los compositos C3 a diferentes % de OG	50
6.4.1. Difracción de rayos X	51
6.4.2. Espectroscopia Raman	52
6.4.3. Microscopia electrónica de transmisión	53
6.4.4. Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa	54
6.4.5. Fotodegradación de colorantes	57
6.5. Experimentos de fotodegradación con AM	62
6.5.1. Fotorreactor con lámpara UV-252 nm y prototipo solar	62
6.6. Experimentos de Foto-oxidación de As <sup>3+</sup>	64
7. CONCLUSIONES	67
8. REFERENCIAS	68

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
1	Propiedades de las fases cristalinas anatasa, rutilo y brookita	4
2	Diferentes condiciones para la foto-oxidación de $\text{As}^{3+}$	30
3	Valores estimados del ancho de banda prohibida de los diferentes porcentajes (P/P) de incorporación del composito C3	55
4	Condiciones de los experimentos para la fotooxidación de $\text{As}^{3+}$	65

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
1	Estructuras cristalinas del TiO <sub>2</sub> . De izquierda a derecha rutilo, anatasa y brookita	4
2	Preparación del OG.	7
3	Estructura propuesta en 1998 con grupos funcionales. A: Puentes epóxido, B: Grupos hidroxilo, C: Grupos carboxilo emparejados.	10
4	Diagrama de bandas de energía de una partícula de TiO <sub>2</sub>	14
5	Estructura molecular del azul de metileno.	16
6	Estructura molecular de la tartrazina.	17
7	Diagrama Eh-pH de especies acuosas de arsénico.	20
8	Metodología para la síntesis de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> .	24
9	Metodología para la síntesis de OG.	25
10	Metodología para la obtención del composito C1.	26
11	Metodología para la obtención del composito C2.	26
12	Metodología para la obtención del composito C3.	27
13	Metodología para la obtención del composito C4.	28
14	Reactor con lámpara UV para la degradación de colorantes.	29
15	Prototipo solar para la degradación de colorantes.	30
16	Reactor con lámpara UV para la foto-oxidación de As <sup>3+</sup> .	31
17	Espectro de absorción UV-Vis del OG en solución acuosa.	36
18	Espectro IR del OG.	37
19	Espectro Raman del OG.	38
20	Patrón de difracción del OG.	39
21	Imágenes MEB de las láminas de OG a diferentes aumentos.	40

22	Imágenes MET de las láminas de OG a diferentes aumentos.	41
23	Patrones de difracción del OG, TiO <sub>2</sub> y los compositos C1 a C4.	42
24	Modo de incorporación de las nanopartículas de TiO <sub>2</sub> sobre las láminas de OG.	43
25	Imágenes MET de los compuestos C1 a C4.	44
26	Imágenes MEB de los compositos C1 a C4.	45
27	Espectro Raman de los compuestos C1 a C4 para verificar los modos vibratorios activos de éstos.	46
28	Espectros IR de los compositos C1 a C4 y la presencia de grupos funcionales característicos del OG.	47
29	Imágenes de STEM del compuesto C3, a) Electrones retrodispensados; b) Campo claro; c) Campo oscuro (contraste Z).	49
30	Análisis elemental EDS para el compuesto C3. Se muestran diferentes elementos y colores, respectivamente a) Incorporación TiO <sub>2</sub> /OG, b) Identificación de carbono en color verde, c) titanio presente en el OGen color rojo, d) oxígeno en color azul e) identificación elemental Ti, C y O, f) Ti e identificación elemental O.	50
31	Patrones de difracción de TiO <sub>2</sub> , OG y de los diferentes porcentajes (P/P) de incorporación del composito C3.	51
32	Espectro Raman de los diferentes porcentajes (P/P) de incorporación del composito C3.	52
33	Imágenes MET de los diferentes porcentajes (P/P) de incorporación del compuesto C3.	53
34	Determinación del ancho de banda prohibida utilizando el modelo de Kubelka-Munk para los diferentes porcentajes (P/P) de incorporación del composito C3.	55
35	Diagrama de bandas del TiO <sub>2</sub> en su fase anatase.	56
36	Diagrama de bandas del composito TiO <sub>2</sub> /OG.	57
37	Fotodegradación del AM bajo radiación UV-254 nm, nanopartículas de TiO <sub>2</sub> y los compuestos C1 a C4.	58
38	Fotodegradación de la TA en presencia de radiación UV, nanopartículas de TiO <sub>2</sub> y los compositos C1 a C4.	59

39	Fotodegradación del colorante TA presencia de radiación solar y los compuestos de C1 a C4.	61
40	Fotodegradación del AM para diferentes porcentajes (P/P) de incorporación del compositouesto C3.	62
41	Fotodegradación del AM con el composito o C3-15% bajo radiación solar y UV-254 nm; y nanopartículas de TiO <sub>2</sub> bajo radiación solar.	63
42	Concentración final de As <sup>3+</sup> y As <sup>5+</sup> en la solución acuosa	65

## RESUMEN

Los semiconductores son materiales muy utilizados en diversos campos de la investigación, en particular el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es un semiconductor que se utiliza en celdas solares, pilas, pinturas para la degradación de contaminantes en el aire y como material para procesos avanzados de oxidación en fotocatalisis. Una de las grandes desventajas que presenta este material, es su valor de ancho de banda prohibida que oscila en 3.2 eV para la fase anatasa; esto significa que únicamente podemos abarcar la región UV del espectro solar para poder llevar a cabo el proceso fotocatalítico. En la búsqueda por lograr disminuir el valor del ancho de banda prohibida y trabajar con parte de la región visible del espectro, se han incorporado diversos materiales al  $\text{TiO}_2$ , uno de ellos es el óxido de grafeno (OG). En este trabajo se incorporó OG en nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  a diferentes porcentajes. La incorporación con del 15 % en peso disminuyó el ancho de banda a 2.75 eV y demostró ser el compuesto con mayor actividad fotocatalítica. En su evaluación fotocatalítica con azul de metileno en un reactor usando una lámpara UV-254 nm, se observó una degradación alrededor del 99.3% en 40 min. Utilizando un prototipo de diseño propio y la luz solar se obtuvo una degradación de alrededor del 99.6% en 40 min. Cuando se usó tartrazina, la actividad fotocatalítica del compuesto fue de alrededor del 20.2% en 60 min, utilizando una lámpara UV-254 nm. Este compuesto también mostró potencial como material fotooxidante, al oxidar  $\text{As}^{3+}$  a  $\text{As}^{5+}$  en alrededor del 99% en 60 min, utilizando una lámpara UV-254 nm.

**Palabras clave:**  $\text{TiO}_2$ , OG, fotocatalisis.

### **Declaración de responsabilidad del estudiante:**

Declaro que los datos propios obtenidos en esta investigación fueron generados durante el desarrollo de mi trabajo de tesis de forma ética y que reporto detalles necesarios para que los resultados de esta tesis sean reproducibles en eventuales investigaciones futuras.

Finalmente, este manuscrito de tesis es un trabajo original en el cual se declaró y dió reconocimiento a cualquier colaboración o cita textual presentadas en el documento.

## SUMMARY

Semiconductors are materials widely used in various fields of research, in particular titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) is a semiconductor that is used in solar cells, batteries, paints for the degradation of pollutants in the air and as a material for advanced oxidation processes in photocatalysis. One of the great disadvantages of this material is its band gap, value that it is found around 3.2 eV, for the anatase phase. This means that it can only cover the UV region of the solar spectrum in order to develop the photocatalytic process. In the search to reduce the value of the band gap and work with part of the visible region of the spectrum, it has been incorporated different materials to  $\text{TiO}_2$ , one of them is graphene oxide (GO). In this work, graphene oxide was incorporated into  $\text{TiO}_2$  nanoparticles at different percentages. The incorporation of 15% of GO by weight decreased the bandwidth to 2.75 eV and proved to be the compound with the highest photocatalytic activity. In its photocatalytic evaluation with methylene blue, in a reactor using a UV-254 nm lamp, degradation of around 99.3% was observed in 40 min. A developed prototype of our own design and sunlight, degradation of around 99.6% was obtained in 40 min. When tartrazine was used, the photocatalytic activity of the compound was around 20.2% in 60 min, using a UV-254 nm lamp. This compound also showed potential as a photo-oxidant material, by oxidizing  $\text{As}^{3+}$  to  $\text{As}^{5+}$  by about 99% in 60 min, using a UV-254 nm lamp.

**Keywords:**  $\text{TiO}_2$ , GO, photocatalysis.

## 1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad se busca trabajar e impulsar tecnologías para el aprovechamiento de energías sustentables, como lo son la energía eólica, solar, geotérmica, hidroeléctrica, la biomasa y la mareomotriz. El inconveniente de estas energías es la intermitencia, debido a que necesitan de ciertas condiciones climáticas para generar energía, por lo que su integración a la red eléctrica supone un gran reto.

Es por ello que desde hace algunos años se ha incrementado el estudio y aplicación de materiales semiconductores para lograr aprovechar de forma óptima la energía proporcionada. Un semiconductor muy utilizado, tanto en celdas solares y como fotocatalizador, es el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), especialmente en fase anatasa. Es un material de gran interés científico.

El  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa, es ampliamente utilizado como fotocatalizador por sus propiedades ópticas y electrónicas, bajo costo, estabilidad química y baja toxicidad, principalmente (Ochoa *et al.*, 2010). Un gran número de trabajos (Arconada, 2008) hacen constar que el  $\text{TiO}_2$  es un buen fotocatalizador debido a que posee un adecuado valor de ancho de banda prohibida ( $\sim 3\text{eV}$ ) (Ochoa *et al.*, 2010).

A pesar de este adecuado valor, tenemos el inconveniente de que el material únicamente absorbe en la región ultravioleta del espectro ( $\sim 380\text{ nm}$ ), permitiendo el uso de aproximadamente el 4% de radiación que llega a la tierra. El principal objetivo de este trabajo es disminuir el valor del ancho de banda prohibida para poder abarcar parte del espectro visible y así lograr la fotodegradación de compuestos en presencia de luz solar en tiempos competitivos.

La estrategia que se siguió en este trabajo fue la incorporación de diferentes porcentajes en peso de óxido de grafeno (OG) ya que, de acuerdo con la literatura, dicha incorporación disminuye el valor de ancho de banda prohibida del  $\text{TiO}_2$ .

Se partió de la obtención de polvo de  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa mediante síntesis sonoquímica. El OG se sintetizó por el método de Hummers mejorado. La incorporación del OG al  $\text{TiO}_2$  se realizó mediante diferentes métodos.

Dentro de los estudios que se realizaron a las diferentes incorporaciones de  $\text{TiO}_2/\text{OG}$ , se encuentra la caracterización de los materiales y la determinación del desempeño fotocatalítico mediante el fotoblanqueado de azul de metileno y tartrazina (amarillo 5), así como la fotoremoción de arsénico (III) en medios acuosos. Para llevar a cabo la fotocatalisis es necesario a parte del catalizador (en este caso el polvo de  $\text{TiO}_2/\text{OG}$ , óxido semiconductor) una fuente de luz. Se utilizaron como fuentes de luz, una lámpara germicida y luz solar. Con la luz germicida se realizaron pruebas a nivel laboratorio mientras que para emplear luz solar fue necesario diseñar un reactor piloto. En ambos casos las pruebas fueron satisfactorias.

Con la incorporación de este material se comprobó la disminución del ancho de banda prohibida y como consecuencias observamos como disminuyeron tiempos de fotodegradación y fotooxidación.

En materia de energía este tipo de proyectos son muy importantes, ya que son una alternativa al empleo de energía eléctrica haciendo uso de un recurso inagotable y que se encuentra al alcance de todos, el Sol.

## **2. MARCO TEÓRICO**

### **2.1. Generalidades del dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>)**

Los semiconductores están desempeñando un papel fundamental para el ahorro y generación de energía a través de diversas aplicaciones. Una de las aplicaciones más importantes es en los paneles solares donde los semiconductores son capaces de transformar la luz en energía eléctrica.

Los semiconductores han sido ampliamente utilizados en la industria electrónica, sin embargo, su uso se ha permeado a otros campos de la ciencia como lo es la química; donde se les ha utilizado como catalizadores en diversas síntesis y en particular como fotocatalizadores en aplicaciones de tratamiento de efluentes contaminados. Uno de los semiconductores más utilizados en último rubro, es el dióxido de titanio IV (TiO<sub>2</sub>) debido a sus propiedades fisicoquímicas.

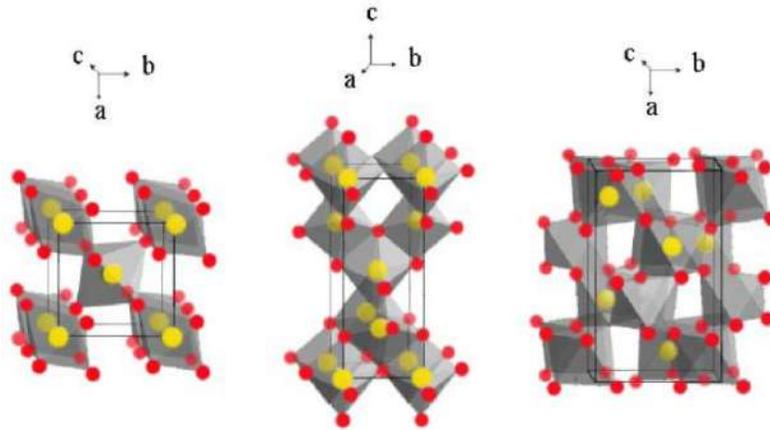
El titanio es el primer elemento del bloque “d” de los elementos de transición y posee cuatro electrones de valencia, 3d<sup>2</sup>4s<sup>2</sup> en su última capa. El estado de oxidación más estable y común es Ti<sup>4+</sup> y los compuestos cuyo estado de oxidación es menor (I, II y III) son muy fácilmente oxidados a Ti<sup>4+</sup> por el aire, el agua u otros reactivos (Cotton y Wilkinson, 2000).

El dióxido de titanio TiO<sub>2</sub> es un compuesto de gran interés tecnológico (Ochoa et al., 2010), ofrece ventajas como bajo costo debido a la abundancia relativa del titanio en la corteza terrestre (0.63%, el séptimo metal más abundante) (Hashimoto *et al.*, 2005). Esto hace al óxido de titanio una sustancia común en la naturaleza. Posee una elevada estabilidad termodinámica, por lo que es un material resistente a medios corrosivos y permanece inerte ante casi todos los ácidos y las bases fuertes (Zhu y Zäch, 2009).

#### **2.1.1. Propiedades**

El TiO<sub>2</sub> presenta tres formas polimórficas, representadas en la Figura 1: rutilo (estable a altas temperaturas y posee una estructura tetragonal), anatasa (estable a bajas temperaturas

y posee una estructura tetragonal) y brookita (se encuentra en minerales y posee una estructura ortorrómbica) (Herrmann, 1999).



**Figura 1.** Estructuras cristalinas del  $\text{TiO}_2$ . De izquierda a derecha rutilo, anatasa y brookita (Vera, 2011).

Las dos fases más importantes para la fotocatalisis son la anatasa y el rutilo. La anatasa tiene la mejor actividad fotocatalítica (Banerjee, 2011), debido a un área específica superior (Xu *et al.*, 2011), un ancho de banda de 3.2 eV (Pascual *et al.*, 1978; Tang *et al.*, 1993) y diferencias de tiempos de vida de los fotoportadores (Xu *et al.*, 2011). En la Tabla 1 se muestran algunas propiedades de las estructuras cristalinas.

**Tabla 1.** Propiedades de las fases cristalinas anatasa, rutilo y brookita (Garcia, 2009).

Propiedad	Anatasa	Rutilo	Brookita
Celda unitaria			
a (Å)	3.7842	4.593	5.4558
b (Å)	3.7842	4.593	9.1819
c (Å)	9.5146	2.959	5.1429
Volumen (Å <sup>3</sup> )	136.25	62.422	257.631
Fase cristalina	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrómbica

Las características semiconductoras del TiO<sub>2</sub> permiten que éste sea utilizado en reacciones fotocatalíticas y fotoelectroquímicas. A pesar de que la separación entre la banda de valencia y de conducción, conocida como brecha entre bandas o ancho de banda prohibida es grande (3.2 eV) para generar muchos electrones de carga por excitación térmica, estos electrones pueden ser generados fácilmente por la absorción de fotones con energía igual o mayor a 3.2 eV, que corresponde a la luz ultravioleta con longitud de onda de  $\lambda \geq 380$  nm (Arami *et al.*, 2007).

El TiO<sub>2</sub>, es un semiconductor tipo n sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética en la región del UV, es anfótero y muy estable químicamente. Por las características mencionadas es el fotocatalizador más empleado y actualmente se utiliza para degradar moléculas orgánicas durante la purificación del agua (Vargaset *et al.*, 2011).

### 2.1.2. Síntesis

El TiO<sub>2</sub> puede ser obtenido a partir de la reacción de isopropóxido de titanio más agua, como se muestra en la Ecuación 1 (Hanaor *et al.*, 2012).



Para llevar a cabo esta reacción, en los últimos años se han desarrollado métodos para la síntesis, funcionalización y dopaje de distintos compuestos de TiO<sub>2</sub>. Fundamentalmente se busca obtener TiO<sub>2</sub> mesoporoso (poros de 2 a 50 nm), debido a que presenta una mayor área superficial, mejor adsorción y una mayor actividad catalítica que el TiO<sub>2</sub> no poroso (Yue y Gao, 2000; Zhao *et al.*, 2007).

Entre los métodos o técnicas para la síntesis de TiO<sub>2</sub> en polvos están: método por sol-gel, síntesis química en fase vapor, hidrotérmica, precipitación controlada y sonoquímica, entre otros (Soto *et al.*, 2014). Es de interés para este trabajo, por su sencillez, está última técnica, por lo que se profundizará más es sus principios básicos a continuación.

### 2.1.2.1. Síntesis sonoquímica

Numerosos métodos para la síntesis de nanopartículas han sido diseñados. Sin embargo, la mayoría de estos consisten en procedimientos largos, complicados y/o tecnológicamente demandantes. Para superar estas limitantes, numerosas investigaciones se han enfocado en la búsqueda de métodos de síntesis rápidos, ecoamigables y económicos; siendo el método sonoquímico uno de los más importantes (Mănoiu y Aloman, 2010; Zhu *et al.*, 2010; Darroudi *et al.*, 2012; Yadav *et al.*, 2008; Pholnak *et al.*, 2011; Lu *et al.*, 2011; Ranjbar y Morsali, 2011; Banerjee *et al.*, 2012).

El método de sonoquímica ha sido de gran importancia en el área de ciencia de materiales iniciando con la preparación de productos amorfos (Matsumoto *et al.*, 2001), la incorporación de nanomateriales en materiales mesoporosos (Suryanarayanan *et al.*, 2005) y el depósito de nanopartículas en cerámicos y superficies poliméricas (Rodríguez *et al.*, 2007).

El principio de la sonoquímica es el rompimiento de los enlaces químicos con la aplicación de ondas ultrasónicas de alta energía usualmente entre 20 kHz y 10 MHz. El fenómeno físico responsable de los procesos sonoquímicos es la cavitación acústica (González, 2009). El evento fundamental que ocurre durante la síntesis es la creación, crecimiento y colapso de las burbujas en el líquido (Weissmann y Errico, 2007). Estas burbujas son de tamaño nanométrico. Los vapores del soluto se difunden en la burbuja del solvente y cuando la burbuja alcanza un cierto tamaño, el colapso de ésta tiene lugar (González, 2009).

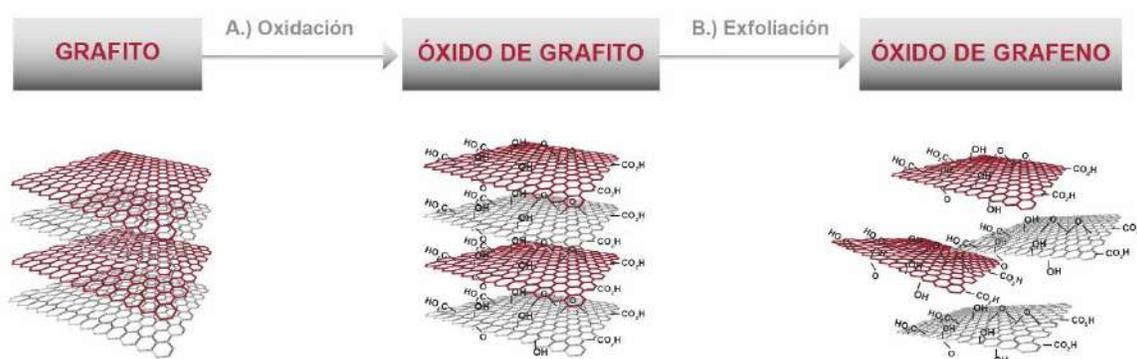
Durante el colapso se generan temperaturas extremas de intervalos entre 5000 a 10000 K (González, 2009) lo que es suficiente para que se dé el rompimiento de los enlaces químicos en el soluto. El colapso de la burbuja tiene lugar en menos de un nano segundo (Colussi y Hoffmann, 1999). También se presenta una velocidad muy alta de enfriamiento (1011 K/s) que obstruye a la organización y cristalización de los productos. Debido al rompimiento de los enlaces que ocurre en el precursor en la fase gaseosa, se obtienen partículas amorfas. Sin embargo, también es posible obtener mediante este método de síntesis materiales nanoestructurados, cuya formación no ha sido aún bien entendida (González, 2009).

## 2.2. Óxido de grafeno (OG)

El óxido de grafeno es una lámina de grafeno funcionalizada con diferentes grupos oxigenados, que se puede emplear como precursor del grafeno. Es aislante, con alto contenido en oxígeno y muy hidrofílico (Chen *et al.*, 2009).

### 2.2.1. Síntesis del OG

Se suele llevar a cabo partiendo de grafito y sometiéndolo a una oxidación con agentes químicos en medio ácido para obtener así el OG, que posteriormente se exfolia como se muestra en la Figura 2 (García, 2013).



**Figura 2.** Preparación del OG (García, 2013).

#### A) Oxidación del grafito

Existen diferentes métodos para llevar a cabo la oxidación del grafito. El primero fue desarrollado por el químico británico B.C. Brodie en el año 1859 cuando se propuso estudiar la estructura del grafito a través de su reactividad. Una de las reacciones que empleó implicaba la adición de clorito de potasio ( $\text{KClO}_3$ ) en una mezcla de grafito y ácido nítrico fumante ( $\text{HNO}_3$ ). El resultado fue un sólido marrón compuesto por carbono, hidrógeno y oxígeno que tenía una masa total superior a la del grafito de partida. Brodie observó que este material se dispersaba en agua neutra o básica, pero no en medio ácido, lo que le llevó a denominarlo ácido gráfitico (Herrera-Alonso *et al.*, 2007).

Años después Staudenmaier mejoró el método de Brodie añadiendo ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), de tal forma que la acidez de la reacción aumentaba. Además, el  $\text{KClO}_3$  lo añadió en múltiples alícuotas durante el transcurso de la reacción en vez de en un solo paso. Estas modificaciones le permitieron obtener un compuesto con una estequiometría diferente a la que años atrás había obtenido Brodie (Lee *et al.*, 2010).

Posteriormente, en el año 1937 Hofmann introdujo una nueva modificación en el método de oxidación del grafito, sustituyendo el  $\text{HNO}_3$  fumante por  $\text{HNO}_3$  concentrado. Fue finalmente en el año 1985 cuando Hummers y Offeman desarrollaron un método de oxidación alternativo, que hoy en día es el más empleado para preparar óxido de grafito. En este método se hace reaccionar grafito con una mezcla de permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ), nitrato de sodio ( $\text{NaNO}_3$ ) y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado (Poh *et al.*, 2012; Hummers y Offeman, 1958).

Los métodos de oxidación química del grafito que se emplean en la actualidad presentan algunas variaciones respecto a los originales, aunque en lo fundamental no han cambiado, ya que todos ellos emplean agentes oxidantes en medio ácido. La mayor parte de estas pequeñas modificaciones se llevaron a cabo con el fin de lograr un mayor grado de oxidación del grafito, o con la intención de reducir la emisión de gases tóxicos ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ClO}_2$ , entre otros) durante el desarrollo de la reacción (García, 2013).

## **B) Exfoliación del óxido de grafito**

El óxido de grafito, al igual que el de grafeno, es hidrofílico por lo que las moléculas de agua se pueden intercalar entre sus láminas, pudiendo aumentar en función de la humedad la distancia entre ellas, de forma reversible, de 6 a 12 Å (Park y Ruoff, 2009). Los grupos funcionales introducidos entre los planos basales del grafito aumentan la distancia interlaminar, lo que hace que disminuyan las fuerzas de Van der Waals, de tal forma que las capas se separan al aplicar ultrasonido. Además, estos grupos funcionales aumentan el carácter hidrofílico de las láminas separadas y provocan fuerzas de atracción y repulsión electrostáticas que hacen que las suspensiones de OG sean estables (Kim *et al.*, 2009; Wang *et al.*, 2009).

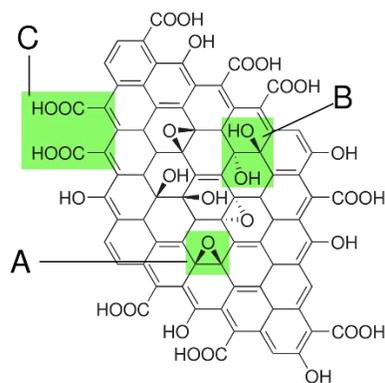
Por esta razón, para obtener OG de forma sencilla se puede introducir el óxido de grafito en un baño ultrasónico con agua (Stankovich *et al.*, 2007) o en un disolvente adecuado (Paredes *et al.*, 2008). Otra alternativa consiste en agitar mecánicamente la mezcla durante un tiempo suficiente para producir la deslaminación (Ruoff, 2008). Es importante controlar el tiempo de ultrasonido o de agitación mecánica, ya que la energía externa aplicada sobre las láminas de OG reduce su tamaño por acumulación de tensiones (Botas *et al.*, 2012).

### **2.2.2. Estructura del óxido de grafeno**

La estructura química del OG está relacionada directamente con los procesos de síntesis y el tipo de grafito utilizado, afectando el tamaño de la partícula, dispersabilidad, reactividades e incluso la propensión a la oxidación (Botas *et al.*, 2012) (Chen *et al.*, 2013).

Debido a esto, el estudio de la composición química del OG ha sido sujeto a exhaustivas investigaciones. En consecuencia, el OG es descrito como una hoja de carbono ondulada con más de la mitad de los átomos de carbono funcionalizados con grupos hidroxilos y epoxi en el plano basal, con una mínima cantidad de grupos carbonil cetona, carboxilos, lactoles y ésteres en los bordes de acuerdo al modelo Lerf-Klinowski (Chen *et al.*, 2004); como se observa en la Figura 3.

Esos grupos funcionales proveen sitios reactivos para una gran variedad de reacciones de modificación de superficie que permite el desarrollo de OG funcionalizado y materiales basados en grafeno. Por otra parte, debido a la interrupción en la conjugación de la estructura electrónica causada por la introducción de dichas funcionalidades, el OG es un aislante eléctrico y posee una gran cantidad de defectos, sin embargo, mediante tratamientos químicos y/o térmicos es posible eliminar gran parte de los grupos funcionales, recuperando el carácter grafitico del material, obteniendo lo que se conoce como láminas de óxido de grafeno reducido (OGr).



**Figura 3.** Estructura propuesta en 1998 con grupos funcionales. A: Puentes epóxido, B: Grupos hidroxilo, C: Grupos carboxilo emparejados (He *et al.*, 1998).

Por otro lado, la presencia de estos grupos funcionales también puede proporcionar ventajas potenciales para usar OG en muchas otras aplicaciones. Las razones son las siguientes: primero, los grupos funcionales de oxígeno polar de OG lo hacen fuertemente hidrófilo. Esto le da buena dispersabilidad en muchos solventes, particularmente en agua (Chen *et al.*, 2004).

### 2.2.3. Propiedades y aplicaciones

El OG no sólo se emplea como precursor de materiales grafénicos por ser susceptible de ser reducido y funcionalizado, sino que además es un material bidimensional al igual que el grafeno, con muchas propiedades interesantes y posibles aplicaciones derivadas de ellas. Algunas de estas propiedades y posibles aplicaciones se describen a continuación (García, 2013).

- El OG se dispersa fácilmente en agua mediante ultrasonido o agitación mecánica. Además, también puede suspenderse en otros disolventes orgánicos como el dimetilformamida (DMF), N-metilpirrolidona (NMP) o el tetrahidrofurano (THF) ya que es anfifílico, una propiedad de los tensoactivos que pueden tanto atraer como repeler el agua (García, 2013).
- Los grupos hidroxilo, epoxi y carbonilo presentes en la estructura del OG hacen que éste sea muy hidrofílico, de tal forma que las moléculas de agua adsorbidas tienden a

acumularse entre las láminas del OG incluso después de largos periodos de secado. Esto puede dar lugar a la formación de enlaces por puentes de hidrógeno entre los grupos oxigenados y las moléculas de agua, lo que tendrá gran influencia en sus propiedades electrónicas, mecánicas y estructurales (Lerf *et al.*, 2006).

- El OG es en general un aislante, aunque su conductividad depende de sus propiedades químicas y estructurales, especialmente del desorden producido por los grupos  $sp^3$ . Sin embargo, al reducirlo para obtener grafeno (u óxido de grafeno reducido OGr) sus propiedades cambian, por lo que puede llegar a ser un semiconductor o incluso un semi-metal como el grafeno. Además, las láminas de OG se puede depositar básicamente sobre cualquier sustrato (después de ser reducido o no, según la aplicación posterior) para ser empleadas en la fabricación de elementos electrónicos flexibles, sensores químicos, celdas solares, entre otros dispositivos (Eda *et al.*, 2008).
- Se ha demostrado que las películas de OG son antibacterianas, por lo que podrían tener múltiples aplicaciones en el campo de la medicina o de la industria alimentaria, por mencionar algunas (García, 2013).
- Puede emplearse para eliminar residuos radiactivos de aguas (Romanchuk *et al.*, 2013).
- Los OG son fácilmente funcionalizables, tanto covalentemente como no covalentemente, lo que abre una puerta a un sinnúmero de aplicaciones, entre las que se encuentra el campo de la biomedicina, por ejemplo, como portador de fármacos o el área de la fotocatalisis (Min *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2010).
- Se ha encontrado que el OG es fluorescente, y por ello ya ha sido empleado para crear biosensores fluorescentes que se utilizan en biomedicina para la detección del ADN y de proteínas, con la esperanza de mejorar el diagnóstico del VIH (García, 2013).

De acuerdo con lo anterior, el OG es un material con un gran potencial, que además puede obtenerse en grandes cantidades de forma relativamente sencilla y económica.

### **2.3. Compuesto $TiO_2$ /OG**

El  $TiO_2$  es el material más investigado en el campo de la fotocatalisis; ya que ha mostrado ser el mejor fotocatalizador, tiene una excelente estabilidad y menor costo (Fujishima *et al.*, 2008; Hashimoto *et al.*, 2005).

De la misma forma, una gran variedad de métodos se han realizado para mejorar las propiedades fotocatalíticas del  $\text{TiO}_2$ , tales como la implantación de partículas metálicas, la inclusión de otros catalizadores, la sensibilización con colorantes, los dopajes metálicos y no metálicos (Kudo y Miseki, 2009; Stroyuk *et al.*, 2009; Kitano *et al.*, 2008; Osterloh, 2008; Thiruvengkatachari *et al.*, 2008; Pirkanniemi y Sillanpaa, 2002). A pesar de todos estos intentos, aún falta desarrollar catalizadores más eficientes y comercialmente viables.

En particular, el uso de los nanomateriales de carbono para mejorar la actividad del  $\text{TiO}_2$  ha atraído considerable atención. Las actuales nanoestructuras de carbono tales como los nanotubos, los fullerenos, el óxido de grafito y el grafeno, abren nuevas oportunidades en la investigación y desarrollo de nuevos catalizadores. Estudios recientes del material  $\text{TiO}_2/\text{OG}$  se han enfocado a la estabilidad del material (Cao *et al.*, 2015), la degradación de azul de metileno (Nguyen-Phan *et al.*, 2011), la degradación de propano (Guzmán-velderrain *et al.*, 2014), características físicas y químicas (Stengl *et al.*, 2013) y degradación de naranja de metilo con fotoreducción de  $\text{Cr}^{6+}$  (Jiang *et al.*, 2011).

La finalidad de esta incorporación es disminuir el valor de ancho de banda prohibida para poder abarcar parte del espectro visible y hacer más rentables los procesos de fotodegradación de contaminantes.

#### **2.4. Fotocatálisis heterogénea**

La fotocatálisis heterogénea (FH) es una técnica que incluye una gran variedad de reacciones: oxidaciones suaves o totales, deshidrogenación, transferencia de hidrógeno, intercambio isotópico de oxígeno (con  $\text{O}^{16}$ ,  $\text{O}^{17}$  y  $\text{O}^{18}$ ) e hidrógeno (con deuterio), depósito de metales, descontaminación de agua, remoción de contaminantes gaseosos, acción bactericida, etc. (Herrmann, 2005).

Utilizada para descontaminación o desinfección, se la puede considerar como una de las “Tecnologías Avanzadas de Oxidación” para los tratamientos de purificación de aire y agua. La FH puede realizarse en diferentes medios: fase gaseosa, fases líquidas orgánicas puras o disoluciones acuosas.

### 2.4.1. Principio de la Fotocatálisis Heterogénea

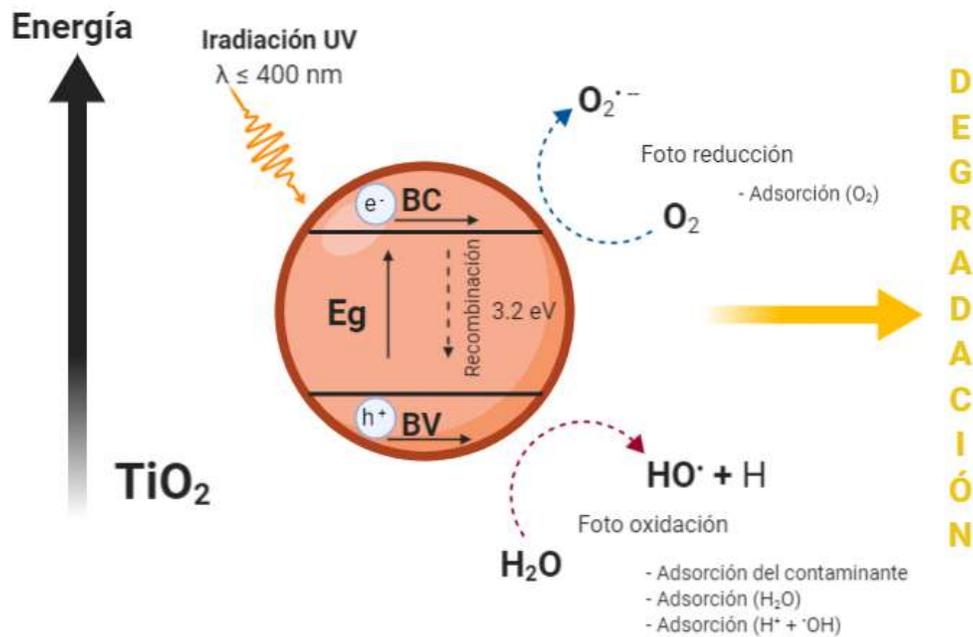
Este proceso se basa en la absorción de energía radiante, que pueden ser ultravioleta (UV) o visible, por un sólido, que generalmente es un semiconductor de banda ancha. La excitación del semiconductor tiene lugar de dos formas; la primera, es por excitación directa del semiconductor, absorbiendo éste los fotones que se van a gastar en el proceso; y la segunda, por excitación de las moléculas absorbidas en la superficie del catalizador, las cuáles son capaces de transmitir los electrones al semiconductor (Jaramillo y Taborda, 2006).

Los materiales semiconductores poseen una estructura de bandas en la que la banda de más alto valor de energía de electrones se denomina banda de valencia (BV) y la banda desocupada de menor energía se denomina banda de conducción (BC). Estas dos bandas se encuentran separadas por una región desprovista de niveles electrónicos, de manera que la diferencia de energía entre ellas se denomina ancho de banda prohibida ( $E_g$ ).

Cuando un fotón de energía igual a la energía  $E_g$  es absorbido por el material semiconductor, se promueve la transición de un electrón de la BV a la BC, generándose como consecuencia un hueco ( $h^+$ ) o deficiencia de carga negativa en la BV por cada electrón promocionado.

De esta forma se crean pares electrón-hueco ( $e^-h^+$ ) que pueden recombinarse en unos pocos nanosegundos, tanto en el seno como en la superficie del material semiconductor, disipando la energía absorbida en forma de calor, o pueden migrar hacia la superficie del material semiconductor reaccionando con especies adsorbidas en la superficie de este, como se observa en la Figura 4. Estas especies pueden ser tanto donadores como aceptores de electrones, produciéndose en función de la naturaleza de estas, reacciones redox de carácter anódico o catódico respectivamente.

Las especies adsorbidas pueden verse reducidas fotocatalíticamente por los electrones de la BC si tienen potenciales redox más positivos (aceptor de electrones) que el potencial de la BC. Asimismo, pueden ser oxidadas por los huecos si su potencial redox es más negativo (dador de electrones) que el potencial de la banda de valencia.



**Figura 4.** Diagrama de bandas de energía de una partícula de  $\text{TiO}_2$  (Herrmann, 2005).

Existen diversos parámetros que influyen en la fotocatalisis y que son determinantes para la eficiencia del proceso: A continuación, se mencionan algunos de los más importantes.

- **pH.** Normalmente la fotocatalisis es más eficiente en medio ácido ( $3 \leq \text{pH} \leq 5$ ). El pH afecta las propiedades superficiales del catalizador y a la forma química del compuesto a degradar, y ello se manifiesta en alteraciones de la velocidad de degradación y en la tendencia a la floculación del catalizador (Gálvez *et al.*, 2005).
- **Características del catalizador.** La anatasa parece ser la forma cristalina con mejores propiedades fotocatalíticas y esto ha sido atribuido, entre otras razones, a la mayor capacidad de fotoadsorción de la anatasa por oxígeno molecular y sus formas ionizadas y a su baja rapidez relativa de recombinación de pares electrón-hueco. Las partículas están formadas por cristales que, en general, presentan una amplia variedad de defectos que determinan de manera importante su reactividad química (Gálvez *et al.*, 2005).
- **Temperatura.** La velocidad de las reacciones fotocatalíticas no se modifica apreciablemente con la variación de la temperatura del sistema. Este comportamiento es típico de reacciones iniciadas fotoquímicamente, por absorción de un fotón (Gálvez *et al.*, 2005).

- **Intensidad de la radiación.** La velocidad de reacción es proporcional a la intensidad de la luz hasta cierta intensidad específica para cada proceso. A partir de esta intensidad característica, la velocidad de reacción se hace proporcional a la raíz cuadrada de la intensidad de la luz debido a una mayor recombinación electrón-hueco (Chandal *et al.*, 2001).
- **Diseño del reactor.** Los parámetros derivados del diseño y del tipo de reactor también desempeñan un papel importante en el resultado final de la reacción. Factores como la geometría, la óptica, distribución de luz, tipo de flujo, entre otros, van a influir sobre el rendimiento final del mismo (Gálvez *et al.*, 2005).

## 2.5. Fotodegradación de colorantes

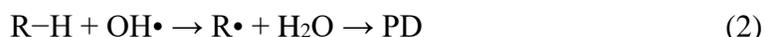
La FH se basa en la capacidad de generar radicales hidroxilos altamente reactivos con un semiconductor, característica que le confiere una gran efectividad en los procesos de oxidación de compuestos orgánicos que conducen a la mineralización de los compuestos orgánicos.

Por ejemplo, el nitrito se oxida a nitrato; el sulfuro, el sulfito y el tiosulfato se convierten en sulfato, mientras que el cianuro se convierte en isocianato, en nitrógeno o en nitrato. En general, el elemento central (S, N, P, C, etc.) pasa a su estado de oxidación máximo (Herrmann, 1999).

Este tipo de proceso de degradación adquiere un valor ambiental adicional significativo y se convierte en una técnica sostenible. El uso de la luz solar en la fotodegradación de contaminantes de aguas residuales hace, de este, un proceso económicamente viable, en particular para aplicaciones a gran escala (Losada *et al.*, 2017).

Cuando la degradación se realiza en medio acuoso, la literatura demuestra que se logra la casi total mineralización del contaminante orgánico, es decir, que casi todo el carbono, el nitrógeno y el azufre presentes en la molécula se convierten en especies inorgánicas, o por lo menos, en sustancias orgánicas no contaminantes (Penagos, 2013).

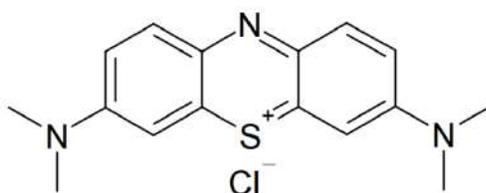
De todas las especies oxigenadas reactivas que se han propuesto en la literatura que ocurren en la degradación de contaminantes orgánicos, se cree que la importancia del radical  $\bullet\text{OH}$  en la degradación depende estrechamente de la molécula a ser degradada al tiempo que pueden existir mecanismos de degradación diferentes para cada contaminante de acuerdo con las condiciones experimentales, bajo las cuales se realice la degradación fotocatalítica como se muestra en la Ecuación 2 (Penagos, 2013).



PD = Productos de degradación como colorantes, pesticidas, contaminantes inorgánicos, etc.

### 2.5.1. Azul de metileno

Este colorante tiene forma de cristales o polvo cristalino, presenta un color verde oscuro, con brillo bronceado. Es inodoro y estable al aire, sus disoluciones en agua o en alcohol son de color azul profundo. Es fácilmente soluble en el agua y en cloroformo; también es moderadamente soluble en alcohol. Es un compuesto químico heterocíclico aromático con fórmula molecular:  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$ , su estructura molecular se aprecia en la Figura 5 (Bautista Suárez, 2011).



**Figura 5.** Estructura molecular del azul de metileno (Moreno *et al.*, 2012).

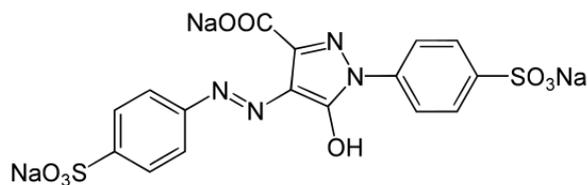
Este colorante se utiliza en los laboratorios de análisis ambiental para la determinación de sustancias activas al azul de metileno (SAAM), como son los detergentes, prueba rutinaria en esta clase de laboratorios, también se utiliza como materia prima para fabricar agentes antipalúdicos y es empleado para el teñido directo, para embellecer tintes amortiguados como el azul de alizarina, el índigo y el palo Campeche (Bautista Suárez, 2011).

El azul de metileno es un colorante muy utilizado como referencia en investigaciones sobre degradación.

### 2.5.2. Tartrazina

La tartrazina es uno de los colorantes artificiales más utilizados en la industria de alimentos y pertenece a la familia de los colorantes azoicos; dicho colorante le confiere a los alimentos y bebidas un tono amarillo, más o menos anaranjado, dependiendo de la cantidad añadida, adicionalmente se emplea para obtener colores verdes al mezclarlo con colorantes azules (Arroyave *et al.*, 2008).

La tartrazina es un colorante amarillo artificial de fórmula molecular  $C_{16}H_9N_4Na_3O_9C_2$ . Pertenece al grupo de los colorantes azoicos, caracterizados por la presencia del grupo azo ( $-N=N-$ ) unido a anillos aromáticos (Restrepo, 2007) como se muestra en la Figura 6.



**Figura 6.** Estructura molecular de la tartrazina (Restrepo, 2007).

Dicho colorante es ampliamente utilizado desde 1916 en productos de repostería, derivados cárnicos, sopas preparadas, conservas vegetales, salsas, helados, postres, caramelos y otras golosinas; también se utiliza para colorear bebidas refrescantes de naranja y limón; por ser uno de los colorantes más empleados su utilización se realiza en más de sesenta países del mundo, incluyendo Estados Unidos y la Unión Europea (Arroyave *et al.*, 2008).

## **2.6. Foto-oxidoreducción de metales**

Desde los inicios de la fotocatalisis heterogénea, la fototransformación y el fotodepósito de metales (principalmente los metales nobles, caros y tóxicos) fue visualizada como una de las potenciales aplicaciones más útiles de la tecnología. Los tratamientos fotocatalíticos pueden convertir las especies iónicas a su forma sólida metálica y depositarlas sobre la superficie del semiconductor, o bien transformarlas en otras especies solubles menos tóxicas (Ollis *et al.*, 1991; Litter, 1999; Litter, 2004). Al final del proceso, la especie metálica puede ser extraída de la suspensión por procedimientos mecánicos o químicos.

Por ello, el tratamiento fotocatalítico podría ofrecer una solución a la contaminación causada por estas especies químicas. En la literatura existen numerosas referencias a la remoción fotocatalítica de Cr(VI), Hg(II), metales nobles como la plata, el platino, el paladio, el oro, mercurio, cobre y uranio (Litter, 2005).

### **2.6.1. Arsénico**

El arsénico (As, número atómico 33, peso atómico 74.922 uma) es un elemento ampliamente distribuido en la atmósfera, en la hidrósfera y en la biósfera (aprox. 0.0005 % de la corteza terrestre). Si bien una gran cantidad de As en el medio ambiente proviene de fuentes naturales (meteorización, actividad biológica, emisiones volcánicas), existe una importante contribución a partir de actividades antropogénicas, tales como procesos industriales como la minería y la fundición de metales, o el uso en biosidas y en preservadores de la madera (Bundschuh *et al.*, 2008).

### **2.6.2. Arsénico como elemento contaminante**

Las fuentes más comunes de As en ambientes naturales son las rocas volcánicas, específicamente sus productos de erosión y cenizas, rocas sedimentarias marinas, depósitos minerales hidrotermales, y las aguas geotermales asociadas, así como combustibles fósiles, incluyendo carbón y petróleo (Peral *et al.*, 1989; Smedley and Kinniburgh, 2002; Korte and Quintus, 2009).

A diferencia de la contaminación debida a actividades humanas, que producen en general una problemática de carácter localizado, las concentraciones elevadas de As de origen natural afectan a grandes áreas. Las concentraciones más altas se localizan en Argentina, Bangladesh, Nepal, Chile, China, Hungría, India, México, Rumania, Taiwán, Vietnam y Estados Unidos (Bundschuh *et al.*, 2008).

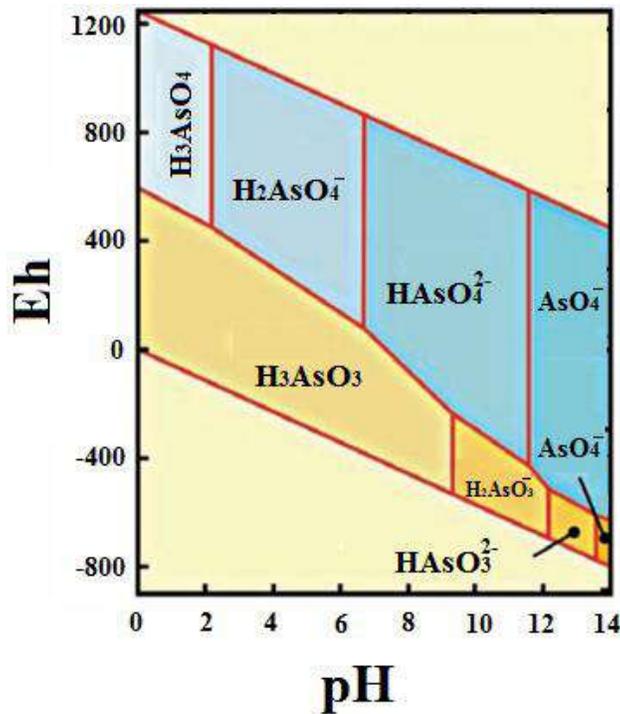
El As es extremadamente tóxico para plantas, animales y seres humanos y es responsable de una enfermedad conocida como hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE), que en el humano culmina en lesiones y cáncer de piel (Albores *et al.*, 1997).

### 2.6.3. Especies de arsénico en agua

En aguas naturales, el As se presenta en general como especie disuelta, formando oxianiones. Los estados de oxidación que predominan son As (III) y As (V) y con menos frecuencia, As (0) y As (-III). El As (V) aparece como  $H_3AsO_4$  y sus correspondientes productos de disociación ( $H_2AsO_4^-$ ,  $HAsO_4^{2-}$  y  $AsO_4^{3-}$ ), mientras que el As (III) aparece como  $H_3AsO_3$  y sus correspondientes derivados protolíticos, dependiendo del pH ( $H_4AsO_3^+$ ,  $H_2AsO_3^-$ ,  $HAsO_3^{2-}$  y  $AsO_3^{3-}$ ) (Levy, 2013).

El estado de oxidación del As y, por lo tanto, su movilidad, están controlados fundamentalmente por las condiciones redox (potencial redox, Eh) y el pH. En la Figura 7 se muestra un diagrama de Pourbaix de potencial vs pH, donde se indican las especies estables de As (Burriel *et al.*, 2008). Las líneas punteadas delimitan la zona de estabilidad del agua. El intervalo de pH de importancia en aguas naturales está aproximadamente entre pH 4 y 8. De esta forma, queda delimitado un paralelogramo (área a rayas), dentro del cual se hallan las especies de As (III) y As (V) de mayor importancia en aguas naturales.

Por todo lo anterior el As (V) como el As (III) son móviles en el medio, aunque este último es el estado más móvil y de mayor toxicidad, es unas 60 veces más tóxico que el As (V).



**Figura 7.** Diagrama Eh-pH de especies acuosas de arsénico (Litter *et al.*, 2009).

La adsorción, movilidad y toxicidad del arsénico depende de su estado de oxidación. A pH neutros (6-7) el  $\text{As}^{5+}$  es fácil de adsorber, mientras que a pH muy alcalinos (10-12) el  $\text{As}^{3+}$  es más fácil de adsorber. Con respecto a la movilidad el  $\text{As}^{5+}$  es menos móvil debido a que es adsorbido químicamente por óxidos de hierro y aluminio, aluminosilicatos, y en menor grado, por silicatos laminares; el  $\text{As}^{3+}$  no se puede adsorber a estos compuestos.

El  $\text{As}^{3+}$  es 60 veces más tóxico que el  $\text{As}^{5+}$  debido a que presenta propiedades calcófilas, y forma rápidamente compuestos muy estables con el azufre, que son más tóxicos.

Por lo general, en aguas superficiales, el As (V) predomina sobre el As (III). En aguas subterráneas, pueden encontrarse ambos estados de oxidación, ya que las concentraciones de As (III) y As (V) dependen de las condiciones redox y de la actividad biológica (Bundschuh *et al.*, 2008).

#### 2.6.4. Fotooxidación de As<sup>3+</sup> a As<sup>5+</sup>

Las tecnologías convencionales para el tratamiento del As incluyen un paso de oxidación para oxidar todo el As<sup>3+</sup> a As<sup>5+</sup>, usando oxidantes como cloro, hipoclorito, permanganato, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub> sólido e incluso oxidación microbiana (Litter *et al.*, 2010). Pero estos agentes tardan horas en oxidar todo a As<sup>5+</sup>, además que los costos energéticos son elevados.

De acuerdo con lo anterior, la FH con TiO<sub>2</sub> es un método de tratamiento viable debido a que en cuestión de minutos se lleva a cabo toda la oxidación de As<sup>3+</sup> a As<sup>5+</sup> con luz solar.

De acuerdo a las Ecuaciones 3 y 4 la oxidación de As<sup>3+</sup> a As<sup>5+</sup> ocurre principalmente a través de HO<sup>•</sup> o huecos electrónicos (Litter *et al.*, 2010).



Sin embargo, la sola oxidación no elimina el arsénico de la solución, sino que debe ser combinada con un proceso de remoción como la adsorción, la cual se va a encargar de adsorber el As<sup>5+</sup>.

La importancia de esta tecnología es su implementación en localidades aisladas, dispersas y con pocos medios económicos, que son las más afectadas por este tipo de contaminación y es determinante la búsqueda de un tratamiento económico y eficiente para obtener un agua de calidad.

### **3. HIPOTESIS**

La incorporación de  $\text{TiO}_2/\text{OG}$  mejorará las propiedades fotocatalíticas del  $\text{TiO}_2$  para aplicarlo en efluentes contaminados con colorantes o arsénico utilizando un prototipo solar.

## **4. OBJETIVOS**

### **4.1. General**

Obtener compositos de TiO<sub>2</sub>/OG a través de la incorporación de ambos compuestos a fin de mejorar las propiedades fotocatalíticas del TiO<sub>2</sub> y aplicarlo en el tratamiento de efluentes contaminados con colorantes o arsénico utilizando un prototipo solar.

### **4.2. Específicos**

- Sintetizar óxido de grafeno (OG) por la técnica de Hummers mejorado.
- Caracterizar el OG por las espectroscopias UV-Vis, Infrarroja (IR) y Raman; Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y de Transmisión (MET); y Difracción de Rayos X (DRX).
- Sintetizar polvo de TiO<sub>2</sub> nanoestructurado de TiO<sub>2</sub> en fase anatasa por el método sonoquímico.
- Incorporar el material TiO<sub>2</sub>/OG a partir de diferentes condiciones.
- Caracterizar el polvo de TiO<sub>2</sub>/OG por las espectroscopias UV-Vis de reflectancia difusa, infrarroja (IR) y Raman; microscopio electrónico de barrido (MEB) y de transmisión (MET); y difracción de rayos X (DRX).
- Desarrollar un prototipo para aplicaciones fotocatalíticas utilizando únicamente energía solar.
- Determinar el potencial fotocatalítico mediante la fotodegradación de colorantes y fotooxidación de arsénico.

## 5. METODOLOGÍA

### 5.1. Materiales y reactivos

- Ácido fluorhídrico (HF)
- Ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)
- Ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>)
- Ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)
- Agua desionizada
- Agua destilada
- Alcohol etílico
- Arseniato de sodio (Na<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>)
- Arsenito de sodio (NaAsO<sub>2</sub>)
- Azul de metileno
- Celdas de cuarzo
- Espátulas
- Gas nitrógeno
- Grafito en polvo
- Hidróxido de sodio (NaOH)
- Isopropóxido de titanio (IV)
- Matraces volumétricos
- Micropipetas
- Mortero
- Permanganato de potasio (KMnO<sub>4</sub>)
- Peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)
- Pinzas de tres dedos
- Probetas
- Puntas para micropipeta
- Recipientes de plástico de polietileno de alta densidad de 250mL y 1000mL
- Soportes universales
- Tartrazina
- Tubos de ensayo
- Vasos de precipitados

### 5.2. Equipos

- Baño ultrasónico Elma TI-H-5
- Difractómetro de rayos X Rigaku Miniflex
- Espectrofotómetro UV-Vis-NIR en modo reflectancia difusa marca Agilent Cary 5000
- Espectrofotómetro UV-Vis marca Thermo Scientific Genesys 10S
- Espectrómetro Raman marca Thermo Scientific DXR2
- Espectroscopio infrarrojo marca Bruker Tensor 27
- Espectroscopia de Emisión Atómica por Plasma de Acoplamiento Inductivo marca Agilent Technologies modelo 5100

- Fotoreactor con lámpara germicida (G23, 254 nm)
- Microscopio electrónico de barridomarca Hitachi modo SMET modelo SU8230
- Microscopio electrónico de barridomarca Hiachi TM-1000
- Microscopio electrónico de transmisión marca JEOL modelo JEM-1010

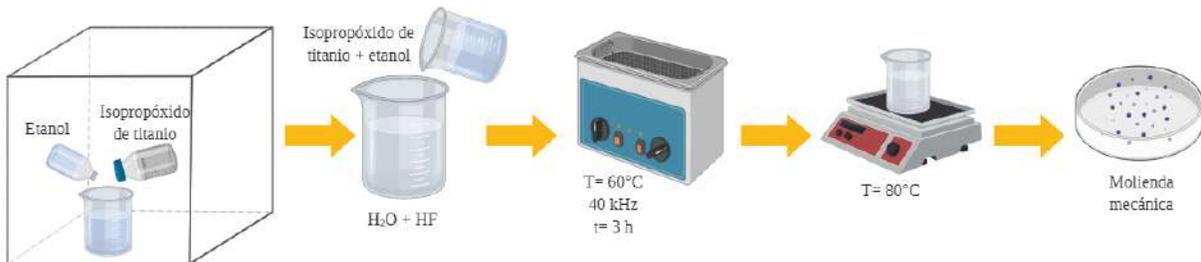
### 5.3. Síntesis de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>

Las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> se obtuvieron de acuerdo con el procedimiento utilizado por (Calvo, 2016). Las condiciones óptimas que se reportan son las siguientes: por cada mol de isopropóxido de titanio se usaron 0.5 moles de ácidofluorhídrico (HF) y 36 moles de etanol. Se calculan los volúmenes a ocupar de acuerdo con el volumen total deseado de solución.

De manera general los pasos realizados durante las síntesis de los polvos fueron:

- Se mezclaron los volúmenes de etanol e isopropóxido dentro de una cámara de atmósfera inerte.
- La solución del punto a) se vertió en otra solución preparada con 50 mL de agua desionizada y el volumen de HF calculado.
- La solución final se dejó en el ultrasonido por tres horas a una frecuencia 40 kHz a una temperatura de 60 °C.
- La suspensión obtenida se dejó reposar una hora, posteriormente se evaporó el disolvente a 80 °C hasta obtener el polvo.

En la Figura 8 se muestra la metodología descrita anteriormente.

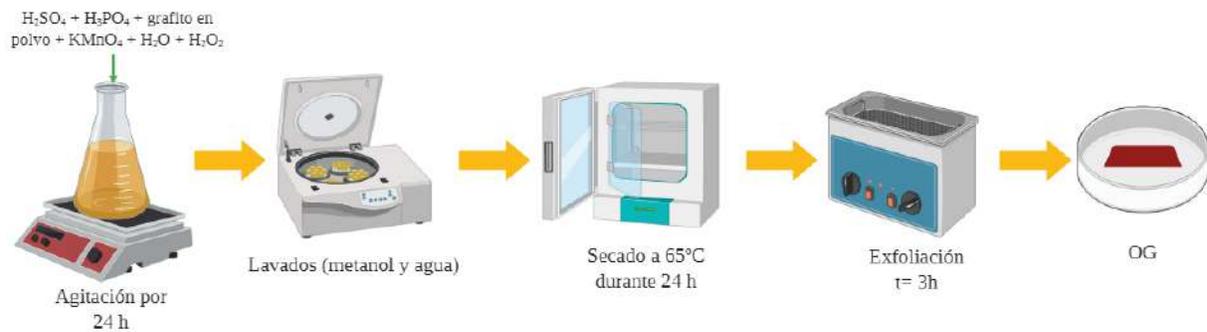


**Figura 8.** Metodología para la síntesis de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.

#### 5.4. Síntesis de OG

El OG se sintetizó utilizando el método de Hummers mejorado, el cuál diferentes autores han reportado (Kusiak-Nejman et al., 2017; Hamandi et al., 2017; Sohail et al., 2017; Yadav y Kim, 2016; Bahadur and Pal, 2017). La metodología es la siguiente. Se agregaron 360 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 40 mL de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y 2 g de polvo de grafito mezclando bajo agitación vigorosa a temperatura ambiente durante 2 horas. Se agregaron lentamente 18 g de KMnO<sub>4</sub> y 800 mL de agua desionizada, teniendo el cuidado de mantener la temperatura a 60°C usando un recirculador de agua. Finalmente, se vertieron 15 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%).

Después de 24 horas, la solución resultante se centrifugó y se lavó con agua desionizada y metanol hasta obtener un pH neutro. El sólido obtenido se secó a 65°C durante 24 horas. Posteriormente, el producto se dispersó en agua desionizada bajo ultrasonido durante 3 horas para obtener las láminas exfoliadas de OG. En la Figura 9 se muestra la metodología descrita anteriormente.

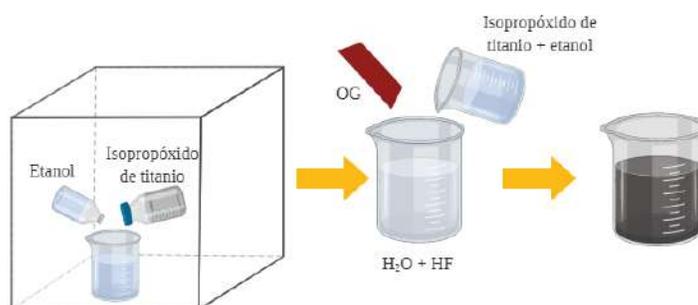


**Figura 9.** Metodología para la síntesis de OG.

## 5.5. Síntesis del compuesto TiO<sub>2</sub>/OG

### 5.5.1. Síntesis de TiO<sub>2</sub> por sol-gel y la incorporación de OG (composito C1)

Se obtuvo el polvo de TiO<sub>2</sub> a partir de 1 mol de isopropóxido de titanio (IV), 36 mol de etanol y 0.5 mol de ácido fluorhídrico (HF). El ácido se mezcla con la mitad de la solución de etanol, y la otra mitad de etanol se mezcla con el isopropóxido. La primera solución se vertió lentamente en la segunda con agitación vigorosa. Esta síntesis se llevó a cabo en una atmósfera inerte (llenado de la cámara con nitrógeno). No se aplicó ningún tratamiento térmico después de la síntesis. Para la obtención del composito de TiO<sub>2</sub>/OG, 20% P/P de OG, se añadió el polvo de OG a la solución sol-gel de TiO<sub>2</sub> y se dejó precipitar. Posteriormente, el disolvente se evaporó a temperatura ambiente. En la Figura 10 se muestra la metodología descrita anteriormente.



**Figura 10.** Metodología para la obtención del composito C1.

### 5.5.2. Síntesis de TiO<sub>2</sub> por sol-gel y la incorporación de OG asistida por ultrasonido (composito C2)

A la solución sol-gel de TiO<sub>2</sub>, se le añadió 20% P/P de OG. Después, la solución se colocó en un baño de ultrasonido durante 2 horas y posteriormente se dejó precipitar. El disolvente se evaporó a temperatura ambiente. Estas muestras no se sometieron a tratamiento térmico adicional. En la Figura 11 se muestra la metodología descrita anteriormente.

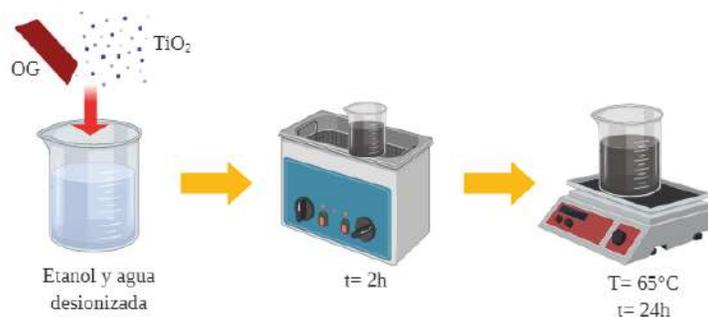


**Figura 11.** Metodología para la obtención del compuesto C2.

### 5.5.3. Síntesis de TiO<sub>2</sub> por sonoquímica y la incorporación de OG asistida térmicamente (compuesto C3)

El TiO<sub>2</sub> se sintetizó por la técnica de sonoquímica usando 50 mL de agua desionizada, una relación de 1 mol de isopropóxido de titanio (IV) para cada 36 mol de etanol, y 0.5 mol de HF. El agua se mezcló con la mitad del etanol y el ácido HF. La otra mitad del etanol se vertió con el isopropóxido (esta mezcla se preparó en una atmósfera inerte). Después, la mezcla se colocó en un baño de ultrasonido a 60°C durante 3 horas.

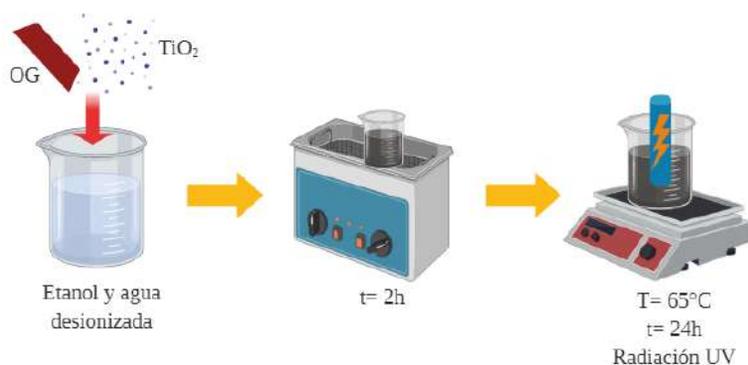
Para la incorporación de 20% P/P de OG, se dispersó el OG y el polvo de TiO<sub>2</sub> en agua desionizada y etanol en una relación 1:1 (v/v) en un baño de ultrasonido durante 2 horas. Después, la dispersión se agitó y se calentó a 65°C durante 24 horas. En la Figura 12 se muestra la metodología descrita anteriormente.



**Figura 12.** Metodología para la obtención del compuesto C3.

#### 5.5.4. Síntesis de $\text{TiO}_2$ por sonoquímica y la incorporación de OG asistida por radiación UV (composito C4)

El  $\text{TiO}_2$  se obtuvo mediante sonoquímica y posteriormente 20% P/P de OG se añadió a una solución de agua desionizada y etanol (1:1 v/v). La solución se dejó en un baño ultrasónico durante 2 horas con el fin de dispersar las partículas. Después, la solución se agitó durante 24 horas a una temperatura constante de  $65^\circ\text{C}$  bajo la radiación de una lámpara germicida PLS 9W (UV 254 nm); como se muestra en la Figura 13.



**Figura 13.** Metodología para la obtención del composito C4.

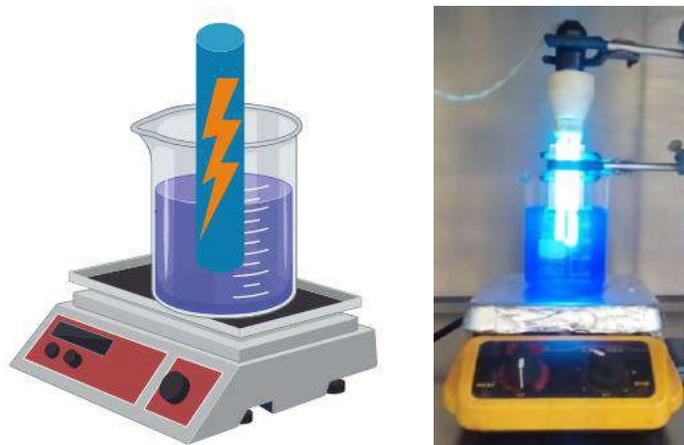
### 5.6. Experimentos de fotodegradación con azul de metileno y tartrazina

#### 5.6.1. Fotorreactor con lámpara UV-254 nm

Se utilizó el siguiente arreglo: una parrilla con agitación magnética donde se sitúa un vaso de precipitado y se vierte la solución del colorante (azul de metileno, AM o tartrazina, TA) junto con el polvo de los compositos  $\text{TiO}_2/\text{OG}$ . En el interior del vaso de precipitados se coloca un tubo de cuarzo con la finalidad de que la lámpara germicida no mantenga contacto con la solución como lo muestra la Figura 14. Las cantidades utilizadas fueron las siguientes.

- Se pesaron 0.2 g de polvo de  $\text{TiO}_2/\text{OG}$ .
- Se midieron 400 mL de solución acuosa del colorante (AM o TA) a una concentración de  $2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  para el AM,  $7 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  para la TA.

- c) Se agitó por 30 min cubriendo el sistema de la luz ambiente.
- d) Se obtuvo una alícuota inicial de 2.5 mL.
- e) Se activó la lámpara y se fueron sacando alícuotas cada 10 minutos. Los experimentos se mantuvieron en agitación constante bajo la influencia de la lámpara germicida.
- f) Se midió la absorbancia del colorante residual en un espectrofotómetro UV-Vis, en un intervalo de longitud de onda de 400 a 800 nm para el AM y de 190 a 550 nm para la TA.



**Figura 14.** Reactor con lámpara UV para la degradación de colorantes.

### 5.5.2. Prototipo y luz solar

Se construyó un prototipo con la finalidad de utilizar la luz solar como activador del proceso fotocatalítico. El arreglo de dicho dispositivos es el siguiente: tubo de cuarzo de 60 cm de longitud y 1.5 pulgadas de diámetro, bomba de recirculación, tapas de bronce a medida y recipiente con capacidad de 5 L donde se pone la solución del colorante y los compositos de  $\text{TiO}_2/\text{OG}$ , como lo muestra la Figura 15. Las cantidades empleadas fueron las siguientes.

- a) Se pesaron 2 g de polvo de  $\text{TiO}_2/\text{OG}$ .
- b) Se midieron 3 L de solución acuosa de colorante (AM o TA) a una concentración de  $2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  para el AM y  $7 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  para la TA.
- c) Se prendió la bomba y se pone en recirculación la solución hasta un flujo constante, después de eso se adiciona el composito y se deja hasta formar una dispersión homogénea.
- d) Se obtuvo una alícuota inicial de 2.5 mL.

- e) Se tomaron alícuotas cada 30 minutos.
- f) Se midió la absorbancia del colorante residual en un espectrofotómetro UV-Vis, en un intervalo de longitud de onda de 400 a 800 nm para el AM y de 190 a 550 nm para la TA.



**Figura 15.** Prototipo solar para la degradación de colorantes.

### 5.7. Experimentos de foto-oxidación con $As^{3+}$

En la Tabla 2 se resumen las condiciones experimentales que se llevaron a cabo con arsenito de sodio ( $NaAsO_2$ ) para la foto-oxidación de  $As^{3+}$  a  $As^{5+}$ .

**Tabla 2.** Diferentes condiciones para la foto-oxidación de  $As^{3+}$ .

pH	Concentración de la solución de $As^{3+}$	Experimento	Tiempo
3	1 mg/L	Con radiación	60, 120, 180 y 240 min
		Sin radiación	240 min
		Fotólisis	240 min
7		Con radiación	60, 120, 180 y 240 min
		Sin radiación	240 min
		Fotólisis	240 min
10		Con radiación	60, 120, 180 y 240 min
		Sin radiación	240 min
		Fotólisis	240 min

### 5.7.1. Fotorreactor con lámpara UV-254 nm

Se utilizó el siguiente arreglo: una parrilla con agitación magnética donde se sitúa un vaso de precipitado en el que se vierte la solución de  $\text{NaAsO}_2$  y el compuesto de  $\text{TiO}_2/\text{OG}$ , en el interior del vaso de precipitado se coloca un tubo de cuarzo con el fin que la lámpara no tenga contacto con la solución de  $\text{NaAsO}_2$ ; como lo muestra la Figura 16. Las cantidades empleadas fueron las siguientes.

- Se pesaron 0.08g de del compuesto  $\text{TiO}_2/\text{OG}$ .
- Se midieron 100 mL de solución acuosa de  $\text{NaAsO}_2$  a una concentración de  $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .
- Se dejó homogenizar la solución con el polvo por 20 minutos sin luz con agitación magnética.
- Se obtuvo una alícuota inicial de 100 mL.
- Se encendió la luz y se dejó reaccionando el sistema de acuerdo a los tiempos indicados en la Tabla 2.
- Se midió el arsénico residual ( $\text{As}_{\text{Total}}$ ,  $\text{As}^{3+}$  y  $\text{As}^{5+}$ ) en el ICP OES.



**Figura 16.** Reactor con lámpara UV para la foto-oxidación de  $\text{As}^{3+}$ .

## 5.8. Técnicas de caracterización y cuantificación

### 5.8.1. Difracción de rayos X

Las mediciones se realizaron en el equipo marca Rigaku MiniFlex con un blanco de cobre de  $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ . Las condiciones de operación fueron las siguientes: ángulo inicial de 2, ángulo final de 80, velocidad de barrido de  $2^\circ$  por minuto e incrementos de  $0.02^\circ$ .

Para calcular el tamaño de apilamiento de las láminas de OG fue utilizada la Ecuación de Debye-Sherrer, ver Ecuación 5.

$$D = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5)$$

donde:  $k$  es el factor de forma de la partícula. Siendo 1 el valor más cercano a la forma esférica y 0.6 el valor más alejado a la forma esférica, para este caso el factor tomó un valor de 0.6;  $\lambda$  es la longitud de onda característica del Cu ( $\lambda = 0.15405 \text{ nm}$ ) y  $\beta$  es el ancho del pico de rayos-X difractado a la mitad de su altura.

Para calcular la distancia interlaminar del OG fue utilizada la Ley de Bragg, Ecuación 6.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (6)$$

donde:  $n=1$ ,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $d$  es la distancia entre los planos de la red cristalina y  $\theta$  es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

Esta técnica también se utilizó para comprobar la fase cristalina del  $\text{TiO}_2$ , tanto puro como en compositos con el OG.

### **5.8.2. Espectroscopia UV-Vis**

Las mediciones se realizaron en un equipo marca Thermo Scientific Genesys 10S. Con un intervalo de barrido de 0.2 nm en modo absorbancia. Las concentraciones de las soluciones de AM y TA, fueron determinadas mediante una curva de calibración.

### **5.8.3. Espectroscopía infrarroja**

La medición se realizó en un equipo marca Bruker Tensor 27. Con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>, en un intervalo de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>. La muestra fue medida en modo transmisión en pastillas de KBr. Se elaboró una pastilla con 0.13g de KBr (blanco) y otra pastilla con 0.13g de KBr más 0.003g de muestra.

### **5.8.4. Espectroscopia Raman**

La medición se realizó en un equipo marca Thermo Scientific modelo DXR2. Con un láser de argón de 455 nm y un tiempo de integración de 5 segundos.

### **5.8.5. Espectroscopia UV-Vis-NIR**

La medición se realizó en un equipo marca Agilent modelo Cary 5000. Se midió en un intervalo de 300 a 1500 nm, con un tiempo de integración de 3 segundos. Se midió la reflectancia difusa y se calculó el valor del ancho de banda prohibida a partir del modelo de Kubelka-Munk con la Ecuación 7:

$$K = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (7)$$

donde  $K$  es coeficiente de Kubelka-Munk para la absorción y  $R_{\infty}$  es la reflectancia.

### **5.8.6. Espectroscopia de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo**

La medición se realizó en un equipo marca Agilent Technologies modelo 5100. La metodología de medición de arsénico se llevó a cabo de acuerdo a lo estipulado por Chooto et al. (2016).

### **5.8.6. Microscopia electrónica de barrido con espectroscopia de energía dispersiva de Rayos X**

Para realizar análisis de composición elemental se usó un dispositivo marca Hitachi SU8230, acoplado a un equipo de EDS Bruker X Flash 6/60.

### **5.8.7. Microscopia electrónica de transmisión y microscopia electrónica de transmisión de alta resolución**

Las mediciones se realizaron en un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL JEM-2010, con un voltaje de aceleración de 80 kV. Acoplada una cámara Gatan Bioscan de 1Kx1K que utiliza el programa Digital Micrograph 3.1 para adquisición de imágenes.

Las mediciones por microscopia electrónica de transmisión de alta resolución se realizaron en un JEOL-2100 a 200 kV con filamento de LaB6. Con una resolución de 0.23nm punto a punto y 0.14nm línea a línea. La adquisición de las micrografías se lleva a cabo de manera digital a través de una Cámara CCD de Gatan, modelo SC200.

### **5.8.8. Microscopia electrónica de transmisión y barrido**

Las mediciones se realizaron en un Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo de cátodo frío Hitachi SU8230, ultra alto vacío, con un voltaje de 20 a 30 kV. Cuenta con un detector de campo claro con posibilidad de cambiar el contraste.

## 6. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 6.1. Caracterización del TiO<sub>2</sub>

Durante el trabajo de maestría, se realizó la síntesis sonoquímica de nanopartículas de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), en medio acuoso. Se estudió la influencia de adicionar diferentes ácidos (por separado) como agentes catalizadores; tales como ácido fluorhídrico (HF), ácido bromhídrico (HBr), ácido clorhídrico (HCl) y ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>). Los resultados más sobresalientes se obtuvieron con la síntesis de HF a una concentración de 0.5 moles, 3 horas de reacción y una temperatura de 60 °C. Mediante difracción de rayos X, se confirmó la obtención de polvo cristalino en fase anatasa con un tamaño aproximado de cristal de 5 nm; sin ningún tratamiento térmico adicional. Por reflectancia difusa y el modelo de Kubelka-Mulk, se calculó el ancho banda prohibida el cuál fue de 3.2 eV. Con la técnica BET se obtuvo un área superficial específica de 187.46 m<sup>2</sup>/gy un diámetro de poro de 3.61 nm. A partir de mediciones Raman e IR, se determinó que los polvos no presentaron impurezas o residuos de los reactivos de síntesis.

### 6.2. Caracterización del OG

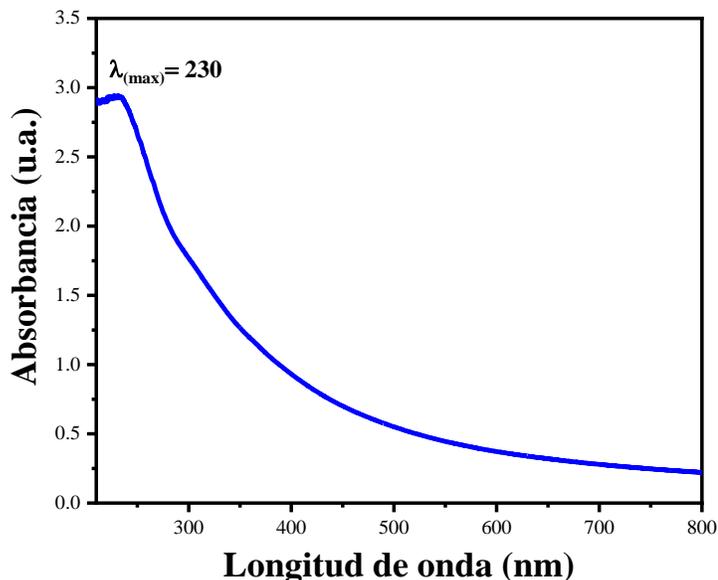
#### 6.2.1 Espectroscopia UV-Vis

La absorción óptica del OG está dominada por las transiciones  $\pi - \pi^*$ , que típicamente dan lugar a un pico de absorción alrededor de los 230 nm (Li *et al.*, 2015). Como se muestra en la Figura 17, la absorbancia máxima del OG en agua es ~230 nm debida a la transición electrónica de  $\pi \rightarrow \pi^*$  correspondiente al enlace C=C (Khanra *et al.*, 2012; Çiplak *et al.*, 2015; Rose *et al.*, 2015) que se presenta en la estructura del OG (C-C=C-C) (Gupta *et al.*, 2017; He *et al.*, 1998).

#### 6.2.2. Espectroscopía infrarroja

El OG está constituido por átomos de carbono, oxígeno e hidrógeno. La composición atómica varía a partir del método de síntesis, condiciones de síntesis (tiempo de oxidación y temperatura), el origen y el tamaño de partícula del grafito. Diversos estudios muestran que la superficie OG altamente oxidada es más hidrofílica (Szabó *et al.*,

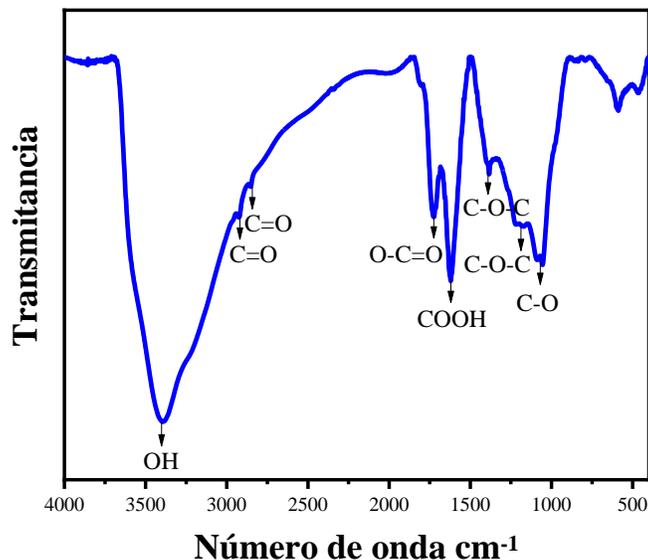
2006). El contenido de humedad alto y fuertemente ligado al OG puede resultar en una interpretación engañosa del espectro IR, las bandas OH amplias e intensas pueden oscurecer o cubrir totalmente otras señales.



**Figura 17.** Espectro de absorción UV-Vis del OG en solución acuosa.

En espectro IR del OG que se muestra en la Figura 18 se encontró que la banda más intensa y amplia a  $3373\text{ cm}^{-1}$  corresponde al modo vibracional de los grupos hidroxilo (OH) del agua que se encuentra absorbida en las láminas. Las bandas en  $2920\text{ cm}^{-1}$  y  $2850\text{ cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones C=O de los grupos carbonilos, mientras que a  $1726\text{ cm}^{-1}$  se tienen las vibraciones O=C=O de los grupos carbonilos; a  $1622\text{ cm}^{-1}$  se observan las vibraciones COOH de los carboxilos, a  $1390\text{ cm}^{-1}$  y  $1182\text{ cm}^{-1}$  las vibraciones de C-O-C de los epóxidos y a  $1070\text{ cm}^{-1}$  las vibraciones C-O correspondientes a la oxidación del material (Khanra *et al.*, 2012; Xiang *et al.*, 2012; Liu *et al.*, 2013; Yadav y Kim, 2016).

El espectro nos proporcionó información sobre la oxidación del material y la presencia de los grupos funcionales característicos del material acorde al modelo aprobado de Lerf-Klinowski.

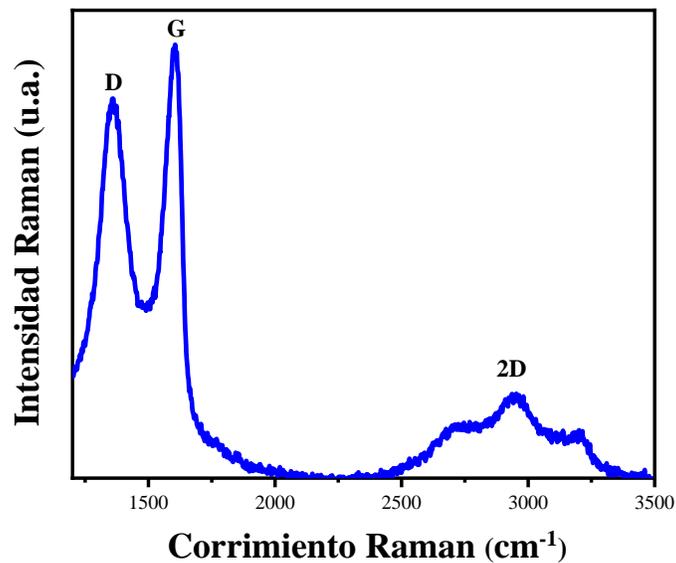


**Figura 18.** Espectro IR del OG obtenido.

### 6.2.3. Espectroscopia Raman

Las bandas características del OG se muestran en la Figura 19 las cuales fueron medidas utilizando una  $\lambda$  de 455 nm (laser azul). Se pueden observar la banda D que se encuentra a  $1336\text{ cm}^{-1}$ , la banda G a  $1603\text{ cm}^{-1}$  y la banda 2D a  $2491\text{ cm}^{-1}$ . La banda D es asignada al plano  $sp^3$  y se le atribuye a los defectos, desorden y distorsión de la red de carbono; la banda G se asigna al plano  $sp^2$  de las vibraciones de los átomos del carbono en la red hexagonal; la banda 2D la cual es una combinación de armónicos (bandas D y D') la cual se denomina banda D + D y es el segundo orden de dos fonones (efecto Raman de segundo orden) (Iqbal *et al.*, 2012; Khanra *et al.*, 2012; Feng *et al.*, 2013; Muhammad *et al.*, 2014; Yadav y Kim, 2016). El último modo (2D) se vuelve Raman activo como consecuencia de la ruptura de la simetría, por ejemplo, para la red de carbono adyacente a defectos puntuales y lineales (Chen *et al.*, 2013).

La relación de la intensidad de las bandas  $I_d/I_g$ , indica la fracción de átomos de carbono  $sp^2$  asociado al desorden de los átomos de carbono o por defectos asociados a vacantes, límites de grano y carbono amorfo (Hamandi *et al.*, 2017; Chen *et al.*, 2013).



**Figura 19.** Espectro Raman del OG obtenido.

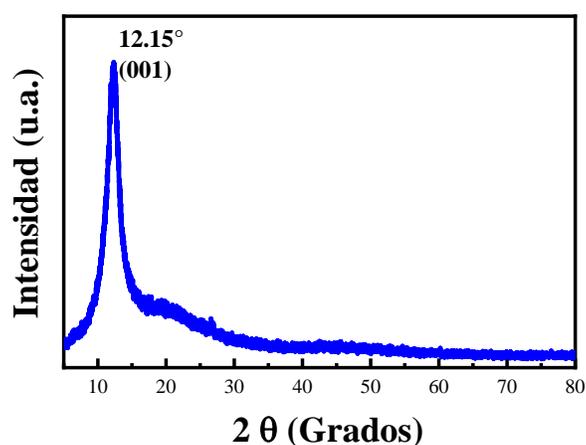
La relación  $I_D/I_G$  de este material es de alrededor de 0.87, lo que indica una cantidad considerable de defectos dentro de la red cristalina. Estos defectos se atribuyen directamente al método de síntesis ya que durante este proceso se pueden dar cambios estructurales de la lámina y la presencia de los grupos funcionales presentes como se observó en los resultados de espectroscopia UV Vis.

#### **6.2.4. Difracción de rayos X**

Aunque el OG se preparó por primera vez hace 150 años, su estructura química exacta sigue siendo ambigua. El OG ha sido ampliamente estudiado por difracción de rayos X (DRX), la gran cantidad de datos sobre distancias entre capas contrasta fuertemente con la escasez de información sobre parámetros cristalográficos. El análisis de la estructura también es difícil porque (i) el OG es un compuesto no estequiométrico con una variedad de composiciones que dependen de las condiciones de síntesis, (ii) es fuertemente higroscópico y (iii) se descompone lentamente por encima de 60-80 ° C. Incluso no hay consenso para responder a la pregunta de si la red hexagonal de grafito y la planaridad de las capas de carbono están completamente conservadas en este compuesto (Szabó *et al.*, 2006).

Los picos característicos del grafito se encuentran a  $26.50^\circ$  (002),  $42.31^\circ$  (101) y  $54.60^\circ$  (004), siendo el plano (002) el pico más intenso y estrecho (Szabó *et al.*, 2006; Sayah *et al.*, 2018).

En la Figura 20 se muestra el difractograma de rayos X del OG. El pico característico del OG se encontró a  $12.1^\circ$  en  $2\theta$  correspondiente al plano cristalino (001) (Gupta *et al.*, 2017). El corrimiento del pico de grafito se debe al aumento de la distancia entre las láminas a partir de la exfoliación llevada a cabo (Khanra *et al.*, 2012).



**Figura 20.** Patrón de difracción del OG.

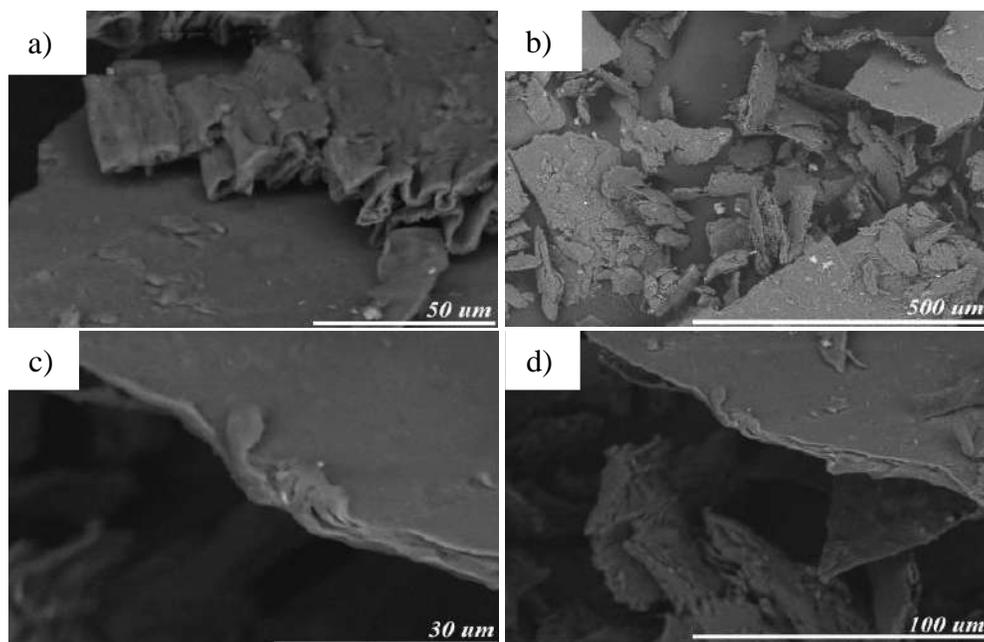
Para calcular la distancia interlaminar del grafito y OG, se aplicó la Ley de Bragg (Ecuación 6). El grafito tiene una distancia interlaminar de  $\sim 3 \text{ \AA}$ , para el OG sintetizado la distancia interlaminar es de  $\sim 7.6 \text{ \AA}$ . Esta expansión se debe a los grupos oxigenados que se acomodan entre cada lámina de grafito, lo que indica que el OG se encuentra altamente oxidado. En la literatura las distancias interplanares que se reportan para el OG varía de  $5.97 \text{ \AA}$  a  $9.5 \text{ \AA}$  (Wu y Gao, 2015).

Por la ecuación de Debye-Sherrer (Olleros, 2013) obtenemos una altura de apilamiento promedio (Ecuación 5). La altura de apilamiento promedio fue de  $3.8 \text{ nm}$ , relacionando los datos de distancia interlaminar en promedio se tienen 5 láminas por bloques

apilados. Para la aplicación de esta tesis lo recomendable es contar con láminas sin apilamiento entre ellas, se espera que con los métodos de incorporación las láminas se exfolien más y se no se tengan bloques apilados de estas.

### 6.2.5. Microscopia electrónica de barrido

Para estudiar la morfología del material se realizaron mediciones MEB. Como se muestra en la Figura 21, se aprecia un apilamiento de láminas con gran espesor, superficies rugosas y bordes irregulares. En promedio se tienen láminas que miden  $\sim 500 \mu\text{m}$  de largo, pero no existe homogeneidad en el tamaño de estas.



**Figura 21.** Imágenes MEB de las láminas de OG a diferentes ampliaciones.

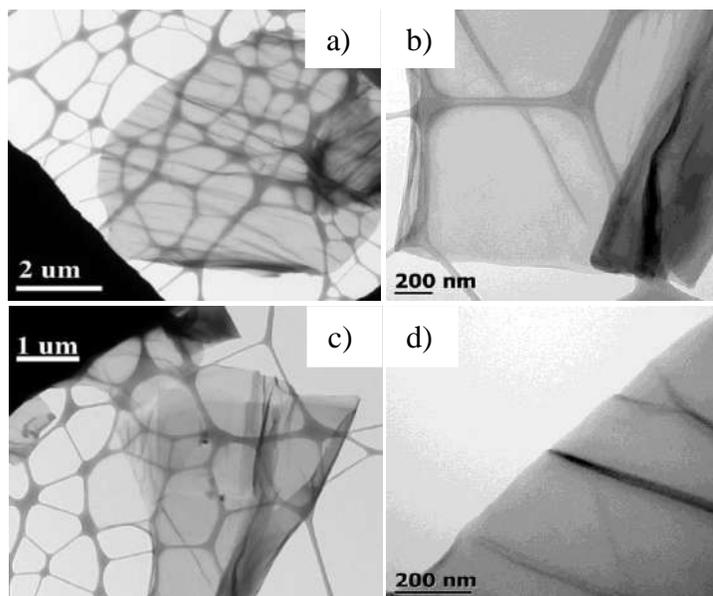
### 6.2.6. Microscopia electrónica de transmisión

En las imágenes de MET que se muestran en la Figura 22, las láminas de OG tienen dimensiones laterales más pequeñas a las observadas por MEB, esto se debe al método que se lleva a cabo para poder realizar esta medición (ultrasonido). Los grupos oxigenados y las

moléculas de agua que son incorporadas entre láminas incrementan la distancia interlaminar y este puede ser fácilmente exfoliado.

Las láminas muestran similitud con las imágenes de MEB, presentan pliegues y rugosidades. Este efecto se observa con mayor énfasis en las Figuras 22a y 22d. Esta característica se relaciona directamente a un mayor grado de oxidación en esas áreas del OG (Szabó *et al.*, 2006).

El material obtenido está conformado por pocas capas apiladas entre sí, también, es importante que el tamaño (largo) de las láminas que se están obteniendo es de  $\sim 4\mu\text{m}$ . Por eso es importante controlar el tiempo de ultrasonido o agitación magnética, ya que la energía externa también reduce el tamaño por acumulación de tensiones en las láminas de OG. Para la aplicación a utilizar el OG, el tamaño promedio de las láminas obtenido es el indicado ya que tenemos el área suficiente para que las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  se incorporen.

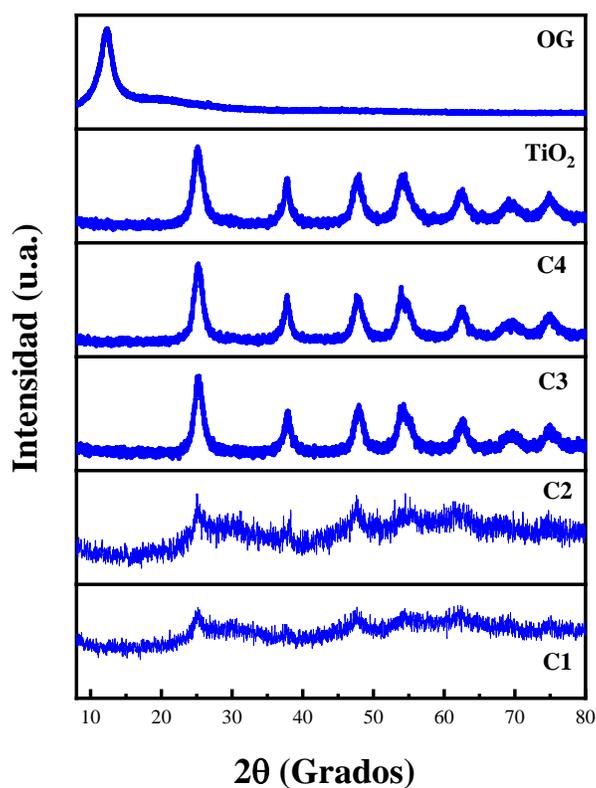


**Figura 22.** Imágenes MET de las láminas de OG a diferentes ampliaciones.

### 6.3. Caracterización de los compositos de TiO<sub>2</sub>/OG

#### 6.3.1 Difracción de rayos X

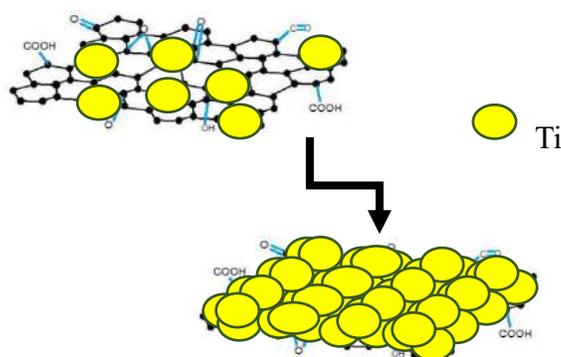
La Figura 23 muestra los patrones DRX de los compositos TiO<sub>2</sub>/OG, las nanopartículas TiO<sub>2</sub> y las láminas deOG. Para las muestras C1 y C2, el material no es cristalino. Para las muestras C3 y C4, se comparó el difractograma con la carta cristalográfica ICCD PDF 73-1764, para la fase tetragonal tipo anatasa. Los planos característicos de la fase anatasa se observan a 25.2° (101), 37.6° (004), 47.7° (200), 54.1° (105), 62.3° (213), 69.4° (116) y 74,8° (215). Ninguno de los cuatro patrones de difracción presenta el pico característico del OG (2θ = 12.3°) correspondiente al plano cristalográfico (001), lo que podría indicar que en el proceso de incorporación las hojas de OG se exfoliaron completamente hasta obtener una lámina de grafeno y esta se encuentra cubierta por nanopartículas de TiO<sub>2</sub>(Min *et al.*, 2012) como se observa en la Figura24.



**Figura 23.** Patrones de difracción del OG, TiO<sub>2</sub> y los compositos C1 a C4.

La adición de estos dos materiales ( $\text{TiO}_2$  y OG) tiene lugar mediante enlaces iónicos en presencia de una fuerza electrostática de Coulomb. Generalmente se sabe que los iones de  $\text{Ti}^+$  pueden adsorberse fácilmente en la superficie negativa del OG debido a la interacción electrostática. La existencia de la atracción electrostática y el apilamiento  $\pi$ - $\pi$  entre las láminas de OG es útil para formar el compuesto  $\text{TiO}_2/\text{OG}$  (Stobinski *et al.*, 2014).

En un proceso de degradación de contaminantes, cuanto mayor es la homogeneidad y la incorporación de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  en las hojas del OG, predomina el proceso fotocatalítico y mínimamente el proceso de adsorción se lleva a cabo. La adsorción puede ocurrir debido a la alta superficie específica del OG (Faraldos y Bahamonde, 2017; Bahadur y Pal, 2017). Debido a esto, es importante trabajar en la incorporación homogénea del material ( $\text{TiO}_2/\text{OG}$ ).



**Figura 24.** Modo de incorporación de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sobre las láminas de OG.

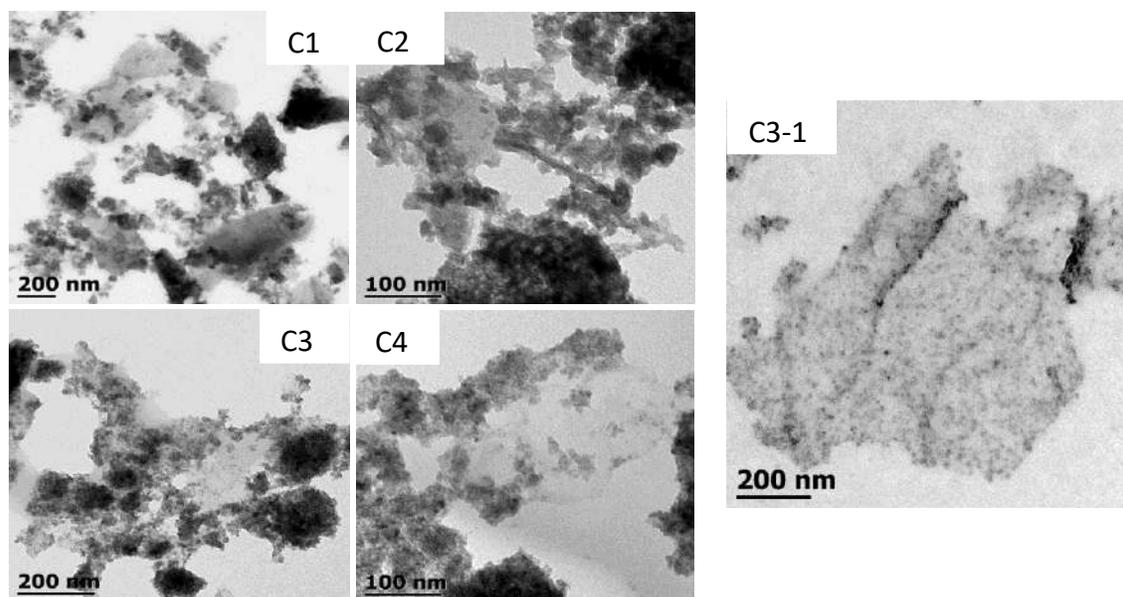
La función de las láminas de óxido de grafeno en la incorporación son las siguientes:

- las láminas de OG proporcionan un sustrato de soporte muy bueno para la deposición de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ ,
- las láminas de OG pueden mejorar la capacidad de adsorción de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ ,
- el óxido de grafeno funciona como aceptor de electrones y mejora la eficiencia fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  (Stengl *et al.*, 2013).

Con base en esta primera caracterización del compuesto  $\text{TiO}_2/\text{OG}$ , los compuestos sintetizados que cumplen con la incorporación deseada son el C3 y C4. En los próximos resultados veremos si sigue esta tendencia.

### 6.3.2. Microscopia electrónica de transmisión

La Figura 25 muestra las imágenes MET de los compuestos C1, C2, C3 y C4. En las muestras C1 y C2, las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  se dispersan de manera menos homogénea en el OGA comparación de las muestras C3 y C4. En estas últimas muestras se observa una tendencia de aglomeramiento de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  en la superficie del OG.



**Figura 25.** Imágenes MET de los compuestos C1, C2, C3, C3-1 y C4.

La homogeneidad del material compuesto es importante para obtener una transferencia eficiente de electrones capturados del  $\text{TiO}_2$  (Li *et al.*, 2016; Kusiak-Nejman *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2017), reduciendo los tiempos de recombinación y aumentando la actividad fotocatalítica. Esta superposición de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  observada en las imágenes MET corrobora los resultados de DRX, donde los compuestos C3 y C4 se encuentra

cubiertos de forma homogénea con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . Además, en estas imágenes se muestra el tamaño de las nanopartículas  $\text{TiO}_2$  ( $> 20 \text{ nm}$ ).

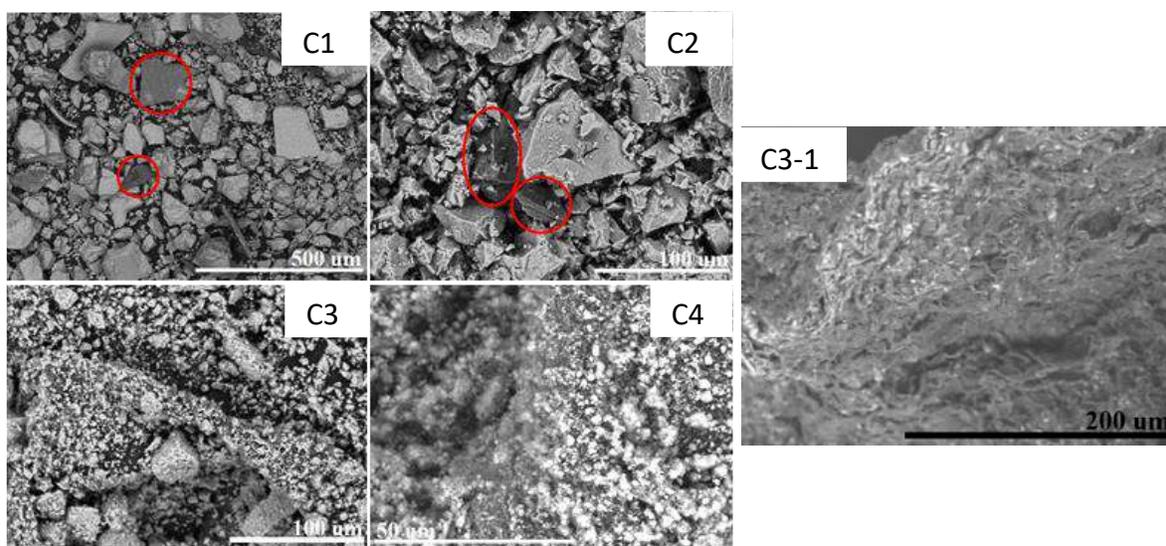
La incorporación de este material se debe a cargas electrostáticas y en específico a la formación de enlaces  $\text{Ti} - \text{C}$  y  $\text{Ti} - \text{O} - \text{C}$  (Min *et al.*, 2012).

El tamaño de las láminas de OG disminuyó  $\sim 1 \mu\text{m}$  a comparación de las obtenidas después de la síntesis de OG. Esto debido a que el compuesto se sometió a un último proceso de agitación y ultrasonido.

Para observar con mayor detalle la incorporación de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  en la superficie de los grupos de láminas OG, se realizó una incorporación con una cantidad mínima de  $\text{TiO}_2$  (C3) como se muestra en la Figura 25 C3-1.

### 6.3.3. Microscopia electrónica de barrido

En el caso de las imágenes de MEB que se muestran en la Figura 26, se puede apreciar para la C1 y C2 la inexistencia de homogeneidad en el tamaño de nanopartícula del  $\text{TiO}_2$ , así como se observan claramente láminas de OG con una poca o nula incorporación de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ .

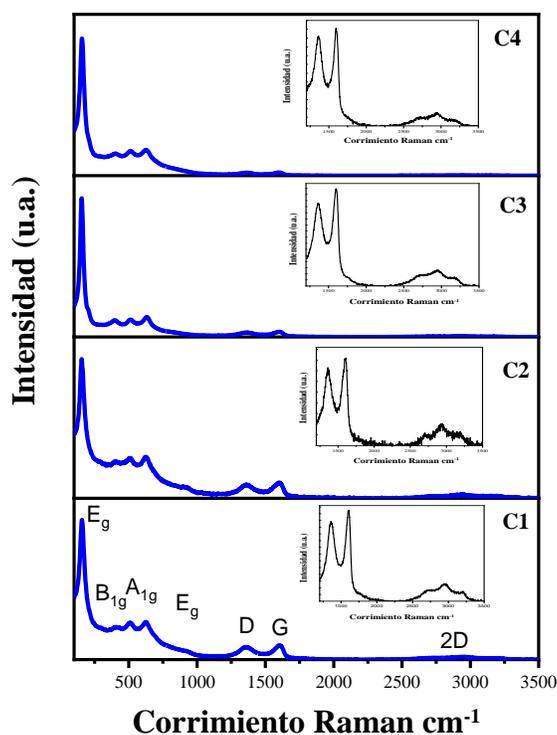


**Figura 26.** Imágenes MEB de los compuestos C1, C2, C3, C3-1 y C4.

A comparación de la C3 y C4 donde claramente se aprecia incorporación uniforme del TiO<sub>2</sub> sobre las láminas de OG. En la Figura 26 C3-1, se aprecia la típica forma ondulada de las láminas de OG y como las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> se van aglomerando sobre ésta.

### 6.3.4. Espectroscopia Raman

Las bandas Raman características de TiO<sub>2</sub> y de OG en las cuatro síntesis, se muestran en la Figura 27. Para el TiO<sub>2</sub>, se observan cuatro modos vibracionales de la fase anatasa: dos modos E<sub>g</sub> en 156 y 637 cm<sup>-1</sup>, un modo de B<sub>1g</sub> a 402 cm<sup>-1</sup> y un modo A<sub>1g</sub> a 512 cm<sup>-1</sup>, correspondiente a lo reportado en la literatura (Zhang *et al.*, 2000; Aguilar *et al.*, 2013).



**Figura 27.** Espectros Raman de los compuestos C1, C2, C3 y C4.

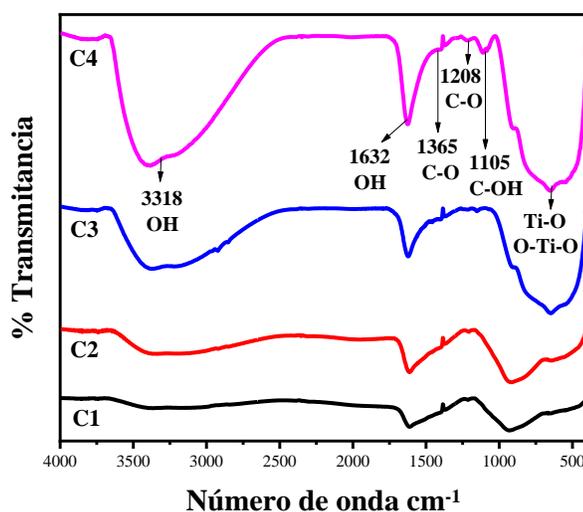
Para el OG, se identificaron tres modos: la banda D a 1336 cm<sup>-1</sup>, atribuida a los defectos y el desorden de la lámina; el modo G a 1603 cm<sup>-1</sup> asignado al plano de hibridación sp<sup>2</sup> de las vibraciones de los átomos de carbono y el modo 2D a 2936 cm<sup>-1</sup>, con baja

intensidad, esta se relaciona con el efecto de segundo orden de la banda Raman de los fonones (Iqbal *et al.*, 2012; Pan *et al.*, 2012; Xiang *et al.*, 2012; Liang *et al.*, 2014; Gupta *et al.*, 2017).

La intensidad de las bandas OG (D, G y 2D) esta relacionada con la homogeneidad y la incorporación de los compuestos, como se observa en la Figura 27. Los compuestos C3 y C4 muestran las intensidades más bajas de las bandas OG, esto puede deberse a que las láminas de OG presentan una incorporación de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  y esto ocasiona que las vibraciones disminuyan.

### 6.3.5. Espectroscopía infrarroja

La Figura 28 muestra los espectros IR de los cuatro compositos  $\text{TiO}_2/\text{OG}$ . La banda a  $3318\text{ cm}^{-1}$  y  $1632\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen al estiramiento de los grupos hidroxilo ( $\text{H}_2\text{O}$ , C-OH),  $1365\text{ cm}^{-1}$  al grupo carboxilo (-COOH),  $1632\text{ cm}^{-1}$  confirma el estiramiento vibratorio (C = C),  $1208\text{ cm}^{-1}$  grupos funcionales epoxi (-COC-),  $1105\text{ cm}^{-1}$  a los grupos funcionales alcoxi (RO-),  $1082\text{ cm}^{-1}$  atribuido a la vibración (Ti-OC) y  $900\text{ cm}^{-1}$  a  $500\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a las vibraciones de titanio-oxígeno (Ti-O y Ti-O-Ti)(Pan *et al.*, 2012; Liu *et al.*, 2013; Liang *et al.*, 2014; Yadav y Kim, 2016).



**Figura 28.** Espectros IR de los compuestos C1, C2, C3 y C4.

El OG es un material no estequiométrico, que conserva la estructura laminar del grafito. Después del tratamiento en presencia de ácidos fuertes y agentes de oxidación, muchos grupos que contienen oxígeno, como carboxilo (C-OOH), hidroxilo (C-OH) y epóxido (C-O-C) se unen covalentemente a las superficies de sus capas. Cuando se lleva a cabo la incorporación los electrones libres en la superficie del TiO<sub>2</sub> se unen a los grupos oxigenados de la lámina de OG, formando enlaces Ti – O – C o Ti – C (Stengl *et al.*, 2013).

### **6.3.6. Microscopia electrónica de transmisión y barrido**

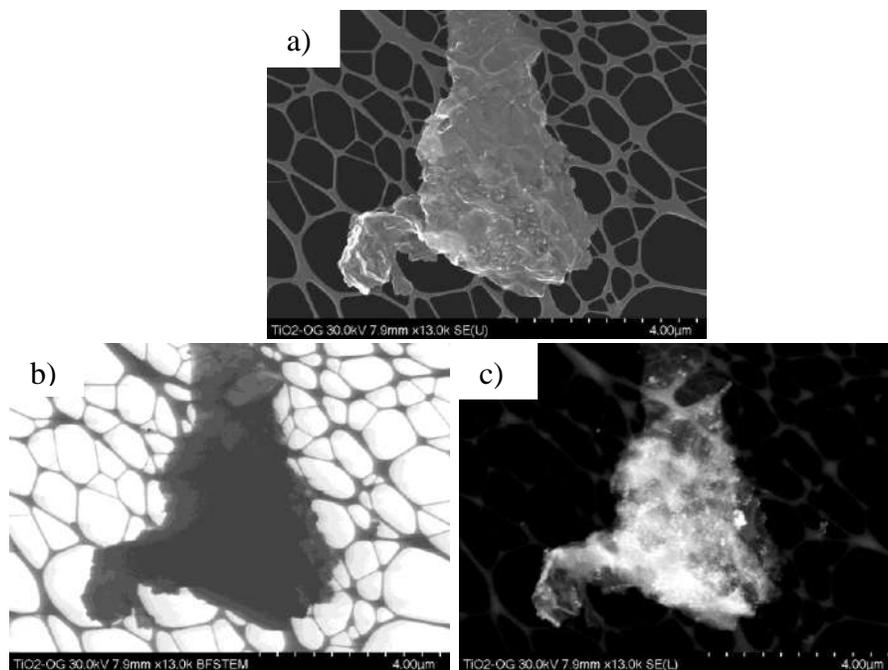
Con base a toda la información de caracterización obtenida de los compuestos C1, C2, C3 y C4. Se decidió elegir al compuesto C3 para los siguientes experimentos. Dicha decisión se tomó ya que este material presenta una mayor homogeneidad y el método de síntesis no es tan complejo a comparación del compuesto C4. Los siguientes análisis únicamente se realizaron con el compuesto C3.

Como se muestra en la Figura 29, la imagen se tomó a partir de a) electrones retrodispersados, b) campo claro y c) campo oscuro (contraste Z). Se puede observar cómo las nanopartículas TiO<sub>2</sub> (color blanco brillantes) se adhieren a la hoja OG. Esta unión tiene lugar por atracción electrostática entre TiO<sub>2</sub> y la superficie de las hojas OG. El TiO<sub>2</sub> se incorpora a las hojas OG hasta cubrir toda la superficie, esto también ha sido observado por otros investigadores (Zhang *et al.*, 2000; Aguilaret *et al.*, 2013).

En contraste con lo que se ha informado en la literatura, la incorporación para el compuesto C3 se obtuvo a una temperatura de 65°C, la más baja informada hasta donde se sabe.

### **6.3.7. Microscopia Electrónica de Barrido con Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X**

El análisis elemental por EDS se realizó para corroborar la incorporación de TiO<sub>2</sub> en la superficie de las hojas OG. Las imágenes se tomaron con el detector de electrones secundarios (SE) y mediante un mapeo de EDS, se encontraron los elementos representativos de la muestra: carbono, titanio y oxígeno (Figura 30).

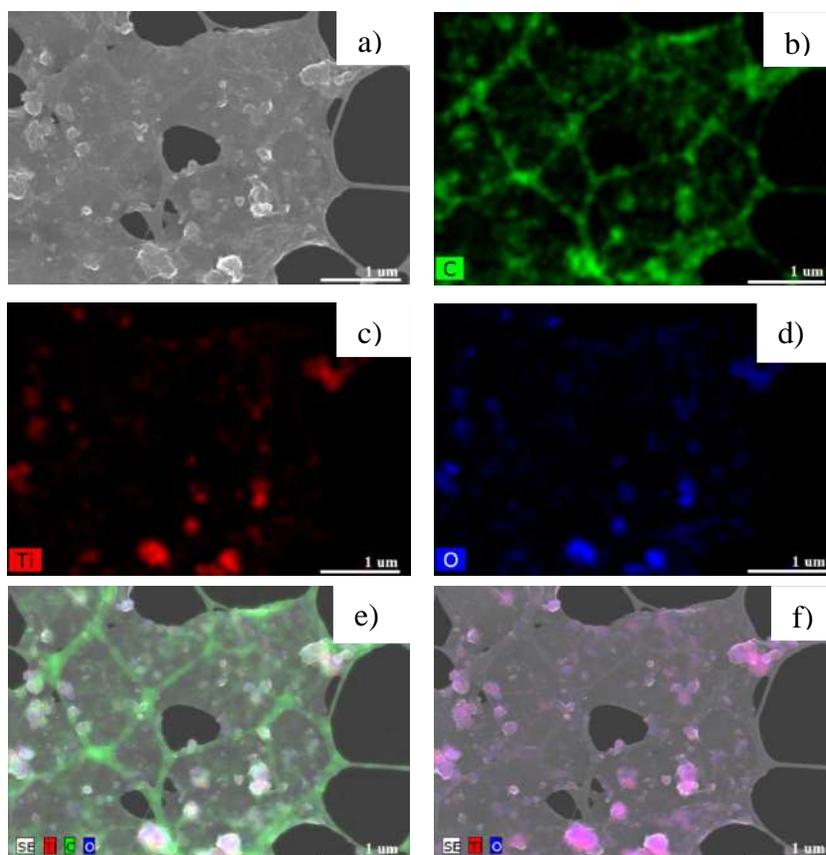


**Figura 29.** Imágenes de STEM del compuesto C3, a) Electrones retrodispensados; b) Campo claro; c) Campo oscuro (contraste Z).

Con este análisis, la presencia de  $\text{TiO}_2$  se confirma en las hojas de OG, y el oxígeno encontrado podría atribuirse a los grupos funcionales presentes en el OG y los pertenecientes del  $\text{TiO}_2$ . Las Figuras 30a a 30f muestran el análisis elemental EDS para el compuesto C3 que presenta diferentes elementos y colores: a) Hoja OG con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , imagen en perspectiva, b) Identificación del carbono en verde, c) Titanio presente en el OG en rojo, d) Oxígeno en azul, e) Identificación elemental de Ti, C y O, y f) Identificación elemental de Ti y O. El análisis EDS corresponde a la estequiometría de  $\text{TiO}_2$ .

Diversas caracterizaciones han demostrado que el OG es un compuesto de carbono oxidado con estructura bidimensional, en otras palabras, una lámina de anillos hexagonales fusionados con muchos grupos oxigenados en ambos lados. La mezcla de átomos de carbono  $\text{sp}^2$  y  $\text{sp}^3$  en el OG lo hacen corrugado, anfifílico y fluorescente, mientras que la funcionalización que contiene oxígeno influye su higroscopicidad, dispersabilidad y

reactividad química(Wu y Gao, 2015).Entonces, a partir del mapeo elemental EDS, se confirmaron distribuciones homogéneas de C y O para el OG y  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 30.** Análisis elemental EDS para el compuesto C3. Se muestran diferentes elementos y colores, respectivamente a) Incorporación  $\text{TiO}_2/\text{OG}$ , imagen obtenida por electrones secundarios b) Identificación de carbono en color verde, c) titanio presente en el OGen color rojo, d) oxígeno en color azul e) identificación elemental Ti, C y O, f) Ti e identificación elemental O.

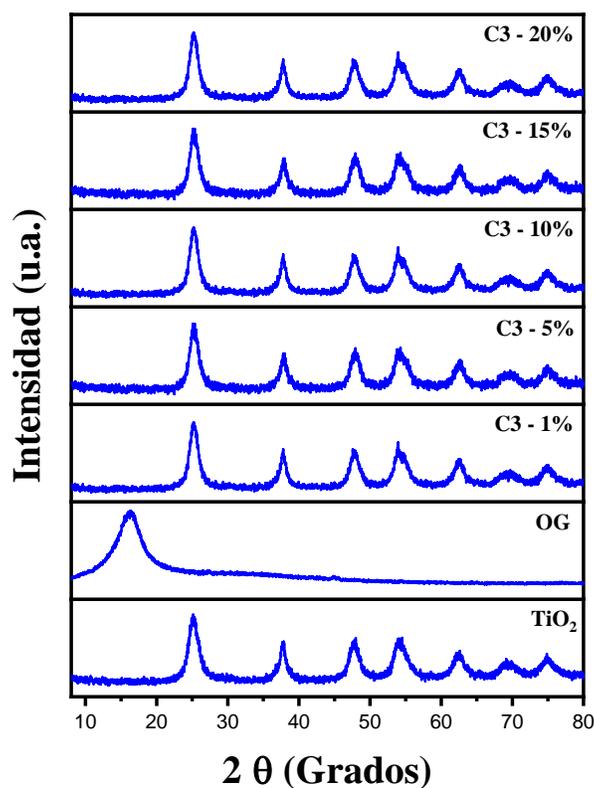
#### 6.4. Caracterización de los compositos C3 a diferentes % de OG

Los experimentos variando el % P/P de OG se llevaron a cabo con la finalidad de encontrar un % de incorporación adecuada para lograr disminuir el ancho de banda prohibida y los tiempos de fotodegradación del  $\text{TiO}_2$ .

### 6.4.1. Difracción de rayos X

En la Figura 31 se muestran los difractogramas de TiO<sub>2</sub>, OG y los compuestos con diferentes porcentajes de OG incorporado. Se encontraron los planos cristalográficos característicos de la fase anatasa para el TiO<sub>2</sub>, que se pueden observar en 25.2° (101), 37.6° (004), 47.7° (200), 54.1° (105), 62.3° (213), 69.4° (116) y 74.8° (215)(Ding *et al.*, 2015). El plano cristalográfico correspondiente de OG se encontró a 12.3° (001) (Min *et al.*, 2012;Nagaraju *et al.*, 2013;Minitha *et al.*, 2017).

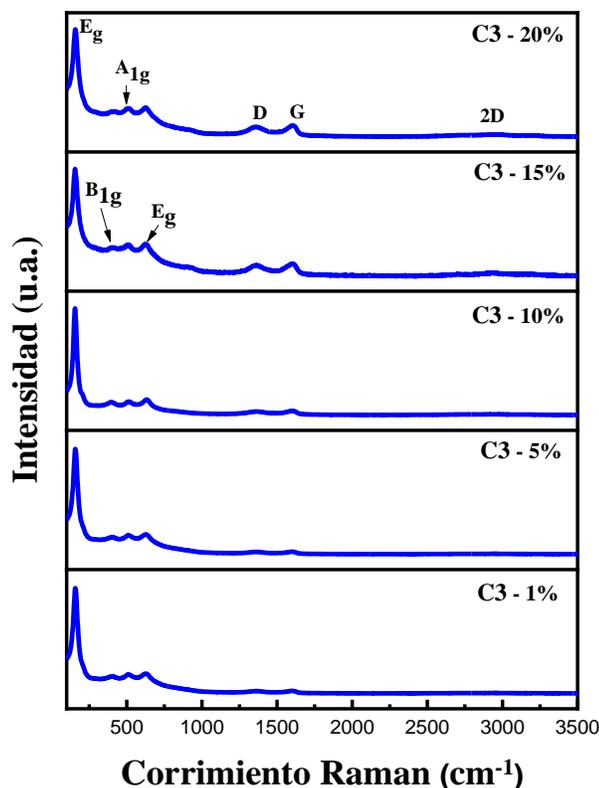
En los difractogramas de los compositos TiO<sub>2</sub>/OG (1, 5, 10, 15 y 20% (p/ p) de OG), el plano característico OG no se percibe, solo se observa la fase anatasa de TiO<sub>2</sub>. Esto se debe a la aglomeración de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> en las hojas de OG. La incorporación que se lleva a cabo entre ambos materiales se debe a los enlaces iónicos en presencia de una fuerza de Coulomb (Zhu *et al.*, 2015).



**Figura 31.** Patrones de difracción de TiO<sub>2</sub>, OG y de los diferentes porcentajes (P/P) de incorporación del compuesto C3.

## 6.4.2. Espectroscopia Raman

En la Figura 32 se muestran los espectros Raman de los polvos de TiO<sub>2</sub> y los composites de TiO<sub>2</sub>/OG. Para TiO<sub>2</sub>, los cuatro modos característicos de la fase anatasa son: dos modos E<sub>g</sub> a 156 cm<sup>-1</sup> y 637 cm<sup>-1</sup>, un modo B<sub>1g</sub> a 402 cm<sup>-1</sup> y un modo A<sub>1g</sub> a 512 cm<sup>-1</sup> (Wang *et al.*, 2017).



**Figura 32.** Espectro Raman de los diferentes porcentajes (P/P) de incorporación del compuesto C3.

Para el OG, se identificaron tres bandas: banda D a 1336 cm<sup>-1</sup>, G a 1603 cm<sup>-1</sup> y 2D en 2936 cm<sup>-1</sup> (Khanra *et al.*, 2012; Zhanget *al.*, 2014; Johra y Jung, 2015; Yazici *et al.*, 2017).

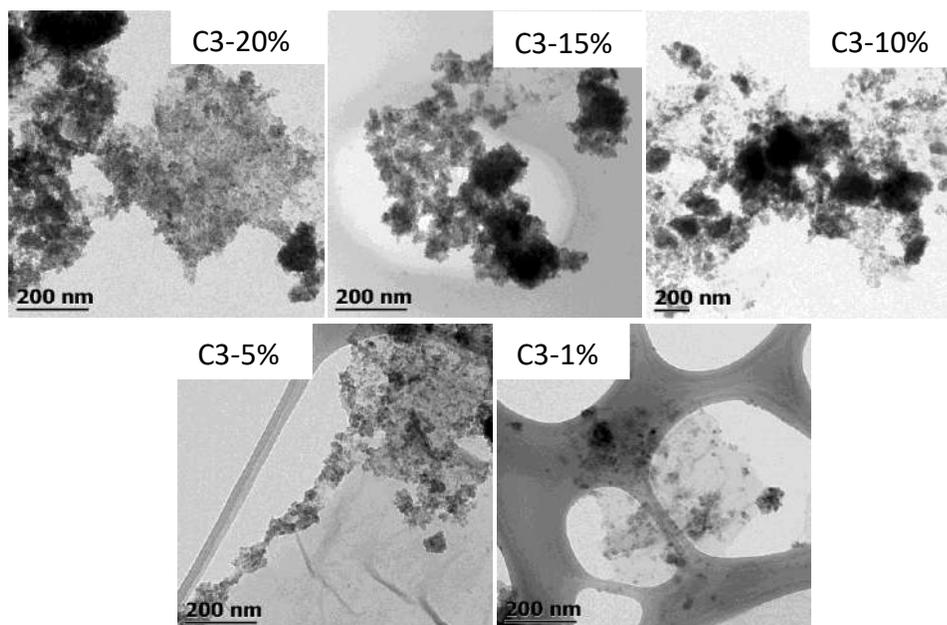
Los tres modos vibracionales característicos del OG son: la banda D a 1336 cm<sup>-1</sup>, atribuida a los defectos que pueden existir en la hoja. La banda G a 1603 cm<sup>-1</sup>, asignada al

plano  $sp^2$  con respecto a la vibración de los átomos de carbono; y banda 2D a  $2936\text{ cm}^{-1}$  que está relacionada con el efecto de la banda de fonones Raman de segundo orden (Gupta *et al.*, 2017; Xiang *et al.*, 2012; Iqbal *et al.*, 2012).

Para los polvos  $TiO_2/OG$ , la intensidad de las bandas OG está relacionada con la homogeneidad y el porcentaje de OG agregado, es decir, al incorporar una mayor cantidad de OG, la intensidad de los modos vibracionales aumenta para este material en específico.

#### 6.4.3. Microscopia electrónica de transmisión

En las mediciones MET realizadas para cinco compositos como se observa en la Figura 33, la morfología del  $TiO_2$  es esférica y tiene un tamaño homogéneo de aproximadamente  $5\text{ nm}$  y las láminas de OG un tamaño promedio de  $\sim 2\text{ }\mu\text{m}$  por lado.



**Figura 33.** Imágenes MET de los diferentes porcentajes (P/P) de incorporación del compuesto C3.

En todos los compuestos se observa cómo las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> se aglomeran sobre las láminas de OG. Esto corrobora los resultados de los rayos X, en los que no se observó el plano característico de OG ( $2\theta = 12.3^\circ$ ).

La homogeneidad presente en la muestra es adecuada para reducir los tiempos de recombinación del polvo de TiO<sub>2</sub> y aumentar la actividad fotocatalítica del material. Se observa que al incorporar una mayor cantidad de OG, las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> se distribuyen de manera más uniforme sobre las hojas.

#### **6.4.4. Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa**

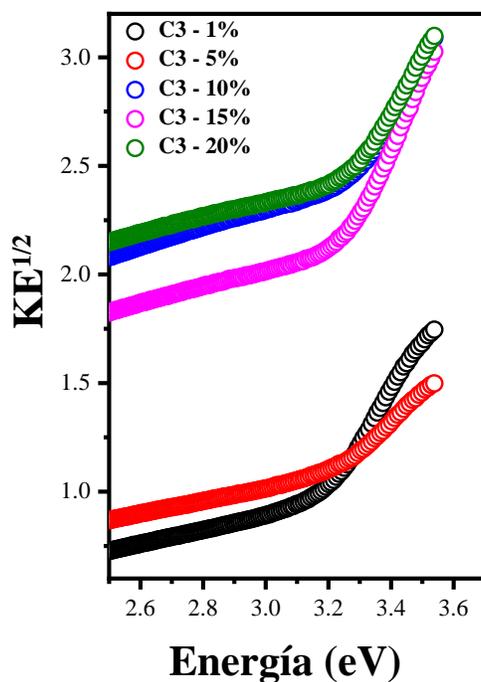
El objetivo principal de esta tesis es la disminución del ancho de banda prohibida del TiO<sub>2</sub>. Como se comentó en capítulos anteriores el TiO<sub>2</sub> en fase anatasa tiene un ancho de banda de 3.2 eV y para el OG, dependiendo del grado de oxidación, el ancho de banda varía entre 2.4–4.3 eV. Todos los estudios de incorporación eran necesarios para obtener un material con la característica específica de aglomeración homogénea.

En la Figura 34 se observan los espectros de UV-Vis medidos por reflectancia difusa de las diferentes incorporaciones. Se usó el modelo de Kubelka Munk para estimar el intervalo de banda prohibida de diferentes porcentajes de incorporación. (Kaplan *et al.*, 2016).

En la Tabla 3 se muestran los valores estimados de la banda prohibida ( $E_g$ ) de los compuestos, que disminuyen a medida que aumenta el porcentaje de incorporación de OG. Estos valores concuerdan con la literatura para el polvo de anatasa de TiO<sub>2</sub> (2.86 a 3.34 eV) (Tan *et al.*, 2017; Jo *et al.*, 2017), que varía según el método de síntesis, el tamaño de partícula, las impurezas y el tipo de electrones de transición.

Para los diferentes porcentajes de incorporación, se logró disminuir el ancho de banda hasta 2.72 eV con un porcentaje de OG del 20%P/P. La mejora se atribuye principalmente al papel del OG como un hueco o trampa de electrones, lo que ralentiza la recombinación de carga en el TiO<sub>2</sub> (Li *et al.*, 2015). El OG, como un semiconductor de banda

ceros, muestra un efecto de campo eléctrico ambipolar y los portadores de carga pueden sintonizarse continuamente entre electrones y huecos (Kusiak-Nejman et al., 2017).



**Figura 34.** Determinación del ancho de banda prohibida utilizando el modelo de Kubelka-Munk para los diferentes porcentajes (P/P) de incorporación del compuesto C3.

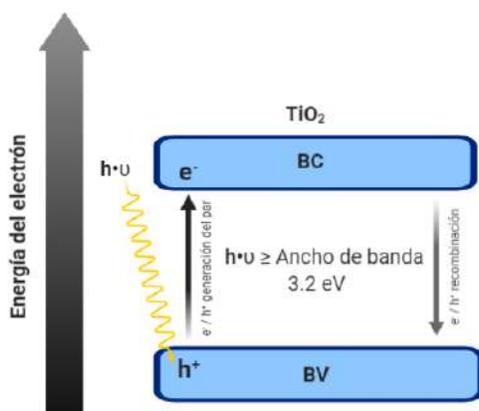
**Tabla 3.** Valores estimados del ancho de banda prohibida de los diferentes porcentajes (P/P) de incorporación del compuesto C3.

Material	Ancho de banda (eV)
TiO <sub>2</sub>	3.2
C3 – 1%	2.97
C3 – 5%	2.82
C3 – 10%	2.8
C3 – 15%	2.75
C3 – 20%	2.72

Cabe señalar que porcentajes superiores al 20%, favorecen el proceso de adsorción sobre la fotodegradación.

En la Figura 35, se ilustra el diagrama de bandas donde se observa la generación de pares de electrones por la irradiación de luz con energía igual o mayor que el intervalo de banda del TiO<sub>2</sub> (3.2 eV).

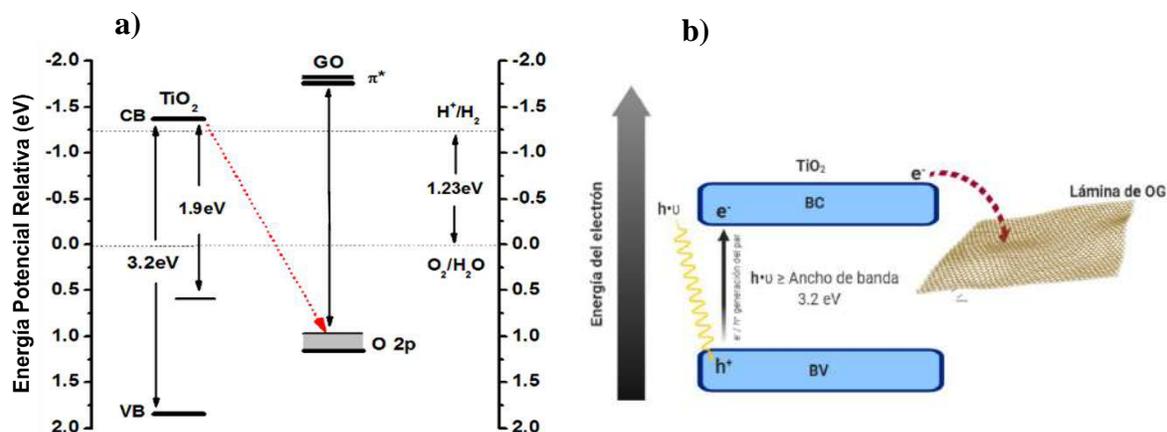
La recombinación de los pares electrón-hueco puede suprimirse eficazmente incorporando el TiO<sub>2</sub> en láminas de OG. Cuando ocurre el proceso de recombinación del TiO<sub>2</sub>, el par electrón-hueco se recombina antes de reaccionar con especies adsorbidas en la superficie de TiO<sub>2</sub>. Por lo tanto, la eficiencia final se ve afectada, porque no hay separación física entre las reacciones anódicas (huecos de oxidación) y los sitios catódicos (reducción por electrones). Es por esto que la recombinación de los pares electrón-hueco del TiO<sub>2</sub> puede suprimirse eficazmente incorporando nanopartículas de TiO<sub>2</sub> en láminas de OG (Min *et al.*, 2012).



**Figura 35.** Diagrama de bandas del TiO<sub>2</sub> en su fase anatase (Herrmann, 2005).

Con la presencia de OG, se ha observado una disminución en la recombinación de electrones fotogenerados. Esto se debe a la introducción de un nivel de energía proveniente de los dominios sp<sup>2</sup> de la lámina de OG (Bao *et al.*, 2012). Como se ilustra en la Figura 36, estos electrones de recombinación, se introducen en la hoja OG y se transportan a lo largo de

la capa a través del orbital  $\pi^*$  bajo irradiación de luz, logrando así la separación de electrones y huecos (Bao *et al.*, 2012).



**Figura 36.** Diagrama de bandas del compuesto  $\text{TiO}_2/\text{OG}$  (Zhu *et al.*, 2015).

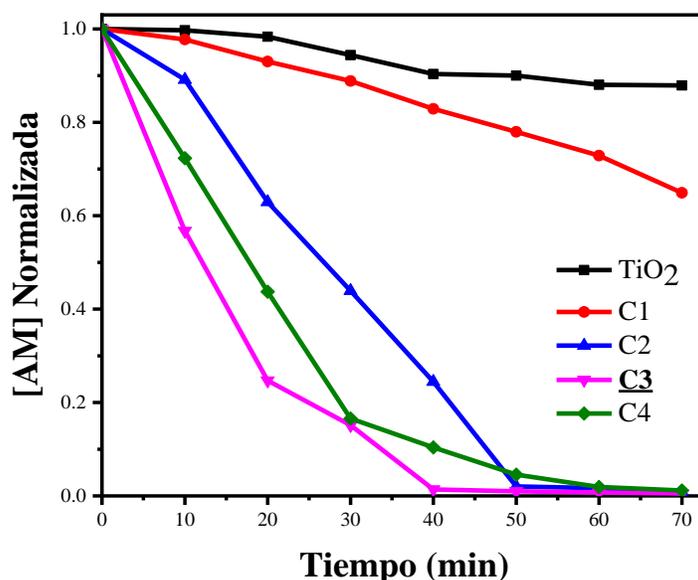
El OG introduce un nivel de energía dentro del intervalo de banda del  $\text{TiO}_2$  en la Figura 36a para que los huecos fotoexcitados en la banda de valencia  $\text{TiO}_2$  puedan relajarse de manera no radiactiva a este nivel de defecto y recombinarse con los electrones fotoexcitados en la banda de conducción de  $\text{TiO}_2$ , lo que lleva al efecto emisión óptica mediada.

Cuando el  $\text{TiO}_2$  se excita a 400 nm, los electrones permanecerán en la banda de conducción de  $\text{TiO}_2$ , y los huecos pueden relajarse hasta el nivel del defecto o inyectarse al nivel de O 2p, como se muestra en la Figura 36b. Debido a la simetría reducida en la interfaz híbrida (Bao *et al.*, 2012), se permite la recombinación de electrones en la banda de conducción de  $\text{TiO}_2$  y los huecos en los niveles de O 2p de la lámina de GO.

#### 6.4.5. Fotodegradación de colorantes

La actividad fotocatalítica del material  $\text{TiO}_2/\text{OG}$  se evaluó por medio de la degradación del colorante azul de metileno (AM) en presencia de radiación UV-254 nm

(lámpara germicida). En la Figura 37 se muestran las curvas de concentración normalizada de AM en función del tiempo. Para obtener el rendimiento fotocatalítico de los materiales, se utilizaron los cuatro diferentes compositos C1, C2, C3 y C4, así como las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  como referencia. Se puede observar que para las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , la fotodegradación es baja aproximadamente del 12%; para C1 es del 27%; para C2, C3 y C4 es del 100% a los 70 minutos.

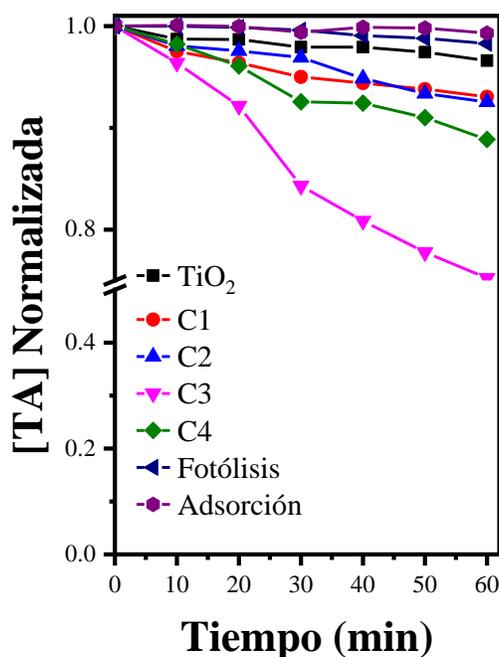


**Figura 37.** Fotodegradación del AM bajo radiación UV-254 nm, nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  y los compuestos C1 a C4.

A pesar que se tienen tres compuestos (C2, C3 y C4) que realizan exitosamente la fotodegradación del AM, el compuesto C3 supera a los demás debido a que es el único que pudo degradar desde los 40 minutos alrededor del 99% del AM. Este resultado se puede validar con toda la caracterización que se mostró sobre los compuestos y como el C3 demostró tener una mayor homogeneidad en la incorporación de los dos materiales ( $\text{TiO}_2/\text{OG}$ ). Y el compuesto C2 a pesar de no ser un material homogéneo y presentar el  $\text{TiO}_2$  amorfo, una posible causa sea el proceso de adsorción sobre el proceso de fotodegradación.

La adición del OG es muy importante ya que se correlaciona con las propiedades electrónicas particulares del  $\text{TiO}_2$ . Como se ha venido discutiendo, el OG como aceptor de electrones es un candidato competitivo debido a su estructura de conjugación p bidimensional (Jiang *et al.*, 2011). Se puede considerar que en los composites de OG/ $\text{TiO}_2$ , los electrones excitados de  $\text{TiO}_2$  pueden transferirse rápidamente desde la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$  a la lámina de OG; y este suprime efectivamente la recombinación de los portadores de carga fotogenerados, dejando más portadores de carga para formar especies altamente reactivas y promueven la degradación de los colorantes azoicos (Jiang *et al.*, 2011).

La actividad fotocatalítica de los cuatro compuestos (C1, C2, C3 y C4) también se evaluó mediante la degradación del colorante tartrazina (amarillo 5, TA). La Figura 38 muestra las curvas de concentración normalizada en presencia de radiación UV-254 nm a en función del tiempo.



**Figura 38.** Fotodegradación de la TA en presencia de radiación UV, nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  y los composites C1 a C4.

Se observa que a los 60 minutos el polvo de TiO<sub>2</sub> degradó casi el 1% del colorante, muy similar a los resultados de la fotólisis e indica que la presencia de TiO<sub>2</sub> no es suficiente para lograr una degradación de este colorante a pesar de lo que se ha informado en la literatura (Gupta *et al.*, 2011).

Con respecto a los resultados de los compuestos, podemos observar que con C1 y C2 se logró una degradación cercana al 3%. Con C3, se logró una degradación de más del 23%, y la TA se degradó un 10% con C4. Estos resultados son consistentes con la caracterización realizada para los cuatro compuestos, donde C3 demostró tener una mayor homogeneidad en la incorporación de los dos materiales (TiO<sub>2</sub>/OG). Recordemos que la eficiencia al fotodegradar TA es baja, a comparación del AM, debido a que el colorante presenta un grupo azo (-N=N-) en su estructura molecular y estos son muy difíciles de degradar.

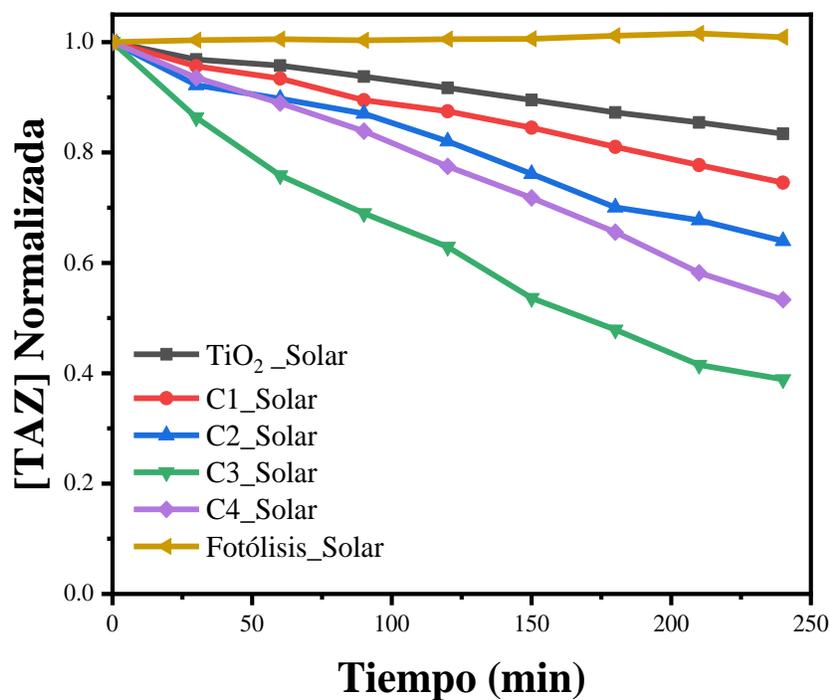
Se realizaron dos experimentos de control: adsorción y fotólisis. Con respecto al primero, el porcentaje de adsorción fue de ~1%, este porcentaje confirma que el proceso que realmente se está llevando a cabo es la fotocatalisis. Con respecto al segundo experimento de control, se confirma que la radiación UV en ausencia del fotocatalizador tiene poca influencia en la degradación del colorante.

Como se ha venido estudiando, el aumento en el porcentaje de degradación se debe a la incorporación de láminas OG, la función de este material es ser una recombinación aceptora de electrones del TiO<sub>2</sub>. Este proceso influye directamente en los tiempos defotodegradación.

La Figura 39 muestra las curvas de concentración normalizadas en función del tiempo para el colorante TA bajo radiación solar. Los resultados que se presentan son el promedio de tres días de mediciones por cada composito. Esto con la finalidad de tener el resultado de diferentes condiciones solares.

Para la fotólisis, no se observó ningún cambio en la concentración inicial de TA. Para el polvo de TiO<sub>2</sub>, se obtuvo una degradación del 15%, 25% para C1, 35% para C2, 63% para C3 y 45% para C4; Todos los experimentos tuvieron una duración de 240 min. Estos

resultados están relacionados con los experimentos de radiación UV, donde se observa que se obtienen los mejores resultados de degradación para el compuesto C3.



**Figura 39.** Fotodegradación del colorante TA presencia de radiación solar y los compuestos de C1 a C4.

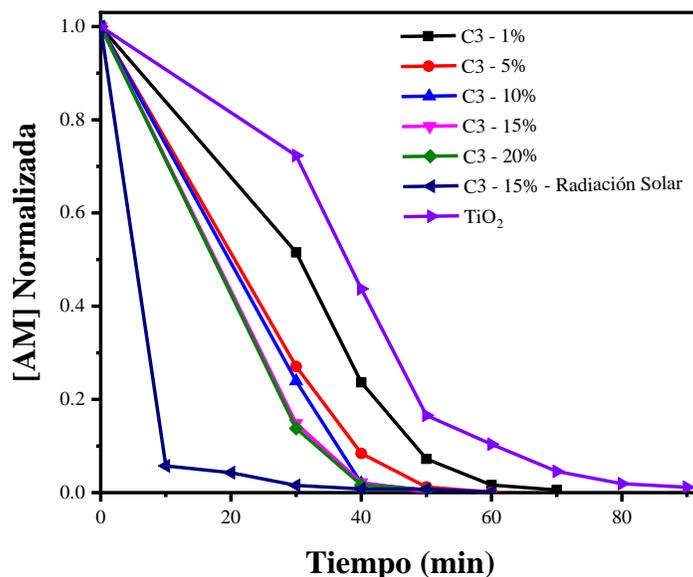
Uno de los beneficios de incorporar OG, es la disminución del ancho de banda prohibida del TiO<sub>2</sub> y lograr correr el borde de absorción a la región visible (> 390 nm). Estas curvas de fotodegradación y los resultados de reflectancia difusa confirman que se logró el objetivo principal de este trabajo, disminuir el ancho de banda así como los tiempos de fotodegradación.

Con el compuesto C3 y únicamente radiación solar, la fotodegradación del colorante fue un éxito ya que éste es difícil de degradar debido al grupo azo que tiene en su estructura molecular. Es muy común la incorporación de especies donantes (H<sup>+</sup>) para descomponer la molécula de TA.

## 6.5. Experimentos de fotodegradación con AM

### 6.5.1. Fotorreactor con lámpara UV-252 nm y prototipo solar

En la Figura 40 se observan las curvas de concentración normalizada de AM en solución acuosa en función del tiempo, radiación con la lámpara UV-254 nm y radiación solar. Se pueden deducir diferentes comportamientos de acuerdo con el porcentaje de incorporación de OG.



**Figura 40.** Fotodegradación del AM para diferentes porcentajes (P/P) de incorporación del compuesto C3.

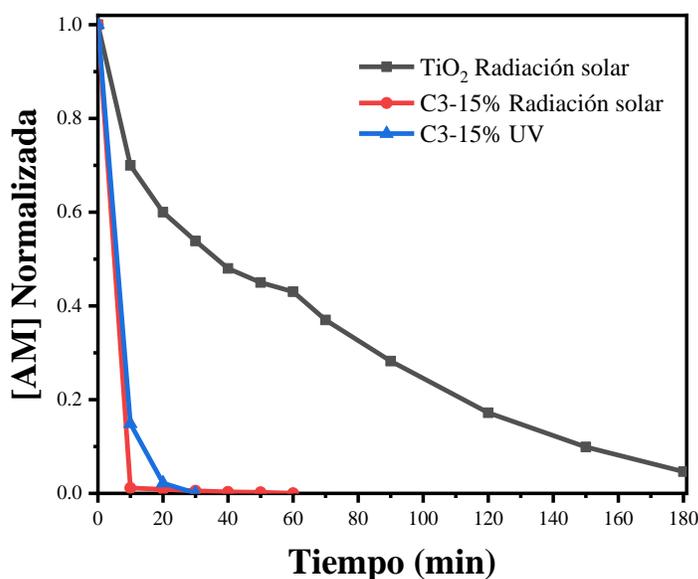
La actividad fotocatalítica del TiO<sub>2</sub> y de los compósitos TiO<sub>2</sub>/OG se evaluó con la degradación del colorante AM. Se observa que a medida que aumenta el porcentaje de incorporación, disminuyen los tiempos de degradación. Como se mencionó anteriormente, la función de la hoja OG es capturar los electrones antes de que se recombinen, esta acción mejora en gran medida la actividad fotocatalítica.

La presencia de diferentes cantidades de OG influye significativamente en las propiedades ópticas de la absorción de luz. Con el aumento del contenido de OG en el

compuesto, la intensidad de absorción de luz en la región UV aumenta y también se observa un cambio hacia una longitud de onda más alta en el borde de absorción a aproximadamente 400 nm.

Se ha comprobado que la adición de OG al TiO<sub>2</sub> aumenta la actividad fotocatalítica (Liang et al., 2014), pero el exceso de este material también puede disminuir esta actividad (Zhang et al., 2010; Liang et al., 2014; Zhu et al., 2015; Yadav y Kim, 2016). Es por eso que en este trabajo únicamente se trabajó con un porcentaje máximo del 20 % P/P de OG.

Para confirmar la eficiencia del compuesto C3-15%, en la Figura 41 se comparan las curvas de fotodegradación del compuesto C3-15% con radiación solar, C3-15% con radiación UV-254 nm y las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> con radiación solar. Ya quedó demostrado que la incorporación de OG mejora la actividad fotocatalítica tanto con radiación UV y visible, debido a efectos de sinergia que incluyen el aumento del área de superficie específica y la formación de conjugaciones  $\pi - \pi$  entre las moléculas del colorante y la recombinación de carga retardadora.



**Figura 41.** Fotodegradación del AM con el compuesto C3-15% bajo radiación solar y UV-254 nm; y nanopartículas de TiO<sub>2</sub> bajo radiación solar.

La incorporación de TiO<sub>2</sub> con OG tiene un efecto en la disminución de la energía de la banda prohibida, cambiando así el umbral de absorción a la región de luz visible y permitiendo la utilización de la energía solar. Además, los electrones excitados se transfieren desde la banda de conducción de TiO<sub>2</sub> a la superficie del grafeno, mejorando así la separación de los pares de electrones y evitando su recombinación.

## 6.6. Experimentos de Foto-oxidación de As<sup>3+</sup>

El arsénico en el agua existe principalmente en dos estados de oxidación, As<sup>3+</sup> y como As<sup>5+</sup> y se encuentra en forma de oxi-aniones. As<sup>3+</sup> y As<sup>5+</sup>, ambos son peligrosos para la salud humana, donde As<sup>3+</sup> es más móvil y tóxico que As<sup>5+</sup> (Siddiqui y Chaudhry, 2018).

En los últimos años se ha investigado al OG como material idóneo para la eliminación de As en el agua, debido a que éste proporciona los sitios de unión fuertes para metales pesados con alta estabilidad debido a su gran área de superficie específica teórica y porosidad, alta densidad de carga, superficie hidrofóbica, interacción  $\pi$ - $\pi$  e hidrofilia (Siddiqui y Chaudhry, 2018).

Para esta última parte de los experimentos, estos se llevaron a cabo únicamente con el compuesto C3-15%, arsénico As<sup>3+</sup> y las concentraciones se midieron mediante espectroscopia de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo.

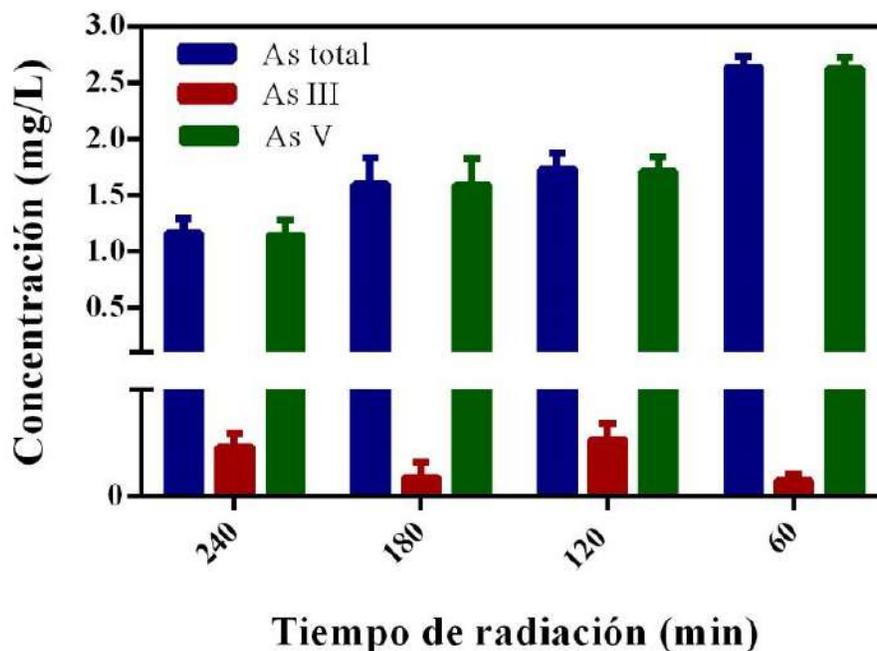
En los experimentos se trabajó con un pH de 3, donde podemos encontrar según el diagrama de especiación, únicamente As<sup>3+</sup>, además de estar reportado como el pH dentro del intervalo con mayor actividad de foto-oxidación (Wu *et al.*, 2018). Se usaron 0.1 g del compuesto C3-15%, 50 mL de solución con una concentración inicial de As<sup>3+</sup> de 10 mg/L.

Para conocer la concentración final de As en la solución, se llevó a cabo la medición de A<sub>total</sub>, As<sup>3+</sup> y As<sup>5+</sup> por espectroscopia de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo a partir del método empleado por Chooto (Chooto *et al* 2016). En la Tabla 4 se presentan las concentraciones finales así como las condiciones de trabajo.

En la Figura 42 se observa la concentración final de As<sup>3+</sup> y As<sup>5+</sup> presentes en las muestras. SD= Desviación estándar.

**Tabla 4.** Condiciones de los experimentos para la fotoxidación de  $As^{3+}$ .

Tiempo (Minutos)	Condiciones	As Total (mg/L)	SD	As III (mg/L)	SD	As V (mg/L)	SD
240	Con radiación UV	1.163	0.1301	0.0186	0.005	1.145	0.1322
180	Con radiación UV	1.596	0.24	0.0071	0.0056	1.589	0.235
120	Con radiación UV	1.73	0.14	0.0214	0.0058	1.709	0.1342
60	Con radiación UV	2.64	0.0945	0.0058	0.00252	2.631	0.0927



**Figura 42.** Concentración final de  $As^{3+}$  y  $As^{5+}$  en la solución acuosa.

Al final del experimento se observaron dos cosas, la concentración de arsénico total remanente en la solución en promedio fue de 8 veces menor, es decir, el metal fue adsorbido por el compuesto C3-15%. Se detectaron la presencia de la especie de  $As^{3+}$  así como de la especie  $As^{5+}$ . Se observa que del As medido el mayor porcentaje corresponde a  $As^{5+}$ , lo que

indica que el compuesto TiO<sub>2</sub>/OG llevó a cabo el proceso de foto-oxidación en presencia de luz UV. Esto concuerda con la literatura, el As<sup>3+</sup> es muy difícil de adsorber mientras que el As<sup>5+</sup> es más fácil (Bundschuh et al., 2008); es por esto que mientras se está llevando a cabo el proceso de oxidación el As<sup>5+</sup> formado se va adsorbiendo en el compuesto C3-15%.

Las interacciones electrostáticas entre la superficie adsorbente (TiO<sub>2</sub>/OG) y las moléculas de adsorbato (arsénico) son responsables de la sorción de arsénico sobre las superficies adsorbentes. El pH de la solución de arsénico es uno de los factores más importantes que determinaron el grado de interacción electrostática entre la superficie adsorbente y las moléculas de adsorbato (arsénico), al afectar el grado de ionización de la carga superficial y la especiación del adsorbato.

La superficie adsorbente TiO<sub>2</sub>/OG, contiene muchos grupos oxigenados (COOH y OH) que se cargan positivamente debido a la protonación de grupos oxigenados, por lo tanto, las interacciones electrostáticas entre la superficie cargada positivamente y las moléculas de arsénico cargadas negativamente (aniones oxi de As<sup>3+</sup> y As<sup>5+</sup>) se vuelven favorecidas para ser adsorbidas en la superficie del adsorbente(Siddiqui y Chaudhry, 2018).

## 7. CONCLUSIONES

- Se obtuvieron nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  por la técnica de sonoquímica sin aplicación de tratamiento térmico en fase cristalina anatasa y con un tamaño de cristal de 5 nm.
- El OG obtenido por el método de Hummers modificado tiene en promedio un apilamiento de 5 láminas, una relación de bandas  $\text{ID/IG} = 0.87$  y cuenta con todos los grupos funcionales característicos del material.
- Se realizaron cuatro diferentes procesos de incorporación del material  $\text{TiO}_2/\text{OG}$ , a partir de todos los resultados de caracterización se encontró que los compositos C3 y C4 fueron los materiales con un mayor grado de homogeneidad.
- Las pruebas fotocatalíticas demostraron que el composito C3 tuvo el mejor desempeño para degradar los colorantes AM y TA.
- Al trabajar con los diferentes porcentajes de incorporación para el composito C3, se observó que a una mayor concentración de OG se tenía una mayor aglomeración de  $\text{TiO}_2$  sobre las láminas.
- Conforme el porcentaje de OG aumentan, el ancho de banda disminuye. Con un 20% P/Pde OG añadido se logró disminuir el ancho de banda prohibida a 2.72 eV.
- En general se observaron mejores desempeños catalíticos tanto con la lámpara UV como con luz solar para el composito C3.
- El As III se fotooxida a As V en presencia de radiación UV. Los tiempos disminuyeron con la adición del OG a comparación del  $\text{TiO}_2$  puro.

## 8. REFERENCIAS

Aguilar Salinas, J. L., J. R. Pacheco Aguilar, S. A. Mayén Hernández, and J. Santos Cruz. 2013. Bactericidal Activity of TiO<sub>2</sub> on Cells of *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853. *Int. J. Photoenergy*. 2013:1–7.

Albores, A., B. Quintanilla, L. M. Del Razo, and M. E. Cebrián. 1997. Capítulo 15: Arsénico. In: *Introducción a la toxicología ambiental*. p. 247–61.

Arami, H., M. Mazloumi, R. Khalifehzadeh, and S. K. Sandrnezhaad. 2007. Sonochemical preparation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Mater. Lett.* 61:4559–4561. doi:10.1016/j.matlet.2007.02.051.

Arroyave Rojas, J., L. Garcés Giraldo, A. Arango Ruiz, and C. Agudelo López. 2008. La Tartrazina, un colorante de la industria agroalimentaria, degradado mediante procesos de oxidación avanzada. *Rev. Lasallista Investig.* 5:20–27.

Bahadur, J., and K. Pal. 2017. Structural and magnetic properties of reduced graphene oxide-TiO<sub>2</sub> nanoflower composite. *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures*. 90:98–103. doi:10.1016/j.physe.2017.02.022. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1386947716309481>

Banerjee, A. N. 2011. The design, fabrication, and photocatalytic utility of nanostructured semiconductors: Focus on TiO<sub>2</sub>-based nanostructures. *Nanotechnol. Sci. Appl.* 4:35–65. doi:10.2147/NSA.S9040.

Banerjee, P., S. Chakrabarti, S. Maitra, and B. K. Dutta. 2012. Zinc oxide nano-particles - Sonochemical synthesis, characterization and application for photo-remediation of heavy metal. *Ultrason. Sonochem.* 19:85–93. doi:10.1016/j.ultsonch.2011.05.007. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2011.05.007>

Bao, S., Z. Hua, X. Wang, Y. Zhou, C. Zhang, W. Tu, Z. Zou, and M. Xiao. 2012. Indirect optical transitions in hybrid spheres with alternating layers of titania and graphene oxide nanosheets. *Opt. Express*. 20:28801. doi:10.1364/oe.20.028801.

Bautista Suárez, L. 2011. DEGRADACIÓN DE COLORANTES (AZUL DE METILENO) POR MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS.

Botas, C., P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, P. Ares, F. Rodríguez-Reinoso, and R. Menéndez. 2012. The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide. *Carbon N. Y.* 50:275–282. doi:10.1016/j.carbon.2011.08.045.

Bundschuh, J., A. Pérez Carrera, and M. I. Litter. 2008. Distribución del arsénico en las regiones Ibérica e Iberoamericana. CYTED. Available from: [http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cbdv.200490137/abstract%5Cnhttp://limza.cl/jdownloads/Libros/distribucin\\_del\\_arsnico\\_en\\_las\\_regiones\\_ibrica\\_e\\_iberamericana.pdf](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cbdv.200490137/abstract%5Cnhttp://limza.cl/jdownloads/Libros/distribucin_del_arsnico_en_las_regiones_ibrica_e_iberamericana.pdf)

Burriel Martí, F., F. Lucena Conde, S. Arribas Jimeno, and J. Henández Méndez. 2008. *Química Analítica Cualitativa*.

Calvo Ramos, D. K. 2016. Desarrollo de TiO<sub>2</sub> fotocatalítico para degradar contaminantes con energía solar. Universidad Autónoma de Querétaro.

Cao, Y. C., Z. Fu, W. Wei, L. Zou, T. Mi, D. He, C. Yan, X. Liu, Y. Zhu, L. Chen, and Y. Sun. 2015. Reduced graphene oxide supported titanium dioxide nanomaterials for the photocatalysis with long cycling life. *Appl. Surf. Sci.* 355:1289–1294. doi:10.1016/j.apsusc.2015.08.036. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.036>

Chandal, R., S. Bilmes, and M. Blesa. 2001. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea.

Chen, D., H. Feng, and J. Li. 2004. Graphene Oxide : Preparation , Functionalization , and Electrochemical Applications.

Chen, T., B. Zeng, J. L. Liu, J. H. Dong, X. Q. Liu, Z. Wu, X. Z. Yang, and Z. M. Li. 2009. High throughput exfoliation of graphene oxide from expanded graphite with assistance of strong oxidant in modified Hummers method. *J. Phys. Conf. Ser.* 188:012051. doi:10.1088/1742-6596/188/1/012051.

Chen, Z. L., F. Y. Kam, R. G. S. Goh, J. Song, G. K. Lim, and L. L. Chua. 2013. Influence of graphite source on chemical oxidative reactivity. *Chem. Mater.* 25:2944–2949. doi:10.1021/cm304123s.

Chooto, P., D. Muakthong, C. Innuphat, and P. Wararattananurak. 2016. Determination of inorganic arsenic species by hydride generation-inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *ScienceAsia.* 42:275–282. doi:10.2306/scienceasia1513-1874.2016.42.275.

Çiplak, Z., N. Yildiz, and A. Çalimli. 2015. Investigation of Graphene/Ag Nanocomposites Synthesis Parameters for Two Different Synthesis Methods. *Fullerenes, Nanotub. Carbon Nanostructures.* 23:361–370. doi:10.1080/1536383X.2014.894025. Available from: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/1536383X.2014.894025>

Colussi, A. J., and M. R. Hoffmann. 1999. Vapor Supersaturation in Collapsing Bubbles. Relevance to the Mechanisms of Sonochemistry and Sonoluminescence. *J. Phys. Chem. Solids.* 103:11336–11339.

Cotton, F. A., and G. Wilkinson. 1972. *Advanced Inorganic Chemistry: A Comprehensive Text.* Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2011.11.019>

Darroudi, M., A. K. Zak, M. R. Muhamad, N. M. Huang, and M. Hakimi. 2012. Green synthesis of colloidal silver nanoparticles by sonochemical method. *Mater. Lett.* 66:117–120. doi:10.1016/j.matlet.2011.08.016. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2011.08.016>

Ding, H., S. Zhang, J.-T. Chen, X.-P. Hu, Z.-F. Du, Y.-X. Qiu, and D.-L. Zhao. 2015. Reduction of graphene oxide at room temperature with vitamin C for RGO–TiO<sub>2</sub> photoanodes in dye-sensitized solar cell. *Thin Solid Films.* 584:29–36. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2015.02.038. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004060901500156X>

Eda, G., G. Fanchini, and M. Chhowalla. 2008. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. *Nat. Nanotechnol.* 3:270–274. doi:10.1038/nnano.2008.83. Available from:

<http://www.nature.com/doi/10.1038/nano.2008.83>

Faraldos, M., and A. Bahamonde. 2017. Environmental applications of titania-graphene photocatalysts. *Catal. Today*. 285:13–28. doi:10.1016/j.cattod.2017.01.029. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586117300299>

Feng, H., X. Wang, and D. Wu. 2013. Fabrication of spirocyclic phosphazene epoxy-based nanocomposites with graphene via exfoliation of graphite platelets and thermal curing for enhancement of mechanical and conductive properties. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52:10160–10171. doi:10.1021/ie400483x.

Fujishima, A., X. Zhang, and D. A. Tryk. 2008. TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena. *Surf. Sci. Rep.* 63:515–582. doi:10.1016/j.surfrep.2008.10.001.

Gálvez, J. B., S. Malato Rodríguez, C. A. Estrada Gasca, E. R. Bandala, S. Gelover, and T. Leal. 2005. Estado del arte en modelaci. In: *Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: Estado del arte*. p. 51–76.

Garcia, V. 2013. Estudio de la estabilidad del óxido de grafeno con el tiempo. Universidad de Oviedo. Available from: <http://hdl.handle.net/10651/19083>

Garcia Zaleta, D. S. 2009. DESARROLLO DE CERÁMICOS NANOESTRUCTURADOS DE . TiO<sub>2</sub> DOPADOS CON Pd Y Pt POR SOL GEL Y SU EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA EN LA DEGRADACIÓN DE 4-CLOROFENOL. Instituto Politécnico Nacional.

Gonzalez, L. 2009. Síntesis sonoquímica de TiO<sub>2</sub> y estudio de sus propiedades optoelectrónicas.

Gupta, V. K., R. Jain, A. Nayak, S. Agarwal, and M. Shrivastava. 2011. Removal of the hazardous dye-Tartrazine by photodegradation on titanium dioxide surface. *Mater. Sci. Eng. C.* 31:1062–1067. doi:10.1016/j.msec.2011.03.006. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2011.03.006>

Gupta, V., N. Sharma, U. Singh, M. Arif, and A. Singh. 2017. Optik Higher oxidation level in graphene oxide. *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.* 143:115–124. doi:10.1016/j.ijleo.2017.05.100. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.05.100>

Guzmán-velderrain, V., Y. Ortega López, J. Salinas Gutiérrez, A. López Ortiz, and V. H. Collins-Martínez. 2014. TiO<sub>2</sub> Films Synthesis over Polypropylene by Sol-Gel Assisted with Hydrothermal Treatment for the Photocatalytic Propane Degradation. *ChemPhysChem.* 13:120–132. doi:0.4236/gsc.2014.43017.

Hamandi, M., G. Berhault, C. Guillard, and H. Kochkar. 2017. Reduced graphene oxide/TiO<sub>2</sub> nanotube composites for formic acid photodegradation. *Appl. Catal. B Environ.* 209:203–213. doi:10.1016/j.apcatb.2017.02.062. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337317301741>

Hanaor, D. A. H., I. Chironi, I. Karatchevtseva, G. Triani, and C. C. Sorrell. 2012. Single and mixed phase TiO<sub>2</sub> powders prepared by excess hydrolysis of titanium alkoxide. *Adv. Appl. Ceram.* 111:149–158. doi:10.1179/1743676111Y.0000000059. Available from: <http://dx.doi.org/10.1179/1743676111Y.0000000059>

Hashimoto, K., H. Irie, and A. Fujishima. 2005. TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Jpn. J. Appl. Phys.* 44:8269–8285. doi:10.1143/JJAP.44.8269. Available from: <http://ci.nii.ac.jp/naid/150000044205/en/>

He, H., J. Klinowski, M. Forster, and A. Lerf. 1998. A new structural model for graphite oxide. *Chem. Phys. Lett.* 287:53–56. doi:10.1016/S0009-2614(98)00144-4. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009261498001444>

Herrera-Alonso, M., A. A. Abdala, M. J. McAllister, I. A. Aksay, and R. K. Prud'homme. 2007. Intercalation and stitching of graphite oxide with diaminoalkanes. *Langmuir.* 23:10644–10649. doi:10.1021/la0633839.

Herrmann, J.-M. 1999. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. Today.* 53:115–129.

doi:10.1016/S0920-5861(99)00107-8.

Herrmann, J.-M. 2005. Heterogeneous photocatalysis: State of the art and present applications. *Top. Catal.* 34:49–65. doi:10.1007/s11244-005-3788-2.

Hummers, W. S., and R. E. Offeman. 1958. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* 80:1339–1339. doi:10.1021/ja01539a017. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01539a017>

Iqbal, M. W., A. K. Singh, M. Z. Iqbal, and J. Eom. 2012. Raman fingerprint of doping due to metal adsorbates on graphene. *J. Phys. Condens. Matter.* 24:335301. doi:10.1088/0953-8984/24/33/335301. Available from: <http://stacks.iop.org/0953-8984/24/i=33/a=335301?key=crossref.bfbd4b759ce4f98738977bc9577ce254>

Jaramillo Páez, César A. Taborda Ocampo, G. 2006. La Fotocatálisis: Aspectos fundamentales para una buena remoción de contaminates. *Rev. Univ. Caldas.* 71–88.

Jiang, G., Z. Lin, C. Chen, L. Zhu, Q. Chang, N. Wang, W. Wei, and H. Tang. 2011. TiO<sub>2</sub> nanoparticles assembled on graphene oxide nanosheets with high photocatalytic activity for removal of pollutants. *Carbon N. Y.* 49:2693–2701. doi:10.1016/j.carbon.2011.02.059. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2011.02.059>

Jo, W. K., S. Kumar, M. A. Isaacs, A. F. Lee, and S. Karthikeyan. 2017. Cobalt promoted TiO<sub>2</sub>/GO for the photocatalytic degradation of oxytetracycline and Congo Red. *Appl. Catal. B Environ.* 201:159–168. doi:10.1016/j.apcatb.2016.08.022. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.022>

Johra, F. T., and W. G. Jung. 2015. RGO-TiO<sub>2</sub>-ZnO composites: Synthesis, characterization, and application to photocatalysis. *Appl. Catal. A Gen.* 491:52–57. doi:10.1016/j.apcata.2014.11.036. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2014.11.036>

Kaplan, R., B. Erjavec, G. Dražić, J. Grdadolnik, and A. Pintar. 2016. Simple synthesis of anatase/rutile/brookite TiO<sub>2</sub> nanocomposite with superior mineralization potential for

photocatalytic degradation of water pollutants. *Appl. Catal. B Environ.* 181:465–474. doi:10.1016/j.apcatb.2015.08.027.

Khanra, P., T. Kuila, N. H. Kim, S. H. Bae, D. sheng Yu, and J. H. Lee. 2012. Simultaneous bio-functionalization and reduction of graphene oxide by baker's yeast. *Chem. Eng. J.* 183:526–533. doi:10.1016/j.cej.2011.12.075. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.075>

Kim, K. S. K. S., Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. K. S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, and B. H. Hong. 2009. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature.* 457:706–10. doi:10.1038/nature07719. Available from: <http://dx.doi.org/10.1038/nature07719> <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19145232>

Kitano, M., K. Tsujimaru, and M. Anpo. 2008. Hydrogen production using highly active titanium oxide-based photocatalysts. *Top. Catal.* 49:4–17. doi:10.1007/s11244-008-9059-2.

Korte, N., and F. Quintus. 2009. A Review of Arsenic ( III ) in Groundwater. *Environ. Sci. Div.* 21:1–39.

Kudo, A., and Y. Miseki. 2009. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chem. Soc. Rev.* 38:253–278. doi:10.1039/b800489g.

Kusiak-Nejman, E., A. Wanag, L. Kowalczyk, J. Kapica-Kozar, C. Colbeau-Justin, M. G. Mendez Medrano, and A. W. Morawski. 2017. Graphene oxide-TiO<sub>2</sub> and reduced graphene oxide-TiO<sub>2</sub> nanocomposites: Insight in charge-carrier lifetime measurements. *Catal. Today.* 287:189–195. doi:10.1016/j.cattod.2016.11.008. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2016.11.008>

Lee, D. W., L. De Los Santos V., J. W. Seo, L. L. Felix, A. Bustamante D., J. M. Cole, and C. H. W. Barnes. 2010. The structure of graphite oxide: Investigation of its surface chemical groups. *J. Phys. Chem. B.* 114:5723–5728. doi:10.1021/jp1002275.

Lerf, A., A. Buchsteiner, J. Pieper, S. Schöttl, I. Dekany, T. Szabo, and H. P. Boehm. 2006. Hydration behavior and dynamics of water molecules in graphite oxide. *J. Phys. Chem. Solids*. 67:1106–1110. doi:10.1016/j.jpcs.2006.01.031.

Levy, I. K. 2013. Estudios mecanísticos y cinéticos en el tratamiento de arsénico en solución acuosa por procesos fotoquímicos. Available from: [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_5283\\_Levy.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_5283_Levy.pdf)

Li, F., X. Jiang, J. Zhao, and S. Zhang. 2015. Graphene oxide: A promising nanomaterial for energy and environmental applications. *Nano Energy*. 16:488–515. doi:10.1016/j.nanoen.2015.07.014. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.07.014>

Li, Y., W. Cui, L. Liu, R. Zong, W. Yao, Y. Liang, and Y. Zhu. 2016. Removal of Cr(VI) by 3D TiO<sub>2</sub>-graphene hydrogel via adsorption enriched with photocatalytic reduction. *Appl. Catal. B Environ.* 199:412–423. doi:10.1016/j.apcatb.2016.06.053. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.06.053>

Liang, D., C. Cui, H. Hub, Y. Wang, S. Xu, B. Ying, P. Li, B. Lu, and H. Shen. 2014. One-step hydrothermal synthesis of anatase TiO<sub>2</sub>/reduced graphene oxide nanocomposites with enhanced photocatalytic activity. *J. Alloys Compd.* 582:236–240. doi:10.1016/j.jallcom.2013.08.062. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.08.062>

Litter, M. I. 1999. Heterogeneous photocatalysis - Transition metal ions in photocatalytic systems.pdf. *Appl. Catal. B Environ.* 23:89–114.

Litter, M. I. 2005. Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment.

Litter, M. I., M. A. Armienta, and S. S. Farías. 2009. Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos. Available from: [http://limza.cl/jdownloads/Libros/metodologas\\_analticas\\_para\\_la\\_determinacin\\_y\\_especiacion\\_de\\_arsnico\\_en\\_aguas\\_y\\_suelos.pdf](http://limza.cl/jdownloads/Libros/metodologas_analticas_para_la_determinacin_y_especiacion_de_arsnico_en_aguas_y_suelos.pdf)

Litter, M. I., A. M. Sancha, and A. M. Ingallinella. 2010. IBEROARSEN Tecnologías económicas para el abatimiento de arsénico en aguas. CYTED.

Liu, Shizhen, H. Sun, Shaomin Liu, and S. Wang. 2013. Graphene facilitated visible light photodegradation of methylene blue over titanium dioxide photocatalysts. *Chem. Eng. J.* 214:298–303. doi:10.1016/j.cej.2012.10.058. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.10.058>

Losada, L., E. Laguna, E. Osorio, E. Serna, and R. Torres. 2017. Tratamiento de aguas contaminadas con colorantes mediante fotocátalisis con TiO<sub>2</sub> usando luz artificial y solar. *Prod. + Limpia.* 12:41–48. doi:10.22507/pml.v12n1a4.

Lu, X., Z. Liu, Y. Zhu, and L. Jiang. 2011. Sonochemical synthesis and photocatalytic property of zinc oxide nanoparticles doped with magnesium(II). *Mater. Res. Bull.* 46:1638–1641. doi:10.1016/j.materresbull.2011.06.015. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.06.015>

M.I. Litter. 2004. Capitulo 12: Remoción de contaminantes metálicos. In: *Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación de agua.* p. 189–202. Available from: <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/cyted/12cap06.pdf>

Mănoiu, V.-S., and A. Aloman. 2010. Obtaining silver nanoparticles by sonochemical methods. *UPB Sci. Bull. Ser. B Chem. Mater. Sci.* 72:179–186.

Matsumoto, Y., M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara, and H. Koinuma. 2001. Room-Temperature Ferromagnetism in Transparent Transition Metal – Doped Titanium Dioxide.

Min, Y., K. Zhang, W. Zhao, F. Zheng, Y. Chen, and Y. Zhang. 2012. Enhanced chemical interaction between TiO<sub>2</sub> and graphene oxide for photocatalytic decolorization of methylene blue. *Chem. Eng. J.* 193–194:203–210. doi:10.1016/j.cej.2012.04.047. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.04.047>

Minitha, C. ., M. Lalitha, Y. . Jeyachandran, L. Senthilkumar, and K. R. . Rajendra. 2017.

Adsorption behaviour of reduced graphene oxide towards cationic and anionic dyes: Co-action of electrostatic and  $\pi$ - $\pi$  interactions. *Mater. Chem. Phys.* 194:243–252. doi:10.1016/j.matchemphys.2017.03.048. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.03.048>

Moreno, A., D. Figueroa, and A. Hormaza. 2012. Adsorción de azul de metileno sobre cascarilla de arroz \*. *Prod. + Limpia.* 7:9–18.

Muhammad Hafiz, S., R. Ritikos, T. J. Whitcher, N. Md. Razib, D. C. S. Bien, N. Chanlek, H. Nakajima, T. Saisopa, P. Songsiriritthigul, N. M. Huang, and S. A. Rahman. 2014. A practical carbon dioxide gas sensor using room-temperature hydrogen plasma reduced graphene oxide. *Sensors Actuators, B Chem.* 193:692–700. doi:10.1016/j.snb.2013.12.017. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2013.12.017>

Nagaraju, G., G. Ebeling, R. V. Gonçalves, S. R. Teixeira, D. E. Weibel, and J. Dupont. 2013. Controlled growth of TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-RGO composite nanoparticles in ionic liquids for enhanced photocatalytic H<sub>2</sub> generation. *J. Mol. Catal. A Chem.* 378:213–220. doi:10.1016/j.molcata.2013.06.010.

Nguyen-Phan, T. D., V. H. Pham, E. W. Shin, H. D. Pham, S. Kim, J. S. Chung, E. J. Kim, and S. H. Hur. 2011. The role of graphene oxide content on the adsorption-enhanced photocatalysis of titanium dioxide/graphene oxide composites. *Chem. Eng. J.* 170:226–232. doi:10.1016/j.cej.2011.03.060. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.060>

Ochoa, Y., Y. Ortigón, and J. E. Páez Rodríguez. 2010. Synthesis of TiO<sub>2</sub>, anatase phase by the sol-gel method : study of the effect of the presence of AcacH in the system. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia.* 52:29–40.

Olleros, J. C. 2013. Aplicación de la fotocatalisis solar a la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa con catalizadores nanoestructurados de TiO<sub>2</sub>.

Ollis, D. F., E. Pelizzetti, and N. Serpone. 1991. Destruction of water contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 25:1522–1529.

Osterloh, F. E. 2008. Inorganic Materials as Catalysts for Photoelectrochemical Splitting of Water. *Chem. Mater.* 20:35.

Pan, X., Y. Zhao, S. Liu, C. L. Korzeniewski, S. Wang, and Z. Fan. 2012. Comparing Graphene-TiO<sub>2</sub> Nanowire and Graphene-TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Composite Photocatalysts. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 4:3944–3950. doi:10.1021/am300772t. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/am300772t>

Paredes, J. I., A. Marti, J. M. D. Tasco, and A. Marti. 2008. Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. *Langmuir.* 24:10560–10564. doi:10.1021/la801744a.

Park, S., and R. S. Ruoff. 2009. Chemical methods for the production of graphenes. *Nat. Nanotechnol.* 4:45–47. doi:10.1038/nnano.2009.58.

Pascual, J., J. Camassel, and H. Mathieu. 1978. Fine structure in the intrinsic absorption edge of TiO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B.* 18:5606–5614. doi:10.1103/PhysRevB.18.5606.

Penagos, J. A. 2013. Sobre las reacciones de eliminación de compuestos contaminantes de aguas por fotocátalisis con TiO<sub>2</sub> / UV : caso azul de metileno. *Rev. Elem.* 149–156.

Peral, M. A. G., L. H. Ferpozzi, and O. A. Baleani. 1989. Groundwater Contamination with Arsenic and Other Trace Elements in an Area of the Pampa , Province of Córdoba , Argentina. 14:3–16.

Pholnak, C., C. Sirisathitkul, and D. J. Harding. 2011. Characterizations of octahedral zinc oxide synthesized by sonochemical method. *J. Phys. Chem. Solids.* 72:817–823. doi:10.1016/j.jpcs.2011.04.005. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2011.04.005>

Pirkanniemi, K., and M. Sillanpaa. 2002. Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: A review. *Chemosphere.* 48:1047–1060. doi:10.1016/S0045-6535(02)00168-6.

Poh, H. L., F. Šaněk, A. Ambrosi, G. Zhao, Z. Sofer, and M. Pumera. 2012. Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties. *Nanoscale*. 4:3515. doi:10.1039/c2nr30490b.

Ranjbar, Z. R., and A. Morsali. 2011. Sonochemical synthesis of a novel nano-rod two-dimensional zinc(II) coordination polymer; preparation of zinc(II) oxide nanoparticles by direct thermolyses. *Ultrason. Sonochem.* 18:644–651. doi:10.1016/j.ultsonch.2010.09.017. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.09.017>

Restrepo, M. 2007. Sustitución de colorantes en alimentos. *Rev. Lasallista Investig.* 4:35–39.

Rodríguez Torres, C. E., A. F. Cabrera, L. A. Errico, S. Duhalde, M. Rentería, F. Golmar, and F. H. Sánchez. 2007. XAS study of the local environment of impurities in doped TiO<sub>2</sub> thin films. *Phys. B Condens. Matter.* 398:219–222. doi:10.1016/j.physb.2007.04.020. Available from: <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0702513>

Romanchuk, A. Y., A. S. Slesarev, S. N. Kalmykov, D. V. Kosynkin, and J. M. Tour. 2013. Graphene oxide for effective radionuclide removal. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15:2321–7. doi:10.1039/c2cp44593j. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23296256>

Rose, A., N. Raghavan, S. Thangavel, B. U. Maheswari, D. P. Nair, and G. Venugopal. 2015. Investigation of cyclic voltammetry of graphene oxide/polyaniline/polyvinylidene fluoride nanofibers prepared via electrospinning. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 31:281–286. doi:10.1016/j.mssp.2014.10.051. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2014.10.051>

Ruoff, R. 2008. Graphene calling all chemists. *Nat. Nanotechnol.* 3:13. doi:10.1038/nphys808.

Sayah, A., F. Habelhames, A. Bahloul, B. Nessark, Y. Bonnassieux, D. Tendelier, and M. El Jouad. 2018. Electrochemical synthesis of polyaniline-exfoliated graphene composite films and their capacitance properties. *J. Electroanal. Chem.* 818:26–34.

doi:10.1016/j.jelechem.2018.04.016. Available from:  
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.04.016>

Siddiqui, S. I., and S. A. Chaudhry. 2018. A review on graphene oxide and its composites preparation and their use for the removal of As<sup>3+</sup> and As<sup>5+</sup> from water under the effect of various parameters: Application of isotherm, kinetic and thermodynamics. *Process Saf. Environ. Prot.* 119:138–163. doi:10.1016/j.psep.2018.07.020. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.07.020>

Smedley, P. L., and D. G. Kinniburgh. 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochemistry.* 17:517–568. doi:10.1016/S0883-2927(02)00018-5.

Sohail, M., H. Xue, Q. Jiao, H. Li, K. Khan, S. Wang, and Y. Zhao. 2017. Synthesis of well-dispersed TiO<sub>2</sub>@reduced graphene oxide (rGO) nanocomposites and their photocatalytic properties. *Mater. Res. Bull.* 90:125–130. doi:10.1016/j.materresbull.2017.02.025. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.02.025>

Soto-Borbón, M. A., V. M. Sanchez-Corrales, and M. E. Trujillo-Camacho. 2014. CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS SERIGRÁFICAS DE TiO<sub>2</sub>/ALGINATO. *Rev. Mex. Ing. Química.* 13:227–236.

Stankovich, S., D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff. 2007. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon N. Y.* 45:1558–1565. doi:10.1016/j.carbon.2007.02.034.

Stengl, V., S. Bakardjieva, T. M. Grygar, J. Bludská, and M. Kormunda. 2013. TiO<sub>2</sub>-graphene oxide nanocomposite as advanced photocatalytic materials. *Chem. Cent. J.* 7:41. doi:10.1186/1752-153X-7-41. Available from: <http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=3598647&tool=pmcentrez&rendertype=abstract>

Stobinski, L., B. Lesiak, A. Malolepszy, M. Mazurkiewicz, and B. Mierzwa. 2014. Graphene

oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 195:145–154. doi:10.1016/j.elspec.2014.07.003. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.elspec.2014.07.003>

Stroyuk, A. L., A. I. Kryukov, S. Y. Kuchmii, and V. D. Pokhodenko. 2009. Semiconductor photocatalytic systems for the production of hydrogen by the action of visible light. *Theor. Exp. Chem.* 45:209–233. doi:10.1007/s11237-009-9095-4.

Suryanarayanan, T. S., N. Thirunavukkarasu, G. N. Hariharan, and P. Balaji. 2005. Occurrence of non-obligate microfungi inside lichen thalli. *Sydowia.* 57:120–130.

Szabó, T., O. Berkesi, P. Forgó, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis, and I. Dékány. 2006. Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides. *Chem. Mater.* 18:2740–2749. doi:10.1021/cm060258+.

Tan, L., W. Ong, S. Chai, and A. Rahman. 2017. Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O over graphene oxide- supported oxygen-rich TiO<sub>2</sub> hybrid photocatalyst under visible light irradiation: Process and kinetic studies. *Chem. Eng. J.* 308:248–255. doi:10.1016/j.cej.2016.09.050. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.050>

Tang, H., H. Berger, P. E. Schmid, F. Lévy, and G. Burri. 1993. Photoluminescence in TiO<sub>2</sub> anatase single crystals. *Solid State Commun.* 87:847–850. doi:10.1016/0038-1098(93)90427-O.

Thiruvengkatachari, R., S. Vigneswaran, and I. S. Moon. 2008. A review on UV/TiO<sub>2</sub> photocatalytic oxidation process (Journal Review). *Korean J. Chem. Eng.* 25:64–72. doi:10.1007/s11814-008-0011-8.

Vargas Urbano, M. A., Y. H. Ochoa Muñoz, Y. Ortigón Fernández, P. Mosquera, J. E. Rodríguez Páez, and R. J. Camargo Amado. 2011. Nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, fase anatasa. sintetizadas por métodos químicos. *Ing. y Desarro.* 29:186–201.

Vera de Juan, E. M. 2011. FUNCIONALIZACIÓN DE TiO<sub>2</sub> CON GRUPOS TIOL PARA

## LA REDUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE Hg (II) EN DISOLUCIÓN ACUOSA.

Wang, H., D. Nezich, J. Kong, and T. Palacios. 2009. Graphene frequency multipliers. *IEEE Electron Device Lett.* 30:547–549. doi:10.1109/LED.2009.2016443.

Wang, P., S. Zhan, Y. Xia, S. Ma, Q. Zhou, and Y. Li. 2017. The fundamental role and mechanism of reduced graphene oxide in rGO/Pt-TiO<sub>2</sub> nanocomposite for high-performance photocatalytic water splitting. *Appl. Catal. B Environ.* 207:335–346. doi:10.1016/j.apcatb.2017.02.031.

Weissmann, M., and L. A. Errico. 2007. The role of vacancies, impurities and crystal structure in the magnetic properties of TiO<sub>2</sub>. *Phys. B Condens. Matter.* 398:179–183. doi:10.1016/j.physb.2007.04.015.

Wu, G., and W. Gao. 2015. Graphene Oxide. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-15500-5>

Wu, L.-K., H. Wu, H.-B. Zhang, H.-Z. Cao, G.-Y. Hou, Y.-P. Tang, and G.-Q. Zheng. 2018. Graphene oxide/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> foam as an efficient absorbent for arsenic removal from water. *Chem. Eng. J.* 334:1808–1819. doi:10.1016/j.cej.2017.11.096. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.096>

Xiang, C., M. Li, M. Zhi, A. Manivannan, and N. Wu. 2012. Reduced graphene oxide/titanium dioxide composites for supercapacitor electrodes: shape and coupling effects. *J. Mater. Chem.* 22:19161. doi:10.1039/c2jm33177b. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c2jm33177b>

Xu, J., B. Xue, Y.-M. Liu, Y.-X. Li, Y. Cao, and K.-N. Fan. 2011. Mesostructured Ni-doped ceria as an efficient catalyst for styrene synthesis by oxidative dehydrogenation of ethylbenzene. *Appl. Catal. A Gen.* 405:142–148. doi:10.1016/j.apcata.2011.08.001. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2011.08.001>

Yadav, H. M., and J. S. Kim. 2016. Solvothermal synthesis of anatase TiO<sub>2</sub>-graphene oxide nanocomposites and their photocatalytic performance. *J. Alloys Compd.* 688:123–129.

doi:10.1016/j.jallcom.2016.07.133. Available from:  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.133>

Yadav, R. S., P. Mishra, and A. C. Pandey. 2008. Growth mechanism and optical property of ZnO nanoparticles synthesized by sonochemical method. *Ultrason. Sonochem.* 15:863–868. doi:10.1016/j.ultsonch.2007.11.003.

Yazici, E., S. Yanik, and M. B. Yilmaz. 2017. Graphene oxide nano-domain formation via wet chemical oxidation of graphene. *Carbon N. Y.* 111:822–827. doi:10.1016/j.carbon.2016.10.062. Available from:  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2016.10.062>

Yue, Y., and Z. Gao. 2000. Synthesis of mesoporous TiO<sub>2</sub> with a crystalline framework. *Chem. Commun.* 18:1755–1756. doi:10.1039/b004124f.

Zhang, H., X. Lv, Y. Li, Y. Wang, and J. Li. 2010. P25-graphene composite as a high performance photocatalyst. *ACS Nano.* 4:380–386. doi:10.1021/nn901221k.

Zhang, W. F., Y. L. He, M. S. Zhang, Z. Yin, and Q. Chen. 2000. Raman scattering study on anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 33:912–916. doi:10.1088/0022-3727/33/8/305. Available from: <http://iopscience.iop.org/0022-3727/33/8/305%5Cnhttp://stacks.iop.org/0022-3727/33/i=8/a=305?key=crossref.300e611b7f7eff356a601e9c376456de>

Zhang, X., B. R. S. Rajaraman, H. Liu, and S. Ramakrishna. 2014. Graphene's potential in materials science and engineering. *RSC Adv.* 4:28987–29011. doi:10.1039/C4RA02817A. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4RA02817A>

Zhao, H., D. Jiang, S. Zhang, and W. Wen. 2007. Photoelectrocatalytic oxidation of organic compounds at nanoporous TiO<sub>2</sub> electrodes in a thin-layer photoelectrochemical cell. *J. Catal.* 250:102–109. doi:10.1016/j.jcat.2007.05.013.

Zhu, J., and M. Zäch. 2009. Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 14:260–269. doi:10.1016/j.cocis.2009.05.003.

Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cocis.2009.05.003>

Zhu, Y. P., X. K. Wang, W. L. Guo, J. G. Wang, and C. Wang. 2010. Sonochemical synthesis of silver nanorods by reduction of silver nitrate in aqueous solution. *Ultrason. Sonochem.* 17:675–679. doi:10.1016/j.ultsonch.2010.01.003. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.01.003>

Zhu, Yanyan, Y. Wang, W. Yao, R. Zong, and Yongfa Zhu. 2015. New insights into the relationship between photocatalytic activity and TiO<sub>2</sub>–GR composites. *RSC Adv.* 5:29201–29208. doi:10.1039/C5RA02458G. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5RA02458G>