



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
FACULTAD DE BIOLOGÍA**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS
EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

Síntesis de TiO_2 -anatasa/grafeno con aplicaciones en fotocatalisis

TESIS

Que para obtener el grado de:
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL

Presenta

Hazael Ociel Ramírez Ferreira

Ingeniero Bioquímico

Directora de Tesis:

Dra. Georgina Carbajal De la Torre

Co-Director de Tesis:

Dr. Orlando Hernández Cristóbal

Morelia, Michoacán

Diciembre 2019



DEDICATORIA

A toda mi familia, mis padres y hermanos. Especialmente a mi hermano Carlos René por su apoyo a lo largo de esta etapa escolar y profesional. A mi padre Jorge y mi madre Celina, por su especial apoyo emocional a lo largo de los años.

A José Agustín por escucharme y estar presente a lo largo de estos últimos meses, en los cuales se ha convertido en una persona especial para mí.

A todos mis amigos, en especial a Francisco Enrique por animarme en los tiempos difíciles, Nahat Alejandra por su incondicional amor y Venecia por su sinceridad e insistencia para concluir este ciclo.

A mis compañeras de laboratorio, principalmente a la M.C. Janet Beltrán González por su apoyo y amistad, que a lo largo de los meses en los que nos conocemos ha realizado acciones que facilitaron en gran medida el trabajo experimental realizado en el presente trabajo. A Georgina Urbina por su incondicional esfuerzo y ayuda en la última etapa y, finalmente a Jazmín Barrera por haber sido la primera estudiante que tuve a mi cargo a lo largo de su estancia como residente en el Laboratorio

Por último y no menos importante, a mis amigos de la generación 2017-2019 de la Maestría en Ciencias en Ingeniería Ambiental de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo: Francisco Reyes Romero y Larissa Cisneros Carbajal por su franqueza, sinceridad y apertura.



AGRADECIMIENTOS

El presente proyecto de investigación cuenta con el apoyo del Laboratorio de Materiales (Edificio J) de la Facultad de Ingeniería Mecánica, específicamente de la Dra. Georgina Carbajal De la Torre, quien funge como asesora titular y es miembro del Núcleo Académico del Programa de la Maestría en Ciencias en Ingeniería Ambiental.

Así como con el Laboratorio de Microscopia de la Escuela Nacional de Estudios Superiores (ENES), perteneciente a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Campus Morelia, específicamente al Dr. Orlando Hernández Cristóbal, quien a su vez es co-asesor del presente proyecto. Se agradece su incondicional apoyo durante esta etapa académica y profesional.

Otras menciones importantes: para el Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química, por el acceso a sus instalaciones para realizar experimentación en su Laboratorio de Ingeniería Ambiental. A la Dra. Maricela Villicaña Méndez por hacerlo posible.

Por último a los miembros del Comité Sinodal del presente proyecto, al Núcleo Académico Básico del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Ambiental, los profesores y a los trabajadores que pertenecen a las Facultades de Ingeniería Química, Ingeniería Civil y Biología.



ÍNDICE GENERAL

DEDICATORIA.....	II
AGRADECIMIENTOS	III
ÍNDICE GENERAL.....	IV
ÍNDICE DE FIGURAS	VI
ÍNDICE DE TABLAS	VII
RESUMEN.....	1
ABSTRACT	2
I. INTRODUCCIÓN	3
II. MARCO TEÓRICO.....	6
2.1 Catálisis	6
2.2 Fotocatálisis heterogénea.....	7
2.2.1 Modelos cinéticos en la fotocatálisis	9
2.3 Rodamina.....	10
2.3.1 Rodamina B.....	10
2.4 Carbono y sus alotropías.....	11
2.5 Óxido de grafeno	12
2.6 Grafeno	14
2.6.1 Estructura cristalina del grafeno.....	14
2.6.2 Propiedades del grafeno	14
2.7 Dióxido de titanio (TiO ₂).....	15
III. ANTECEDENTES.....	17
3.1 El grafeno en la actualidad	17
3.2 Importancia del TiO ₂ y el nanocompuesto TiO ₂ /grafeno	19
3.3 Métodos de síntesis aplicados.....	21
3.3.1 Obtención de óxido de grafeno por exfoliación.....	22
3.3.2 Método de sol-gel para síntesis de TiO ₂	23
3.4 Fotocatálisis usando rodamina B.....	25
IV. JUSTIFICACIÓN.....	27



V. HIPÓTESIS.....	28
VI. OBJETIVOS.....	28
6.1 Objetivo general	28
6.2 Objetivos específicos.....	28
VII. METODOLOGÍA	29
7.1 Síntesis del material compuesto de TiO ₂ /grafeno.....	29
7.1.1 Preparación de óxido de grafito por método de Hummers	32
7.1.2 Preparación de óxido de grafeno por método de Hummers modificado	33
7.1.3 Síntesis de TiO ₂ y dopamiento con óxido de grafeno	34
7.2 Caracterización fisicoquímica del nanocompósito TiO ₂ /grafeno	37
7.3 Evaluación de actividad fotocatalítica	37
7.3.1 Preparación de soluciones de rodamina B.....	38
7.3.2 Determinación de longitud de onda máxima de absorción de rodamina B.....	39
7.3.3 Preparación de curva de calibración de rodamina B	39
7.3.4 Interacciones no fotocatalíticas	39
7.3.5 Fotodegradación con lámpara UV y vis.....	40
7.3.6 Determinación del porcentaje de degradación de rodamina B.....	40
7.3.7 Determinación de la cinética de reacción	41
VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	42
8.1 Caracterización estructural y morfológica del nanocompósito TiO ₂ /grafeno	42
8.1.1 Difracción de rayos X (XRD).....	42
8.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	50
8.1.3 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)	54
8.1.4 Potencial zeta.....	57
8.2 Degradación fotocatalítica de rodamina B	58
8.2.1 Longitud de onda de máxima absorción de rodamina B	58
8.2.2 Curva de calibración de rodamina B.....	59
8.2.3 Degradación asistida por lámpara	59
IX. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	67
9.1 Conclusiones.....	67
9.2 Perspectivas y trabajo futuro	68



X. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	70
XI. ANEXOS.....	85

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Evolución histórica de las publicaciones internacionales relacionadas con el proceso de fotocatalisis heterogénea hasta la actualidad (Scopus, 2019).....	4
Figura 2. Relación de la energía de activación con la utilización de un catalizador en una reacción química (Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2006).....	6
Figura 3. Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación (Badawy et al., 2006).....	8
Figura 4. Estructura química de rodamina (a), xanteno (b) y rodamina B (c) (Merck KGaA, 2019; Beija <i>et al.</i> , 2009).....	11
Figura 5. El grafeno (2D) como estructura madre de todas las estructuras gráficas: fullereno (0D), nanotubos (1D) y grafito (3D) (Geim & Novoselov, 2007).....	12
Figura 6. Hibridación sp^2 de los átomos de carbono que conforman la estructura del grafeno (McMurry, 2012).....	13
Figura 7. Estructura química propuesta del óxido de grafeno.....	13
Figura 8. Celdas unitarias de la titania: anatasa (a) y rutilo (b).....	15
Figura 9. Diagramas de fases el TiO_2 , mostrando las fronteras en la conversión de anatasa a rutilo (Primo et al., 2010; Ren et al., 2000).....	16
Figura 10. Ruta esquemática de reducción de GO y crecimiento <i>in situ</i> de titania, siguiendo un tratamiento hidrotérmico (Faraldos & Bahamonde, 2017; Rezaei & Salem, 2016; Liang <i>et al.</i> , 2014).....	20
Figura 11. Mecanismos propuestos de degradación de fenol en oxígeno para (a) GO y TiO_2 ; (b) nanocompósito de TiO_2/GO (Adamu et al., 2015).....	20
Figura 12. Ilustración esquemática de los tres tipos de procesos de producción de grafeno patentados: Exfoliación (a), deposición química de vapor (b) y crecimiento epitaxial (c) (Arvidsson, 2017).....	23
Figura 13. Ilustración de los mecanismos involucrados en el método de sol-gel: Condiciones ácidas (A) y condiciones alcalinas (B) (Shalan <i>et al.</i> , 2018).....	24
Figura 14. Mecanismo esquemático sugerido de la descomposición de Rodamina B a través de la fotodegradación de compósitos de TiO_2 /grafeno (Ali <i>et al.</i> , 2018).....	26
Figura 15. Metodología correspondiente para el presente proyecto.....	30
Figura 16. Matriz detallada de las muestras evaluadas en las tres fases de la metodología.....	31
Figura 17. Esquema resumido del método de Hummers y Hummers modificado para la producción de GO. Fuente propia.....	33
Figura 18. Esquema del reactor fotocatalítico empleado para la degradación de rodamina B. Fuente propia.....	38



Figura 19. Difractogramas de TiO ₂ (A y B) sintetizados	45
Figura 20. Patrón de difracción de grafito.....	46
Figura 21. Comparación de los difractogramas de GO(H) y GO(H+).....	46
Figura 22. Difractogramas de los compósitos de TiO ₂ /grafeno sintetizados por el método de sol-gel por microondas	48
Figura 23. Difractogramas de los compósitos de TiO ₂ /grafeno sintetizados por el método de sol-gel convencional.....	49
Figura 24. Micrografías de SEM de TiO ₂ sintetizado por sol-gel asistido por microondas (80°C)	51
Figura 25. Micrografías de SEM de TiO ₂ sintetizado por sol-gel convencional (450°C)	51
Figura 26. Micrografías de SEM de GO(H) (a, b) y GO(H+) (c, d)	52
Figura 27. Análisis EDS de A-TiO ₂ (a), B-TiO ₂ (b), GO(H) (c) y GO(H+) (d).	53
Figura 28. Comparación de los espectros FTIR de GO(H).....	55
Figura 29. Comparación de los espectros FTIR de TiO ₂ y TiO ₂ /grafeno	56
Figura 30. Determinación del punto isoeléctrico del TiO ₂	57
Figura 31. Espectro UV-vis de rodamina B	58
Figura 32. Curva de calibración para rodamina B.....	59
Figura 33. Fotodegradación de la rodamina B bajo radiación UV.....	61
Figura 34. Fotodegradación de la rodamina B bajo radiación visible.....	64
Figura 35. Comparación de la fotodegradación de la rodamina B bajo radiación UV-vis	66

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Resumen de aplicaciones fotocatalíticas de compósitos de TiO ₂ /grafeno en aguas residuales.....	21
Tabla 2. Lista de muestras evaluadas en la fotodegradación de rodamina B a diferentes tratamientos térmicos. Nota: ST= Sin tratamiento térmico.....	36
Tabla 3. Tamaño aproximado del cristalito para muestras de TiO ₂ y TiO ₂ /grafeno a diferentes tratamientos térmicos.	43
Tabla 4. Resumen del porcentaje de degradación de rodamina B bajo radiación UV	62
Tabla 5. Cinética de las reacciones fotocatalíticas bajo radiación UV	63
Tabla 6. Resumen del porcentaje de degradación de rodamina B bajo radiación visible	64
Tabla 7. Cinética de las reacciones fotocatalíticas bajo radiación visible.....	65



RESUMEN

El presente proyecto tiene como objetivo comparar dos diferentes vías de síntesis del nanocompósito TiO_2 /grafeno para determinar la vía más apropiada que converja en una mayor actividad de fotodegradación. Consecuentemente, se evidenció que mediante la síntesis por el método de sol-gel convencional se obtuvo un nanocompósito con actividad fotocatalítica sobre rodamina B ($\approx 72\%$) en condiciones de radiación ultravioleta (UV) durante 90 min. No obstante, la muestra que obtuvo una respuesta fotocatalítica superior fue TiO_2 puro obtenido por el mismo método ($\approx 99\%$); lo que se atribuye a la interacción que el fotocatalizador tiene con rodamina B. Por otro lado, es necesario complementar dichos estudios bajo radiación visible ($\lambda = 400\text{-}500\text{ nm}$). En conclusión, el nanocompósito obtenido sí presentó efecto fotocatalítico sobre el colorante. La recomendación principal es ampliar el estudio hacia otros contaminantes con alto impacto ambiental.

Palabras clave: Grafeno, TiO_2 , Nano, Fotocatálisis, Rodamina.



ABSTRACT

The present project focuses on comparing two different routes of TiO₂/graphene nanocomposite synthesis to determine the most appropriate route that converges in a greater photodegradation activity. Consequently, it was demonstrated that by conventional sol-gel method, TiO₂/graphene nanocomposite with photocatalytic activity on rhodamine B ($\approx 72\%$) was obtained under ultraviolet (UV) radiation conditions for 90 min. Therefore, a highest photocatalytic activity was exhibited by pure TiO₂ obtained by the same method ($\approx 99\%$), what is attributed to the interaction that the photocatalyst has with rhodamine B. On the other hand, it is necessary to complement these studies under visible radiation ($\lambda = 400-500$ nm). In conclusion, the nanocomposite obtained had photocatalytic effect on the dye. The main recommendation is to expand the study to other pollutants with high environmental impact.

Key words: Graphene, TiO₂, Nano, Photocatalysis, Rhodamine.



I. INTRODUCCIÓN

El grafeno es un nanomaterial de gran importancia en varios campos de la investigación. En los últimos años se han descubierto diversos métodos de síntesis de grafeno con el objetivo de estudiar, mejorar sus propiedades. Debido a esto, es importante conocer el alcance de este material dentro del campo de la ingeniería ambiental. Aunque es necesario un estudio detallado sobre el efecto en seres vivos (Dziewięcka *et al.*, 2017; Arvidsson, 2017; Arvidsson *et al.*, 2014; Bianco, 2013; Hu *et al.*, 2011; Akhavan & Ghaderi, 2010; Zhang *et al.*, 2010; Foss-Hansen *et al.*, 2007), también es importante tener en cuenta que de acuerdo al método de obtención, las propiedades del grafeno serán únicas (Arvidsson, 2017; Arvidsson *et al.*, 2014; Sellappan *et al.*, 2013). Ha habido avances importantes en el tema, empezando por modificar métodos establecidos, como el de Hummers para la obtención del óxido de grafito (Zhang *et al.*, 2010; Gao *et al.*, 2009). En el caso de la reducción química, se ha reemplazado los agentes altamente tóxicos por otros inocuos para el ambiente (Guo *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2010; Gao *et al.*, 2009).

Por otro lado, es evidente que a lo largo de las últimas décadas, la creciente contaminación ambiental y el acelerado consumo de combustibles fósiles ha ocasionado un fuerte impacto en los ecosistemas terrestres y acuáticos. Es necesario tomar en cuenta que existe una disponibilidad mundial de agua de 1,386 millones de km³, donde únicamente el 2.5% es agua dulce. De los 35 millones de km³ de agua dulce, solamente el 0.3% se encuentra en ríos y lagos. Por consiguiente, la presión sobre los recursos hídricos es alta al disponer de alta demanda a nivel mundial. México se encuentra entre los diez países con mayor extracción de agua. En 2017, se extrajeron 87,840 hm³ de agua, de los cuales el 76% se empleó en la agricultura y 4.9% en la industria. En el caso de Michoacán, se extrajeron 5,512 hm³ de agua, del cual 87% fue destinada a la agricultura y el 5% a la industria (CONAGUA, 2017).

El uso excesivo de agua en diferentes sectores industriales, producen aguas residuales coloreadas (ARC) que contaminan ecosistemas acuáticos principalmente (Manrique-Losada *et al.*, 2017; Montiel-Palacios *et al.*, 2017). Los colorantes son sustancias orgánicas recalcitrantes y no biodegradables (Berrío *et al.*, 2012), lo cual complica la remediación de las ARC, siendo una fuente de contaminación de alto impacto ambiental que puede inducir un desequilibrio en los ecosistemas



acuáticos al ser agentes tóxicos y persistentes. La investigación en torno a la fotocatalisis ha ido incrementando exponencialmente en los últimos cuarenta años desde 1979 (Figura 1).

La situación actual ha motivado a la comunidad científica a desarrollar soluciones alternativas de mitigación y corrección, direccionadas a la remediación de los ecosistemas afectados. Es de este modo que la fotocatalisis heterogénea se ha vuelto una opción que atiende problemas relacionados a la contaminación de los cuerpos de agua, cuya investigación ha ido incrementando exponencialmente en los últimos cuarenta años desde 1979 (Figura 1).

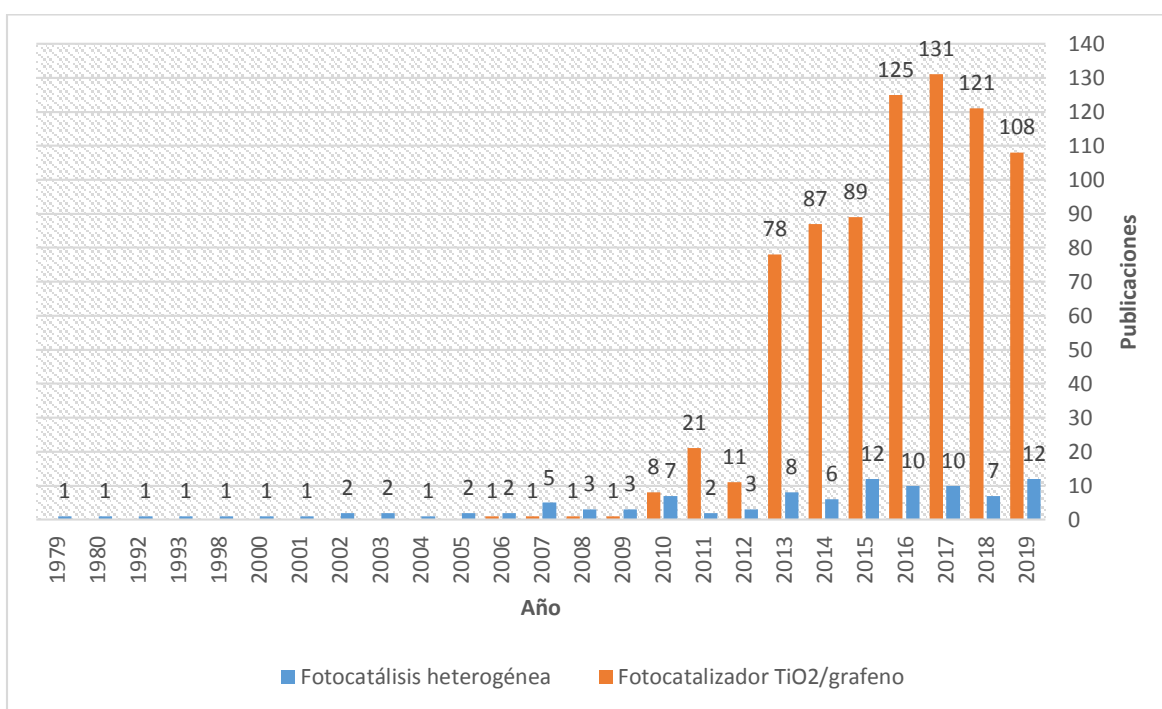


Figura 1. Evolución histórica de las publicaciones internacionales relacionadas con el proceso de fotocatalisis heterogénea hasta la actualidad (Scopus, 2019)

Desde el descubrimiento del grafeno, su interés ha crecido debido a sus excepcionales propiedades al tener potencial en diversas aplicaciones, dentro de las cuales se encuentra su actividad fotocatalítica en la degradación de compuestos orgánicos complejos. Sin embargo, esta propiedad solamente ha sido observada a partir del grafeno prístino. Por consiguiente, se ha buscado mejorar dicha capacidad mediante la impurificación del grafeno con otros materiales cerámicos. Con base a dichos estudios, se estableció que el dióxido de titanio (TiO₂) cumple con lo anterior, debido a su amplio estudio como fotocatalizador, dando resultados aceptables en colorantes presentes en aguas



residuales. Por consiguiente, surge la necesidad de modificar las condiciones del método de síntesis para obtener propiedades que hagan de éste un fotocatalizador eficiente. Ahora bien se han incrementado los estudios que abordan la impurificación del TiO_2 para aprovechar su actividad no solamente en el rango UV, sino también en el visible por medio del uso de energía solar enfocada a fotorreactores solares sustentables.

De esta manera, en el presente trabajo de grado se aborda el nanocompósito de TiO_2 /grafeno, el cual ha ido tomando importancia como fotocatalizador en el tratamiento de aguas contaminadas por diversos compuestos orgánicos como benceno, azul de metileno, rodamina B, entre otros (Faraldos & Bahamonde, 2017; Hu *et al.*, 2017; Sohail *et al.*, 2017; Lai *et al.*, 2016; Rong *et al.*, 2014). En este trabajo se estudian las propiedades fotocatalíticas de dicho nanocompósito sobre rodamina B con el fin de proponer una propuesta alternativa en la eliminación de contaminantes acuáticos (Pendolino & Armata, 2017; Gonçalves *et al.*, 2016; Kumar *et al.*, 2015; Muthirulan *et al.*, 2014).



II. MARCO TEÓRICO

2.1 Catálisis

Se le llama catálisis a todos los fenómenos químicos donde existe la presencia de una agente que incrementa la velocidad de una reacción química (Brown, 2005; Satterfield, 1991; Blanco & Linarte, 1979; Smith, 1979). El término *catalizador* fue acuñado por Jöns Berzelius en 1836. El incremento en la cinética de la reacción, utilizando de un catalizador, es posible mediante la reducción de la energía de activación para que el cambio químico tome lugar (Figura 2). Los catalizadores son sustancias químicas, de composición variada, que no sufren cambios químicos irreversibles durante el proceso que pretende alterar (Brown, 2005). Estos hacen posible ciertos fenómenos químicos que, en su ausencia, tardarían más tiempo en completarse. Los catalizadores pueden promover la formación de un producto sobre otros subproductos en una reacción (Wisniak, 2010; Ross, 2012; Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2006).

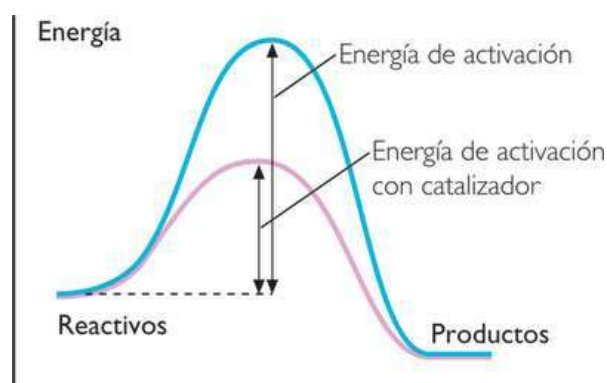


Figura 2. Relación de la energía de activación con la utilización de un catalizador en una reacción química (Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2006)

Para que la catálisis se produzca se deben establecer un ciclo de reacciones elementales en los centros activos de los catalizadores; para lo cual, la regeneración es fundamental para que dicho ciclo no se interrumpa (Walas, 1979). El comportamiento del catalizador es importante para llevar a cabo los fenómenos catalíticos, ya que alteran las condiciones de trabajo en beneficio de los procesos involucrados. Por lo que la selección de los catalizadores tiene que considerar tres factores (Brown, 2005): actividad, selectividad y estabilidad.



Aunque existen diversas clasificaciones para los catalizadores, es importante mencionar la clasificación más relevante a nivel industrial, la cual es de acuerdo al estado de la materia del catalizador y del proceso químico involucrado:

- **Catálisis homogénea:** El catalizador y los reactivos, presentes en la reacción química, se encuentran en la misma fase, gaseosa o líquida.
- **Catálisis heterogénea:** El catalizador y los reactivos se encuentran en distinta fase. Usualmente el catalizador es sólido, mientras que los reactivos son fluidos. La ventaja primordial de este tipo de procesos es la facilidad con la cual el catalizador es separado del medio. El mayor inconveniente de los procesos de catálisis heterogénea es la desactivación, la cual puede originarse por envenenamiento irreversible o sinterizado de la superficie. Esto deriva en costos de mantenimiento continuo. La selectividad y actividad es variable, dependiendo mucho del tipo de catalizador y el tipo de contaminantes que desean ser tratados por este método (Brown, 2005; Legrini *et al.*, 1993; Huang *et al.*, 1993).

2.2 Fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis es un proceso fotoquímico no selectivo y se entiende como la aceleración de una reacción química de un catalizador sensible a la energía radiante (Mills & Le Hunte, 1997). En general, los mecanismos que hacen posible la fotocatálisis son mediante la adsorción y excitación directa e indirecta de energía radiante por un semiconductor, que funciona como catalizador sólido (Lin *et al.*, 2017; Jaramillo-Páez *et al.*, 2006). Los catalizadores, que son sensibles a la radiación electromagnética en el rango del UV-vis (380-780 nm), tienen la denominación de *fotocatalizadores* (Lin *et al.*, 2017; Kumar *et al.*, 2015; Badawy *et al.*, 2006; Blesa, 2001). Como se ha mencionado anteriormente, cuando el fotocatalizador y contaminante se encuentran en diferente fase, el proceso suele ser denominado como fotocatálisis heterogénea.

La fotodegradación se da en la región interfacial entre el sólido excitado (fotocatalizador) y la solución (contaminante). La Figura 3 muestra los procesos químicos que ocurren en el semiconductor al ser excitadas las partículas que lo componen por radiación electromagnética. Bajo estas condiciones, se crean pares hueco-electrón, que toman dos rutas distintas: Cuando estos pares no migran a la superficie, se favorece la recombinación (procesos a y b). Cuando los pares hueco-

electrón migran a la superficie, reaccionan con especies contaminantes adsorbidas (procesos c y d). En conclusión, el proceso neto es una reacción de óxido-reducción entre un agente oxidante y otro reductor (Lin *et al.*, 2017; Kumar *et al.*, 2015; Badawy *et al.*, 2006).

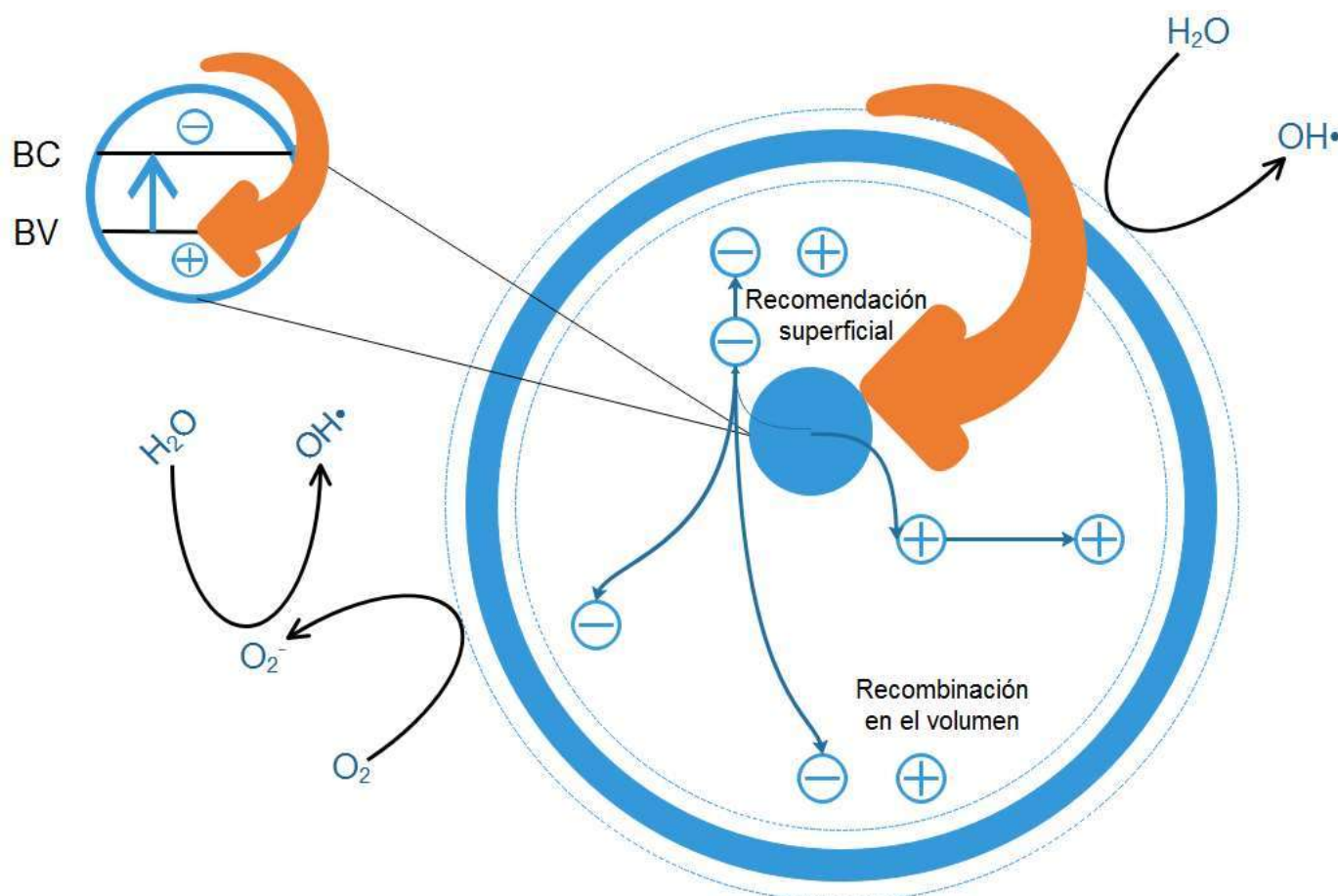
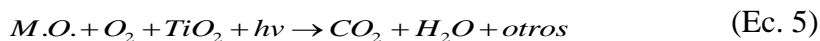


Figura 3. Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación (Badawy *et al.*, 2006)

El principio de degradación de compuestos orgánicos se debe a la formación de agentes oxidantes, como el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) (Ec. 1 y 2). Uno de los mecanismos propuestos implica una reacción fotocatalítica, donde los fotones tienen una energía más grande que la brecha de energía del catalizador, que excita los electrones de valencia del mismo para trascender a la banda de conducción y, a su vez que se genera un hueco en la banda de valencia. De esta forma, los electrones de conducción forman iones superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$) al entrar en contacto con una molécula de oxígeno (O_2). Mientras tanto, los agujeros producen radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) (Ec. 3 y 4). Estas dos especies



altamente reactivas llevan a los compuestos contaminantes a un grado alto de contaminación, que dependiendo de la complejidad de su estructura química, se transformarán hasta CO_2 y H_2O , dando como resultado la mineralización del contaminante, es decir, la degradación de éste hasta la formación de CO_2 y H_2O (Ec. 5) (Zhang *et al.*, 2017; Fu *et al.*, 2016; Adamu *et al.*, 2016; Liu *et al.*, 2015; Muthirulan *et al.*, 2014; Nowotny, 2008; Glaze *et al.*, 1987).



2.2.1 Modelos cinéticos en la fotocatalisis

Un modelo cinético es aquel basado en el análisis de los cambios de velocidades de reacción que conduce al planteamiento de ecuaciones cinéticas que permitan estudiar el comportamiento del sistema correspondiente. Las reacciones fotocatalíticas usualmente siguen una cinética de primer orden; aunque también se presentan casos de pseudo-primer orden, donde cualquiera de los reactantes se encuentra en una mayor proporción que no se presenta cambio en la concentración a través del tiempo. En fotocatalisis heterogénea, el modelo que describe un proceso de degradación fotocatalítica es el de Langmuir-Hinshelwood (Ec. 6), el cual sugiere que para que se inicie la degradación de cualquier sustrato es imprescindible que se encuentre en equilibrio adsorción-desorción entre la superficie del semiconductor y la fase líquida. Por consiguiente, una vez establecido dicho equilibrio, se empieza la degradación fotocatalítica, produciendo radicales libres encargados de la mineralización de las moléculas del compuesto a degradar (Salgado-Tránsito, 2011).

$$-r = -\frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1 + KC} \quad (\text{Ec. 6})$$



Dónde: k es la constante cinética de la reacción [$\text{mg}\cdot\text{L}\cdot\text{min}$], K es el coeficiente de adsorción del reactante [$\text{L}\cdot\text{mg}$] y C es la concentración del colorante [$\text{mg}\cdot\text{L}$]. Este modelo puede ser simplificado, asumiendo que $KC \ll 1$ para bajas concentraciones del reactante (Ec. 7). La ecuación diferencial es integrada para llegar a una expresión de pseudo-primer orden que se utilizará para el análisis de la fotodegradación del colorante. Con esto es posible la obtención de las constantes cinéticas y permitirá comparar los desempeños fotocatalíticas de los nanocompuestos sintetizados (Ec. 8).

$$-r = -\frac{dC}{dt} = k_{app} C \quad (\text{Ec. 7})$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{app} t \quad (\text{Ec. 8})$$

Se aprecia que k_{app} representa la constante de velocidad para la degradación fotocatalítica. La Ec. 8 es de suma importancia para el cálculo de la cinética de reacción para rodamina B en los ensayos realizados durante el presente proyecto.

2.3 Rodamina

Se atribuye el nombre a una familia de compuestos orgánicos heterocíclicos fluorescentes. Se consideran derivados de la fluoresceína (Figura 4). Unos ejemplos de estos compuestos son: rodamina B, rodamina 6G y rodamina 123 (Casey & Quitevis, 1988; Kubien & Fletcher, 1983; Snare *et al.*, 1982; Karstens & Kobs, 1980). Las rodaminas son solubles en agua, metanol y etanol. Cabe destacar que son tóxicos para los seres vivos, por lo que es relevante el estudio de las vías de degradación de esta familia de colorantes (Anis Nur Laili *et al.*, 2015).

2.3.1 Rodamina B

Pertenece a la familia de las rodaminas (Figura 4), ampliamente usado como colorante violeta ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$). Es conocido con otras denominaciones como Violeta básico 10 o Rodamina 610 (Beija *et al.*, 2009; Fisher, 1999; Kubien & Fletcher, 1983). Según la IUPAC, su nombre es cloruro de [9-(2-carboxifenil)-6-dietilamino-3-xanteniliden]-dietilamonio. Es ampliamente utilizada en la industria cosmética, alimentaria, farmacéutica y textil. En esta última, es aplicada para la



coloración de diferentes materiales como algodón, papel, cuero, bambú y seda. Este colorante es de suma importancia al ser el compuesto modelo a degradar en el presente estudio.

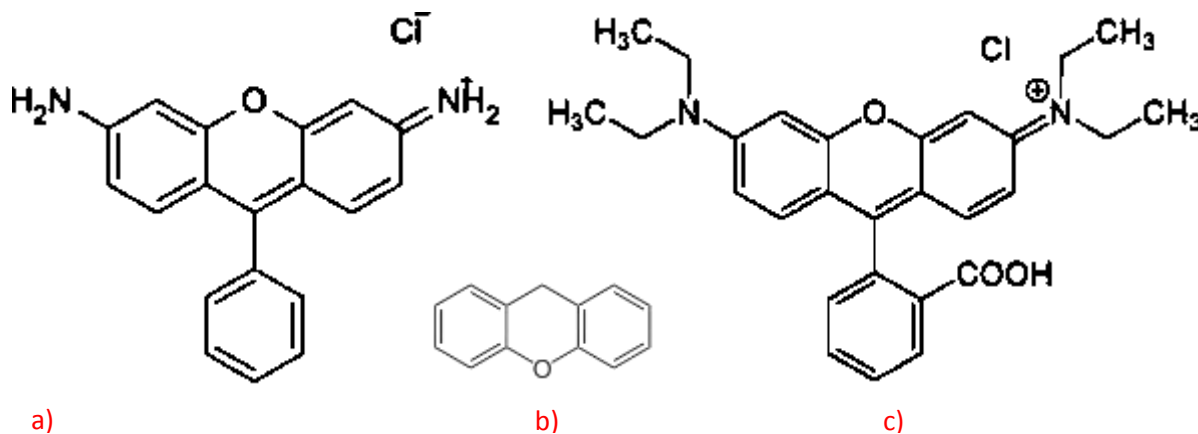


Figura 4. Estructura química de rodamina (a), xanteno (b) y rodamina B (c) (Merck KGaA, 2019; Beija *et al.*, 2009)

2.4 Carbono y sus alotropías

La configuración electrónica del ($1s^2 2s^2 2p^2$) hace posible que tenga distintos tipos de hibridaciones, por lo que su naturaleza química es cambiante, de acuerdo al tipo de enlace y al elemento con el que se una para formar un compuesto orgánico o inorgánico (McMurry, 2012; Chang, 2010; Wade, 2011). Esta naturaleza electrónica permite la existencia de diversos materiales y estructuras derivadas del carbono que son diferentes entre sí; este fenómeno se le conoce como alotropía o polimorfismo, la cual se define por presentar más de una estructura cristalina con diferentes propiedades físico-químicas (Smith & Hashemi, 2006).

El carbono presenta diversos alótropos, los más abundantes son: diamante y grafito. Sin embargo, es de vital importancia para el presente estudio enfocarse en el grafito, ya que de éste se derivan los materiales grafiticos: grafeno, nanotubos de carbono y fullerenos (Figura 5). Ambos alótropos han sido relevantes a lo largo de los últimos años.

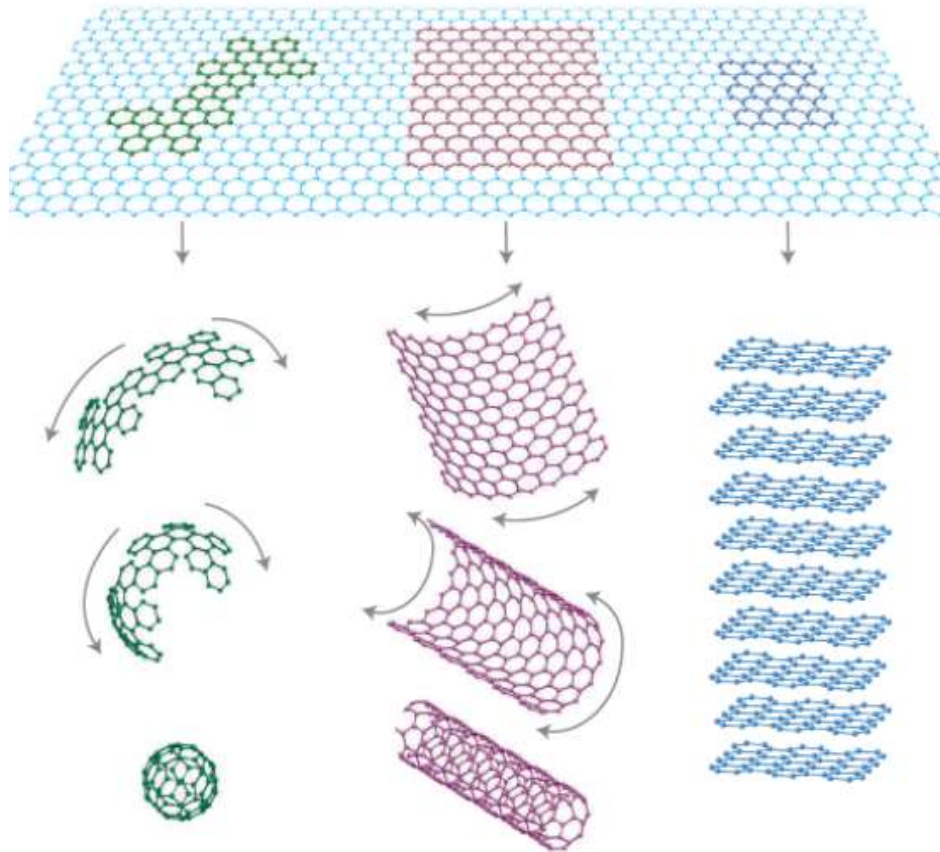


Figura 5. El grafeno (2D) como estructura madre de todas las estructuras gráficas: fullereno (0D), nanotubos (1D) y grafito (3D) (Geim & Novoselov, 2007)

2.5 Óxido de grafeno

El óxido de grafeno (GO, por sus siglas en inglés) es un compuesto no estequiométrico que consiste en una red de átomos de carbono con hibridación sp^2 , con dominios aromáticos aislados en una red de carbonos con hibridación sp^3 con grupos oxigenados (Figura 6). Esta estructura es similar al grafeno pristino, diferenciándose en los grupos funcionales oxigenados incorporados a la estructura en los planos y en los bordes de las capas (Figura 7). Estos grupos pueden ser epoxi, hidroxilo, carbonilo y carboxilo. Por consiguiente, el GO puede reaccionar con diversos compuestos químicos por la presencia de dichos grupos, lo cual es conocido como funcionalización (Inagaki & Kang, 2014). La importancia del GO radica al ser un material precursor de grafeno (Pendolino & Armata, 2017; Adamu *et al.*, 2016; Akerdi *et al.*, 2016; Hu *et al.*, 2011; Marcano *et al.*, 2010).

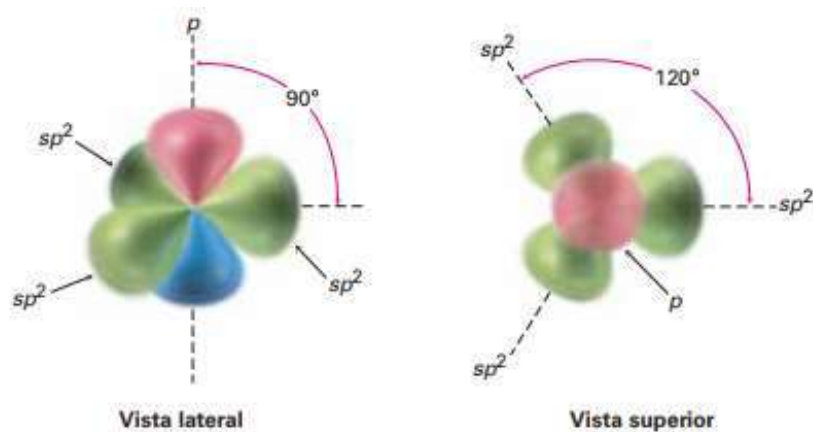


Figura 6. Hibridación sp^2 de los átomos de carbono que conforman la estructura del grafeno (McMurry, 2012)

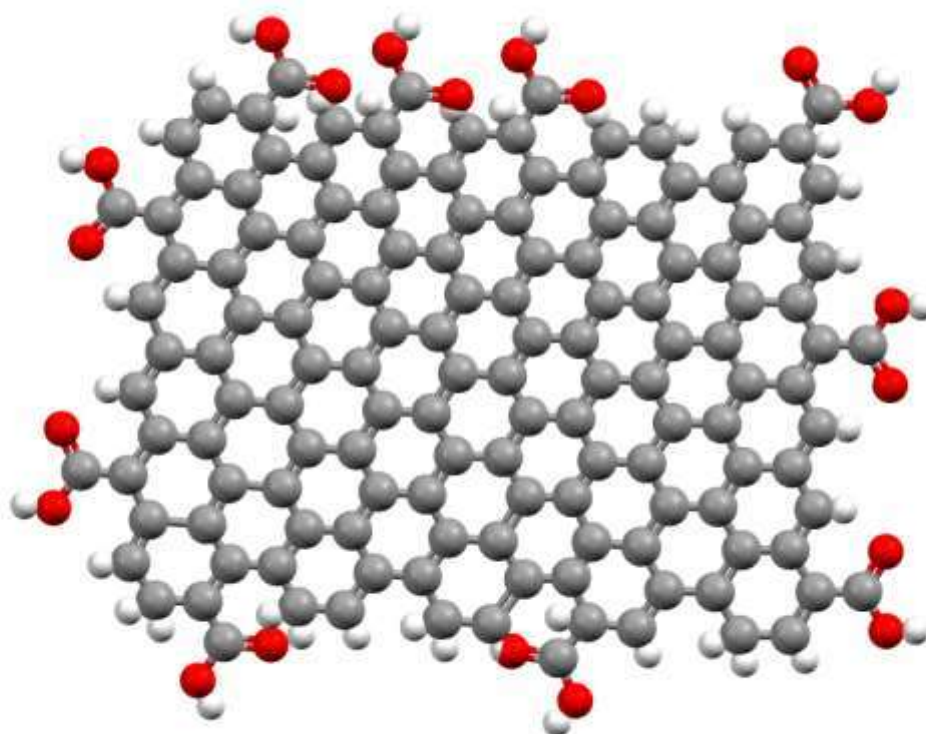


Figura 7. Estructura química propuesta del óxido de grafeno



2.6 Grafeno

2.6.1 Estructura cristalina del grafeno

El grafito está compuesto de capas bidimensionales de átomos de carbono conocidas como grafeno. Tanto el grafito como el grafeno son alótropos de carbono anteriormente mencionados (Figura 9). El grafeno es una red hexagonal de carbono (Inagaki & Kang, 2014; Warner *et al.*, 2013; Geim & Novoselov, 2007). Los átomos de carbono presentan hibridación sp^2 , la cual es una combinación de un orbital s y dos orbitales p , por lo que se forman tres orbitales sp^2 y uno p (Figura 11). En toda la red cristalina, se aprecia que cada átomo de carbono, que tiene cuatro electrones de valencia, se encuentra enlazado a otros tres mediante enlaces de tipo σ . Sin embargo, existe un cuarto electrón que no se encuentra directamente unido con otro. Estos pueden interactuar debido al solapamiento de los orbitales p , que da lugar a los *enlaces π* (Geim A. , 2009; Geim & Novoselov, 2007). Debido a lo anterior, el arreglo es plano con ángulos de enlace aproximados a 120° (Figura 12).

2.6.2 Propiedades del grafeno

Las propiedades del grafeno dependen del número de capas superpuestas existentes y del método de síntesis empleado para producir grafeno (Arvidsson, 2017; Arvidsson *et al.*, 2014).

En condiciones ideales, el grafeno pristino (libre de impurezas) presenta una alta conductividad térmica, así como elasticidad, dureza y una resistencia mecánica mayor que el acero. A continuación, se mencionan sus propiedades más importantes (Kumar *et al.*, 2015; Lin *et al.*, 2015; Vajtai, 2013; Cao & Wang, 2011; Torres-Silva & López-Bonilla, 2011; Rodríguez-González & Vasillievna-Kharissova, 2008):

- **Propiedades electrónicas:** Debido al flujo de electrones en su estructura, se comporta como un semiconductor. Esta propiedad se ve mejorada con el dopamiento de otros semiconductores.
- **Propiedades químicas:** Se relacionan con la capacidad reactiva y la funcionalización de la superficie, principalmente. También es importante mencionar que presenta una alta

resistencia a la ionización, debido a la alta estabilidad química que depende de su estructura electrónica.

2.7 Dióxido de titanio (TiO_2)

El titanio existe en varios estados de oxidación debido a su elevada reactividad con el oxígeno. Además, la gran solubilidad que muestra el oxígeno en titanio que puede dar lugar a la formación de óxidos con una relación O/Ti en el rango 0-2. Estas propiedades tan específicas son las responsables de que el TiO_2 presente tres estructuras cristalinas: brookita (ortorrómbica), anatasa (tetragonal) y rutilo (tetragonal) (Figura 8). El diagrama de fases permite observar todo lo anteriormente dicho, indicando así la gran estabilidad termodinámica que tienen los óxidos de titanio en general (Primo *et al.*, 2010; Ren *et al.*, 2000).

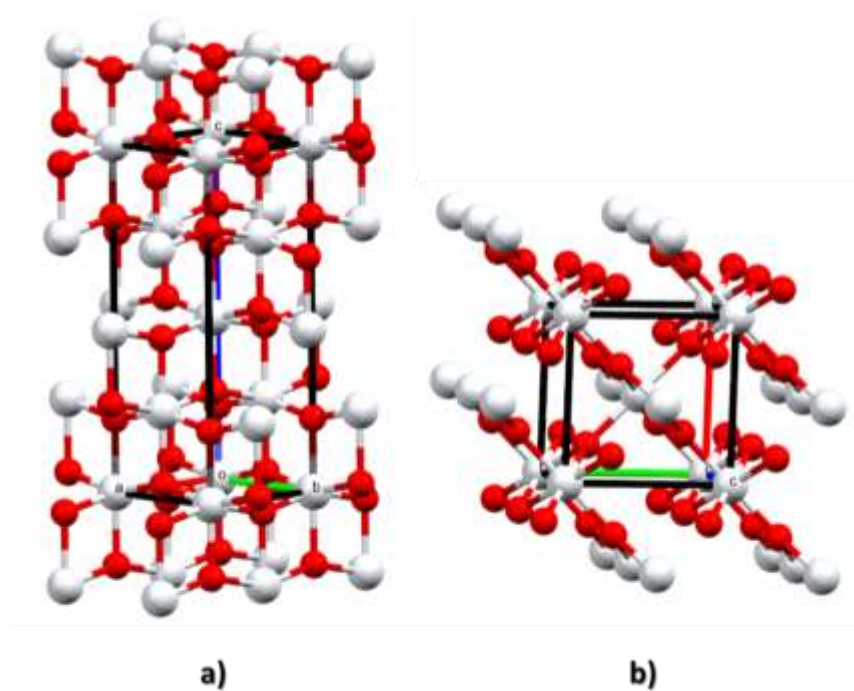


Figura 8. Celdas unitarias de la titania: anatasa (a) y rutilo (b)

Se ha estudiado que el TiO_2 presenta un cambio en sus propiedades cuando su tamaño se reduce en el orden de los 100 nanómetros. Como nanomaterial, el TiO_2 presenta propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas peculiares (Khataee & Mansoori, 2011; Nowotny, 2008; Cox, 1987).



Particularmente su área superficial, aproximadamente de $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Lai *et al.*, 2016; Smart *et al.*, 1995 ; Parfitt, 1976).

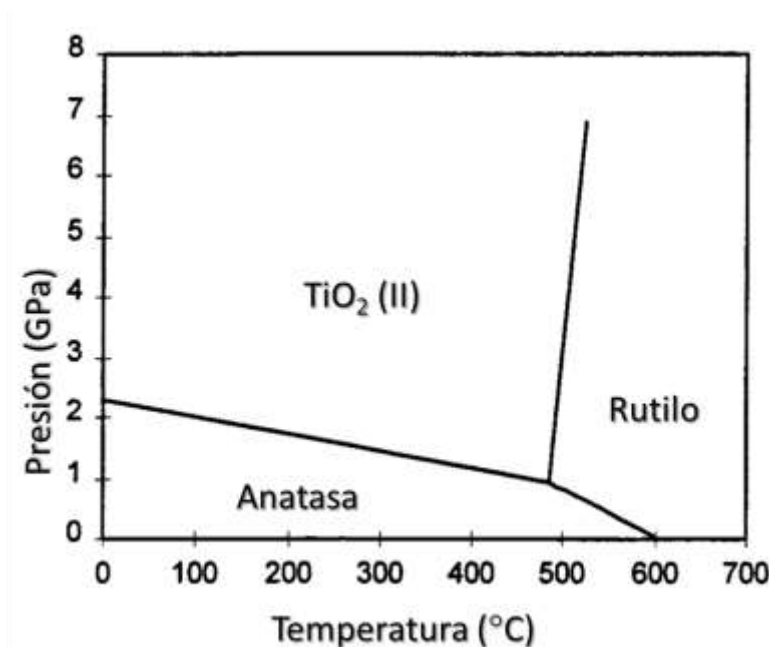


Figura 9. Diagramas de fases el TiO_2 , mostrando las fronteras en la conversión de anatasa a rutilo (Primo *et al.*, 2010; Ren *et al.*, 2000)

Al ser un semiconductor el TiO_2 ha tenido un papel fundamental en la fotocatalisis heterogénea (Adamu *et al.*, 2016; Guo *et al.*, 2015; Khan *et al.*, 2015; Rong *et al.*, 2015; Behnajady *et al.*, 2011). Una forma de explicar el mecanismo de acción de semiconductores como TiO_2 es mediante la teoría de bandas, la cual se basa en el solapamiento de los orbitales electrónicos. Existen dos tipos de bandas de energía: la banda de valencia y la banda de conducción. La primera se encuentra ocupada por electrones de valencia de los átomos (e_{bv}^-); la segunda por electrones libres (h_{bc}^+) responsables de conducir la corriente eléctrica. La brecha de energía es la diferencia de energía desde la banda de conducción hasta la banda de valencia y determina si un material es conductor, semiconductor y aislante. Es así como se generan las reacciones fotocatalíticas, previamente explicadas, que conducen a la degradación de contaminantes orgánicos hasta la formación de CO_2 y H_2O .



III. ANTECEDENTES

3.1 El grafeno en la actualidad

El grafeno fue descubierto por Kostya Novoselov & André Geim *et al.* (2004) mediante sus trabajos por extraer láminas delgadas del grafito. De esta manera, notaron que las láminas eran extremadamente delgadas y presentaban un comportamiento físico-químico diferente a comparación del grafito (Geim, 2009). En 2010, recibieron el Premio Nobel en Física debido a su aportación. A partir de su descubrimiento, han sido diversos los estudios respecto a este nanomaterial. Las investigaciones realizadas en torno a las aplicaciones del grafeno son relativamente recientes. En este apartado se demuestran las aportaciones más relevantes para el presente estudio.

Estudios como los realizados por Solís-Fernández *et al.* (2010) confirmaron que existen distintos tipos de oxidación de grafito. Estos mecanismos físicos o químicos son complementarios y permiten, que mediante combinaciones de ambos, adecuaciones en los tratamientos de oxidación a los requerimientos específicos para cada aplicación.

Se ha confirmado que el método de Hummers-Offman es el más adecuado para obtener óxido de grafito (Castro-Beltrán *et al.*, 2011; Geim A. , 2009; Geim & Novoselov, 2007). Derivado a lo anterior, se han propuesto diversos métodos basados en la química verde para su obtención. Un ejemplo de ello, son las investigaciones realizadas por Chen *et al.* (2011), el cual utilizó L-cisteína como agente reductor. Los resultados indicaron que los bioproductos derivados de la síntesis son biocompatibles e inocuos. Gao *et al.* (2009) utilizaron ácido ascórbico como agente reductor y L-triptófano como estabilizador para la obtención de grafeno. El método comprobó que el producto obtenido tiene propiedades electrónicas únicas. Štengl *et al.* (2015) modificaron el método al utilizar un medio alcalino con permanganato de potasio (KMnO_4), el cual produjo un grafeno hidrófilo con impurezas menores.

Se reportó un método de síntesis química de películas de grafeno a baja temperatura (Sai Pavan & Ramanan, 2016). Las películas son recubiertas por inmersión sobre sustratos de acero templado y posteriormente secado en horno a 75°C . Se probó que tres capas de las películas de grafeno fueron capaces de reducir la corrosión.



Las aplicaciones del grafeno pueden ser amplias en diversos campos de la investigación y el desarrollo tecnológico. La quiralidad del grafeno puede convertirlo en un material con potencial como transistor. Sin embargo, también se tiene su excelente comportamiento como conductor, que puede ser aprovechada para que el grafeno tenga potencial como material para celdas fotovoltaicas (Vajtai, 2013; Tagmatarchis, 2012; Rodríguez-González & Vasillievna-Kharissova, 2008).

Otra aplicación del grafeno bicapa es utilizar su capacidad de absorción de moléculas de gas de la atmósfera (Tagmatarchis, 2012; Rodríguez-González & Vasillievna-Kharissova, 2008). Dichos sensores, basados en rGO, pueden ser sensibles a ser dopados con agentes químicos, en el orden de las partes por billón. Su sensibilidad es en partes por millón con NH_3 o NO_2 . Incluso con otros gases como H_2 y CO (Vajtai, 2013). Esto es de gran importancia para el monitoreo ambiental de ciertos gas contaminantes.

El uso de polvo de grafeno en baterías puede optimizar sus características eléctricas (Rodríguez-González & Vasillievna-Kharissova, 2008; Tagmatarchis, 2012). El-Kady *et al.* (2016) investigaron sobre las capacidades del grafeno en cuanto a almacenamiento de energía y cómo el ensamblaje en su estructura es de vital importancia para su futura aplicación como baterías y conductores.

Existen avances para el desarrollo de membranas a partir de GO. Los usos de éstas son variados, pero uno podría ser el almacenaje molecular (Rodríguez-González & Vasillievna-Kharissova, 2008). Los compósitos basados en grafeno pueden tener potencial para el reforzamiento mecánico y la percolación electrónica (Tagmatarchis, 2012). Específicamente los compósitos de GO y poliestireno pueden tener un rol fundamental en la percolación (Vajtai, 2013).

Por su transparencia, el grafeno puede ser un potencial sustituto del óxido de estaño e indio (ITO, por sus siglas en inglés). Dicho compuesto es utilizado en la fabricación de electrodos transparentes que componen las pantallas LCD (Arvidsson *et al.*, 2016; El-Kady *et al.*, 2016; Vajtai, 2013; Li *et al.*, 2009; Blake *et al.*, 2008).

En el ámbito de la ingeniería ambiental, el grafeno ha sido estudiado para evaluar su capacidad como potencial elemento en procesos de biorremediación aplicados al tratamiento de aguas residuales y contaminación atmosférica.



3.2 Importancia del TiO₂ y el nanocompósito TiO₂/grafeno

Las propiedades fotocatalíticas del TiO₂ son relevantes al aplicarse en el tratamiento de aguas residuales (Fagan *et al.*, 2016; Kumar *et al.*, 2015; Guo *et al.*, 2015; Liu *et al.*, 2013; Hurtado-Solórzano, 2012; Khataee & Mansoori, 2011; Parfitt, 1976).

No obstante, los trabajos más recientes se enfocan en mejorar la actividad fotocatalítica del TiO₂ mediante la modificación de la brecha de energía, por medio de la impurificación con otros materiales semiconductores o co-catalizadores (Lin *et al.*, 2017; Kumar *et al.*, 2015). De esta manera, se buscan materiales con alta movilidad del portador y alta capacidad de densidad eléctrica (Kumar *et al.*, 2015). Estas características son importantes para evaluar la eficiencia de la fotocatálisis heterogénea.

El método de sol-gel es el mecanismo de síntesis más común para el TiO₂ y el nanocompósito TiO₂/grafeno (Faraldos & Bahamonde, 2017). Aun así, existen otros métodos de síntesis como el tratamiento por reacción química y la síntesis por hidrólisis (Rezaei & Salem, 2016; Guo *et al.*, 2015; Liang *et al.*, 2014). El grafeno funcionalizado presenta un alto grado de área superficial que facilita su dopamiento con TiO₂, debido a los grupos funcionales presentes en su superficie como: hidroxilo, epóxido, carbonilo y carboxilo (Fu *et al.*, 2016; Liu *et al.*, 2015). También se tienen que mencionar que otros procesos de dopamiento implican la reducción *in situ* del GO y el depósito posterior de TiO₂ (Hu *et al.*, 2017; Sohail *et al.*, 2017; Kumar *et al.*, 2015). Faraldos & Bahamonde (2017) evidenciaron esta ruta de síntesis (Figura 10).

Se ha estudiado el nanocompósito de TiO₂/grafeno como fotocatalizador (Faraldos & Bahamonde, 2017; Li *et al.*, 2016; Kumar *et al.*, 2015; Muthirulan *et al.*, 2014; Garcés-Giraldo *et al.*, 2004), con el objetivo de degradar compuestos orgánicos tóxicos como hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), pesticidas, compuestos orgánicos volátiles (COVs) y colorantes como el azul de metileno (MB), naranja de 2-naftol (AO7), rodamina B (RhB), naranja de metilo (MO) y azorrubina (AR14) (Zhang *et al.*, 2017; Giovannetti *et al.*, 2017; Akerdi *et al.*, 2016; Fagan *et al.*, 2016; Rong *et al.*, 2014; Sohail *et al.*, 2017; Kumar *et al.*, 2015; Muthirulan *et al.*, 2014; Fu *et al.*, 2016; Liang *et al.*, 2014). También se han estudiado la fotodegradación que tiene el TiO₂/grafeno en contaminantes atmosféricos, como NO_x (Trapalis *et al.*, 2016; Neppolian *et al.*, 2015), CO₂ (Lin *et al.*, 2017;

Zhang *et al.*, 2015; Baecissa, 2014), benceno (Adamu *et al.*, 2016; Yadav & Kim, 2016), fenol (Adamu *et al.*, 2015) y acetona (Wang *et al.*, 2012).

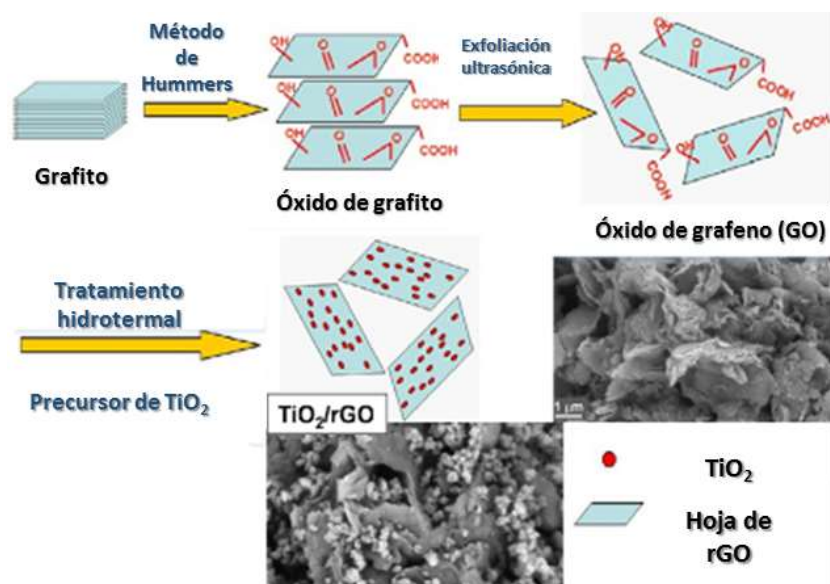


Figura 10. Ruta esquemática de reducción de GO y crecimiento *in situ* de titanía, siguiendo un tratamiento hidrotérmico (Faraldos & Bahamonde, 2017; Rezaei & Salem, 2016; Liang *et al.*, 2014)

Los estudios realizados por Adamu *et al.* (2015) muestran un mecanismo posible para la fotodegradación del fenol mediante el nanocompuesto $\text{TiO}_2/\text{grafeno}$ ofrece una producción mayor de radicales hidroxilo, a comparación del grafeno y TiO_2 por si solos. La propuesta indicó que la interacción electrónica de ambas especies en el nanocompuesto degradó por completo el contaminante mencionado (Figura 11).

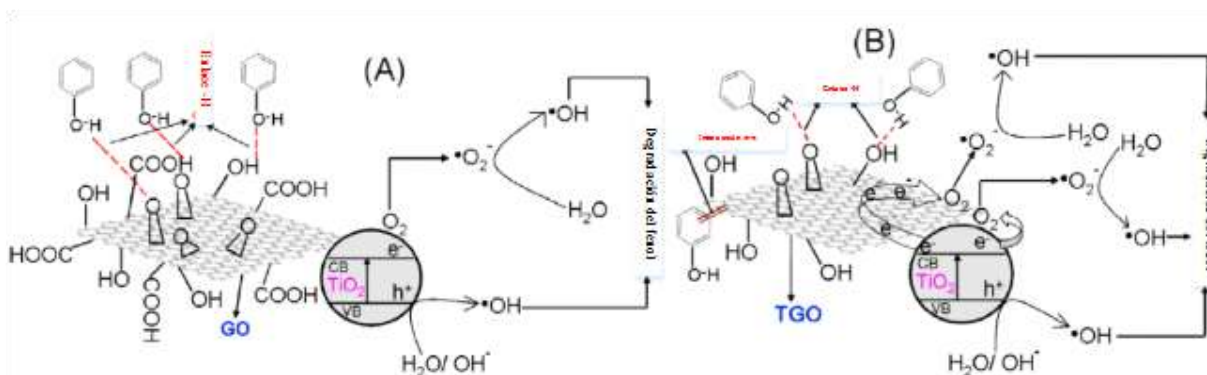


Figura 11. Mecanismos propuestos de degradación de fenol en oxígeno para (a) GO y TiO_2 ; (b) nanocompuesto de TiO_2/GO (Adamu *et al.*, 2015)



La Tabla 1 muestra un resumen del estudio de las propiedades fotocatalíticas sobre el nanocompuesto TiO₂/grafeno.

Tabla 1. Resumen de aplicaciones fotocatalíticas de compósitos de TiO₂/grafeno en aguas residuales

Porcentaje TiO ₂ /grafeno	Método de síntesis	Condiciones iniciales de operación	Luz	Eficiencia fotocatalítica	Referencia
Fenol					
Diferentes concentraciones de TiO ₂	Sol-gel seguido de calcinación con aire o tratamiento térmico en horno	[Fenol]= 10 mg·L ⁻¹ [Catalizador]= 100 mg·L ⁻¹	Hg 150 W λ= 200-600 nm λ _{max} = 366 nm	Grado de degradación de fenol: Compósito (T-G-15 V), 0.92 <> P25, 0.58	Favaro <i>et al.</i> , 2015
0-5 wt% óxido de grafeno	Sol-gel y tratamiento térmico a 100°C/1 h	[Fenol]= 1 mM [Catalizador]= 0.5 g·L ⁻¹	Radiación UV y Vis	Fotodegradación pobre de fenol usando luz UV y escasa usando luz visible	Ng <i>et al.</i> , 2010
Fotoreducción de metales					
20% TiO ₂ -rGH	Deposición de nanopartículas de TiO ₂ sobre nanopelículas de GO	[Cr(VI)]= 0.2 mM a pH= 2 [Catalizador]= 0.5 g·L ⁻¹	UV 20 W λ _{max} = 253.7 nm	Mejor compósito: GO-TiO ₂ : 5.4 veces más la fotoreducción que P25	Calza <i>et al.</i> , 2016
30 mg GO	Sol-gel y tratamiento térmico en horno	[Cr(VI)]= 12 mg·L ⁻¹ [Catalizador]= 0.2 g·L ⁻¹	Hg 125 W Vis λ> 450 nm	Reducción mejorada de Cr(VI) (86.5%) para TiO ₂ -RGO (54.2%) para TiO ₂	Lin <i>et al.</i> , 2016

3.3 Métodos de síntesis aplicados

Existe diversidad en los métodos de síntesis de nanomateriales, lo cual es una parte importante en su aplicación, debido a que las propiedades de los mismos son dependientes de la manera como se obtienen. Por ello, es importante tomar en cuenta dichas variables. De esta manera, dentro de la nanotecnología se han desarrollado dos tipos de métodos (Arvidsson *et al.*, 2016; Mendoza-Uribe & Rodríguez-López, 2007):

- **Top-down:** Métodos en los cuales se utiliza un sustrato superior como base para la formación del material mediante la hidrólisis de sus componentes. Este tipo de síntesis es el más desarrollado en la actualidad.



- **Bottom-up:** Métodos que consisten en la síntesis del material mediante la aglomeración de nanopartículas. Se puede tener mayor control de la fabricación de este tipo de materiales nanoestructurados, aunque son métodos más costosos que los Top-down.

Para el caso del presente estudio, el nanocompuesto TiO_2 /grafeno es producido mediante métodos Top-down, los cuales serán descritos más adelante.

3.3.1 Obtención de óxido de grafeno por exfoliación

Se reportan que principalmente son tres procesos de obtención de grafeno, los que más se reportan: exfoliación (reducción química y ultrasonicación), deposición química de vapor y crecimiento epitaxial (Arvidsson, 2017; Sivudu & Mahajan, 2012). La Figura 12 describe cada uno de ellos. A continuación, se explica a detalle el método por exfoliación para la obtención de óxido de grafeno.

Por medio de dicho proceso, se lleva al grafito a un estado de oxidación alto con el fin de separar las capas de grafeno. El proceso más común es por el método de Hummers-Offeman (1958), aunque el mismo presenta numerosas modificaciones a la fecha. Este método muestra resultados satisfactorios para aplicaciones en la fotocatalisis. El proceso de oxidación es menos agresivo a comparación del método de Brodie y las capas son separadas por la introducción de agentes altamente oxidantes, que depositan grupos carbonilo, principalmente (Faraldos & Bahamonde, 2017; Park & Ruoff, 2009).

Una vez teniendo las capas separadas, éstas son reducidas químicamente con el objetivo de purificar en mayor cantidad el grafeno obtenido. El agente reductor que se ha empleado con mayor frecuencia debido a altos rendimientos es la hidracina. Sin embargo, al ser un reactivo altamente tóxico, se ha sugerido su sustitución por ácidos orgánicos (Zhang *et al.*, 2010; Gao *et al.*, 2009). El grafeno obtenido estará disuelto en algún solvente polar.

Se necesita entender que es un proceso de óxido-reducción; donde el grafito recibe moléculas de oxígeno y pierde electrones para exfoliarse por capas de grafeno. El GO es el intermediario común en este proceso. Las capas se reducen al perder la gran mayoría de las moléculas de oxígeno y reciben electrones. Por último, la síntesis y el grado de oxidación del grafeno producido influye

gradualmente en sus propiedades (Guo *et al.*, 2015). Este es el método de síntesis aplicado en el presente proyecto.

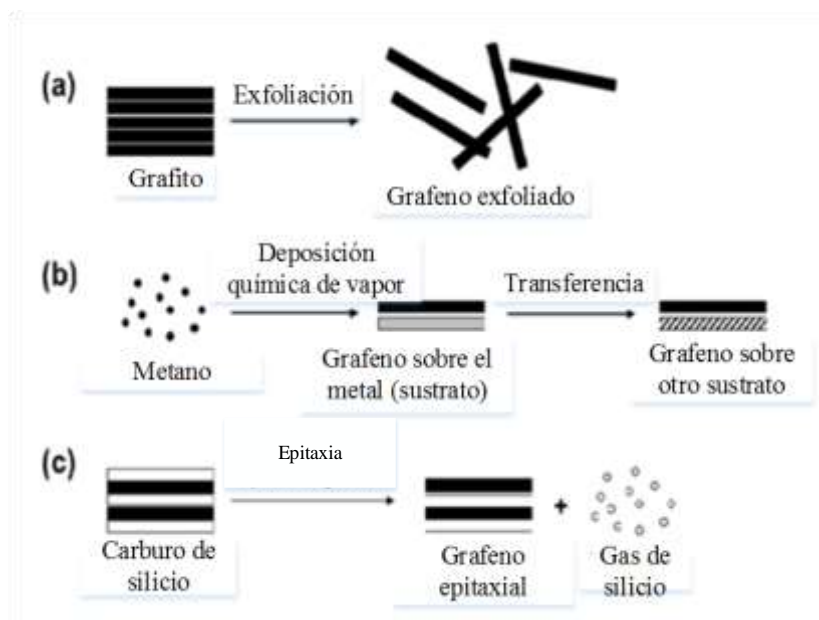


Figura 12. Ilustración esquemática de los tres tipos de procesos de producción de grafeno patentados: Exfoliación (a), deposición química de vapor (b) y crecimiento epitaxial (c) (Arvidsson, 2017)

3.3.2 Método de sol-gel para síntesis de TiO_2

Es un proceso químico en fase húmeda ampliamente utilizado en la ciencia de los materiales. Se utiliza principalmente en la fabricación de nanomateriales cerámicos. Se parte de una solución química o sol que actúa como precursor de una red integrada. Los precursores típicos son alcóxidos o cloruros metálicos que sufren varias reacciones de hidrólisis y policondensación para formar un coloide. Luego de una polimerización lenta se forma un gel. En general, los alcóxidos son higroscópicos, por lo cual se utilizan alcoholes como solventes (Lin *et al.*, 2015; Vargas-Urbano *et al.*, 2011; Ochoa *et al.* 2010).

Un gel polimérico es una red macromolecular infinita, la cual está hinchada por solvente. Un gel puede ser creado cuando la concentración de la especie dispersa aumenta. Un gel puede ser creado cuando la concentración de la especie dispersa aumenta. El solvente es atrapado en la red de partículas, por lo que la red impide que el líquido se separe, mientras el líquido previene que el

sólido colapse en una masa compacta. La deshidratación parcial de un gel produce un residuo sólido elástico conocido como *xerogel*. Finalmente este material es completamente deshidratado. Los tratamientos térmicos tienen el objetivo de observar la transformación estructural y el polimorfismo del material (Mosquera *et al.*, 2015; Nishikiori *et al.*, 2013; Ochoa *et al.*, 2010).

Mediante este método, se tienen soluciones coloidales estables de TiO_2 mediante reacción de hidrólisis y policondensación del alcóxido de titanio (Figura 13), como precursor de titanio (Mosquera *et al.*, 2015; Gutiérrez & Castellanos, 2011; Vargas-Urbano *et al.*, 2011; Ochoa *et al.*, 2010). El método sol-gel ha sido utilizado en los últimos años para preparar una amplia variedad de materiales nanoestructurados. Su atractivo radica en los procesos de baja temperatura empleados.

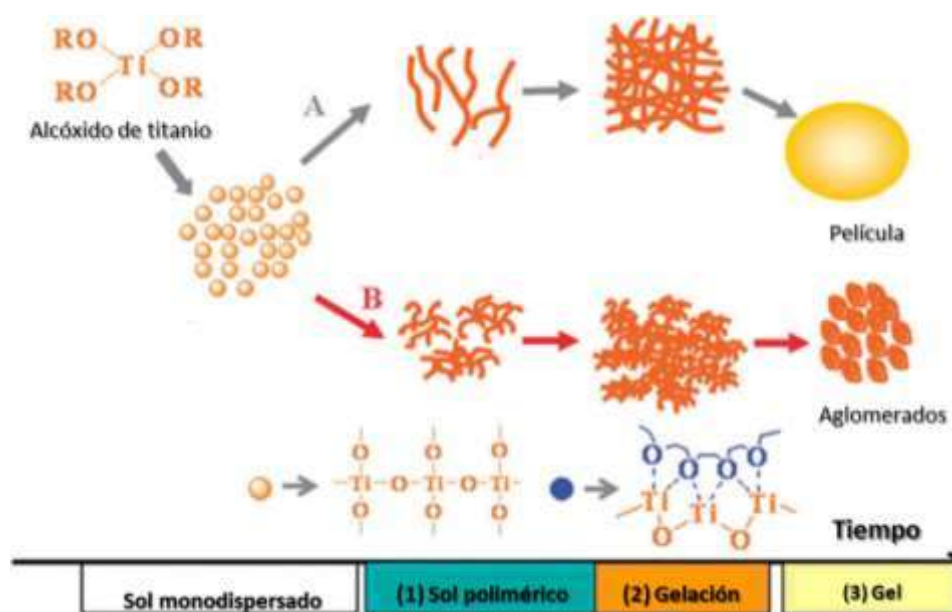


Figura 13. Ilustración de los mecanismos involucrados en el método de sol-gel: Condiciones ácidas (A) y condiciones alcalinas (B) (Shalan *et al.*, 2018)

Se han variado las condiciones para obtener materiales por este método. Una de esas variantes es por medio de la aplicación de calentamiento por microondas en síntesis químicas, el cual ofrece un rápido y selectivo calentamiento debido al efecto que tienen las microondas sobre soluciones, los rendimientos son superiores y se evita en la mayor medida la contaminación (Aradilla-Zapata *et al.*, 2009). De esta manera, se convierte en una opción conveniente para mejorar el método de sol-



gel, ofreciendo una reducción de los recursos para la producción de TiO_2 por esta vía (Caudillo-Flores, 2017; Zurita-Luna, 2013; Ung-Medina, 2012). De esta manera, cabe destacar que tanto el método de sol-gel convencional como el asistido por microondas fueron aplicados en el presente proyecto.

3.4 Fotocatálisis usando rodamina B

Debido al impacto causado por las rodaminas, en los últimos años se ha estudiado el efecto que tienen diferentes fotocatalizadores para degradar este tipo de colorantes. Específicamente rodamina B, la cual es objeto principal para el presente trabajo, ha sido analizado con diferentes materiales de titanio, como el caso de nanopartículas de molibdato de titanio sintetizado por microondas y, que a su vez, tiene efecto antibacterial (Mobeen *et al.*, 2019). Es el mismo caso para compósitos de bentonita/ TiO_2 (Laysandra *et al.*, 2017) y películas de TiO_2 puro (Wu *et al.*, 2006). En ambos estudios, la fotodegradación de rodamina B presentó degradación para la radiación UV-vis: 30% y 99%, respectivamente.

Por otro lado, la remoción de rodamina B también ha sido estudiada mediante la utilización de extractos de plantas y algas. Varadavenkatesan *et al.* (2019) utilizaron extracto de *Cyanometra ramiflora* para producir nanopartículas de óxido de zinc (ZnO) mediante síntesis verde. La actividad fotocatalítica de este nanomaterial fue eficiente al degradar 98% del colorante bajo radiación solar, lo que implicaría una reducción de los costos para el tratamiento de aguas residuales que contengan este tipo de colorantes. Baldev *et al.* (2013) utilizaron microalga *Coelastrrella* sp. para la degradación de rodamina B, obteniendo las condiciones para que el proceso haya degradado el 80% de la concentración del colorante.

Por último, la aplicación fotocatalítica del nanocompósito TiO_2 /grafeno ha estado teniendo repercusión en los últimos años. Adly *et al.* (2019) han corroborado el efecto que tiene el nanocompósito sobre dos colorantes: rodamina B y Ácido Verde 25 (AV25). El estudio indicó que la eficiencia fotocatalítica se encuentra ampliamente vinculada con las siguientes variables: concentración de óxido de grafeno, temperatura de calcinación, concentración del colorante y fotocatalizador, pH inicial y concentración de peróxido de hidrógeno (H_2O_2). En el mismo, se utilizaron nanocompósitos con 10% wt de GO que degradaron por completo la rodamina B

transcurridos 75 minutos de reacción. Con respecto al AV25, la fotodegradación fue más lenta, obteniendo 96% de degradación después de 180 minutos. De esta manera, la influencia de GO atribuye con la fuerte transferencia de electrones y la gran área superficial que incrementa la capacidad de adsorción sobre la estructura bidimensional. Sin embargo, Yadav & Kim (2016) evidenció que existe un efecto adverso en la actividad fotocatalítica mientras la cantidad de grafeno supere el 3%, por lo que sería recomendable preparar nanocompuestos que tengan de 1% a 3% de grafeno para obtener resultados favorables (Ali *et al.*, 2018). La **Figura 14** indica el mecanismo sugerido para la fotodegradación de rodamina B mediante la utilización de nanocompuestos de TiO_2 /grafeno.

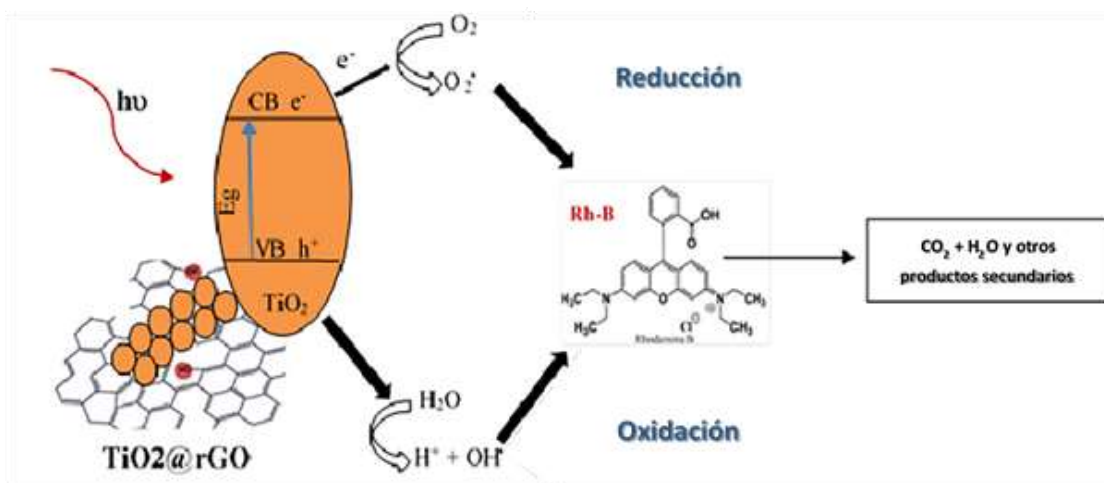


Figura 14. Mecanismo esquemático sugerido de la descomposición de Rodamina B a través de la fotodegradación de compósitos de TiO_2 /grafeno (Ali *et al.*, 2018)



IV. JUSTIFICACIÓN

En años recientes, la fotocatalisis ha sido una tecnología alternativa eficiente y limpia para la remoción de contaminantes orgánicos en aguas residuales de diversas industrias, como puede ser la textil, alimentaria, farmacéutica, cosmética, de papel, automotriz, etc. Por consiguiente, es necesario sintetizar fotocatalizadores que tengan resultados favorables con respecto a contaminantes comunes en el agua. Ahora bien en diversos sectores de la industria, los colorantes cobran importancia al ser residuos orgánicos peligrosos con altos pesos moleculares, estructuras complejas y subsecuentemente naturaleza recalcitrante. De esta manera, el nanomaterial TiO_2 /grafeno cobra importancia como un semiconductor eficiente en la mineralización de estos compuestos orgánicos.

Por consiguiente, es necesario enfatizar que el presente estudio busca encontrar las condiciones óptimas que puedan traducirse en la propuesta de estrategias y alternativas de solución al problema de la disposición de residuos peligrosos. También es de gran importancia mencionar que el fotocatalizador utilizado puede ser empleado en otras aplicaciones ambientales como el control de la contaminación atmosférica y la desinfección del agua potable. Por consiguiente, es esencial incrementar el conocimiento con respecto a este material que ayude a construir la base fundamental para el desarrollo científico y tecnológico de México. La clave principal es continuar con los trabajos relacionados con la síntesis del nanocompósito propuesto y el estudio detallado de sus propiedades fotocatalíticas.

El presente estudio surge de la necesidad de reducir el impacto ambiental, ofreciendo una alternativa a la utilización de catalizadores comunes en procesos de degradación mediante la iluminación UV-vis. El colorante de estudio es rodamina B, el cual al ser un agente carcinógeno, presenta un riesgo para la salud humana.



V. HIPÓTESIS

El nanocompósito TiO_2 /grafeno modifica la actividad fotocatalítica en la degradación de rodamina B en comparación con el TiO_2 puro.

VI. OBJETIVOS

6.1 Objetivo general

Estudiar la actividad fotocatalítica del nanocompósito TiO_2 /grafeno en la fotodegradación de rodamina B.

6.2 Objetivos específicos

- Caracterizar el grafito utilizado como sustrato en la síntesis
- Caracterizar el óxido de grafeno, óxido de grafeno reducido, TiO_2 y el nanocompósito de TiO_2 /grafeno a través de técnicas de espectroscopia y microscopia electrónica
- Evaluar las propiedades fotocatalíticas de TiO_2 y el nanocompósito de TiO_2 /grafeno obtenido por los métodos propuestos
- Analizar el cambio en el efecto fotocatalítica por la cristalinidad presente en las muestras de TiO_2 y TiO_2 /grafeno



VII. METODOLOGÍA

El nanocompósito TiO_2 /grafeno se obtuvo por dos métodos diferentes con el fin de comparar sus propiedades fotocatalíticas. De esta manera, se emplearon los mismos precursores para la síntesis de ambos. La evaluación de la actividad fotocatalítica fue fundamental para determinar por cuál método se obtuvo el material con una respuesta favorable de degradación ante rodamina B. Se trabajó con una composición correspondiente 1% en peso de grafeno respecto al TiO_2 .

El presente estudio se centra en tres ejes principales: (a) Síntesis del nanocompósito, (b) caracterización y (c) evaluación fotocatalítica del mismo (Figura 15). La Figura 16 explica, a detalle, los sistemas obtenidos y las comparaciones con TiO_2 ; cabe destacar que se obtuvieron 21 muestras, de las cuales únicamente 12 fueron evaluadas mediante la fotodegradación de rodamina B utilizando radiación UV. Lo anterior se debió a que, cumpliendo uno de los objetivos específicos, se requirió ver el efecto de la temperatura aplicada en el tratamiento térmico posterior de las muestras estudiadas. Por último, el GO obtenido por el método de Hummers fue etiquetado con el código GO(H) y por el método de Hummers modificado GO(H+). Para el caso del TiO_2 , las muestras obtenidas por el método de sol-gel por microondas fueron etiquetadas con la letra A y para sol-gel convencional con la letra B.

7.1 Síntesis del material compuesto de TiO_2 /grafeno

La síntesis del grafeno implica tres procesos fundamentales (Faraldos & Bahamonde, 2017): oxidación, dispersión y reducción. En el presente documento, se presentan dos métodos químicos para la obtención de dicho material: el método de Hummers y Hummers modificado (Zhang *et al.*, 2015; Marcano *et al.*, 2010; Park & Ruoff, 2009, Subrahmanyam *et al.*, 2008; Hummers & Offeman, 1958). Se utilizó el grafito de uso comercial como precursor de óxido de grafeno. El método de Hummers involucra una oxidación elevada sobre las láminas de grafito. Por tanto, los reactivos requeridos son agentes oxidantes fuertes: nitrato de sodio (NaNO_3), permanganato de potasio (KMnO_4), ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado y peróxido de hidrógeno (H_2O_2 al 30%).

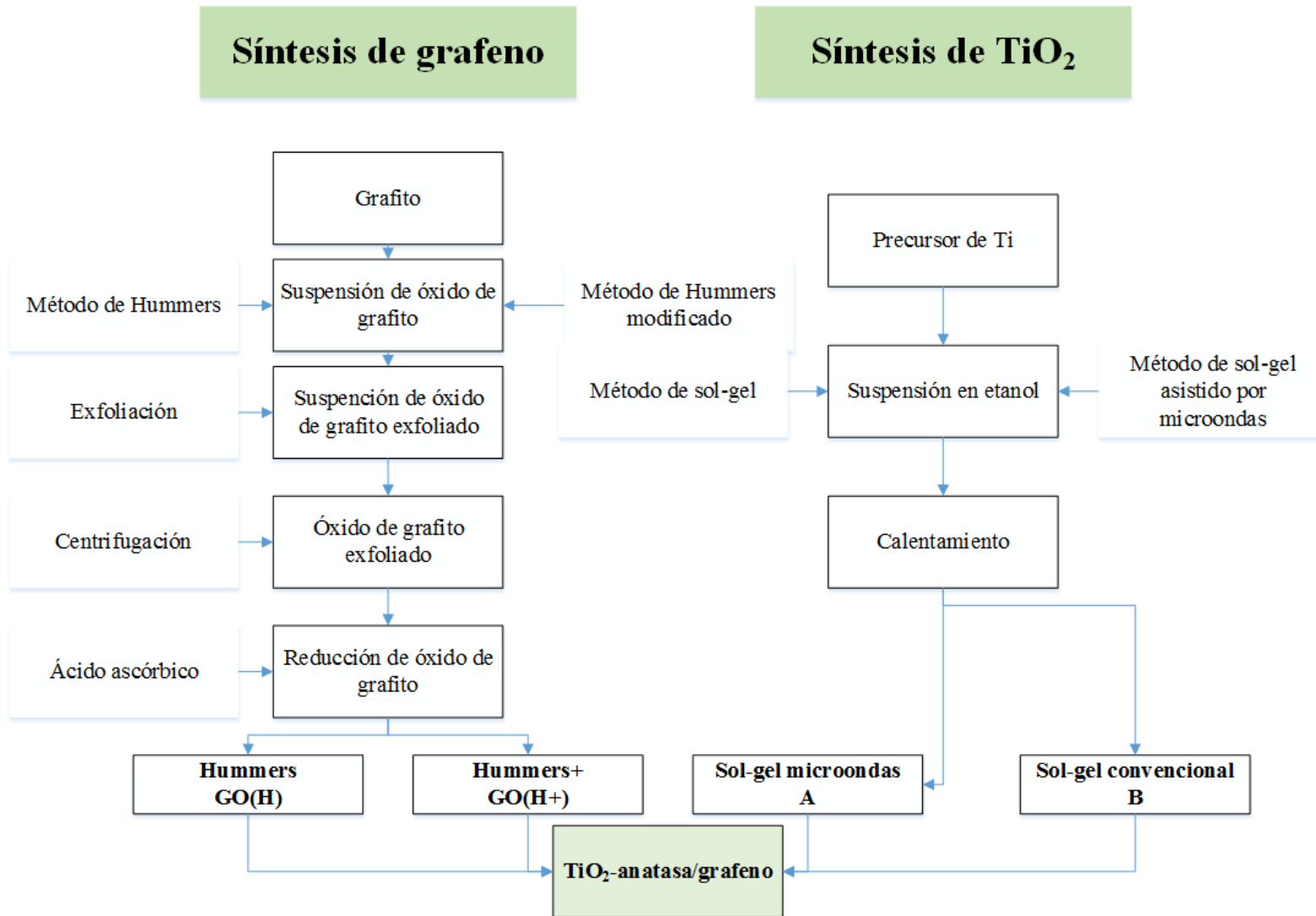


Figura 15. Metodología correspondiente para el presente proyecto

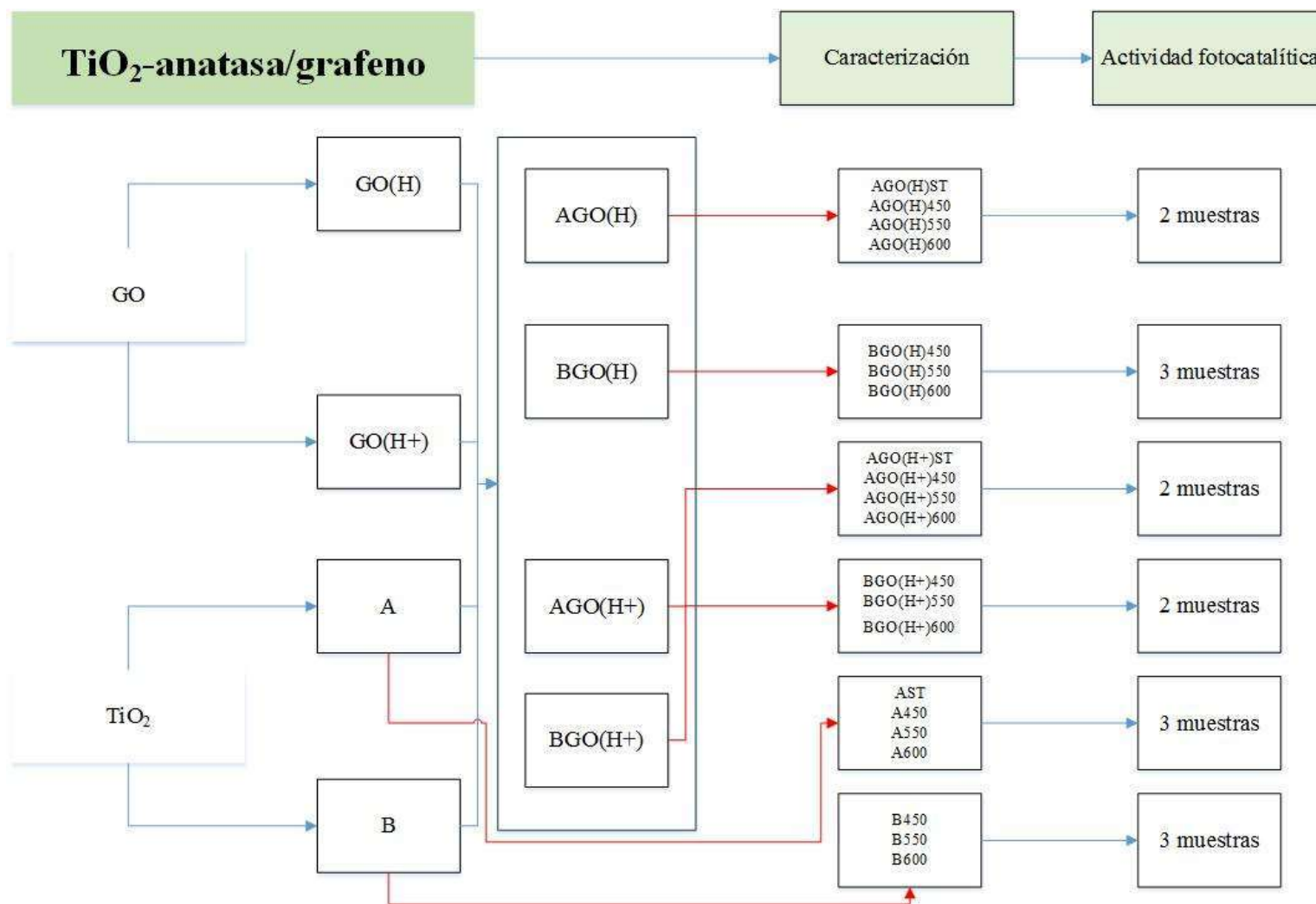


Figura 16. Matriz detallada de las muestras evaluadas en las tres fases de la metodología



7.1.1 Preparación de óxido de grafito por método de Hummers

El óxido de grafito fue preparado de acuerdo con el método de Hummers (1958) y Hummers modificado (Marcano *et al.*, 2010). El objetivo es realizar una comparación entre los dos productos obtenidos y estudiar las propiedades fotocatalíticas de cada ambos métodos. En ese apartado, se analiza el primer método.

Se utilizaron 1 g de grafito (99%, Sigma-Aldrich, 325 mesh) en polvo con 0.5 g de NaNO_3 (Meyer) y fueron agregados en una solución de 48 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado (Jalmek). Los reactivos fueron mezclados en un vaso de precipitado en baño de hielo dentro de un equipo de ultrasonido (Branson 1510). Se homogenizó la mezcla en ultrasonido por 5 min dentro de un rango de temperatura de 0 a 10°C . Posteriormente, se agregaron 3 g de KMnO_4 a la suspensión. La velocidad de adición fue controlada, manteniendo una temperatura de $5 \pm 1^\circ\text{C}$ por 2 h. Una vez concluida la sonicación, el baño de hielo fue removido y la temperatura se mantuvo constante a $35 \pm 3^\circ\text{C}$ por 30 min en agitación magnética. A medida que la reacción progresa, la mezcla presentó un color café marrón. Entonces, fueron agregados 92 mL de agua desionizada a la pasta lentamente para elevarse a $98 \pm 2^\circ\text{C}$. La solución fue mantenida a esa temperatura por 30 min en agitación. Después de ese tiempo, fueron agregados 140 mL de agua desionizada ($\approx 70^\circ\text{C}$) y 3.5 mL de peróxido de hidrogeno (H_2O_2) al 30%, resultando en una mezcla de color café claro. Mientras la mezcla presentó un color café-amarillo es indicativo del grado de oxidación del producto. El ácido grafitico es el grafito en su estado de mayor oxidación.

La suspensión resultante fue sometida a varios procesos de lavado con agua desionizada ($\approx 70^\circ\text{C}$). En el primer lavado, se adicionaron 100 mL de HCl al 5% con el fin de eliminar los residuos de permanganato. Con el fin de separar las dos fases se emplearon varios procesos de centrifugación (Branson 1510, 3000 rpm, 5 min). Los lavados tienen el fin de neutralizar el pH del producto, así como eliminar compuestos secundarios residuales que pudieron haberse formado en la reacción química. El color de la solución presentó cambios de color. Al alcanzar el pH neutro, la muestra se evapora a 60°C por 3 días. El GO obtenido por el método de Hummers fue etiquetado con el código GO(H).

7.1.2 Preparación de óxido de grafeno por método de Hummers modificado

Se mezcló 1 g de grafito (99%, Sigma-Aldrich, 325 mesh) en polvo, con 0.5 g de NaNO_3 (Meyer) y fueron agregados en una solución de 24 mL de H_2SO_4 concentrado (Jalmek) en baño de hielo dentro de una tina de ultrasonido (Branson 1510). Se homogenizó en ultrasonido por 5 min dentro de un rango de temperatura de 0 a 10°C . Posteriormente, se agregaron 3 g de KMnO_4 a la suspensión homogénea, cuidando la velocidad de adición fue controlada, manteniendo una temperatura de $5 \pm 1^\circ\text{C}$ por 2 h. Una vez concluida la sonicación, el baño de hielo fue removido y la temperatura se mantuvo constante a $35 \pm 3^\circ\text{C}$ por 30 min en agitación magnética. Posteriormente, fueron agregados 3 g de KMnO_4 y 46 mL de agua deionizada a la pasta lentamente para elevarse a $98 \pm 2^\circ\text{C}$. La solución fue mantenida a esa temperatura por 30 min en agitación. Después de ese tiempo, fueron agregados 140 mL de agua desionizada caliente y 3.5 mL de H_2O_2 al 30%, resultando en una mezcla de color café claro (Figura 17).

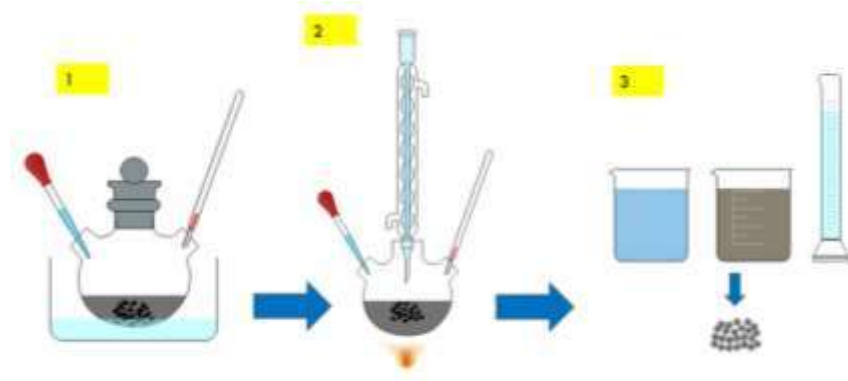


Figura 17. Esquema resumido del método de Hummers y Hummers modificado para la producción de GO. Fuente propia

La suspensión resultante fue sometida a varios procesos de lavado con agua desionizada caliente. En el primer lavado, se adicionaron 100 mL de HCl al 5% con el fin de eliminar los residuos de permanganato. Con el fin de separar las dos fases se emplearon varios procesos de centrifugación (3000 rpm, 5 min). Los lavados tienen el fin de neutralizar el pH del producto, así como eliminar compuestos secundarios residuales que pudieron haberse formado en la reacción química. El color de la solución presentó cambios de color. Al alcanzar el pH neutro, la muestra se evapora a 60°C



por 3 días. El GO obtenido por el método de Hummers modificado fue etiquetado con el código GO(H+).

7.1.3 Síntesis de TiO_2 y dopamiento con óxido de grafeno

La síntesis del nanocompuesto de TiO_2 /grafeno surge a partir de la formación de TiO_2 por el método de sol-gel (Guo *et al.*, 2015; Liu *et al.*, 2013). Por consiguiente, se utilizó el n-butóxido de titanio [$Ti(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$] (%97, Sigma Aldrich) como precursor de TiO_2 . Esencialmente, el método de sol-gel comprende etapas importantes (Mosquera *et al.*, 2015; Gutiérrez & Castellanos, 2011): Hidrólisis, gelación, envejecimiento y sinéresis. Para el presente caso también se utilizaron: etanol absoluto (C_2H_5OH) (99%, Macron Chemicals), ácido acético glacial (CH_3COOH) (99%, Reamex) y óxido de grafeno sintetizado anteriormente.

Primeramente se preparó TiO_2 puro con el fin de obtener las muestras-testigo para las pruebas de actividad fotocatalítica. Las condiciones fueron las mismas para todos los experimentos de síntesis (Cerneaux *et al.*, 2007; Deepak Kumar *et al.*, 2015). A continuación se presentan los métodos aplicados para obtener los compuestos de titanio, así como el material compuesto de interés.

7.1.3.1 Método de sol-gel asistido por microondas

Se agregaron 21.4 mL de $Ti(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$ (97%, Sigma-Aldrich) y 7.2 mL de CH_3COOH (99%, Reamex), gota a gota y agitándolo manualmente hasta incorporar por completo el ácido. Una vez mezclados los reactivos, se aumentó la temperatura paulatinamente hasta llegar a $25^\circ C$. Por último, se adicionó lentamente 58.5 mL de CH_3CH_2OH (99%, Merck) y 9.0 mL de agua desionizada. Los mismos fueron mezclados por agitación magnética e introducidos al reactor de microondas (Synthos 3000). Las condiciones del mismo son las siguientes (Caudillo-Flores, 2017; Kumar *et al.*, 2015; García-Cerrillo, 2013; Zurita-Luna, 2013; Caudillo-Flores, 2011; Cerneaux *et al.*, 2007):

- a. Temperatura máxima: $180^\circ C$
- b. Rampa: $10^\circ C \cdot min^{-1}$
- c. Tiempo de reacción: 2 min
- d. Presión máxima: 60 bar



e. IR: 170°C

Al obtenerse el sol blanco, se dejó evaporar a temperatura ambiente durante 3 días. Posteriormente se calentó el gel a 100°C por 2 días. Las muestras resultantes por el método de sol-gel por microondas fueron etiquetadas con la letra A.

7.1.3.2 Método de sol-gel convencional

Se agregaron 21.4 mL de $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ (97%, Sigma-Aldrich) y 7.2 mL de CH_3COOH (99%, Reamex), gota a gota y agitándolo manualmente hasta incorporar por completo el ácido. Una vez mezclados los reactivos, se aumentó la temperatura paulatinamente hasta llegar a 25°C. Por último, se adicionó lentamente 58.5 mL de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (99%, Merck) y 9.0 mL de agua desionizada. Se montó el sistema para sol-gel, instalándose una parrilla de calentamiento y un tubo refrigerante para condensar los vapores desprendidos por el solvente, esto último favoreció el reflujo dentro del sistema. Después se adicionó lentamente 58.5 mL de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (99%, Merck) y 9.0 mL de agua desionizada. Se calentó el sistema hasta llevarse a reflujo a una temperatura aproximada de 73°C en agitación magnética por 4 h.

Al obtenerse el sol blanco, se dejó evaporar a temperatura ambiente durante 3 días. Posteriormente se calentó el gel a 100°C por 2 días. Se molió el gel envejecido para su posterior tratamiento térmico. El producto obtenido fue calentado desde 25°C hasta 150°C, con el fin de eliminar completamente el agua fisisorbida y el solvente. Posteriormente fue calcinado a 450°C por 2 h. Se ajustó, en una mufla, la velocidad de calentamiento a $3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Una vez terminado el tratamiento, se dejó enfriar gradualmente. Las muestras resultantes por el método de sol-gel convencional fueron etiquetadas con la letra B.

7.1.3.3 Dopamiento con GO

Una vez establecidas las condiciones para la síntesis, se procedió al dopamiento del óxido de grafeno (1% en peso) mediante la técnica de sol-gel (Morais *et al.*, 2016; Nguyen *et al.*, 2014; Yang *et al.*, 2013).

Se agregaron 21.4 mL de $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ (97%, Sigma-Aldrich) y 7.2 mL de CH_3COOH (99%, Reamex), gota a gota y agitándolo manualmente hasta incorporar por completo el ácido. Una vez mezclados los reactivos, se aumentó la temperatura paulatinamente hasta llegar a 25°C. Por



último, se adicionó lentamente 58.5 mL de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (99%, Merck) y 9.0 mL de agua desionizada. Después se adicionó lentamente el óxido de grafeno (GO) disperso en 170 mL de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (99%, Merck) y 9.0 mL de agua desionizada.

En este punto, el sistema se monta de acuerdo a los dos métodos expuestos en el presente documento. Al obtenerse el sol blanco, se dejó evaporar a temperatura ambiente durante 3 días. Posteriormente se calentó el gel a 100°C por 2 días. Se molió el gel envejecido para su posterior tratamiento térmico. El producto obtenido fue calentado desde 25°C hasta 150°C , con el fin de eliminar completamente el agua fisisorbida y el solvente. Posteriormente fue calcinado a 450°C por 2 h. Se ajustó, en una mufla, la velocidad de calentamiento a $3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Una vez terminado el tratamiento, se dejó enfriar gradualmente.

Se obtuvieron seis muestras que comprenden cuatro compósitos al 1% en peso de GO y dos muestras-testigo de TiO_2 . Estas muestras fueron sometidas a diversos tratamientos térmicos para estudiar el efecto de la temperatura y las fases cristalinas (anatasa y rutilo) sobre la actividad fotocatalítica. Se varió la temperatura con tres valores diferentes: 450°C , 550°C y 600°C . Para el caso de las muestras obtenidas por el método de sol-gel asistido por microondas también se evaluó el efecto de las muestras sin ser sometidas a tratamiento térmico. La Tabla 2 establece el total de muestras obtenidas mediante los diferentes tratamientos térmicos dados; las mismas que fueron evaluadas siempre y cuando hayan presentado un transición de fase.

Finalmente, todas las muestras fueron analizadas por técnicas de caracterización y evaluadas para medir su actividad fotocatalítica.

Tabla 2. Lista de muestras evaluadas en la fotodegradación de rodamina B a diferentes tratamientos térmicos. Nota: ST= Sin tratamiento térmico

Tratamiento térmico ($^\circ\text{C}$)	Muestra	Tiempo de calcinación (h)
ST*	AST, AGO(H)ST, AGO(H+)ST	1
450	A450, AGO(H)450, AGO(H+)450, B450, BGO(H)450, BGO(H+)450	1
550	A550, AGO(H)550, AGO(H+)550, B550, BGO(H)550, BGO(H+)550	1
600	A600, AGO(H)600, AGO(H+)600, B600, BGO(H)600, BGO(H+)600	1



7.2 Caracterización fisicoquímica del nanocompuesto TiO₂/grafeno

Con el fin de determinar la formación del nanocompuesto de interés, se realizó la caracterización de la estructura, la morfología superficial y composición química de las suspensiones obtenidas de la metodología anteriormente descrita. Se dividen en técnicas microscópicas y espectroscópicas:

- Técnicas microscópicas
 - Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)
- Técnicas espectroscópicas
 - Difracción de Rayos X (XRD)
 - Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR)
 - Potencial Zeta

7.3 Evaluación de actividad fotocatalítica

Una vez comprobando que se obtuvo el material compuesto de TiO₂/grafeno, se evaluaron sus propiedades fotocatalíticas. Es fundamental el conocimiento previo del punto isoeléctrico del fotocatalizador, así como la longitud de onda de la radiación para catalizar el proceso. Así como de otras variables que influyen en el proceso fotocatalítico y que se revisaron con anterioridad.

El estudio de la fotodegradación, mediante radiación UV y visible, fue aplicado en rodamina B (C₂₈H₃₁ClN₂O₃) con respecto a la concentración del nanocompuesto de interés (Sohail *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2017; Liang *et al.*, 2014; Rong *et al.*, 2014; Khalid *et al.*, 2013; Zhang *et al.*, 2012). En el presente caso, se realizó una comparación entre TiO₂ y TiO₂/grafeno para verificar cuál es más eficiente como fotocatalizador. Por tanto, la eficiencia fotocatalítica o el porcentaje de remoción se calcula mediante la medición de la concentración de rodamina B residual presente en una muestra preparada con volumen conocido y su concentración inicial. Las condiciones de los ensayos de fotocatálisis heterogénea fueron las mismas para todas las corridas: 20 mg·L⁻¹ de rodamina B, 1000 mg·L⁻¹ de fotocatalizador y pH de 5.37.

La evaluación de las propiedades fotocatalíticas se estudiaron en un sistema abierto (Figura 18), el cual consiste en una fuente de radiación, un vaso tubular de vidrio, un intercambiador de calor y un sistema de aireación. La suspensión del fotocatalizador fue sometida en agitación magnética



constante. Se realizaron ensayos usando luz UV y visible, por lo que se prepararon dos tipos de lámparas con potencia y dimensiones idénticas (8 W, 1805 A). Para el caso del UV, el modelo usado fue Tecnolite F8T5BLB, mientras que para luz visible fue el modelo Tecnolite F8T5D (8W, 1805 A).

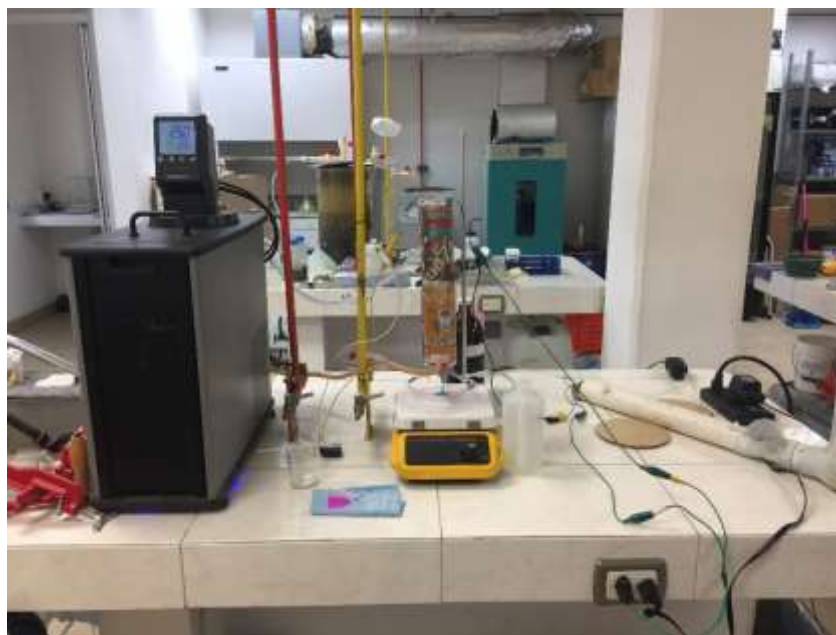


Figura 18. Esquema del reactor fotocatalítico empleado para la degradación de rodamina B.
Fuente propia

7.3.1 Preparación de soluciones de rodamina B

La solución madre de rodamina B (99%, Golden Bell) consistió en una solución de $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (ppm). A partir de la misma, se prepararon soluciones de $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (ppm) (Ec. 9), las cuales fueron utilizadas en las pruebas de fotodegradación posteriores.

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2 \quad (\text{Ec. 9})$$



7.3.2 Determinación de longitud de onda máxima de absorción de rodamina B

La determinación de la longitud de onda máxima de absorción (λ_{\max}) se llevó a cabo mediante un barrido espectral en un espectrofotómetro UV-vis (VE-5600UV), entre 200 y 800 nm, se seleccionó la λ con mayor absorción de radiación por parte de las moléculas de rodamina B.

7.3.3 Preparación de curva de calibración de rodamina B

Para la construcción de la curva de calibración, se prepararon patrones de 5, 6, 7, 8, 9, 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de rodamina B, a partir de las soluciones realizadas previamente. Las alícuotas tomadas para dichas soluciones fueron aforadas en un matraz volumétrico de 10 mL. Después fueron analizadas en el espectrofotómetro UV-vis a la λ_{\max} del colorante. Mediante el método de mínimos cuadrados, se obtuvo la ecuación de la recta del gráfico construido. Este procedimiento es fundamental para la interpretación de los resultados de las corridas de fotodegradación.

7.3.4 Interacciones no fotocatalíticas

Se realizaron pruebas de fotólisis y adsorción con el fin de determinar los niveles de degradación por actividad fotocatalítica.

7.3.4.1 Fotólisis

Dentro del reactor fotocatalítico, se vertieron 220 mL de una solución de rodamina B a $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ sin adición del catalizador. Se inició la irradiación usando lámpara durante un tiempo estimado de 30 min. La toma de muestra se realizó cada 15 min.

7.3.4.2 Adsorción

Dentro del reactor fotocatalítico, evitando encender la fuente de radiación, se adicionaron 220 mL de una solución de rodamina B a $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y 0.22 g de catalizador para completar una solución a $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Ambos componentes fueron mezclados durante un tiempo estimado de 15 min, previo a la irradiación.



7.3.5 Fotodegradación con lámpara UV y vis

A continuación se explica con detalle la cinética de degradación (Caudillo-Flores, 2017; Zhang *et al.*, 2016; García-Cerrillo, 2013; Zurita-Luna, 2013; Hurtado-Solórzano, 2012; Caudillo-Flores, 2011):

Primeramente, se mide la absorbancia inicial de las muestras de estudio. Una vez hecho lo anterior, se agregó 0.22 g ($1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) de fotocatalizador (TiO_2 y $\text{TiO}_2/\text{grafeno}$) a una solución de 220 mL de rodamina B con una concentración inicial de $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ dentro del reactor fotocatalítico.

El sistema es puesto bajo agitación magnética en condiciones oscuras por 30 minutos para alcanzar el equilibrio de adsorción del colorante con el fotocatalizador. Se tuvo cuidado con el encendido de la luz UV. El reactor tiene un sistema de enfriamiento para mantener la reacción a temperatura constante (25°C). Posterior a esto, el reactor fue ubicado bajo la fuente de iluminación correspondiente y cada 15 minutos, una alícuota de 1-2 mL fue extraída desde el seno del fluido, hasta completar un total de 90 minutos.

Las muestras son centrifugadas (4,000 rpm durante 10 min) para decantar la fase sólida. Se tomó 1 mL del sobrenadante y se aforó con agua desionizada hasta un volumen total de 10 mL. Esto último con el fin de medir la absorbancia del líquido sobrenadante utilizando un espectrofotómetro UV-vis. Para las lecturas se tiene que considerar la λ_{max} de la rodamina B.

7.3.6 Determinación del porcentaje de degradación de rodamina B

Los resultados fueron interpretados mediante la ecuación obtenida en la curva de calibración. Teniendo las concentraciones determinadas, se procedió a determinar el grado de fotodegradación de rodamina B. Éste fue determinado relacionando la concentración inicial del colorante en la degradación (C_0) y la concentración de cada alícuota en su respectivo tiempo (C_t) (Ec.10).

$$\% \text{ degradacion} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad (\text{Ec. 10})$$



7.3.7 Determinación de la cinética de reacción

En la determinación de la cinética de las reacciones de fotodegradación realizadas, se utilizó el método de la ley integral de velocidad. Se determinó el grado de cada cinética mediante la comparación del valor del coeficiente de correlación (r^2) en cada gráfico, siendo los valores más cercanos a la unidad los determinantes de la cinética. Se realizaron tres gráficas por ensayo a partir de las condiciones de degradación, previamente establecidas, las cuales son:

1. Orden cero (C vs. t)
2. Orden uno ($\ln |C|$ vs. t)
3. Orden dos ($1/C$ vs. t)



VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente apartado, se presentan los resultados obtenidos en la parte experimental. Es importante mencionar que los mismos son presentados de acuerdo a los resultados favorables obtenidos en la caracterización del nanocompuesto. Esto quiere decir que, a pesar de haber obtenido diversas muestras, únicamente se muestran las que fueron relevantes para el estudio de la actividad fotocatalítica.

Primero se revisa la caracterización del nanocompuesto, de acuerdo a las técnicas mencionadas en la Metodología. Dentro de los resultados mostrados, se hace discusión de los mismos con trabajos relevantes a este estudio.

8.1 Caracterización estructural y morfológica del nanocompuesto TiO_2 /grafeno

A continuación se presenta la caracterización realizada por XRD, SEM, FTIR y Potencial Zeta. La misma es complementaria a los resultados de actividad fotocatalítica, que se expondrán posteriormente dentro del capítulo.

8.1.1 Difracción de rayos X (XRD)

Se realizaron las caracterizaciones correspondientes a TiO_2 , GO y TiO_2 /grafeno. Se compararon los materiales sintetizados por los métodos de Hummers, Hummers modificado, sol-gel convencional y sol-gel asistido por microondas.

Para el caso de TiO_2 , la Figura 19 muestra los difractogramas obtenidos por XRD, correspondientes a las diferentes muestras obtenidas. Además fueron estimados los tamaños de cristal mediante la ecuación de Scherrer, se muestra la posición del valor máximo del plano en 2θ y el porcentaje de fase, en caso de existir (Tabla 3). Los resultados indicaron que la fase anatasa se formó en las muestras A (sol-gel asistido por microondas) sin necesidad de tratamiento térmico posterior, mientras que para las muestras B (sol-gel convencional) a una temperatura de 450°C (Caudillo-Flores, 2017; García-Cerrillo, 2013; Zurita-Luna, 2013; Ung-Medina, 2012).



La cristalinidad fue comprobada mediante la medida del ancho de los picos de difracción. Se observó un cambio notorio en el grado de cristalinidad, debido a que el ancho de los picos fue disminuyendo a medida que se aumentó la temperatura en el tratamiento térmico (Caudillo-Flores, 2017; Kim *et al.*, 2016; García-Cerrillo, 2013; Nishikiori *et al.*, 2013; Zurita-Luna, 2013; Ung-Medina, 2012; Caudillo-Flores, 2011). Sin embargo, el tamaño del cristalito aumentó a temperaturas mayores. Aun así, se apreció que para las muestras A indicaron tamaño nanométrico sin necesidad de someter al TiO₂ a tratamiento térmico posterior (Tabla 3).

Tabla 3. Tamaño aproximado del cristalito para muestras de TiO₂ y TiO₂/grafeno a diferentes tratamientos térmicos.

Muestra	Tamaño de cristal (nm)	Plano (101) (2 θ) - Anatasa	% Anatasa	% Rutilo
AST	10.96	25.2488	100.00	0.00
A450	22.77	25.3164	100.00	0.00
A550	31.46	25.3608	90.10	9.90
A600	251.44	25.1919	83.50	16.50
B450	37.37	25.2167	100.00	0.00
B550	50.36	25.1244	100.00	0.00
B600	251.41	25.3270	100.00	0.00
AGO(H)ST	12.23	25.3662	100.00	0.00
AGO(H)450	22.77	25.3164	100.00	0.00
AGO(H)550	24.77	25.3600	91.90	8.10
AGO(H)600	40.19	25.357	100.00	0.00
AGO(H+)ST	12.23	25.3964	100.00	0.00
AGO(H+)450	25.57	25.2755	100.00	0.00
AGO(H+)550	28.99	25.3359	93.70	6.30
AGO(H+)600	31.26	25.3697	100.00	0.00
BGO(H)450	17.58	25.3662	100.00	0.00
BGO(H)550	39.85	25.2755	88.80	11.20
BGO(H)600	56.25	25.3164	100.00	0.00
BGO(H+)450	24.52	25.2631	100.00	0.00
BGO(H+)550	31.27	25.2755	88.50	11.50
BGO(H+)600	40.19	25.4266	83.90	16.10

Existió coincidencia al comparar los difractogramas con las tarjetas cristalográficas, lo que indicó que efectivamente se obtuvo el material deseado. De manera general, se presentaron los picos de difracción en la escala 2 θ correspondientes a la fase anatasa en los planos cristalográficos (PDF 00-021-1272): (011), (112), (020), (121), (024), (220), (031).

Se observó que la muestra calcinada a 550°C (A550) presentó mezcla de fases anatasa y rutilo en su estructura, siendo la primera la de mayor proporción, ya que su pico de difracción característico



en el plano (101) fue más intenso que el del plano (110) correspondiente a rutilo. El mismo caso se presentó para A600; concordando así con lo mostrado por Caudillo-Flores (2017), Zurita-Luna (2013) y Ung-Medina (2012).

Por otro lado, las muestras de GO presentaron diferencias de acuerdo al método de síntesis realizado. Quiere decir que para el método de Hummers modificado, fue necesario tener un mayor control de la exfoliación, para evitar la aparición de una curva que podría indicar que la muestra es amorfa (Pérez-Mas, 2013; Lerf *et al.*, 1998). Con base a lo anterior, se determinó que, a pesar de lo ocurrido con GO(H+), existió discrepancia entre grafito y GO, lo cual demuestra que son materiales completamente diferentes. A su vez, un pico alrededor de 25° se asemeje con el pico que incide en el plano (002) en grafito, además el pico de GO(H+) ($\approx 11.28^\circ$) presentó una menor intensidad a comparación del grafito (Figura 20). Akerdi *et al.* (2016) evidenció un resultado similar que demuestra que efectivamente se había obtenido GO.

No obstante, GO(H) indicó los picos del GO en los planos de difracción (001) y (002) en la escala de 2θ alrededor de 10° y 42° , respectivamente (Xu *et al.*, 2010). Por consiguiente, la bibliografía sustentó que dichos picos son indicativos de GO (Johra *et al.*, 2014; Xu *et al.*, 2010; Lerf *et al.*, 1998). La Figura 21 muestra una comparación entre el difractogramas de las dos muestras obtenidas por los dos métodos aplicados.

Ahora bien, para el caso de GO(H), el origen de los otros picos de difracción se relacionan con elementos presentes durante el proceso químico realizado para su síntesis. El pico alrededor de 30° es característico del óxido de azufre (SO_3) (PDF 00-038-1210), mientras que los que se encuentran cercanos a 42.7° y 45.6° se relacionan con potasio (K), lo cual indicó que existen remanentes de KMnO_4 en la muestra (PDF 00-019-0945).

Es necesario enfatizar que se prepararon estas muestras tantas veces como era necesario para tener material suficiente para la formación de los compósitos. Esto quiere decir, que a pesar de mostrar los resultados significativos, el trabajo que implicó la obtención de GO fue mucho más complejo que el mostrado

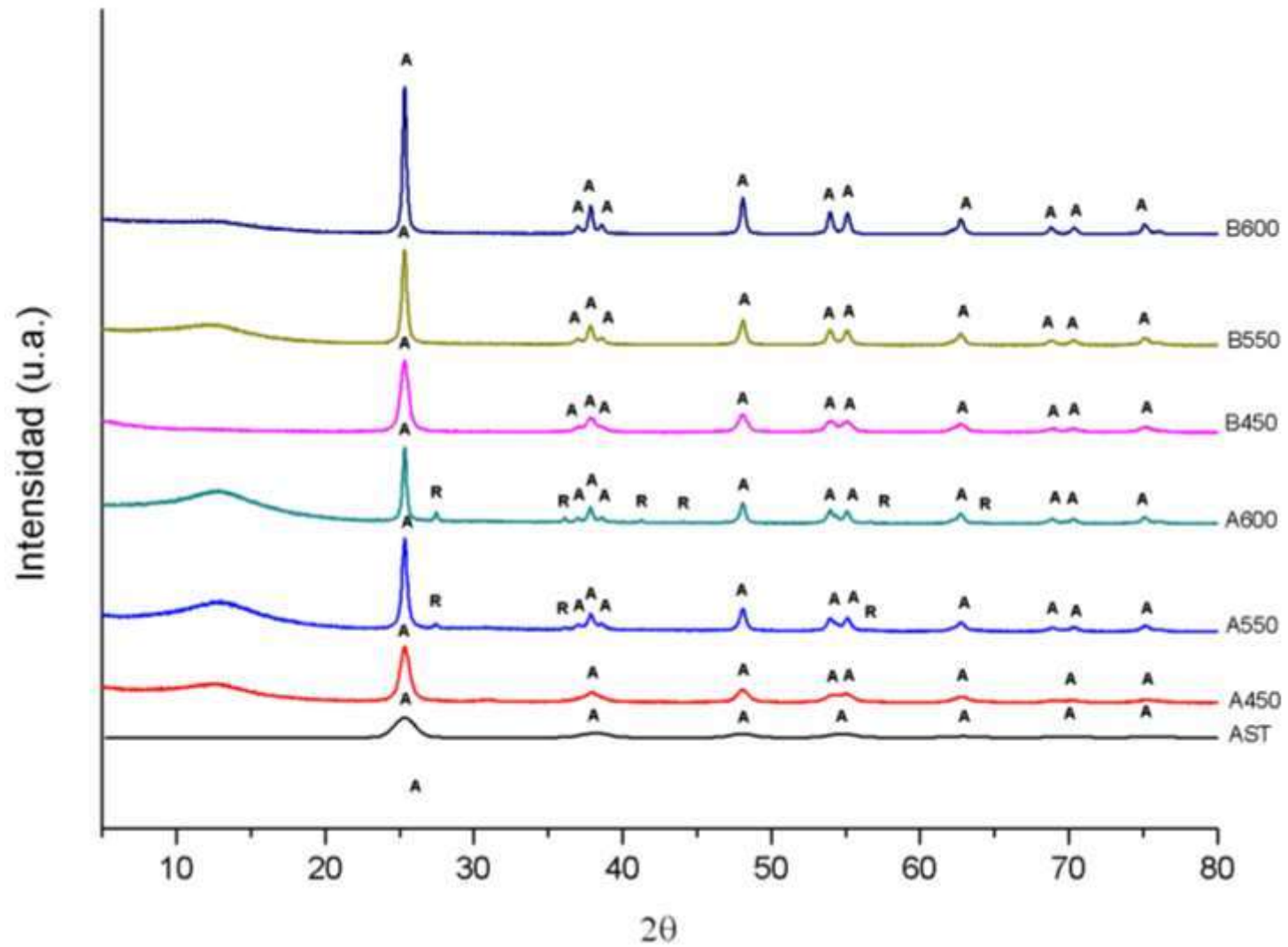


Figura 19. Difractogramas de TiO₂ (A y B) sintetizados

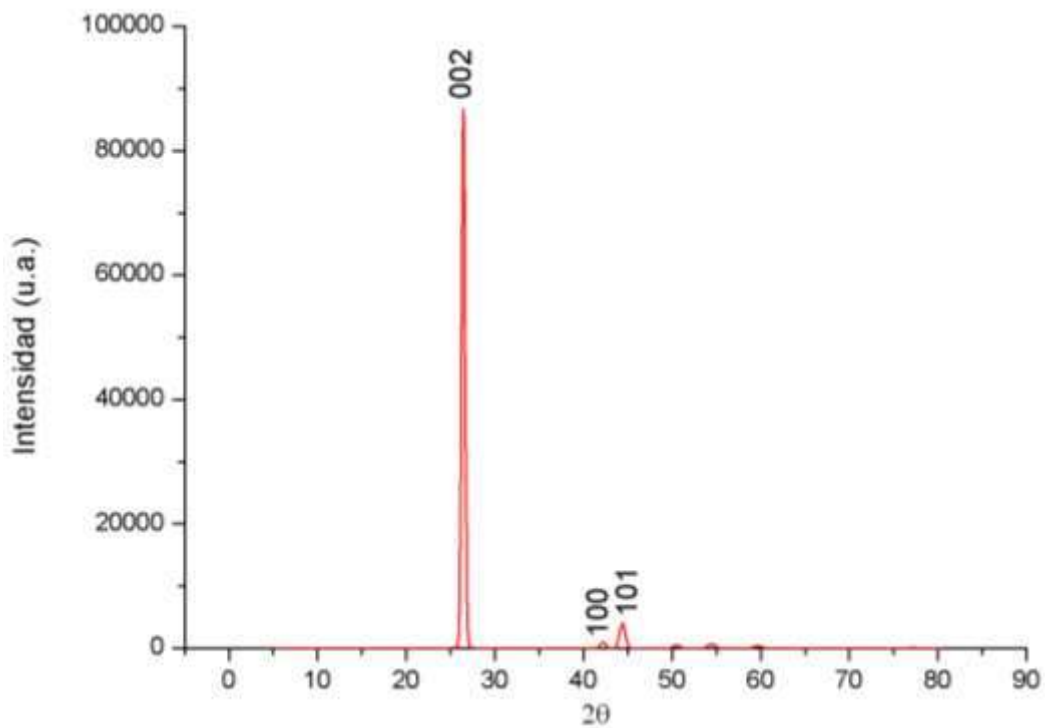


Figura 20. Patrón de difracción de grafito

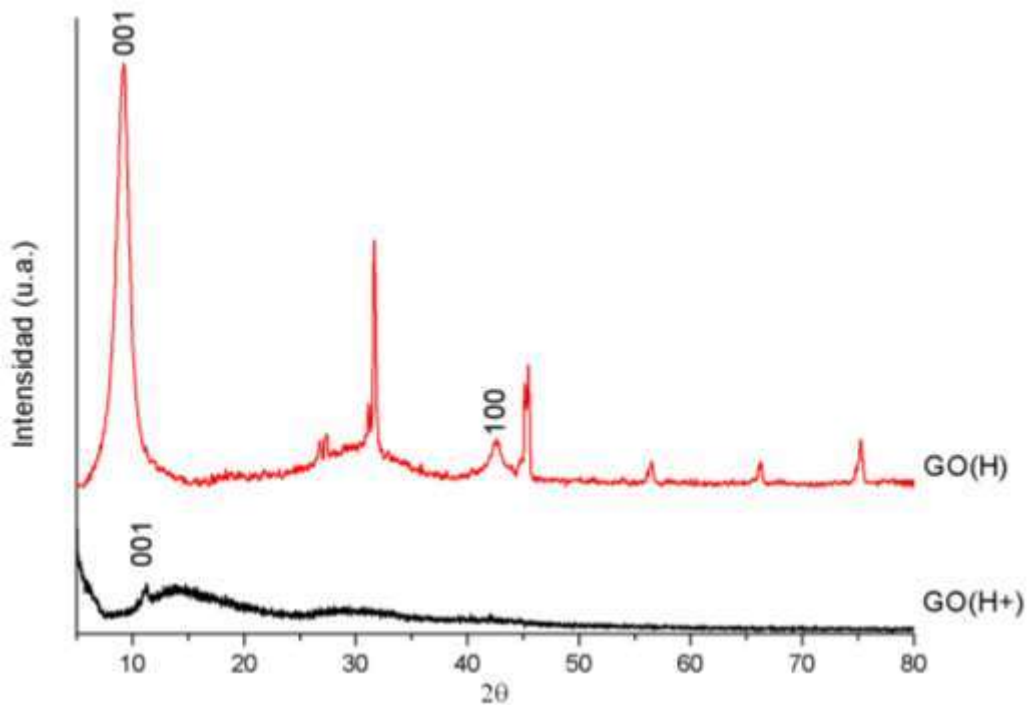


Figura 21. Comparación de los difractogramas de GO(H) y GO(H+)



Se realizaron comparaciones entre los materiales sintetizados por el método de sol-gel convencional y sol-gel asistido por microondas. En ambos casos, para los compósitos se presentó el pico alrededor de 10° de GO: AGOH(450), AGO(H+)550, BGO(H)450, BGO(H)550, BGO(H)600, BGO(H+)450. Esto concordó con los resultados mostrados en trabajos previos (Hu *et al.*, 2017; Trapalis *et al.*, 2016; Liang *et al.*, 2014; Morais *et al.*, 2016; Johra *et al.*, 2014; Xu *et al.*, 2010; Lurf *et al.*, 1998).

Es posible que el GO haya sido degradado por el efecto de la temperatura a los que fueron sometidos los compósitos, o bien al método de síntesis aplicado. Sin embargo, es común que los difractogramas de los compósitos sean similares al de TiO_2 , la interacción con GO ocasionó que los picos estuvieran más definidos y con intensidades diferentes, como lo mencionaron Rezaei & Salem (2016). De esta manera, se puede aclarar que los picos característicos de GO hayan sido interferidos con el pico en (101) del TiO_2 (Ali *et al.*, 2018; Rezaei & Salem, 2016; Zhang *et al.*, 2016; Yadav & Kim, 2016).

Ahora bien, se comprobó en todos los casos que se obtuvo TiO_2 , la fase anatasa fue la predominante para todas las muestras. Sin embargo, se lograron apreciar picos característicos de la fase rutilo. Por último, se evidenció la presencia de ambos materiales en los compósitos. La variación de los métodos aplicados puede influir en la calidad de las muestras.

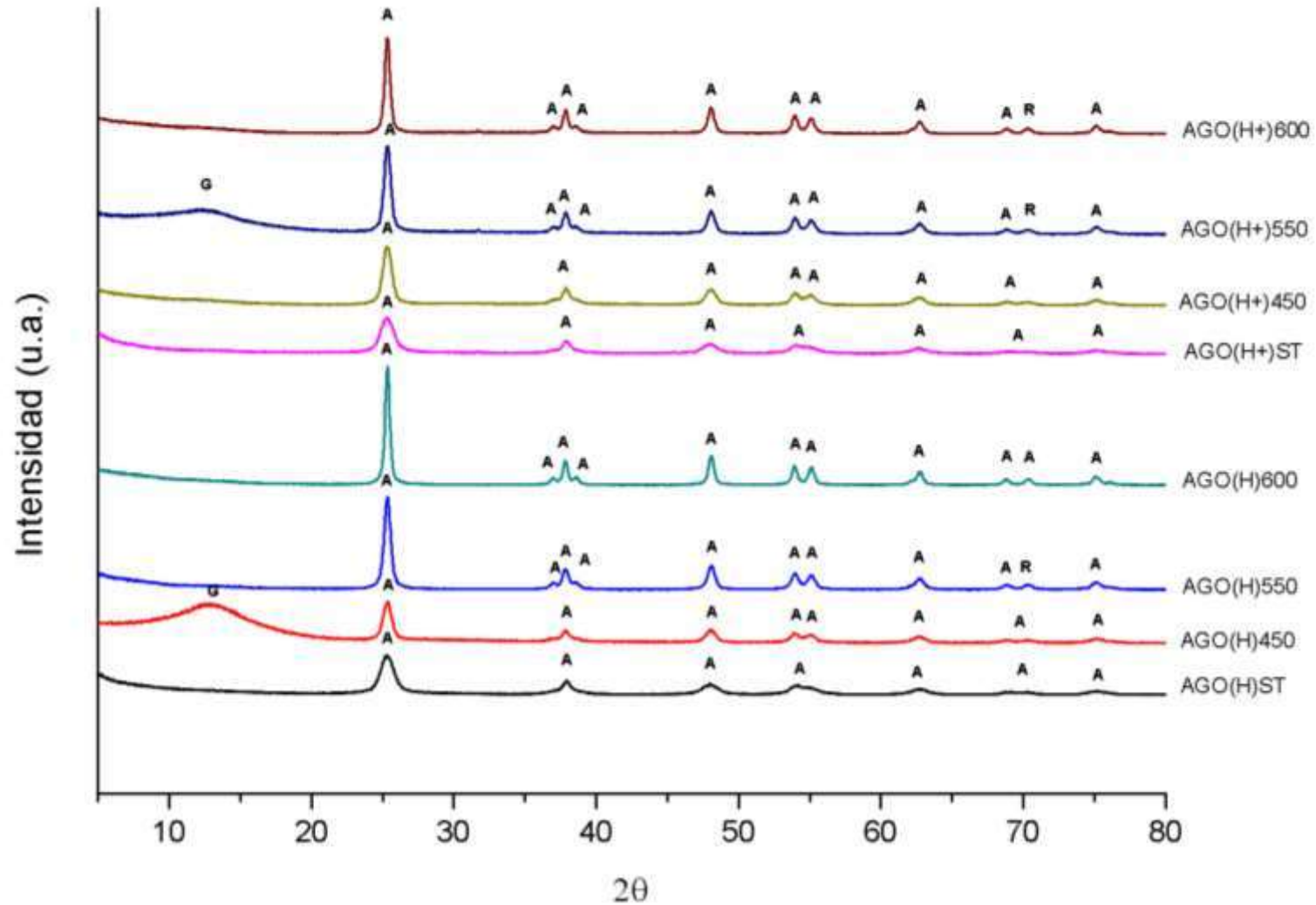


Figura 22. Difractogramas de los compósitos de TiO₂/grafeno sintetizados por el método de sol-gel por microondas

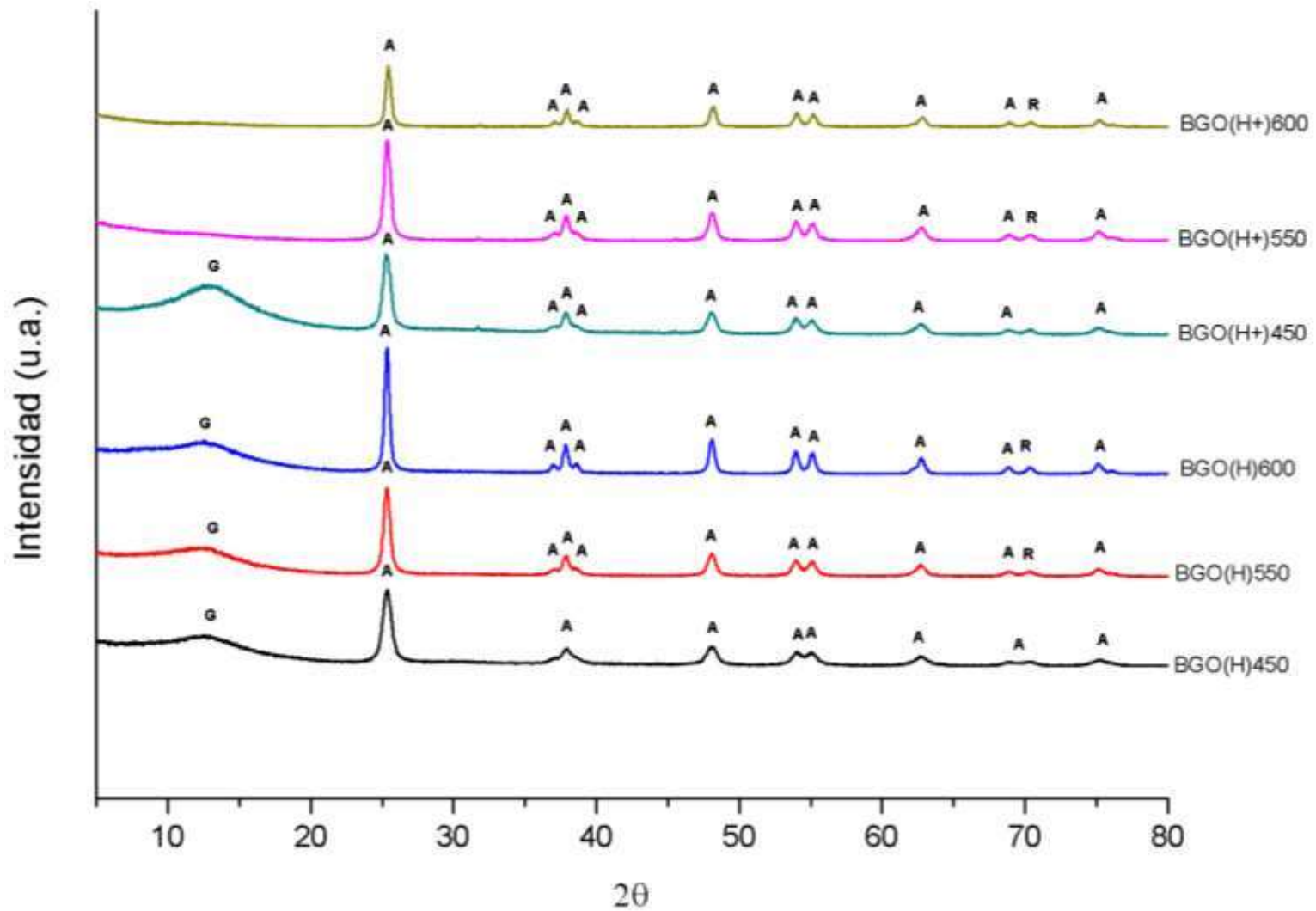


Figura 23. Difractogramas de los compósitos de TiO₂/grafeno sintetizados por el método de sol-gel convencional



8.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Mediante dicha técnica se resolvió la morfología y topografía de los fotocatalizadores obtenidos. De manera individual, se observaron los materiales nanoestructurados obtenidos (GO y TiO_2) así como el nanocompuesto TiO_2 /grafeno. Se visualizaron aglomerados de nanopartículas de TiO_2 con morfología esférica y tamaño nanométrico. Esta morfología se encuentra estrechamente relacionada al método de sol-gel utilizado (Faraldos & Bahamonde, 2017; Sohail *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2016; Karkare, 2014; Behnajady *et al.*, 2011). Los aglomerados fueron comunes en muestras que fueron sometidas a tratamiento térmico y su presencia aumenta con el aumento en la temperatura para dicho tratamiento, comprobándose así lo establecido por Faraldos & Bahamonde (2017). La Figuras 24 y 25 muestran micrografías de TiO_2 sintetizado por los dos métodos descritos anteriormente.

Por otro lado, también se apreció la manera en la que se encuentran distribuidas las películas de GO (Figura 26), lo cual coincidió con los resultados presentados en estudios previos (Adly *et al.*, 2019; Faraldos & Bahamonde, 2017; Sohail *et al.*, 2017; Aguirre-Yagüe, 2015; Muthirulan *et al.*, 2014). Existe una diferencia notable en los dos métodos de síntesis presentados para GO, aunque la exfoliación es el proceso clave para obtenerlo. Por otra parte, hay que tomar en cuenta que es imposible obtener GO con una sola película de grafeno. Sin embargo, es posible indicar que existe presencia de una cantidad mínima de películas, aunque se encuentran dispersadas irregularmente como las mostradas por Zhang *et al.* (2017).

En el caso de los nanocompuestos, fue imposible la visualización de las partículas de TiO_2 sobre las láminas de GO. Esto se debe a que no existió una dispersión eficiente en las muestras, como observaron Sohail *et al.* (2017) y Kumar *et al.* (2015). Aunado a la técnica empleada, esto pudo deberse también a la composición del nanocompuesto y posible contaminación.

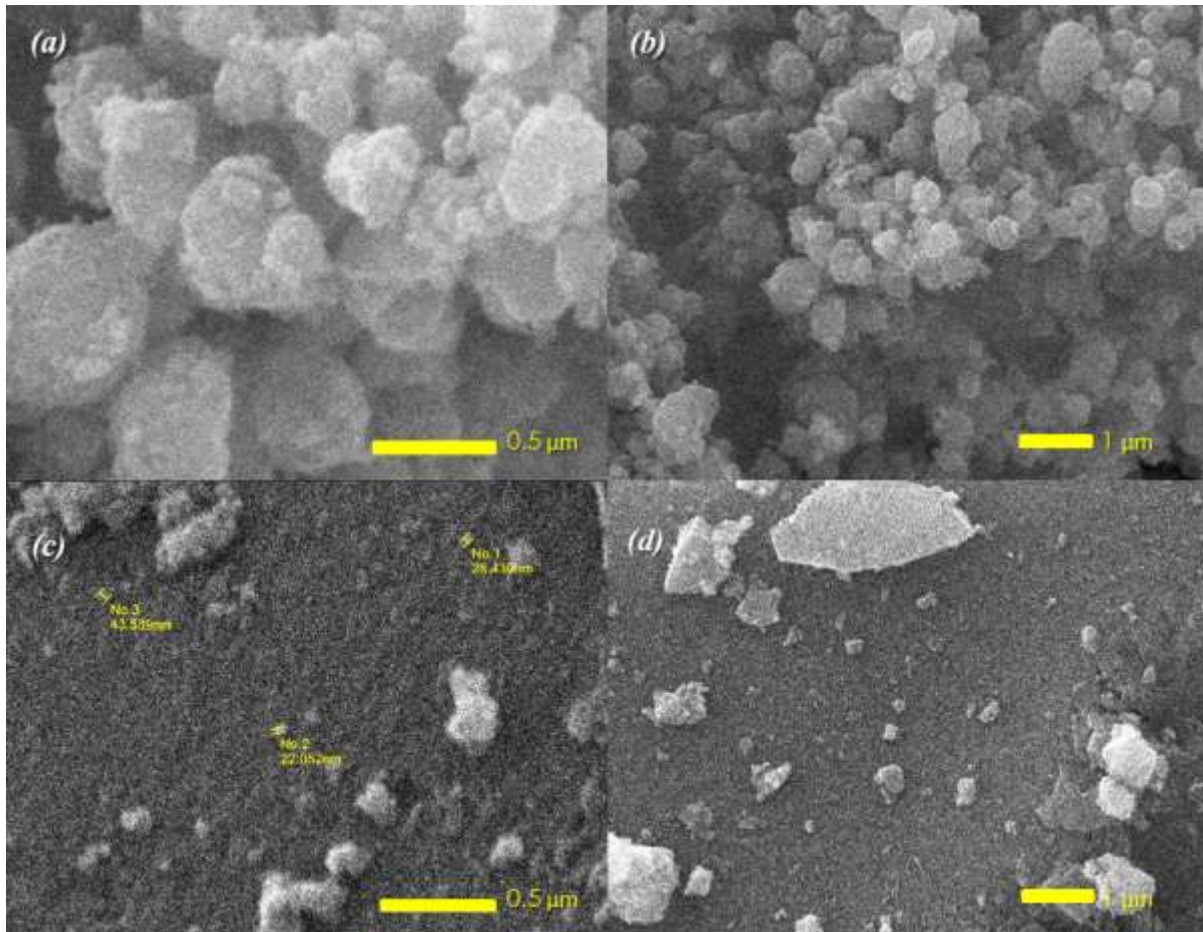


Figura 24. Micrografías de SEM de TiO_2 sintetizado por sol-gel asistido por microondas (80°C)

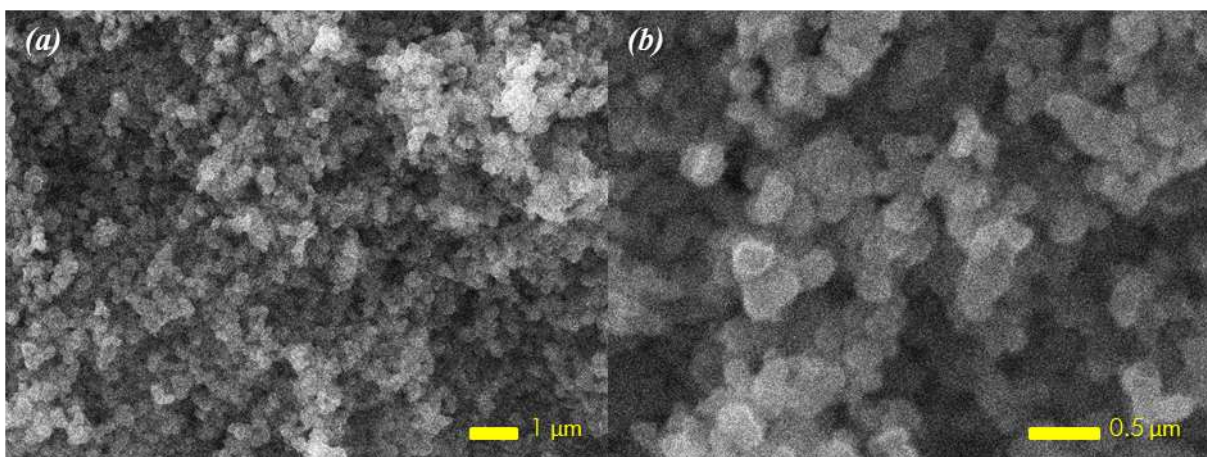


Figura 25. Micrografías de SEM de TiO_2 sintetizado por sol-gel convencional (450°C)

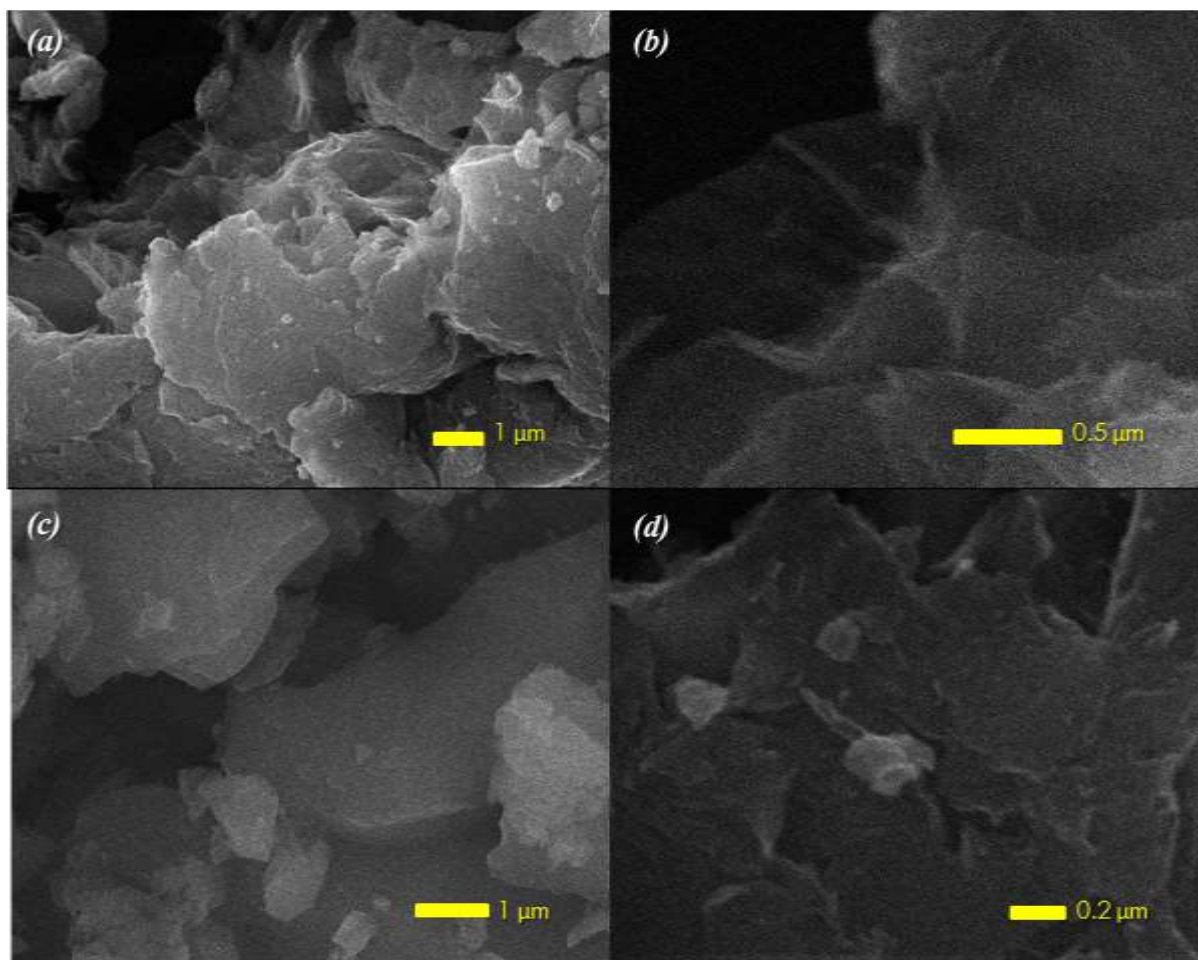


Figura 26. Micrografías de SEM de GO(H) (a, b) y GO(H+) (c, d)

El análisis químico elemental semicuantitativo, mediante Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS), fue complementario para el análisis. Por este medio, se corroboró la presencia de Ti y O, mostrando un espectro EDS usual para TiO_2 . Para el caso de GO, los porcentajes atómicos de C y O fueron determinados: para GO(H) (65.60% de C y 30.80% de O) y GO(H+) (52.84% de C y 33.83% de O). De esta forma, se confirmó que el grafito fue oxidado y que se obtuvo TiO_2 . Existieron trazas de otros elementos involucrados en alguna fase del procesamiento de la muestra; los cuales fueron K, Na, Cl, S, Si; principalmente K y Na (Figura 27). Por medio de esta técnica, fue posible comprobar el grado de oxidación del grafito, de la misma manera en la que Wang *et al.* (2017) lo indicaron en su estudio. Sin embargo, puede diferenciarse el óxido de grafito con el óxido de grafeno mediante la misma.

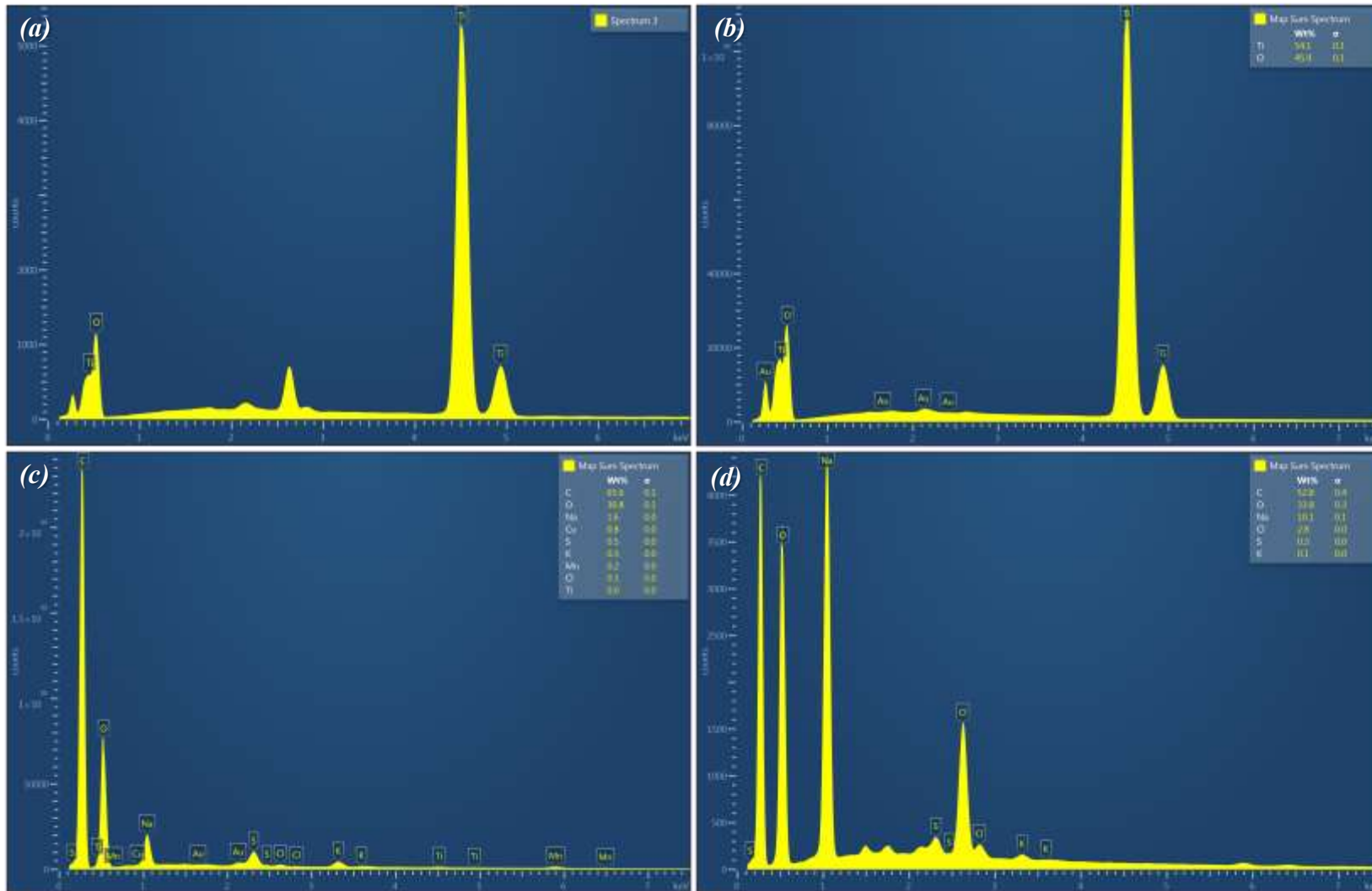


Figura 27. Análisis EDS de A-TiO₂ (a), B-TiO₂ (b), GO(H) (c) y GO(H⁺) (d).



8.1.3 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Mediante la presente técnica se comprobó la existencia de bandas de absorción que relacionan los enlaces de rotación y vibración característicos de los siguientes tipos de enlaces químicos: O-Ti-O, C-C, C=C, C=O y Ti-C-O. La Figura 28 muestra una comparación entre diversas muestras de GO(H). También es importante señalar que, por cuestiones técnicas, las muestras correspondientes a GO(H+) fueron descartadas del presente estudio.

Se pudo observar tres bandas características para GO: vibraciones carbono-oxígeno (C-O, C-OH y C-O-C) alrededor de a 1100 cm^{-1} , vibración de deformación de grupos hidróxilo (provenientes de enlaces COOH y C-OH) aproximadamente a 1382 cm^{-1} y vibraciones de estiramiento de grupos carbonilo (C=O) cercano a 1765 cm^{-1} . Otros enlaces característicos fueron mostrados en ciertas bandas del espectro: la vibración de enlace de C=C cercano a 1630 cm^{-1} y el estiramiento de enlaces dobles (=C-H) alrededor de 613 cm^{-1} . Ambas bandas son comunes en la estructura química de las películas de grafeno y de cualquier compuesto aromático; coincidiendo con lo establecido en trabajos previos (Faraldos & Bahamonde, 2017; Wang *et al.*, 2017; Akerdi *et al.*, 2016; Rezaei & Salem, 2016; Zhang *et al.*, 2016; He *et al.*, 2015; Lin *et al.*, 2015; Xu *et al.*, 2014).

Por otra parte, la Figura 29 indicó las bandas características de TiO_2 y de los nanocompuestos de TiO_2 /grafeno (1% wt de GO). Las bandas de absorción a baja frecuencia ($\approx 680\text{ cm}^{-1}$ y 473 cm^{-1}) se atribuyeron a las vibraciones de enlaces Ti-O-Ti y Ti-O-C características respectivamente (Rezaei & Salem, 2016; Sim *et al.*, 2014; Umrao *et al.*, 2014; Jiang *et al.*, 2011). La banda presente alrededor de 1777 cm^{-1} se atribuyó a vibraciones de grupos hidróxilo. El agua absorbida fue indicada en una banda cercana a los 3400 cm^{-1} . Cabe destacar que todos los espectros son similares, por lo que se podría indicar que la presencia de GO apenas influyó para evidenciar bandas características de enlaces C-C y otras relacionadas a la estructura del mismo. También se presentó la vibración de estiramiento C-OH presente alrededor de 3000 cm^{-1} , la cual fue atribuida a la formación del enlace Ti-O-C. De esta forma, se confirmó la existencia de unión química en los presentes nanocompuestos (Adamu *et al.*, 2016; Rezaei & Salem, 2016; Zhang *et al.*, 2016; Qiu *et al.*, 2014; Nishikiori *et al.*, 2013; Xu *et al.*, 2010; Lerf *et al.*, 1998).

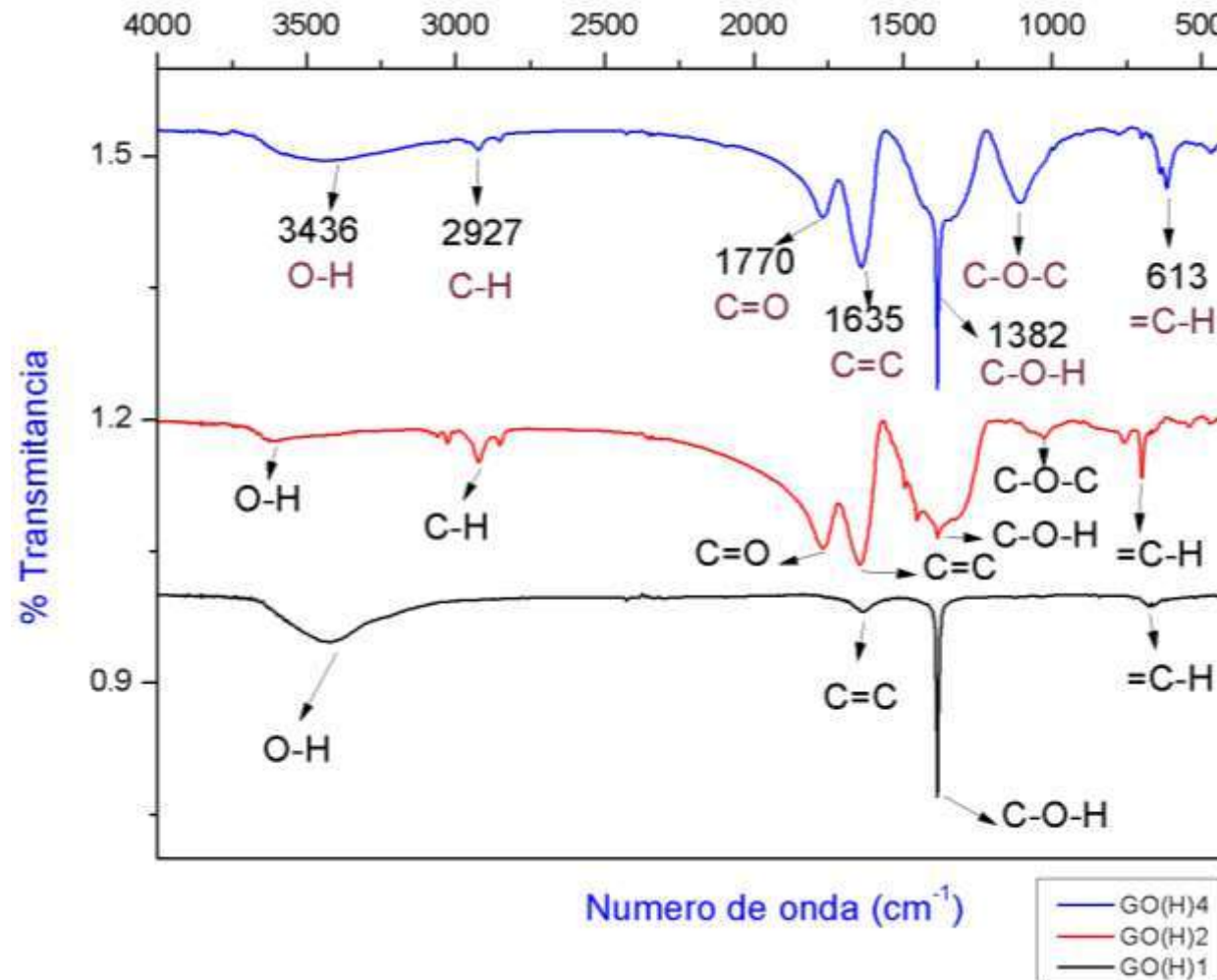


Figura 28. Comparación de los espectros FTIR de GO(H)

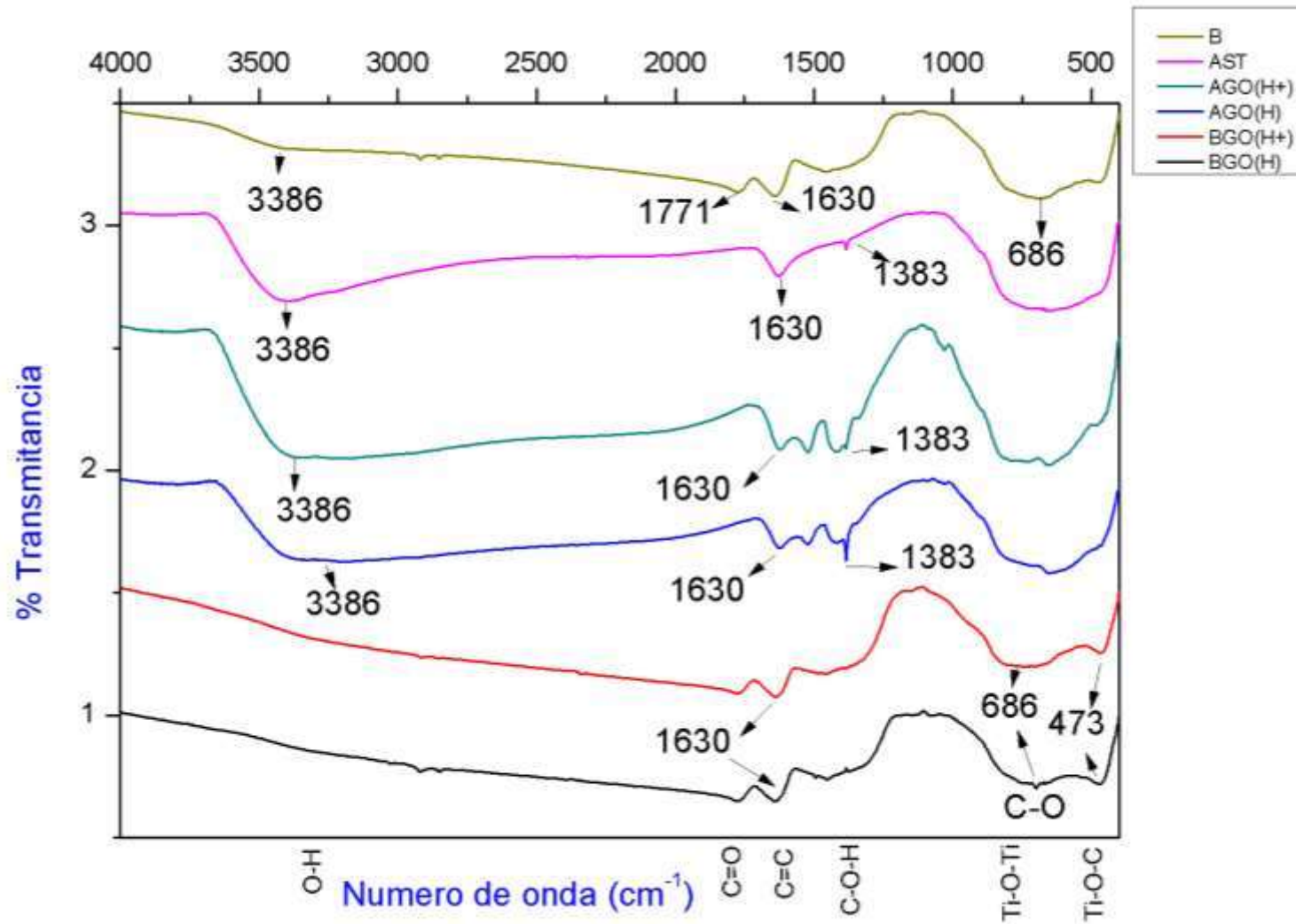


Figura 29. Comparación de los espectros FTIR de TiO₂ y TiO₂/grafeno



8.1.4 Potencial zeta

La determinación del punto isoeléctrico fue realizada mediante la medición de potencial zeta en diferentes valores de pH. La Figura 30 muestra los resultados para el TiO_2 sintetizado por el método de sol-gel asistido por microondas, para el cual el punto isoeléctrico estuvo en un pH aproximado de 6.83. Por consiguiente, en este pH las cargas son nulas y la solubilidad decrece, de tal forma que se favorece la aglomeración del fotocatalizador, mejorando su actividad sobre la degradación de un compuesto orgánico; como lo indicaron Caudillo-Flores (2017), Ung-Medina (2012) y Hurtado-Solórzano (2012).

Este factor fue de vital importancia para la realización de las pruebas de fotodegradación. Debido a que ha sido comprobado que el punto isoeléctrico varía cuando el TiO_2 es impurificado con otras sustancias y presente un efecto sobre los ensayos de actividad fotocatalítica. Sin embargo, para el presente proyecto, se realizó únicamente un ensayo de Potencial Zeta que relaciona el TiO_2 sintetizado por el método de sol-gel asistido por microondas.

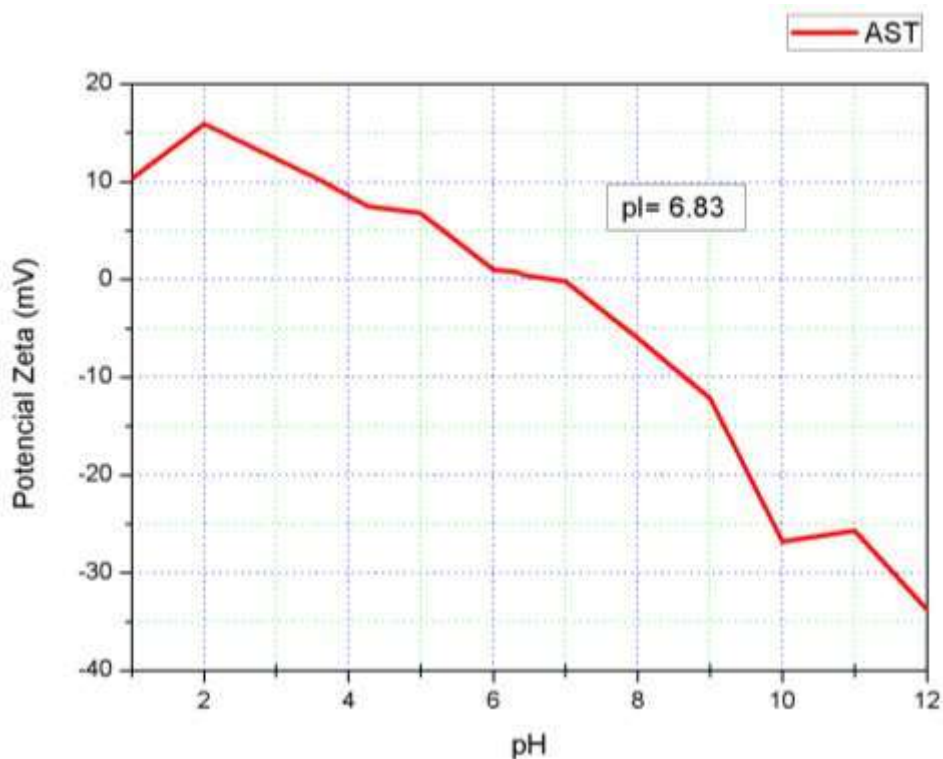


Figura 30. Determinación del punto isoeléctrico del TiO_2



Mediante las técnicas de caracterización utilizadas, especialmente XRD y FTIR, se comprobó que efectivamente se obtuvo el nanocompósito TiO_2 /grafeno. Sin embargo, existieron la presencia de enlaces por FTIR y las fases cristalinas en XRD. Por otra parte, es importante mencionar que los resultados mostrados y que son concernientes a la caracterización de GO son los más significativos para el presente estudio.

A continuación, se detalla la evaluación fotocatalítica que éste tuvo sobre la degradación de rodamina B en diferentes condiciones:

- Método de síntesis
- Tratamiento térmico
- Radiación incidente utilizada

8.2 Degradación fotocatalítica de rodamina B

8.2.1 Longitud de onda de máxima absorción de rodamina B

La Figura 31 muestra el espectro UV-vis de rodamina B en solución a 20 ppm. En el barrido realizado, se observó el pico de máxima absorción a 554 nm. Esta λ es de vital importancia para las lecturas posteriores de absorbancia en los ensayos de fotodegradación, debido a que los datos recabados son a 554 nm (Adly *et al.*, 2019; Ali *et al.*, 2018).

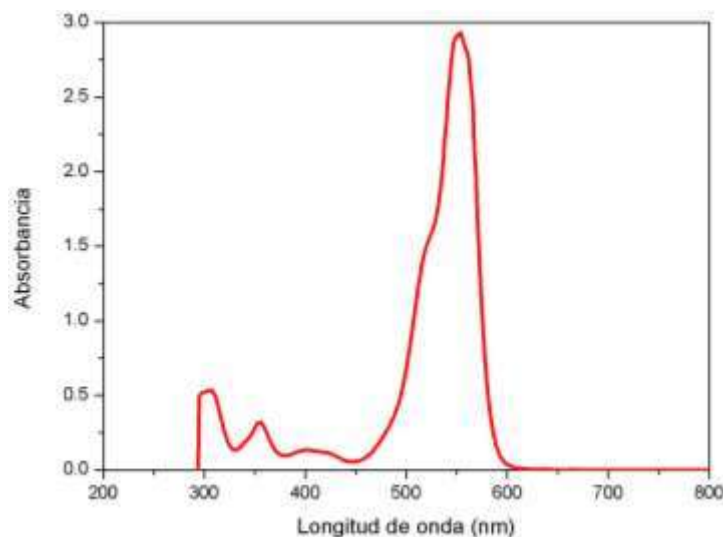


Figura 31. Espectro UV-vis de rodamina B



8.2.2 Curva de calibración de rodamina B

Considerando la λ_{max} , se construyó la calibración para el colorante (Figura 32). Se presentó una tendencia lineal con los patrones utilizados, de la cual se obtuvo la ecuación que relaciona absorbancia con concentración. Mediante el índice de correlación (R^2) de 0.9995, se determinó que dicha ecuación lineal es la que presenta el mejor ajuste lineal. Por tanto, fue utilizada para el procesamiento posterior de los datos obtenidos en los ensayos de fotodegradación.

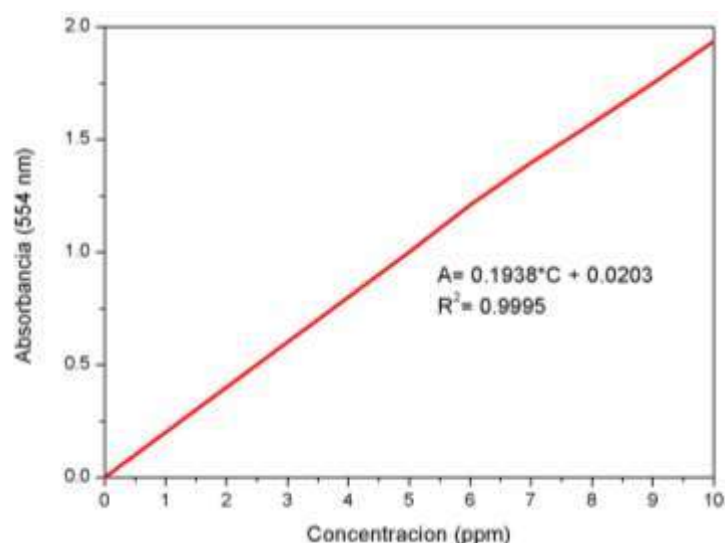


Figura 32. Curva de calibración para rodamina B

8.2.3 Degradación asistida por lámpara

8.2.3.1 Radiación UV

Los ensayos de fotodegradación de rodamina B fueron realizados bajo las condiciones descritas en la metodología. Fueron realizadas un total de 12 corridas usando lámpara UV, las mismas relacionan TiO_2 y los nanocompuestos. Las muestras fueron categorizadas por el método de síntesis y la temperatura posterior a la que fue sometida. La Figura 33 presenta los resultados de dichas pruebas. De las curvas presentadas, se apreció que el nanocompuesto obtenido por el método de sol-gel convencional [BGO(H+)450] fue degradado alrededor de 72%, lo que implica que fue el compuesto con mayor porcentaje de degradación. De esta manera, el nanocompuesto evidenció una mejoría en la respuesta fotocatalítica con respecto al TiO_2 puro. Por lo que podemos concluir que



la interacción entre C y Ti tienen influencia en la velocidad de degradación de rodamina B (Ali *et al.*, 2018). Sin embargo, cabe destacar que el TiO_2 sintetizado por sol-gel convencional (B450) fue el material que degradó hasta el 99.5% del colorante. Tanto B600 y A600 obtuvieron respuestas favorables de fotodegradación; esto quiere decir que el efecto por temperatura también significó una mejoría en sus propiedades fotocatalíticas. Presumiblemente esto se debió a que, en ambas muestras, existió una combinación de fases anatasa y rutilo (García-Cerrillo, 2013; Ung-Medina, 2012). No obstante, este efecto fue variable para los nanocompuestos que recibieron tratamiento térmico posterior a 450°C .

Para el presente estudio, existieron resultados desfavorables en la fotocatálisis para las muestras sintetizadas por el método de sol-gel asistido por microondas. No obstante, AGO(H⁺)600 fue la muestra que presentó una degradación más rápida; BGO(H)450, el nanocompuesto con una velocidad menor a comparación de los otros materiales. Estos resultados tuvieron discrepancia con lo que se ha presentado en estudios similares (Adly *et al.*, 2019; Ali *et al.*, 2018), por lo que es necesario mencionar que las condiciones en las que fueron realizadas las lecturas tuvieron influencia en los resultados obtenidos.

Por otro lado, sí existió efecto de la temperatura aplicada en el tratamiento térmico posterior a la síntesis. Para las muestras de TiO_2 puras, fue evidente el crecimiento en la actividad fotocatalítica para las que fueron sintetizadas por microondas conforme se aumenta la temperatura; el caso es contrario para las muestras sintetizadas por el método de sol-gel convencional. Para los compósitos sintetizados por microondas, el efecto fue superior en las muestras calcinadas a 600°C . En el caso de los compósitos sintetizados por sol-gel, el caso de GO(H⁺) fue similar al TiO_2 puro; sin embargo, el efecto fue contrario para GO(H), donde sí se apreció una mayor actividad a mayor temperatura. Los estudios realizados por García-Cerrillo (2013) y Ung-Medina (2012) indicaron lo contrario al efecto obtenido en el presente estudio. Esto indicó que necesitan revisarse todos los parámetros relacionados a los ensayos de fotocatálisis heterogénea mencionados en este documento. Finalmente, la prueba de fotólisis realizada degradó el colorante aproximadamente al 20%, comprobándose así que únicamente la radiación UV sí tiene un efecto sobre la degradación de rodamina B. Esto concuerda con los resultados presentados en estudios previos (Adly *et al.*, 2019; Akbar *et al.*, 2018; Ali *et al.*, 2018).

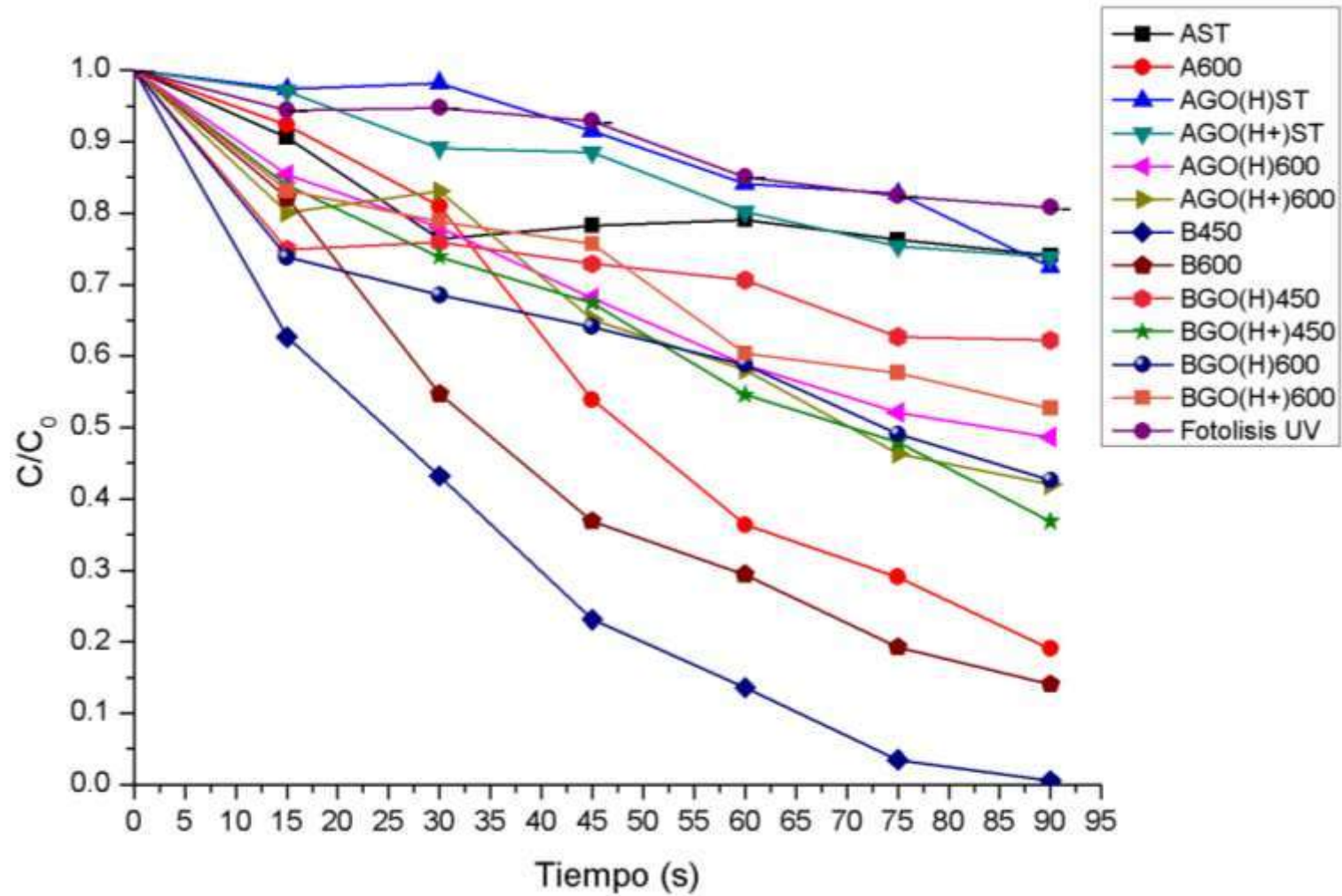


Figura 33. Fotodegradación de la rodamina B bajo radiación UV



8.2.3.1.1 Porcentaje de degradación en UV

La Tabla 4 muestra los porcentajes de degradación (Ec. 11) de rodamina B de las muestras estudiadas bajo radiación UV. Se comprobó que B450 tuvo una mejor respuesta fotocatalítica al degradar el colorante hasta el 99.5%. A su vez se pudo comprobar que el nanocompuesto AGO(H+)ST únicamente degrada el 26.19%. De esta forma, se comprobó que los nanocompuestos sintetizados por el método de sol-gel asistido por microondas presentaron una respuesta desfavorable para la degradación fotocatalítica de rodamina B bajo las condiciones presentadas.

Estos resultados presentaron diferencias con los presentados por Ali *et al.* (2018), donde se presentó una degradación hasta del 98% durante 60 min. Para el caso de Adly *et al.* (2019), la degradación fue hasta del 100% después de 120 min de exposición a la radiación UV; para el presente estudio, los resultados fueron similares para el TiO₂ puro.

Tabla 4. Resumen del porcentaje de degradación de rodamina B bajo radiación UV

Ensayo	Condiciones			Porcentaje de degradación (%)
	[RhB] (ppm)	[Catalizador] (ppm)	pH	
AST	20	1000	5.37	43.1142
A600	20	1000	5.37	90.7076
B450	20	1000	5.37	99.4856
B600	20	1000	5.37	92.6248
AGO(H)ST	20	1000	5.37	27.5370
AGO(H)600	20	1000	5.37	51.3334
AGO(H+)ST	20	1000	5.37	26.1926
AGO(H+)600	20	1000	5.37	58.0732
BGO(H)450	20	1000	5.37	49.3458
BGO(H)600	20	1000	5.37	57.3854
BGO(H+)450	20	1000	5.37	72.1631
BGO(H+)600	20	1000	5.37	47.2859

8.2.3.1.2 Cinética de reacción en UV

A partir de los resultados monitoreados de las pruebas de fotodegradación, se estableció el orden de reacción y la constante de velocidad (k) mediante el modelo de Langmuir-Hinshelwood (Ec. 8). Se realizaron ajustes lineales para los gráficos obtenidos, por ende el orden de reacción fue estimado utilizando la ecuación lineal que presentó el mejor ajuste de acuerdo a su índice de correlación (R²). De manera general, y como se ha explicado antes, las reacciones fotocatalíticas son de primer orden o pseudo-primer orden (Adly *et al.*, 2019; Ali *et al.*, 2018; Sohail *et al.*, 2017; Muthirulan *et al.*, 2014).



Tabla 5. Cinética de las reacciones fotocatalíticas bajo radiación UV

Ensayo	Orden	Ecuación cinética	k (min ⁻¹)	R ²
AST	0	[C]= -0.0455t + 15.828	0.0455	0.8302
A600	1	Ln C = -0.021t + 3.0581	0.021	0.9800
B450	0	[C]= -0.1848t + 14.439	0.1848	0.9080
B600	1	Ln C = -0.0224t + 2.8713	0.0224	0.9972
AGO(H)ST	0	[C]= -0.0509t + 17.489	0.0509	0.9176
AGO(H)600	1	Ln C = -0.0082t + 3.0255	0.0082	0.9931
AGO(H+)ST	1	Ln C = -0.0036t + 2.871	0.0036	0.9728
AGO(H+)600	1	Ln C = -0.0096t + 2.81	0.0096	0.9669
BGO(H)450	2	[1/C]= 0.0003t + 0.0492	0.0003	0.9183
BGO(H)600	1	Ln C = -0.0084t + 3.0531	0.0084	0.9540
BGO(H+)450	1	Ln C = -0.0108t + 2.9529	0.0108	0.9923
BGO(H+)600	1	Ln C = -0.0070t + 3.0435	0.0070	0.9649

La Tabla 5 resume los resultados, donde se puede apreciar de manera general que las reacciones fotocatalíticas son de primer orden, puesto que existe una relación lineal entre $\ln |C|$ y tiempo. La caída exponencial de la concentración del colorante es característica en las reacciones de primer orden. Por tanto, los productos secundarios se forman exponencialmente a medida que la rodamina B desaparece. Las constantes de velocidad (k) obtenidas concordaron con lo mostrado en la Figura 33. Para el caso donde se presentó un orden diferente al primero, se estableció que son reacciones de pseudo-primer orden. Estos valores concordaron con los establecidos en estudios previos (Adly *et al.*, 2019; Ali *et al.*, 2018).

8.2.3.2 Radiación visible

Como una manera de comprobar que el fotocatalizador es activo en radiación visible, se realizaron pruebas de degradación de rodamina B usando lámpara de luz blanca. Las condiciones fueron las mismas que los ensayos previos. La lámpara utilizada cubrió con las mismas características, a excepción de la radiación emitida. La Figura 34 resume las pruebas realizadas. Es importante aclarar que únicamente se pudo probar un nanocompósito. El tiempo de reacción fue mayor a las demás corridas, debido al bajo porcentaje de degradación presentado.

De los resultados previamente presentados, se observó que B600 tuvo una la mejor respuesta de fotodegradación. Sin embargo, se observa que el nanocompósito BGO(H)450 tuvo resultados favorables. Para el caso de AST, únicamente se tuvo 19% de degradación (Tabla 6). Aunque fue imposible la realización de la misma cantidad de ensayos, los mismos son preliminares para



determinar las condiciones para el proceso. De esta forma, es necesario establecer los ensayos cinéticos con un tiempo más prolongado, a comparación de las corridas en UV. Estos casos son únicos, ya que hasta la fecha no se han encontrado trabajos donde se utilizara el nanocompósito para rodamina B bajo radiación visible.

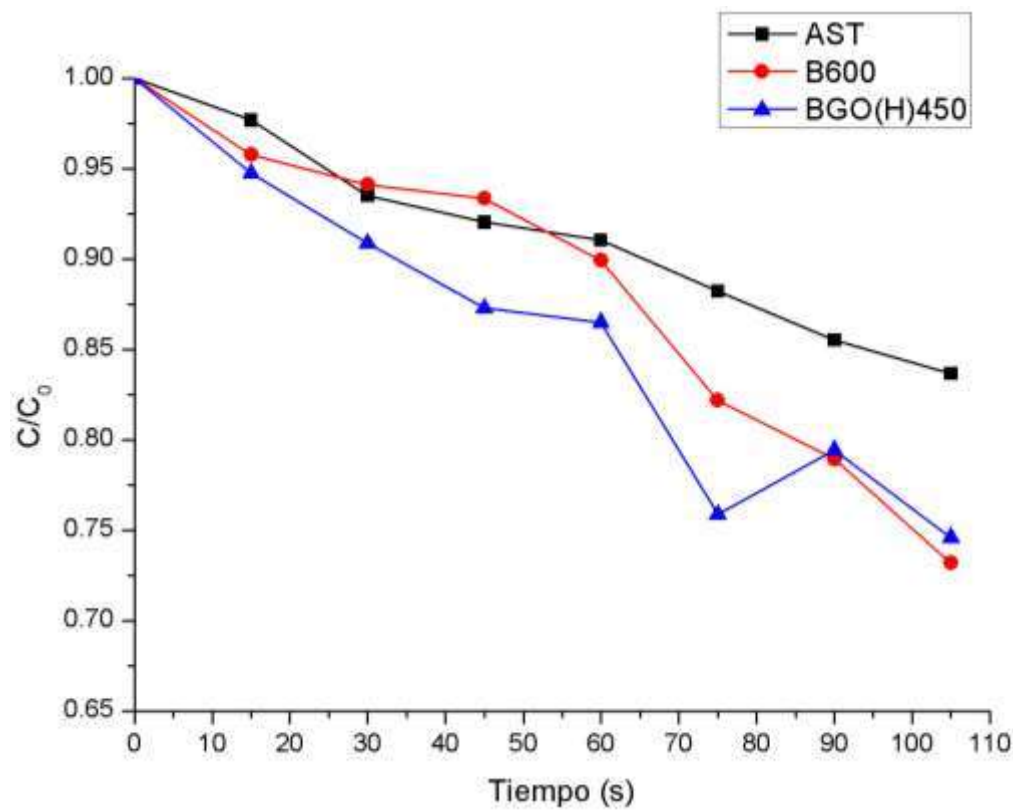


Figura 34. Fotodegradación de la rodamina B bajo radiación visible

8.2.3.2.1 Porcentaje de degradación en el visible

La Tabla 6 muestra los porcentajes de degradación de rodamina B para los tres ensayos realizados. Se corroboró que la diferencia de fotodegradación entre BGO(H)450 y B600 fue de 6% aproximadamente.

Tabla 6. Resumen del porcentaje de degradación de rodamina B bajo radiación visible

Ensayo	Condiciones			Porcentaje de degradación (%)
	[RhB] (ppm)	[Catalizador] (ppm)	pH	
AST	20	1000	5.37	18.7081
B600	20	1000	5.37	26.8015
BGO(H)450	20	1000	5.37	32.9943



8.2.3.2.2 Cinética de reacción en el visible

Así como los ensayos realizados bajo radiación UV, se pudo establecer el orden de reacción y la constante de velocidad (k) mediante el modelo de Langmuir-Hinshelwood (Ec. 8). Se realizaron ajustes lineales para los gráficos obtenidos, por ende el orden de reacción fue estimado utilizando la ecuación lineal que presentara el mejor ajuste de acuerdo a su índice de correlación (R^2).

Tabla 7. Cinética de las reacciones fotocatalíticas bajo radiación visible

Ensayo	Orden	Ecuación cinética	k (min^{-1})	R^2
AST	1	$\text{Ln} C = -0.0017t + 2.9281$	0.0017	0.9906
B600	0	$[C] = -0.0451t + 18.54$	0.0451	0.9474
BGO(H)450	0	$[C] = -0.055t + 21.633$	0.055	0.9520

El orden cero presumió la dependencia lineal entre la concentración del colorante y el tiempo, aunque por las características de las reacciones fotocatalíticas, puede establecerse que son reacciones de pseudo-primer orden (Tabla 7). Únicamente el ensayo en AST muestra la cinética de primer orden (Adly *et al.*, 2019; Ali *et al.*, 2018; Sohail *et al.*, 2017). Se necesitaría una mayor profundidad en dichos estudios para poder concluir irrefutablemente sobre la cinética de estos ensayos. Sin embargo, se comprobó que efectivamente tuvo efecto la radiación visible con el experimento de fotocatalisis propuesto en el presente proyecto.

8.2.3.3 Comparación y análisis

Por último, es necesario comparar los resultados de las muestras corridas en ambas condiciones de irradiación. De manera general, se estableció que bajo radiación UV obtuvo mayores porcentajes de degradación de rodamina B (Figura 35). Para el caso de AST, fue 43.11% a comparación del 18.71% obtenido en luz visible; B600 degradó 92.62% en UV y 26.8% en visible; el nanocompuesto BGO(H)450 degradó hasta el 40.35% de rodamina B usando UV, mientras que únicamente el 32.99% en el visible.

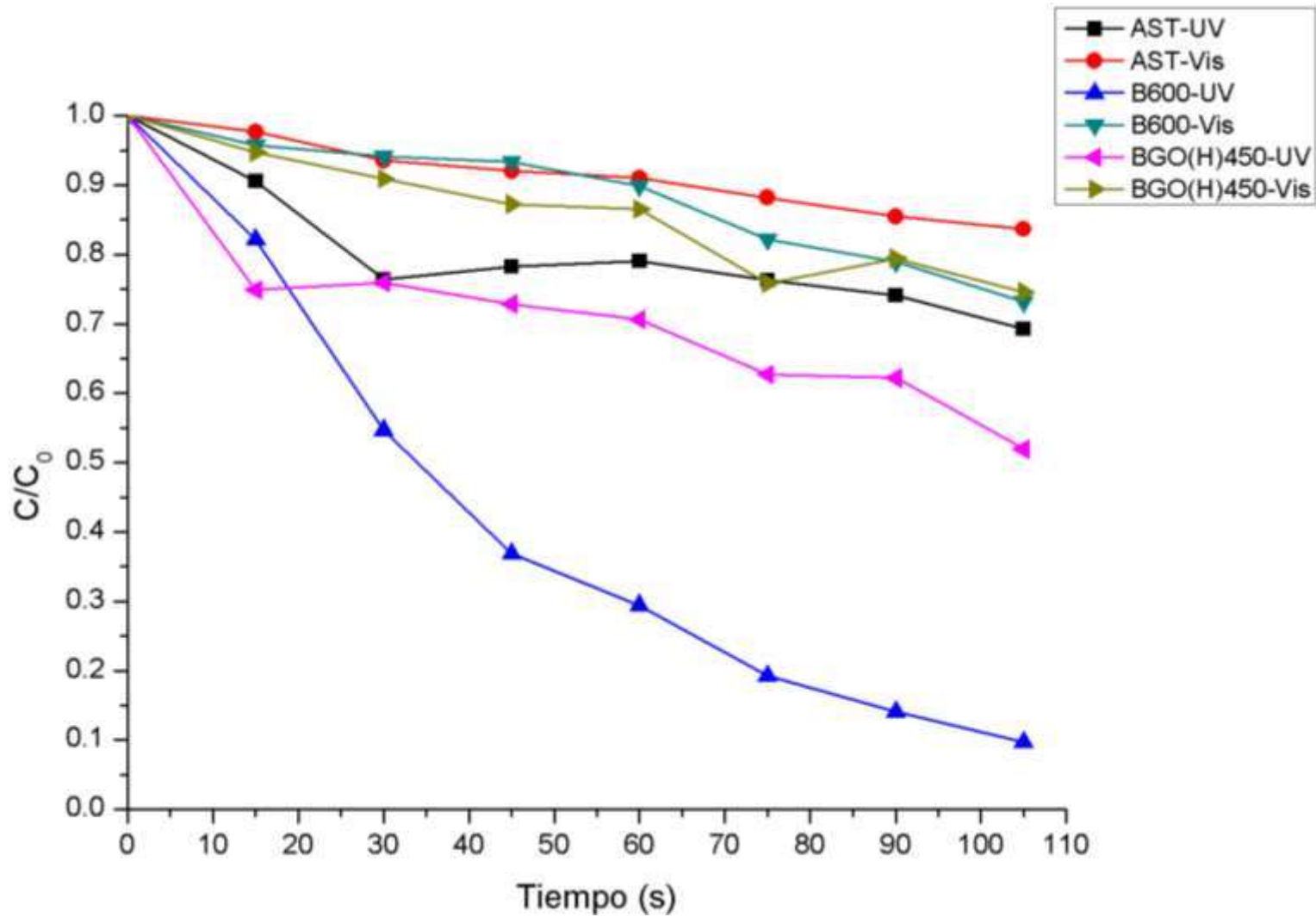


Figura 35. Comparación de la fotodegradación de la rodamina B bajo radiación UV-vis



IX. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

9.1 Conclusiones

- De los métodos de síntesis empleados en GO, se destacó que existió una oxidación más agresiva en el método de Hummers modificado. Aunque la clave es la exfoliación de las láminas de GO. Es decir, por ambos métodos se pueden obtener resultados esperados, siempre y cuando la muestra haya sido sometida a varios procesos de exfoliación.
- Ahora bien, para el caso de TiO_2 , se corroboró que la síntesis por el método de sol-gel asistido por microondas ofrece una opción más eficiente para obtener el material. La fase anatasa se obtiene sin necesidad de utilizar tratamientos térmicos posteriores.
- Ahora bien, el efecto que tuvo la temperatura de calcinación, indicó que cuando se aumenta la temperatura, se aumenta el tamaño de cristalito y la presencia de rutilo.
- Con respecto a SEM, se determinó que la morfología se encuentra estrechamente ligada con el método de síntesis. Predominaron las formas esféricas para TiO_2 y se apreciaron las láminas de GO. La aglomeración de partículas indicó que las mismas tienen que ser dispersadas adecuadamente previo al análisis.
- Es posible verificar las bandas obtenidas en FTIR fueron concordantes con los enlaces mostrados en la literatura que relacionen la identificación del nanocompuesto. Por tanto, por medio de las técnicas de caracterización aplicadas, se estableció que se obtuvo el nanocompuesto TiO_2 /grafeno mediante los métodos de síntesis aplicados.
- Los resultados de Potencial Zeta fueron inciertos, pero concordaron con lo establecido en la literatura para TiO_2 sintético.
- Se obtuvieron los nanocompuestos TiO_2 /grafeno por los métodos aplicados: sol-gel convencional y sol-gel asistido por microondas.
- El nanocompuesto TiO_2 /grafeno evidenció actividad fotocatalítica usando rodamina B, respaldando lo mencionado en la literatura. Sin embargo, se observó una respuesta de degradación mayor en TiO_2 puro.



- El efecto de la radiación indicó que la luz UV tuvo efecto en la degradación cercano al 100% de rodamina B utilizando B450. Cabe destacar que la luz visible también presentó un efecto sobre el fotocatalizador-colorante utilizados.
- Se corroboró que sí existió efecto de la temperatura de calcinación sobre la actividad fotocatalítica de los nanocompuestos.
- Las propiedades fotocatalíticas son relevantes para la conversión de energía y la aplicación de este tipo de procesos en el tratamiento de aguas residuales y suelos contaminados por colorantes.
- Muchos factores influyen en el proceso fotocatalítico, los más relevantes para este estudio fueron la selección del contaminante y las condiciones en las cuales se realizaron los ensayos de fotodegradación.
- Por último, la hipótesis establecida resulta ser cierta, ya que se evidenció que la actividad fotocatalítica fue modificada utilizando el nanocompuesto TiO_2 /grafeno. De esta manera, el objetivo general se cumplió al haber realizado un estudio exploratorio del nanocompuesto sobre rodamina B, contribuyendo con esto a lo que realizaron Adly *et al.* (2019) y Ali *et al.* (2018).

9.2 Perspectivas y trabajo futuro

Los retos y logros obtenidos a lo largo del presente proyecto se reflejaron en los resultados obtenidos. Si bien, es conveniente aclarar que existieron variables que produjeron cambios inesperados en los resultados finales, es necesario enfatizar que con el objetivo principal cumplido únicamente es necesario implementar ciertas recomendaciones para trabajos futuros. A continuación, se presenta una lista de los mismos:

- Se proponen que implementar procesos más controlables con el fin de disminuir la variación de los materiales obtenidos. Es posible pensar en otros métodos de secado y en realizar los ensayos fotocatalíticos, de tal forma, para minimizar las variaciones apreciables que puedan perjudicar el análisis de dichos resultados. Es conveniente aclarar estos y otros puntos para trabajos futuros.



- Un punto importante en la síntesis del nanocompósito implica trabajar en la dispersión del mismo para análisis de caracterización.
- Deben ser considerados otros estudios complementarios como Espectroscopia de Raman, Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), análisis superficial mediante el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) y reflectancia difusa. Esto también es particularmente relevante para establecer las condiciones óptimas de trabajo en los ensayos de fotocatalisis heterogénea para el fotocatalizador utilizado.
- La recombinación es un aspecto que ocupa ser estudiado en el presente proyecto. Sin embargo, se considera de especial relevancia para estudios futuros.
- Es necesario también realizar un análisis completo de los ensayos de fotodegradación de rodamina B bajo radiación visible. A su vez, también es indispensable variar las composiciones del nanocompósito para corroborar lo establecido en la literatura.
- La selección de otros contaminantes de cualquier efluente contaminado para evaluar la actividad fotocatalítica también tiene que ser revisada para ampliar el conocimiento del material como fotocatalizador. De esta manera, es posible contribuir al estudio de la degradación de diferentes colorantes mediante la utilización de fotorreactores solares.



X. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adamu, H., Dubey, P., & Anderson, J. A. (15 de Enero de 2016). Probing the role of thermally reduced graphene oxide in enhancing performance of TiO₂ in photocatalytic phenol removal from aqueous environments. *Chemical Engineering Journal*, 284, 380-388. doi:10.1016/j.cej.2015.08.147
- Adly, M. S., El-Dafrawy, S., & El-Hakam, S. (27 de Septiembre de 2019). Application of nanostructured graphene oxide/titanium dioxide composites for photocatalytic degradation of rhodamine B and acid green 25 dyes. *Journal of Materials Research and Technology*. doi:10.1016/j.jmrt.2019.09.029
- Aguilera-Mandujano, A. (2016). *Síntesis y caracterización de un nanomaterial grafeno-titanio para conversión de energía limpia (Tesis de Maestría)*. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Facultad de Ingeniería Mecánica, Morelia. Recuperado el 17 de Mayo de 2019
- Aguirre-Yagüe, F. (2015). *Síntesis y caracterización de capas conductoras de Oxido de grafeno (GO): Propiedades vibracionales bajo condiciones extremas de presión y temperatura (Tesis de Maestría)*. Universidad del País Vasco, Facultad de Ciencias de la Universidad de Cantabria, Laredo. Obtenido de <https://repositorio.unican.es/xmlui/bitstream/handle/10902/7850/Francisco%20Aguirre%20Yague.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Akbar, I. A., Payan, A., Fattahi, M., Jorfi, S., & Kakavandi, B. (2018). Photocatalytic degradation of Rhodamine B and Real Textile Wastewater using Fe-Doped TiO₂ anchored on Reduced Graphene Oxide (Fe-TiO₂/rGO): Characterization and feasibility mechanism and pathway studies. *Applied Surface Science*, 1(1). doi:10.1016/j.apsusc.2018.08.133
- Akerdi, A. G., Bahrami, H., Arami, M., & Pajootan, E. (Septiembre de 2016). Photocatalytic discoloration of Acid Red 14 aqueous solution using titania nanoparticles immobilized on graphene oxide fabricated plate. *Chemosphere*, 159, 293-299. doi:10.1016/j.chemosphere.2016.06.020
- Akhavan, O., & Ghaderi, E. (2010). Toxicity of graphene and graphene oxide nanowalls against bacteria. *ACS Nano*, 4(10), 5731-5736. doi:10.1021/nn101390x
- Ali, M. H., Al-Afify, A. D., & Goher, M. E. (2018). Preparation and characterization of graphene - TiO₂ nanocomposite for enhanced photodegradation of Rhodamine B dye. *The Egyptian Journal of Aquatic Research*, 44(4), 263-270. doi:10.1016/j.ejar.2018.11.009
- Anis Nur Laili, Intin Ananingsih, I. Wayan Arsana Wiyasa, I. Wayan Agung Indrawan, Wisnu Barlianto, & Yuyun Yueniwati. (2015). Protective effect of combined vitamin C and E



- against ovarian and endometrial toxicity in rats that receiving oral rhodamine B. *Biomarkers and Genomic Medicine*, 7(4), 154-158. doi:10.1016/j.bgm.2015.11.001
- Aradilla-Zapata, D., Oliver-Pujol, R., & Estrany-Coda, F. (2009). La química de la radiación de microondas. *Técnica Industrial*, 284, 55-58. Obtenido de <http://www.tecnicaindustrial.es/tiadmin/numeros/66/75/a75.pdf>
- Arvidsson, R. (2017). Review of environmental life cycle assessment studies of graphene production. *Advanced Materials Letters*, 8(3), 187-195. doi:10.5185/amlett.2017.1413
- Arvidsson, R., Kushnir, D., Molander, S., & Sandén, B. A. (20 de Septiembre de 2016). Energy and resource use assessment of graphene as a substitute for indium tin oxide in transparent electrodes. *Journal of Cleaner Production*, 132, 289-297. doi:doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.04.076
- Arvidsson, R., Kushnir, D., Sandén, B., & Molander, S. (2014). Prospective Life Cycle Assessment of Graphene Production by Ultrasonication and Chemical Reduction. *Environmental Science & Technology*, 48, 4529-4536. doi:10.1021/es405338k
- Badawy, M. I., Ghaly, M. Y., & Gad-Allah, T. A. (10 de Junio de 2006). Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater. *Desalination*, 194(1-3), 166-175. doi:10.1016/j.desal.2005.09.027
- Baeissa, E. (Septiembre de 2014). Green synthesis of methanol by photocatalytic reduction of CO₂ under visible light using a graphene and tourmaline co-doped titania nanocomposites. *Ceramics International*, 40(8), 12431-12438. doi:10.1016/j.ceramint.2014.04.094
- Baicue, J. (2015). *Degradación del azul de metileno y verde de malaquita por fotocátalisis heterogénea utilizando dióxido de titanio dopado con nitrógeno (N-TiO₂) bajo luz visible (Tesis de Licenciatura)*. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Facultad de Ingeniería Química, Morelia.
- Baldev, E., MubarakAli, D., Ilavarasi, A., Pandiaraj, D., Ishack, K. S., & Thajuddin, N. (1 de Mayo de 2013). Degradation of synthetic dye, Rhodamine B to environmentally non-toxic products using microalgae. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 105, 207-214. doi:10.1016/j.colsurfb.2013.01.008
- Bandala, E. R., Pérez-Estrada, L. A., Sánchez, M., & Leal, M. T. (2002). Degradación de desechos de laboratorio mediante fotocátalisis solar. *XXVIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental*. Cancún, México : Instituto Mexicano de Tecnología del Agua.
- Behnajady, M., Eskandarloo, H., Modirshahla, N., & Shokri, M. (2011). Investigation of the effect of sol-gel synthesis variables on structural and photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles. *Desalination*, 278, 10-17. doi:10.1016/j.desal.2011.04.019



- Beija, M., Afonso, C. A., & Martinho, J. M. (2009). Synthesis and applications of Rhodamine derivatives as fluorescent probes. *Chemical Society Reviews*, 38(8), 2410-2433. doi:10.1039/B901612K
- Berrío, L., Agudelo, E., & Cardona, S. (2012). Sistemas de tratamiento para residuos líquidos generados en laboratorios de análisis químico. *Revista Gestión Y Ambiente*, 15(3), 113-124.
- Bianco, A. (2013). Graphene: Safe or Toxic? The Two Faces of the Medal. *Angewandte International Edition Chemie*, 52, 2-14. doi:10.1002/anie.201209099
- Blake, P., Brimicombe, P. D., Nair, R. R., Booth, T. J., Jiang, D., Schedin, F., . . . Novoselov, K. S. (30 de Abril de 2008). Graphene-Based Liquid Crystal Device. *Nano Letters*, 8(6), 1704-1708. doi:10.1021/nl080649i
- Blanco, J., & Linarte, R. (1979). *Catálisis. Fundamentos y Aplicaciones Industriales*. México: Editorial Limusa.
- Blanco-Gálvez, J., Malato-Rodríguez, S., Estrada-Gasca, C. A., Bandala, E. R., Gelover, S., & Leal, T. (2002). Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: Estado del arte. *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea* (págs. 51-75). CYTED.
- Blanco-Gálvez, J., Malato-Rodríguez, S., Peral, J., Sánchez, B., & Cardona, A. (2005). Diseño de reactores para fotocatalisis: Evaluación comparativa de las distintas opciones. En J. Blanco-Gálvez, *Posibilidades para la Provisión de Agua Segura Usando Nuevas Tecnologías / Plataforma Solar de Almería* (págs. 243-266). Almería: PSA. Obtenido de <https://www.psa.es/en/projects/solwater/files/CYTED01/17cap11.pdf>
- Blesa, M. (Ed.). (2001). Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. *Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G*. La Plata, Argentina.
- Brown, A. (2005). Consideraciones sobre el estudio de catálisis homogénea y heterogénea. *ICIDCA. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar*, 39(1), 10-14. Obtenido de <http://www.redalyc.org/pdf/2231/223120659002.pdf>
- Calza, P., Hadjicostas, C., Sakkas, V., Sarro, M., Minero, C., Medana, C., & Albanis, T. (2016). Photocatalytic transformation of the antipsychotic drug risperidone in aqueous media on reduced graphene oxide—TiO₂ composites. *Applied Catalysis B: Environmental*, 183, 96-106. doi:10.1016/j.apcatb.2015.10.010Get
- Cao, G., & Wang, Y. (2011). *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications* (2 ed., Vol. 2). Estados Unidos: World Scientific Series in Nanoscience and Nanotechnology. doi:10.1142/7885
- Casey, K. G., & Quitevis, E. L. (1988). Effect of solvent polarity on nonradiative processes in xanthene dyes: Rhodamine B in normal alcohols. *ACS Publications*, 92(23), 6590-6594. doi:10.1021/j100334a023



- Castro-Beltrán, A., Sepúlveda-Guzmán, S., De la Cruz-Hernández, W. J., & Cruz-Silva, R. (2011). Obtención de grafeno mediante la reducción química del óxido de grafito. *Ingenierías*, 14(52), 34-42. Obtenido de ingenierias.uanl.mx/52/52_Obtencion.pdf
- Caudillo-Flores, U. (2011). *Estudio comparativo de la síntesis de TiO₂, por los métodos de SOL-GEL convencional y SOL-GEL catalizado por microondas (Tesis de Licenciatura)*. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Facultad de Ingeniería Química, Morelia.
- Caudillo-Flores, U. (2017). *Evaluación de las propiedades fisicoquímicas y fotocatalíticas de TiO₂ obtenido mediante el acoplamiento de la síntesis vía microondas con el proceso de secado por asperesión (Tesis de Doctorado)*. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Facultad de Ingeniería Química, Morelia.
- Cerneaux, S., Xiong, X., Simon, G. P., Cheng, Y.-B., & Spiccia, L. (9 de Enero de 2007). Sol-gel synthesis of SiC-TiO₂ nanoparticles for microwave processing. *Nanotechnology*, 18(5), 055708. doi:10.1088/0957-4484/18/5/055708
- Chang, R. (2010). *Química* (10 ed.). Ciudad de México: McGraw-Hill.
- Chen, D., Li, L., & Guo, L. (Agosto de 2011). An environment-friendly preparation of reduced grapheme oxide nanosheets via amino acid. *Nanotechnology*, 22(32), 325601. doi:10.1088/0957-4484/22/32/325601
- Chorkendorff, I., & Niemantsverdriet, J. W. (2006). *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. Weinheim: John Wiley & Sons.
- Comisión Nacional del Agua (CONAGUA). (2017). *Sistema Nacional de Información del Agua (SINA)*. Obtenido de <http://sina.conagua.gob.mx/sina/anexos.html>
- Cox, P. (1987). *The Electronic Structure and Chemistry of Solids*. Oxford: Oxford University Press.
- Deepak Kumar, K., Praveen Kumar, G., & Srinivasulu Reddy, K. (2015). Rapid microwave synthesis of reduced graphene oxide-supported TiO₂ nanostructures as high performance photocatalyst. *Materials Today: Proceedings*, 2(4-5), 3736-3742. doi:10.1016/j.matpr.2015.07.204
- Domínguez-Arvizu, J. L. (2017). *Determinación de la velocidad de absorción volumétrica local de fotones en el espectro visible del fotocatalizador NiFe₂O₄ en suspensión acuosa (Tesis de Maestría)*. Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Departamento de Estudios de Posgrado, Chihuahua. Obtenido de <https://cimav.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1004/845/1/Jorge%20Luis%20Dom%C3%ADnguez%20Arviz%C3%BA%20MCM.pdf>



- Dziewięcka, M., Karpeta-Kaczmarek, J., Augustyniak, M., & Rost-Roszkowska, M. (2017). Short-term in vivo exposure to graphene oxide can cause damage to the gut and testis. *Journal of Hazardous Materials*, 328, 80-89. doi:10.1016/j.jhazmat.2017.01.012
- El-Kady, M. F., Shao, Y., & Kaner, R. B. (2016). Graphene for batteries, supercapacitors and beyond. *Nature Review Materials*, 1(7), 16033. doi:10.1038/natrevmats.2016.33
- Fagan, R., McCormack, D. E., Dionysiou, D. D., & Pillai, S. C. (Febrero de 2016). A review of solar and visible light active TiO₂ photocatalysis for treating bacteria, cyanotoxins and contaminants of emerging concern. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 42(1), 2-14. doi:10.1016/j.mssp.2015.07.052
- Faraldos, M., & Bahamonde, A. (1 de Mayo de 2017). Environmental applications of titania-graphene photocatalysts. *Catalysis Today*, 285, 13-28. doi:10.1016/j.cattod.2017.01.029
- Favaro, M., Leonardi, S., Valero-Vidal, C., Nappini, S., Hanzlik, M., Agnoli, S., . . . Granozzi, G. (2015). In-Situ Carbon Doping of TiO₂ Nanotubes Via Anodization in Graphene Oxide Quantum Dot Containing Electrolyte and Carburization to TiO_xCy Nanotubes. *Advanced Materials Interfaces*, 2(5), 1-11. doi:10.1002/admi.201400462
- Fisher, P. (1999). Review of Using Rhodamine B as a Marker for Wildlife Studies. *Wildlife Society Bulletin*, 27(2), 318-329. Obtenido de <https://www.jstor.org/stable/3783897>
- Foss-Hansen, S., Larsen, B., & Olsen, S. (2007). Categorization framework to aid hazard identification of nanomaterials. *Nanotoxicology*, 1(3), 243-250. doi:10.1080/17435390701727509
- Fu, C.-C., Juang, R.-S., Huq, M. M., & Hsieh, C.-T. (Agosto de 2016). Enhanced adsorption and photodegradation of phenol in aqueous suspensions of titania/graphene oxide composite catalysts. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 67, 338-345. doi:10.1016/j.jtice.2016.07.043
- Gao, J., Liu, F., Liu, Y., Ma, N., Wang, Z., & Zhang, X. (2009). Environment-Friendly Method to produce graphene that employs vitamin C and amino acid. *Chemistry of Materials*, 22, 2213-2218. doi:10.1021/cm902635j
- Garcés-Giraldo, L. F., Mejía-Franco, E. A., & Santamaría-Arango, J. J. (2004). La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista de Investigación*, 1(1), 83-92. Obtenido de <http://lasallista.edu.co/fxcul/media/pdf/Revista/Vol1n1/083-92%20La%20fotocat%C3%A1lisis%20como%20alternativa%20para%20el%20tratamiento.pdf>
- García-Cerrillo, J. (2013). *Evaluación de la actividad fotocatalítica de partículas TiO-FeOx obtenidas via microondas (Tesis de Licenciatura)*. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Facultad de Ingeniería Química, Morelia.



- Geim, A. (19 de Junio de 2009). Graphene: Status and prospects. *Science*, 324(5934), 1530-1534. doi:10.1126/science.1158877
- Geim, A. K., & Novoselov, K. S. (2007). The rise of graphene. *Nature Materials*, 6, 183-191. Obtenido de <https://www.nature.com/articles/nmat1849>
- Giovannetti, R., Rommozzi, E., Zannotti, M., & D'Amato, C. (2017). Recent Advances in Graphene Based TiO₂ Nanocomposites (GTIO₂Ns) for Photocatalytic Degradation of Synthetic Dyes. *Catalysts*, 7(305), 1-34. doi:10.3390/catal7100305
- Glaze, W. H., Kang, J.-W., & Chapin, D. H. (1987). The Chemistry of Water Treatment Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. *Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association*, 9(4), 335-352. doi:10.1080/01919518708552148
- Gonçalves, G. B., Marques, P., & Vila, M. (2016). *Graphene-based Materials in Health and Environment, Carbon Nanostructures* (1 ed.). Suiza: Springer International Publishing. doi:10.1007/978-3-319-45639-3
- Guarin-Llanes, C. Y., & Mera-Benavides, A. C. (2011). Fotocatálisis heterogénea de TiO₂ para el tratamiento de desechos líquidos con presencia del indicador verde de bromocresol. *Ingenierías*, 10(19), 79-88. Obtenido de <http://www.scielo.org.co/pdf/rium/v10n19/v10n19a08.pdf>
- Guo, S., Fan, J., Xu, Q., & Yulin, M. (2015). Investigation of Structure and Photocatalytic Activity on TiO₂ Hybridized with graphene: Compared to CNT Case. *RSC Advances*, 1-17. doi:10.1039/C5RA09773H
- Gutiérrez, M. P., Castellanos, M. A., & Castellanos, M. A. (2011). Síntesis por el método sol-gel aplicado al estudio del polimorfismo en nanopartículas de TiO₂. *Mundo Nano*, 4(1), 67-73. doi:10.22201/ceiich.24485691e.2011.1.50990
- He, D., Peng, Z., Gong, W., Luo, Y., Zhao, P., & Kong, L. (2015). Mechanism of a Green Graphene Oxide Reduction with Reusable Potassium Carbonate. *RSC Advances*, 5, 11966-11972. doi:10.1039/C4RA14511A
- Hougen, O. A., Watson, K. M., & Ragatz, R. A. (1974). *Principios de los procesos químicos*. Barcelona, España: Reverté.
- Hu, J., Li, H., Muhammad, S., Wu, Q., Zhao, Y., & Jiao, Q. (Septiembre de 2017). Surfactant-assisted hydrothermal synthesis of TiO₂/reduced graphene oxide nanocomposites and their photocatalytic performances. *Journal of Solid State Chemistry*, 253, 113-120. doi:10.1016/j.jssc.2017.05.034
- Hu, W., Peng, C., Lv, M., Li, X., Zhang, Y., Chen, N., & Fan, C. (2011). Protein corona-mediated mitigation of cytotoxicity of graphene oxide. *ACS Nano*, 5(5), 3693-3700. doi:10.1021/nn200021j



- Huang, C. P., Dong, C., & Tang, Z. (1993). Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management*, 13(5-7), 361-377. doi:10.1016/0956-053X(93)90070-D
- Huang, Y.-R., Chuang, P.-H., & Chen, C.-L. (2015). Molecular-dynamics calculation of the thermal conduction in phase change materials of graphene paraffin nanocomposites. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 91, 45-51. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.07.110
- Hummers, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80, 1339-1339. doi:10.1021/ja01539a017
- Hurtado-Solórzano, R. (2012). *Evaluación del nivel de envenenamiento del TiO₂ por compuestos intermedios formados durante la degradación fotocatalítica (Tesis de Maestría)*. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Facultad de Ingeniería Química, Morelia, Michoacán, México. Obtenido de <https://www.posgrado-mcia.umich.mx/tesis/2012/2012-0005.pdf>
- Hussein, F. H. (2011). Photochemical Treatments of Textile Industries Wastewater. *Advances in Treating Textile Effluent*, 117-144. doi:10.5772/18902
- Inagaki, M., & Kang, F. (2014). Engineering and Applications of Carbon Materials. En *Materials Science and Engineering of Carbon: Fundamentals* (2 ed., pág. 539). Butterworth Heinemann. doi:10.1016/B978-0-12-800858-4.00003-6
- Jiang, B., Tian, C., Pan, Q., Jiang, Z., Wang, J., Yan, W., & Fu, H. (2011). Enhanced Photocatalytic Activity and Electron Transfer Mechanisms of Graphene/TiO₂ with Exposed (001) Facets. *J. Phys. Chem. C*, 115(48), 23718-23725. doi:10.1021/jp207624x
- Johra, F. T., Lee, J.-W., & Jung, W.-G. (2014). Facile and safe graphene preparation on solution based platform. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5), 2883-2887. doi:10.1016/j.jiec.2013.11.022
- Karkare, M. M. (2014). Choice of precursor not affecting the size of anatase TiO₂ nanoparticles but affecting morphology under broader view. *International Nano Letters*, 4(111). doi:10.1007/s40089-014-0111-x
- Karstens, T., & Kobs, K. (1980). Rhodamine B and rhodamine 101 as reference substances for fluorescence quantum yield measurements. *Journal of Physical Chemistry*, 84(14), 1871-1872. doi:10.1021/j100451a030
- Kayanasundaram, K., Borgarello, E., & Grätzel, M. (1981). Visible Light Induced Water Cleavage in CdS Dispersions Loaded with Pt and RuO₂, Hole Scavenging by RuO₂. *Helvetica Chimica Acta*, 64(1), 362-366. doi:10.1002/hlca.19810640137



- Khalid, N. R., Ahmed, E., Hong, Z., Sana, L., & Ahmed, M. (Junio de 2013). Enhanced photocatalytic activity of graphene-TiO₂ composite under visible light irradiation. *Current Applied Physics*, 13(4), 659-663. doi:10.1016/j.cap.2012.11.003
- Khan, M. M., Adil, S. F., & Al-Mayouf, A. (2015). Metal oxides as photocatalysts. *Journal of Saudi Chemical Society*, 19(5), 462-464. doi:10.1016/j.jscs.2015.04.003
- Khataee, A., & Mansoori, G. A. (2011). *Nanostructured Titanium Dioxide Materials*. World Scientific. doi:10.1142/8325
- Kim, B.-M., Yadav, H. M., & Kim, J.-S. (2016). Photocatalytic Degradation of Gaseous Benzene on Photodeposited Ag-TiO₂ Nanoparticles. *Journal of Nanoscience and Nanoparticles*, 16(10), 10991-10997. doi:10.1166/jnn.2016.13276
- Kubien, R. F., & Fletcher, A. N. (1983). Fluorescence quantum yields of some rhodamine dyes. *Journal of Luminescence*, 27(4), 455-462. doi:10.1016/0022-2313(82)90045-X
- Kumar, K. D., Kumar, G. P., & Reddy, K. S. (2015). Rapid microwave synthesis of reduced graphene oxide-supported TiO₂ nanostructures as high performance photocatalyst. *Materials Today: Proceedings*, 2(4-5), 3736-3742. doi:10.1016/j.matpr.2015.07.204
- Lai, Q., Luo, X.-p., & Zhu, S.-f. (Abril de 2016). Titania nanotube-graphene oxide hybrids with excellent photocatalytic activities. *New Carbon Materials*, 31(2), 121-128. doi:10.1016/S1872-5805(16)60007-0
- Laysandra, L., Sari, M. K., Soetaredjo, F. E., Foe, K., Putro, J. N., Kurniawan, A., . . . Ismadji, S. (Diciembre de 2017). Adsorption and photocatalytic performance of bentonite-titanium dioxide composites for methylene blue and rhodamine B decoloration. *Heliyon*, 3(12), e00488. doi:10.1016/j.heliyon.2017.e00488
- Legrini, O., Oliveros, E., & Braun, A. M. (1993). Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.*, 93(2), 671-698. doi:10.1021/cr00018a003
- Lerf, A., He, H., Forster, M., & Klinowski, J. (1998). Structure of Graphite Oxide Revisited. *Science*, 280(5647), 4477-4482. doi:10.1021/jp9731821
- Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D., . . . Ruoff, R. S. (05 de Enero de 2009). Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. *Science*, 324(5932), 1312-1314. doi:10.1126/science.1171245
- Li, X., Yu, J., Wageh, S., Al-Ghamdi, A. A., & Xie, J. (Noviembre de 2016). Graphene in Photocatalysis: A Review. *Small*, 12(48). doi:10.1002/sml.201600382
- Liang, D., Cui, C., Hu, H., Wang, Y., Xu, S., Ying, B., . . . Shen, H. (5 de Enero de 2014). One-step hydrothermal synthesis of anatase TiO₂/reduced graphene oxide nanocomposites with enhanced photocatalytic activity. *Journal of Alloys and Compounds*, 582, 236-240. doi:10.1016/j.jallcom.2013.08.062



- Lin, L., Wang, H., & Xu, P. (2017). Immobilized TiO₂-reduced graphene oxide nanocomposites on optical fibers as high performance photocatalysts for degradation of pharmaceuticals. *Chemical Engineering Journal*, 310(2), 389-398. doi:10.1016/j.cej.2016.04.024
- Lin, L.-Y., Nie, Y., Kavadiya, S., Soundappan, T., & Biswas, P. (15 de Mayo de 2017). N-doped reduced graphene oxide promoted nano TiO₂ as a bifunctional adsorbent/photocatalyst for CO₂ photoreduction: Effect of N species. *Chemical Engineering Journal*, 316, 449-460. doi:10.1016/j.cej.2017.01.125
- Lin, W.-D., Liao, C.-T., Chang, T.-C., Chen, S.-H., & Wu, R.-J. (31 de Marzo de 2015). Humidity sensing properties of novel graphene/TiO₂ composites by sol-gel process. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 209, 555-561. doi:10.1016/j.snb.2014.12.013
- Liu, R., Guo, W., Sun, B., Pang, J., Pei, M., & Zhou, G. (20 de Febrero de 2015). Composites of rutile TiO₂ nanorods loaded on graphene oxide nanosheet with enhanced electrochemical performance. *Electrochimica Acta*, 156, 274-282. doi:10.1016/j.electacta.2015.01.012
- Liu, S., Sun, H., Liu, S., & Wang, S. (Enero de 2013). Graphene facilitated visible light photodegradation of methylene blue over titanium dioxide photocatalysts. *Chemical Engineering Journal*, 214(1), 298-303. doi:10.1016/j.cej.2012.10.058
- Manrique-Losada, L., Laguna-Castillo, E. J., Osorio-Restrepo, E. A., Serna-Galvis, E. A., & Torres-Palma, R. A. (2017). Tratamiento de aguas contaminadas con colorantes mediante fotocatalisis con TiO₂ usando luz artificial y solar. *Producción + Limpia*, 12(2), 50-60. doi:10.22507/pml.v12n1a4
- Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlín, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., . . . Tour, J. M. (2010). Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano*, 4(8), 4806-4814. doi:10.1021/nn1006368
- McMurry, J. (2012). *Química Orgánica*. Ciudad de México: Cengage Learning Editores.
- Mendoza-Uribe, G., & Rodríguez-López, J. L. (Junio de 2007). La nanociencia y la nanotecnología: una revolución en curso. *Perfiles Latinoamericanos*, 14(29), 161-186. Obtenido de http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0188-76532007000100006
- Merck KGaA. (2019). *Merck*. Obtenido de Rhodamine B: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/r6626?lang=es®ion=MX>
- Mills, A., & Le Hunte, S. (1997). An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108(1), 1-35. doi:10.1016/S1010-6030(97)00118-4
- Mobeen, A., Magdalane, C. M., Shahina, S. J., Lakshmi, D., Sundaram, R., Ramalingam, G., . . . Kaviyarasu, K. (2019). Investigation on antibacterial and photocatalytic degradation of



- rhodamine-B dye under visible light irradiation by titanium molybdate nanoparticles prepared via microwave method. *Surfaces and Interfaces*, 100381. doi:10.1016/j.surfin.2019.100381
- Montiel-Palacios, E., Vergara-Sánchez, J., & Torres-Segundo, C. (2017). Degradación de colorantes en aguas residuales mediante oxidación. *Inventio*, 13(31), 35-42. Obtenido de <http://riaa.uaem.mx/xmlui/bitstream/handle/20.500.12055/834/490-2945-1-PB.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Morais, A., Longo, C., Araujo, J., Barroso, M., Durrant, J. R., & Nogueira, A. F. (28 de Enero de 2016). Nanocrystalline anatase TiO₂/reduced graphene oxide composite films as photoanodes for photoelectrochemical water splitting studies: the role of the reduced graphene oxide. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(4), 2608-2616. doi:10.1039/c5cp06707c
- Mosquera, E., Rosas-Laverde, N. M., & Guerrero, V. H. (2015). Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Dióxido de Titanio obtenidas por el método de sol-gel. *Revista Politécnica*, 36(3), 1-7. Obtenido de <https://revistapolitecnica.epn.edu.ec/images/revista/volumen36/tomo3/SintesisyCaracterizaciondeNanoparticulasdeDioxidodeTitanio.pdf>
- Muthirulan, P., Devi, C. N., & Sundaram, M. M. (Septiembre de 2014). A green approach to the fabrication of titania-graphene nanocomposites: Insights relevant to efficient photodegradation of Acid Orange 7 dye under solar irradiation. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 25, 219-230. doi:10.1016/j.mssp.2013.11.036
- Neppolian, B., Vinoth, R., Bianchi, C. L., & Ashokkumar, M. (Junio de 2015). Degradation of 4-chlorophenol and NO_x using ultrasonically synthesized TiO₂ loaded graphene oxide photocatalysts. *Science of Advanced Materials*, 7(6), 1149-1155. doi:10.1166/sam.2015.2244
- Ng, Y. H., Iwase, A., Kudo, A., & Amal, R. (2010). Reducing Graphene Oxide on a Visible-Light BiVO₄ Photocatalyst for an Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(17), 2607-2612. doi:10.1021/jz100978u
- Nguyen, P. T., Salim, C., Kurniawan, W., & Hinode, H. (Julio de 2014). A non-hydrolytic sol-gel synthesis of reduced graphene oxide/TiO₂ microsphere photocatalysts. *Catalysis Today*, 230, 166-173. doi:10.1016/j.cattod.2013.10.017
- Nishikiori, H., Hayashibe, M., & Fujii, T. (2013). Visible Light-Photocatalytic Activity of Sulfate-Doped Titanium Dioxide Prepared by the Sol-Gel Method. *Catalysts*, 3, 363-377. doi:10.3390/catal3020363



- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., . . . Firsov, A. A. (22 de Octubre de 2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306, 666-669. doi:10.1126/science.1102896
- Nowotny, J. (2008). Titanium dioxide-based semiconductors for solar-driven environmentally friendly applications: impact of point defects on performance. *Energy Environ. Sci.*, 1, 565-572. doi:https://doi.org/10.1039/B809111K
- Ochoa, Y., Ortigón, Y., & Rodríguez-Páez, J. E. (2010). Síntesis de TiO₂, fase anatasa, por el método sol-gel: estudio del efecto de la presencia de AcacH en el sistema. *Revista de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Antioquia*, 52, 29-40. Obtenido de <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=43016342003>
- Ollis, D. F. (1991). *Solar-Assisted Photocatalysis for Water Purification: Issues, Data, Questions*. (Vol. Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy). (E. Pelizzetti, & M. Schiavello, Edits.) Dordrecht: Springer.
- Parfitt, G. D. (1976). The Surface of Titanium Dioxide. (D. A. Cadenhead, & J. F. Danielli, Edits.) *Progress in Surface and Membrane Science*, 11, 181-226. doi:10.1016/B978-0-12-571811-0.50009-1
- Park, S., & Ruoff, R. S. (2009). Chemical methods for the production of graphenes. *Nature Nanotechnology*, 4, 217-224. Obtenido de <https://www.nature.com/articles/nnano.2009.58>
- Pendolino, F., & Armata, N. (2017). *Graphene Oxide in Environmental Remediation Process* (1 ed.). Madrid: Springer International Publishing. doi:10.1007/978-3-319-60429-9
- Pérez-Mas, A. M. (2013). *Influencia de la etapa de exfoliación en el proceso de obtención de óxidos de grafeno a partir de diferentes grafitos (Tesis de Maestría)*. Universidad de Oviedo, Oviedo.
- Primo, A., Corma, A., & García, H. (2011). Titania supported gold nanoparticles as photocatalyst. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(3), 886-910. doi:10.1039/C0CP00917B
- Qiu, J., Lai, C., Wang, Y., Li, S., & Zhang, S. (2014). Resilient mesoporous TiO₂/graphene nanocomposite for high rate performance lithium-ion batteries. *Chemical Engineering Journal*, 256, 247-254. doi:10.1016/j.cej.2014.06.116
- Ren, R., Yang, Z., & Shaw, L. L. (2000). Polymorphic transformation and powder characteristics of TiO₂ during high energy milling. *Journal of Materials Science*, 35(23), 6015-6026. doi:10.1023/A:1026751017284
- Rezaei, M., & Salem, S. (2016). Optimal TiO₂-graphene Oxide Nanocomposite for Photocatalytic Activity under Sunlight Condition: Synthesis, Characterization, and Kinetics. *International Journal of Chemical Kinetics*, 48(10), 573-583. doi:10.1002/kin.21013



- Rong, X., Qiu, F., Zhang, C., Fu, L., Wang, Y., & Yang, D. (Marzo de 2015). Preparation, characterization and photocatalytic application of TiO₂-graphene photocatalyst under visible light irradiation. *Ceramics International*, 41(2), 2502-2511. doi:10.1016/j.ceramint.2014.10.072
- Ross, J. R. (2012). *Heterogeneous Catalysis: Fundamentals and Applications*. Oxford: Elsevier.
- Sai Pavan, A. S., & Ramanan, S. R. (2016). A study on corrosion resistant graphene films on low alloy steel. *Applied Nanoscience*, 6(8), 1175-1181. doi:10.1007/s13204-016-0530-2
- Salgado-Tránsito, I. (2011). *Diseño, construcción y puesta en marcha de una planta solar de degradación fotocatalítica de aguas contaminadas (Tesis de Doctorado)*. Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Investigación en Energía, Temizco, Morelos. Obtenido de http://www.concentracionsolar.org.mx/images/pdf/tesis/d7_ivan_salgado.pdf
- Satterfield, C. (1991). *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*. Nueva York: McGraw-Hill.
- Scopus. (2019). *Scopus*. (Elsevier, Editor) Obtenido de <https://www.scopus.com/freelookup/form/author.uri>
- Sellappan, R., Sun, J., Galeckas, A., Lindvall, N., Yurgens, A., Kuznetsov, A., & Chakarov, D. (2013). Influence of graphene synthesizing techniques on the photocatalytic performance of graphene-TiO₂ nanocomposites. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(37), 15528-15537. doi:10.1039/C3CP52457D
- Shalan, A. E., Elseman, A. M., & Rashad, M. M. (2018). Controlling the Microstructure and Properties of Titanium Dioxide for Efficient Solar Cells. En D. Yang, & D. Yang (Ed.), *Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment* (pág. 351). IntechOpen. doi:10.5772/intechopen.72494
- Sim, L. C., Leong, K. H., Ibrahim, S., & Saravanan, P. (2014). Graphene oxide and Ag engulfed TiO₂ nanotube arrays for enhanced electron mobility and visible-light-driven photocatalytic performance. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(15), 5315-5322. doi:10.1039/C3TA14857B
- Sivudu, K., & Mahajan, Y. (2012). Mass production of high quality graphene: An analysis of worldwide patents. *Nanotech Insights*. Obtenido de <https://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=25744.php>
- Smart, L., Moore, E., Quintana-Owen, P., & Castellanos-Román, M. A. (1995). *Química del estado sólido: Una introducción*. Wilmington, Delaware, Estados Unidos: Addison-Wesley Iberoamericana.
- Smith, J. M. (1979). *Chemical Engineering Kinetics*. La Habana, Cuba: Editorial Revolucionaria.



- Smith, W. F., & Hashemi, J. (2006). *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales* (4 ed.). (G. Nagore-Cázares, & P. A. González-Caver, Trans.) Ciudad de México: McGraw-Hill Interamericana Editores.
- Snare, M. J., Treloar, F. E., Ghiggino, K. P., & Thistlethwaite, P. J. (1982). The photophysics of rhodamine B. *Journal of Photochemistry*, 18(4), 335-346. doi:10.1016/0047-2670(82)87023-8
- Sohail, M., Xue, H., Jiao, Q., Li, H., Khan, K., Wang, S., & Zhao, Y. (Junio de 2017). Synthesis of well-dispersed TiO₂@reduced graphene oxide (rGO) nanocomposites and their photocatalytic properties. *Materials Research Bulletin*, 90, 125-130. doi:10.1016/j.materresbull.2017.02.025
- Solís-Fernández, P., Paredes, J. I., Cosío, A., Martínez-Alonso, A., & Tascón, J. (15 de Abril de 2010). A comparison between physically and chemically driven etching in the oxidation of graphite surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 344(2), 451-459. doi:10.1016/j.jcis.2010.01.018
- Štengl, V., Henych, J., Bludská, J., Ecorchard, P., & Kormunda, M. (Mayo de 2015). A green method of graphene preparation in an alkaline environment. *Ultrasonics Sonochemistry*, 24, 65-71. doi:10.1016/j.ultsonch.2014.11.010
- Subrahmanyam, K. S., Vivekchand, S., Govindaraj, A., & Rao, C. (2008). A study of graphenes prepared by different methods: characterization, properties and solubilization. *Journal of Materials Chemistry*, 18(13), 1517-1523. Obtenido de <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2008/jm/b716536f/unauth#!divAbstract>
- Tagmatarchis, N. (Ed.). (2012). *Advances in Carbon Nanomaterials: Science and Applications* (1 ed.). Singapur: Pan Stanford Publishing.
- Torres-Silva, H., & López-Bonilla, J. L. (2011). Aspectos quirales del grafeno. *Ingeniare. Revista Chilena de ingeniería*, 19(1), 67-75. Obtenido de https://scielo.conicyt.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0718-33052011000100008
- Trapalis, A., Todorova, N., Giannakopoulou, T., Boukos, N., Speliotis, T., Dimotikali, D., & Yu, J. (Enero de 2016). TiO₂/graphene composite photocatalysts for NO_x removal: A comparison of surfactant-stabilized graphene and reduced graphene oxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 180, 637-647. doi:10.1016/j.apcatb.2015.07.009
- Umrao, S., Abraham, S., Theil, F., Pandey, S., Ciobota, V., Shukla, P., . . . Srivastava, A. (2014). A possible mechanism for the emergence of an additional band gap due to a Ti–O–C bond in the TiO₂–graphene hybrid system for enhanced photodegradation of methylene blue under visible light. *RSC Advances*, 4(104), 59890. doi:10.1039/C4RA10572A



- Ung-Medina, F. (2012). *Estudio de la actividad fotocatalítica de Dióxido de Titanio, obtenido por síntesis solvo-hidrotérmica asistida por microondas (Tesis de Maestría)*. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Facultad de Ingeniería Química, Morelia.
- Vajtai, R. (Ed.). (2013). *Springer Handbook of Nanomaterials* (1 ed.). Berlín: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. doi:10.1007/978-3-642-20595-8
- Varadavenkatesan, T., Lyubchik, E., Pai, S., Pugazhendhi, A., Vinayagam, R., & Selvaraj, R. (10 de Septiembre de 2019). Photocatalytic degradation of Rhodamine B by zinc oxide nanoparticles synthesized using the leaf extract of *Cyanometra ramiflora*. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 111621. doi:10.1016/j.jphotobiol.2019.111621
- Vargas-Urbano, M. A., Ochoa-Muñoz, Y. H., Ortigón-Fernández, Y., Mosquera, P., Rodríguez-Páez, J. E., & Camargo-Amado, R. J. (Julio-diciembre de 2011). Nanopartículas de TiO₂, fase anatasa, sintetizadas por métodos químicos. *Ingeniería y Desarrollo. Universidad del Norte*, 29(2), 186-201. Obtenido de <http://www.scielo.org.co/pdf/inde/v29n2/v29n2a04.pdf>
- Wade, L. (2011). *Química Orgánica, Volumen I*. México: Pearson Educación.
- Walas, S. (1979). *Cinética de Reacciones Químicas*. La Habana, Cuba: Ed. Pueblo y Educación.
- Wang, P., Zhan, S., Yuguo, X., Ma, S., Zhou, Q., & Li, Y. (2017). The Fundamental Role and Mechanism of Reduced Graphene Oxide in rGO/Pt-TiO₂ Nanocomposite for High-performance Photocatalytic Water Splitting. *Applied Catalysis B: Environmental*, 207, 335-346. doi:10.1016/j.apcatb.2017.02.031
- Wang, W., Yu, J., Xiang, Q., & Cheng, B. (30 de Mayo de 2012). Enhanced photocatalytic activity of hierarchical macro/mesoporous TiO₂-graphene composites for photodegradation of acetone in air. *Applied Catalysis B: Environmental*, 119-120, 109-116. doi:10.1016/j.apcatb.2012.02.035
- Warner, J. H., Schäfel, F., Bachmatiuk, A., & Rummeli, M. H. (2013). *Graphene: Fundamentals and Emergent Applications*. Oxford: Elsevier.
- Wisniak, J. (Enero de 2010). The History of Catalysis. From the Beginning to Nobel Prizes. *Educación Química*, 21(1), 60-69. doi:10.1016/S0187-893X(18)30074-0
- Wu, J.-M., Huang, B., & Zeng, Y.-H. (21 de Febrero de 2006). Low-temperature deposition of anatase thin films on titanium substrates and their abilities to photodegrade Rhodamine B in water. *Thin Solid Films*, 497(1-2), 292-298. doi:10.1016/j.tsf.2005.10.066
- Xu, C., Yuan, R.-s., & Wang, X. (2014). Selective reduction of graphene oxide. *New Carbon Materials*, 29(1), 61-66. doi:10.1016/S1872-5805(14)60126-8



- Xu, Y., Sheng, K., Li, C., & Shi, G. (2010). Self-assembled graphene hydrogel via a one-step hydrothermal process. *ACS Nano*, 4(7), 4324-4330. doi:10.1021/nn101187z
- Yadav, H. M., & Kim, J.-S. (15 de Diciembre de 2016). Solvothermal synthesis of anatasa TiO₂-graphene oxide nanocomposites and their photocatalytic performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 688, 123-129. doi:10.1016/j.jallcom.2016.07.133
- Zhang, J., Yang, H., Shen, G., Cheng, P., Zhang, J., & Guo, S. (2009). Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid. *Chemical Communications*, 46, 1112-1114. doi:10.1039/B917705A
- Zhang, K., Kemp, K. C., & Chandra, V. (15 de Agosto de 2012). Synthesis of Fullerene, Carbon Nanotube, Graphene-TiO₂ nanocomposite photocatalysts for Selective Oxidation: A comparative study. *Materials Letters*, 81, 127-130. doi:10.1016/j.matlet.2012.05.002
- Zhang, L., Yu, W., Ma, D., Sun, Z., & Zhang, Q. (2016). Fabrication of TiO₂/GO composites by feasible ultrasonic method with improved photocatalytic activity. *Advances in Engineering Research*, 63. Obtenido de https://www.researchgate.net/publication/312037398_Fabrication_of_TiO2GO_Composites_by_Feasible_Ultrasonic_Method_with_Improved_Photocatalytic_Activity
- Zhang, N., Li, B., Songmei, L., & Yang, S. (1 de Noviembre de 2017). Graphene-supported mesoporous titania nanosheets for efficient photodegradation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 505, 711-718. doi:10.1016/j.jcis.2017.06.063
- Zhang, Q., Wang, J. J., Lin, C.-F., Jing, Y. H., & Chang, C.-T. (Febrero de 2015). Photoreduction of carbon dioxide by graphene-titania and zeolite-titania composites under low-intensity irradiation. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 30, 162-168. doi:10.1016/j.mssp.2014.09.049
- Zhang, Y., Ali, S., Dervishi, E., Xu, Y., & Li, Z. (2010). Cytotoxicity effects of graphene and single-wall carbon nanotubes in neural pheochromocytoma-derived pc12 cells. 4(6), 3181-3186. doi:10.1021/nn1007176
- Zhang, Y.-y., Jia, Y., Xu, G.-g., He, Y.-n., & Kang, W. (8 de Junio de 2015). Photocatalytic Reduction of Nitrite over TiO₂-Graphene Oxide Composites. *Environmental Engineering Science*, 32(7), 631-636. doi:10.1089/ees.2014.0331
- Zurita-Luna, U. (2013). *Síntesis de los compuestos TiO₂ y TiO₂-Fe por el método asistido vía microondas (Tesis de Maestría)*. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Facultad de Ingeniería Química, Morelia.



XI. ANEXOS

Anexo A. Cinéticas relacionadas con los ensayos de fotocatalisis sobre rodamina B.

Radiación UV

Tiempo (min)	AST						
	C	C*10	ln C	1/C	C/C ₀	ln C ₀ /C	%Degradación
0	1.682318541	16.82318541	2.822758019	0.059441775	1	0	0
15	1.524423805	15.24423805	2.724201599	0.065598556	0.906144566	0.098556421	9.3855434
30	1.285517716	12.85517716	2.553746622	0.077789671	0.764134547	0.269011397	23.58654534
45	1.316821465	13.16821465	2.577805945	0.075940439	0.782742051	0.244952074	21.72579491
60	1.330065359	13.30065359	2.587813176	0.075184275	0.790614457	0.234944843	20.93855434
75	1.283281734	12.83281734	2.552005744	0.077925211	0.762805439	0.270752275	23.71945609
90	1.246130031	12.46130031	2.522627867	0.080248447	0.740721808	0.300130153	25.92781924
105	1.165290678	11.65290678	2.455555658	0.085815498	0.692669461	0.367202362	30.73305388
120	0.957000344	9.57000344	2.258633565	0.10449317	0.56885799	0.564124454	43.114201



Tiempo (min)	A600						
	C	C*10	ln C	1/C	C/C0	ln C0/C	%Degradación
0	1.684382525	16.84382525	2.823984136	0.059368937	1	0	0
15	1.55503956	15.5503956	2.744086079	0.064307046	0.923210456	0.079898057	7.678954355
30	1.363949088	13.63949088	2.612969327	0.07331652	0.809762075	0.211014809	19.0237925
45	0.907636739	9.076367389	2.205674045	0.110176236	0.538854284	0.61831009	46.11457163
60	0.612831097	6.128310974	1.812919177	0.163177098	0.363831308	1.011064958	63.61686919
75	0.488992088	4.889920881	1.587176124	0.204502286	0.290309405	1.236808012	70.96905953
90	0.320261438	3.202614379	1.16396747	0.312244898	0.190135811	1.660016666	80.98641887
105	0.219126247	2.19126247	0.784477848	0.456357928	0.130092924	2.039506288	86.99070765
120	0.156518748	1.565187479	0.448005611	0.638901099	0.092923517	2.375978524	90.70764832

Tiempo (min)	AGO(H)ST						
	C	C*10	ln C	1/C	C/C0	ln C0/C	%Degradación
0	1.698314413	16.98314413	2.832221331	0.058881912	1	0	0
15	1.653250774	16.53250774	2.805328609	0.060486891	0.973465667	0.026892722	2.653433259
30	1.668214654	16.68214654	2.814339078	0.059944324	0.982276686	0.017882252	1.772331375
45	1.554523564	15.54523564	2.743754202	0.064328391	0.915333198	0.088467129	8.46668017
60	1.428620571	14.28620571	2.659294436	0.069997592	0.841199109	0.172926895	15.88008912
75	1.405744754	14.05744754	2.643152329	0.07113667	0.82772939	0.189069001	17.22706097
90	1.230650155	12.30650155	2.510127704	0.081257862	0.724630342	0.322093627	27.53696577



Tiempo (min)	AGO(H+)ST						
	C	C*10	ln C	1/C	C/C ₀	ln C ₀ /C	%Degradación
0	1.74871001	17.4871001	2.861463472	0.05718501	1	0	0
15	1.697110423	16.97110423	2.831512147	0.058923685	0.970492771	0.029951325	2.950722927
30	1.558135535	15.58135535	2.74607503	0.064179269	0.891019967	0.115388443	10.89800334
45	1.547127623	15.47127623	2.738985158	0.064635909	0.884725091	0.122478314	11.5274909
60	1.402132783	14.02132783	2.640579587	0.071319921	0.801809777	0.220883885	19.81902233
75	1.317165463	13.17165463	2.578067144	0.075920606	0.753221206	0.283396328	24.67787941
90	1.290677675	12.90677675	2.557752503	0.077478678	0.738074162	0.30371097	26.19258385

Tiempo (min)	AGO(H)600						
	C	C*10	ln C	1/C	C/C ₀	ln C ₀ /C	%Degradación
0	2.096147231	20.96147231	3.042686101	0.047706573	1	0	0
15	1.789817681	17.89817681	2.884698854	0.055871613	0.853860671	0.157987247	14.61393288
30	1.634674923	16.34674923	2.794029053	0.061174242	0.779847378	0.248657047	22.01526216
45	1.427760578	14.27760578	2.65869228	0.070039754	0.681135636	0.38399382	31.88643637
60	1.233058136	12.33058136	2.512082466	0.081099177	0.588249774	0.530603635	41.17502257
75	1.091159271	10.91159271	2.389825775	0.091645649	0.520554689	0.652860326	47.94453106
90	1.020123839	10.20123839	2.322509124	0.098027314	0.48666612	0.720176977	51.33338804



Tiempo (min)	AGO(H+)-600						
	C	C*10	ln C	1/C	C/C ₀	ln C ₀ /C	%Degradación
0	1.655486756	16.55486756	2.806680171	0.060405195	1	0	0
15	1.325421397	13.25421397	2.584315537	0.075447703	0.800623377	0.222364634	19.96462755
30	1.374957	13.74957	2.621007551	0.072729547	0.830545455	0.18567262	16.96837287
45	1.077743378	10.77743378	2.377454483	0.092786467	0.651012987	0.429225688	34.94590096
60	0.961988304	9.619883041	2.263832107	0.103951368	0.581090909	0.542848064	41.94756554
75	0.767285862	7.672858617	2.037689247	0.130329523	0.463480519	0.768990924	53.72451103
90	0.695390437	6.953904369	1.939303282	0.143804106	0.420051948	0.86737689	58.07324178

Tiempo (min)	B450						
	C	C*10	ln C	1/C	C/C ₀	ln C ₀ /C	%Degradación
0	1.738562092	17.38562092	2.85564348	0.057518797	1	0	0
15	1.089095287	10.89095287	2.387932433	0.09181933	0.626434507	0.467711048	37.35654927
30	0.750945992	7.509459924	2.016163549	0.133165369	0.431935101	0.839479931	56.80648991
45	0.402304782	4.023047816	1.392039778	0.248567764	0.231400871	1.463603702	76.85991294
60	0.235982112	2.359821121	0.85858582	0.423760933	0.135734072	1.99705766	86.4265928
75	0.060371517	0.60371517	-0.504652765	1.656410256	0.03472497	3.360296245	96.52750297
90	0.008943928	0.089439284	-2.41419527	11.18076923	0.00514444	5.26983875	99.485556



Tiempo (min)	B600						
	C	C*10	ln C	1/C	C/C ₀	ln C ₀ /C	%Degradación
0	1.660474716	16.60474716	2.809688628	0.060223741	1	0	0
15	1.363949088	13.63949088	2.612969327	0.07331652	0.821421173	0.196719302	17.85788274
30	0.907636739	9.076367389	2.205674045	0.110176236	0.546612803	0.604014583	45.3387197
45	0.612831097	6.128310974	1.812919177	0.163177098	0.369069816	0.996769451	63.09301844
60	0.488992088	4.889920881	1.587176124	0.204502286	0.294489331	1.222512505	70.55106692
75	0.320261438	3.202614379	1.16396747	0.312244898	0.19287342	1.645721158	80.71265797
90	0.23374613	2.3374613	0.849065426	0.42781457	0.140770665	1.960623202	85.9229335
105	0.160818713	1.608187135	0.475107541	0.621818182	0.096851046	2.334581087	90.31489538
120	0.12246302	1.224630203	0.202638923	0.816573034	0.073751813	2.607049705	92.62481873

Tiempo (min)	BGO(H)450						
	C	C*10	ln C	1/C	C/C ₀	ln C ₀ /C	%Degradación
0	2.182318541	21.82318541	3.082972956	0.045822825	1	0	0
15	1.634674923	16.34674923	2.794029053	0.061174242	0.749054224	0.288943902	25.09457755
30	1.656690746	16.56690746	2.807407179	0.060361296	0.759142497	0.275565776	24.08575032
45	1.590815273	15.90815273	2.766831728	0.06286085	0.728956494	0.316141227	27.10435057
60	1.541451668	15.41451668	2.735309707	0.064873912	0.706336696	0.347663249	29.36633039
75	1.36756106	13.6756106	2.615613998	0.073122878	0.626655107	0.467358958	37.33448928
90	1.356725146	13.56725146	2.607658908	0.073706897	0.621689786	0.475314048	37.83102144
105	1.132954936	11.32954936	2.427414301	0.088264764	0.519151955	0.655558655	48.08480454
120	1.105435157	11.05435157	2.402824157	0.090462113	0.506541614	0.680148799	49.34583859



Tiempo (min)	BGO(H+)450						
	C	C*10	ln C	1/C	C/C ₀	ln C ₀ /C	%Degradación
0	1.873409013	18.73409013	2.930344866	0.053378627	1	0	0
15	1.572411421	15.72411421	2.755195471	0.063596587	0.83933162	0.175149395	16.06683805
30	1.383900929	13.83900929	2.627491364	0.072259508	0.738707308	0.302853501	26.12926919
45	1.262985896	12.62985896	2.536063769	0.079177448	0.674164524	0.394281096	32.58354756
60	1.022703818	10.22703818	2.325035015	0.09778002	0.545905252	0.60530985	45.40947484
75	0.897660819	8.976608187	2.194622104	0.111400651	0.479159016	0.735722762	52.08409842
90	0.690402477	6.904024768	1.932104541	0.144843049	0.36852736	0.998240324	63.14726405
105	0.608015136	6.080151359	1.80502959	0.16446959	0.324550129	1.125315275	67.54498715
120	0.521499828	5.21499828	1.651538759	0.191754617	0.278369445	1.278806107	72.16305545

Tiempo (min)	BGO(H)600						
	C	C*10	ln C	1/C	C/C ₀	ln C ₀ /C	%Degradación
0	2.299793602	22.99793602	3.135404473	0.043482163	1	0	0
15	1.697282422	16.97282422	2.83161349	0.058917714	0.738015107	0.303790984	26.19848927
30	1.575335397	15.75335397	2.757053293	0.063478546	0.684989904	0.37835118	31.50100965
45	1.474716202	14.74716202	2.691050659	0.067809657	0.641238501	0.444353814	35.87614988
60	1.353113175	13.53113175	2.604993086	0.073903648	0.588362875	0.530411387	41.16371251
75	1.128310974	11.28310974	2.423306894	0.088628049	0.490614015	0.71209758	50.93859846
90	0.98004816	9.800481596	2.282431527	0.102035802	0.426146137	0.852972947	57.38538628



Tiempo (min)	BGO(H+)600						
	C	C*10	ln C	1/C	C/C ₀	ln C ₀ /C	%Degradación
0	2.160990712	21.60990712	3.073151873	0.046275072	1	0	0
15	1.796353629	17.96353629	2.888343942	0.055668326	0.831263929	0.184807931	16.87360713
30	1.703818369	17.03818369	2.835456925	0.058691702	0.788443171	0.237694948	21.1556829
45	1.63501892	16.3501892	2.794239469	0.061161372	0.756606176	0.278912403	24.33938236
60	1.30495356	13.0495356	2.568752547	0.076631079	0.603868195	0.504399325	39.61318052
75	1.245958032	12.45958032	2.522489831	0.080259525	0.576567972	0.550662042	42.3432028
90	1.139146887	11.39146887	2.43286473	0.087784992	0.527141038	0.640287142	47.28589621



Radiación visible

Tiempo (min)	AST						
	C	C*10	ln C	1/C	C/C ₀	ln C ₀ /C	%Degradación
0	1.874613003	18.74613003	2.930987333	0.053344344	1	0	0
15	1.83126935	18.3126935	2.907594453	0.054606932	0.976878613	0.02339288	2.312138728
30	1.753181975	17.53181975	2.864017501	0.057039145	0.935223415	0.066969832	6.477658501
45	1.725318197	17.25318197	2.847996589	0.057960323	0.920359666	0.082990744	7.964033398
60	1.706914345	17.06914345	2.837272357	0.058585248	0.910542252	0.093714976	8.945774842
75	1.653594771	16.53594771	2.80553666	0.060474308	0.882099275	0.125450672	11.79007248
90	1.603027176	16.03027176	2.77447892	0.062381974	0.855124323	0.156508413	14.48756767
105	1.56879945	15.6879945	2.752895738	0.063743011	0.836865768	0.178091595	16.31342325
120	1.523907809	15.23907809	2.723863055	0.065620767	0.812918616	0.207124277	18.70813836

Tiempo (min)	B600						
	C	C*10	ln C	1/C	C/C ₀	ln C ₀ /C	%Degradación
0	1.828345373	18.28345373	2.905996483	0.054694262	1	0	0
15	1.75128999	17.5128999	2.862937746	0.057100766	0.957855127	0.043058737	4.2144873
30	1.72119023	17.2119023	2.845601139	0.05809933	0.941392286	0.060395344	5.860771402
45	1.706914345	17.06914345	2.837272357	0.058585248	0.933584196	0.068724127	6.641580433
60	1.644306846	16.44306846	2.799904018	0.0608159	0.899341486	0.106092465	10.06585136
75	1.502751978	15.02751978	2.709883172	0.066544581	0.821919097	0.196113311	17.80809031
90	1.443412453	14.43412453	2.669595162	0.069280267	0.789463782	0.236401321	21.05362183
105	1.338321293	13.38321293	2.594001155	0.074720473	0.731984948	0.311995328	26.80150517



Tiempo (min)	BGO(H)450						
	C	C*10	ln C	1/C	C/C ₀	ln C ₀ /C	%Degradación
0	2.181630547	21.81630547	3.082657648	0.045837275	1	0	0
15	2.067079463	20.67079463	3.028721817	0.048377434	0.947492904	0.053935831	5.250709555
30	1.982972136	19.82972136	2.987181891	0.050429352	0.908940397	0.095475756	9.105960265
45	1.904712762	19.04712762	2.946916309	0.052501355	0.873068433	0.135741338	12.69315673
60	1.887340901	18.87340901	2.937754001	0.052984599	0.865105645	0.144903647	13.48943551
75	1.655486756	16.55486756	2.806680171	0.060405195	0.758830022	0.275977477	24.11699779
90	1.733230134	17.33230134	2.85257189	0.057695743	0.794465468	0.230085757	20.55345317
105	1.627622979	16.27622979	2.789705748	0.06143929	0.746058026	0.292951899	25.39419741
120	1.461816305	14.61816305	2.6822648	0.068408048	0.670056764	0.400392847	32.99432356



