

**EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS DEL
NANOCOMPOSITO rGO@TiO₂ PARA DEGRADAR COLORANTES**

**NICOLÁS ANDRÉS BONETT DAZA
CARLOS IVAN SARMIENTO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2017

**EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS DEL
NANOCOMPOSITO (rGO@TiO₂) PARA DEGRADAR COLORANTES**

**NICOLÁS ANDRÉS BONETT DAZA
CARLOS IVAN SARMIENTO**

Trabajo de grado para optar al título de: Ingeniero Químico

Directora

**LUZ MARINA BALLESTEROS RUEDA
Ph. D. en Electroquímica, Ciencia y Tecnología**

Codirector

**ENRIQUE MEJÍA OSPINO
Ph. D en Ciencias Químicas**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2017

Expreso mi sincera gratitud:

A Dios, por su infinita bondad y misericordia sin medida. A mis Padres Juan Carlos y Carmen Yaneth, por su amor imperecedero, los valores inculcados y su apoyo constante. A mis hermanas Laura María y Martha Lucía, el mayor regalo que me ha brindado la vida.

A mi abuela Carmen, por el tiempo, amor y consejos que supo regalarme en vida.

Nicolás Andrés Bonett Daza

Dedicado de manera especial a:

A Dios, por su infinito amor, bondad y misericordia sin medida. A estas queridas personas, que hicieron el papel de mi madre Hilda María Moreno Mora, Nohemí Ferreira Acevedo y Alba Rosa Sánchez, por su amor, paciencia y consejo incondicional, quienes desde el principio animaron este viaje y nunca desanimaron en su motivación para hoy cumplir con esta meta. Son y seguirán siendo mi fortaleza. A mi abuela Mina, por el consejo, y apoyo que ha brindado en mi caminar. A Teódulo Hernández que además de un amigo, cuyos consejos enriquecen el caminar, fue un gran apoyo para cumplir mis objetivos.

Carlos Ivan Sarmiento

AGRADECIMIENTOS

Al todopoderoso que en su infinita misericordia nos provee de todas las cosas necesarias para lograr las metas propuestas, además de enriquecernos de fortaleza y entendimiento para afrontar los diversos objetivos a lo largo del camino trazado.

A los Profesores Luz Marina Ballesteros y Enrique Mejía, por su apoyo desde el primer día, su excelente disposición y cada uno de los conocimientos transmitidos durante este valioso tiempo.

Al Químico Nelson Gutiérrez y al Profesor Rafael Cabanzo, por su invaluable colaboración en las labores de investigación.

A los laboratoristas encargados del SEM y DRX de la Universidad Industrial de Santander Sede Guatiguará. De igual manera, a la Escuela de Ingeniería Química, en especial, al Químico Hector Joaquín Orozco por facilitar el desarrollo de este proyecto.

A los miembros del Centro de Investigación en Catálisis (CICAT) y del Laboratorio de Espectroscopía Atómica molecular (LEAM), por abrirnos las puertas para el desarrollo de nuestro trabajo y permitirnos cumplir este sueño.

A nuestros familiares más cercanos y compañeros de la Escuela de Ingeniería Química, porque sin ellos, esto no hubiese sido posible.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	17
1. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA.....	24
1.1 REACTIVOS Y EQUIPOS.....	24
1.2. DETERMINACIÓN DE LA FORMULACIÓN DEL NANOCOMPOSITO (rGO@TiO ₂) Y LAS CONDICIONES DEL PROCESO FOTOCATALÍTICO	25
1.3. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA.....	25
1.4. CARACTERIZACIONES FISICOQUÍMICAS	26
1.4.1. Adsorción y desorción de nitrógeno.....	26
1.4.2. Difracción de Rayos X (DRX).....	26
1.4.3. Espectroscopía RAMAN	26
1.4.4. Análisis infrarrojo (FTIR)	27
1.4.5. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	27
1.4.6. Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS).....	27
2. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	28
2.1. DETERMINACIÓN DE LA FORMULACIÓN DEL NANOCOMPOSITO (rGO@TiO ₂) Y LAS CONDICIONES DEL PROCESO FOTOCATALÍTICO.....	28
2.2. EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA.	30
2.2.1. Evaluación fotocatalítica del MB	31
2.2.2. Evaluación fotocatalítica del OII.....	34
2.3 CARACTERIZACIONES FISICOQUÍMICAS	38
2.3.1. Adsorción y Desorción de Nitrógeno.....	38
2.3.2 Difracción de Rayos X (DRX).....	39
2.3.3. Análisis Infrarrojo (FTIR).....	41

2.3.4. Espectroscopía RAMAN	42
2.3.5. Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS).....	43
2.3.6. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	44
3. CONCLUSIONES	46
4. RECOMENDACIONES.....	47
CITAS BIBLIOGRÁFICAS.....	48
BIBLIOGRAFÍA.....	53
ANEXOS.....	55

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Técnicas de carácter físico, químico y biológico empleadas para el tratamiento de aguas residuales industriales	18
Figura 2. Representación del enlace sinérgico que se presenta entre el rGO y TiO ₂ durante los procesos degradativos de los colorantes.	21
Figura 3. (a) Estructura química MB (3,7-Bis(Dimetilamino) Fenazotionina cloruro) y (b) Estructura del OII (Ácido sulfónico de 4-Dimetilaminoazobenceno)	23
Figura 4. Esquema de la metodología de investigación.....	24
Figura 5. Actividad catalítica del nanocomposito rGO@TiO ₂ con relaciones másicas 2:1 y 8:1 bajo radiación solar a) MB b) OII.....	28
Figura 6. Actividad catalítica de la solución de MB bajo radiación solar, luz solar simulada UV-Vis y oscuridad con concentración de rGO@TiO ₂ de 0,2 g/L (relación másica 1:7)	32
Figura 7. Actividad catalítica de la solución de MB bajo radiación solar, luz simulada UV-Vis y oscuridad con concentración de rGO@TiO ₂ de 0,4 g/L (relación másica 1:7)	32
Figura 8. Cinética fotocatalítica del MB con concentración a) 0,2 [g/L] y b) 0,4 [g/L] de nanocomposito (relación másica 1:7)	33
Figura 9. Actividad catalítica de OII bajo radiación solar, luz simulada UV-Vis y oscuridad con concentración de 0,2 [g/L] de rGO@TiO ₂ (relación másica 1:7)	35
Figura 10. Actividad catalítica de OII bajo radiación solar, luz simulada UV-Vis y oscuridad con concentración de 0,4 [g/L] de rGO@TiO ₂ (relación másica 1:7)	36
Figura 11. Cinética fotocatalítica de OII con nanocomposito rGO@TiO ₂ (relación másica 1:7) con concentraciones de a) 0,2 [g/L] y b) 0,4 [g/L].....	38
Figura 12. Isoterma del fotocatalizador rGO@TiO ₂ (relación másica 1:7)	39

Figura 13. Espectro DRX de TiO ₂ (línea verde), rGO (línea roja) y rGO@TiO ₂ con relación másica 1:7 (línea azul)	40
Figura 14. Espectros FTIR a) rGO@TiO ₂ (relación másica 1:7) y b). rGO	41
Figura 15. Espectros RAMAN de: a) rGO, b) TiO ₂ y c) rGO@TiO ₂ (relación másica 1:7).....	43
Figura 16. Función modificada de Kubelka-Munk para determinación del valor de Band Gap del rGO@TiO ₂ (relación másica 1:7)	44
Figura 17. Micrografía SEM, rGO@TiO ₂ (relación másica 1:7) a) 500 μm, b) 20 μm y c) 2 μm	44
Figura 18. Microanálisis elemental EDS de rGO@TiO ₂	45

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Inspección de los efectos de adsorción y degradación de los colorantes con catalizadores de origen mecánico.....	29
Tabla 2. Parámetros cinéticos de la fotodegradación de MB.....	34
Tabla 3. Parámetros cinéticos de la fotodegradación de OII	37
Tabla 4. Inspección de los efectos de adsorción y degradación de los colorantes con catalizador <i>in situ</i> en irradiación solar	30
Tabla 5. Propiedades texturales de los catalizadores.....	39

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Montaje para pruebas de oscuridad	55
Anexo B. Reactor de luz simulada UV-Vis.....	56
Anexo C. Curvas de calibración para colorantes	57
Anexo D. Cálculo de relación másica del nanocomposito	58
Anexo E. Registro fotográfico de la actividad fotocatalítica del rGO@TiO ₂ (1:7) y medición de la radiación solar instantánea.....	59
Anexo F. Determinación de la energía de banda prohibida del rGO@TiO ₂ (band-gap).....	63
Anexo G. Cinética de adsorción de los colorantes.....	65
Anexo H. Síntesis del nanocomposito <i>in situ</i>	66

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

OII	Orange II
MB	Methylene Blue
UV	Ultravioleta
Vis	Visible
BC	Banda de Conducción
BV	Banda Valencia
K-M	Kubelka-Munk
Redox	Óxido-Reducción
e^-_{BC}	Electrón
h^+_{BV}	Hueco
rGO	Óxido de Grafeno Reducido
GO	Óxido de Grafeno
TiO ₂	Dióxido de Titanio
OH ⁻	Hidroxilo
O ₂ ⁻	Superóxido
CCD	charge-coupled device (dispositivo de carga acoplada)
FTIR	Fourier-Transform Infrared Spectroscopy

RESUMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS DEL NANOCOMPOSITO rGO@TiO₂ PARA DEGRADAR COLORANTES*

AUTORES: NICOLÁS ANDRÉS BONETT DAZA, CARLOS IVAN SARMIENTO**

PALABRAS CLAVES: FOTOREACCIÓN, NANOCOMPOSITO, TiO₂, ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO, LUZ SOLAR, COLORANTES

DESCRIPCIÓN:

La fotodegradación de colorantes y en general de cualquier compuesto orgánico, es un proceso complejo que agrupa distintas etapas fisicoquímicas, entre ellas: adsorción, fotorreacción y eliminación del agente contaminante. Un alto porcentaje de los procesos catalíticos, suelen emplear TiO₂ como un material eficiente en la destrucción del grupo funcional representativo de las sustancias recalcitrantes. No obstante, este compuesto presenta algunas limitaciones relacionadas con el escaso margen de absorción de energía UV del espectro solar y la rápida recombinación del par electrón-hueco.

Por este motivo, se efectuó la evaluación de las propiedades fotocatalíticas de un nanocomposito de rGO@TiO₂ aplicado a degradación de Azul de Metileno y Orange II. Para analizar el comportamiento de la actividad fotocatalítica, se desarrollaron reacciones con dos concentraciones preestablecidas de catalizador 0,2 y 0,4 [g/L] bajo radiación de luz solar, luz simulada UV-Vis y en oscuridad, las cuales se ajustaron a una dinámica de primer orden, registrando el Azul de Metileno, una mejor fotoactividad en comparación con el Orange II. Para conocer las propiedades fisicoquímicas del catalizador, se realizaron caracterizaciones SEM, Raman, IR, Rayos X, Reflectancia Difusa, Desorción-Adsorción N₂. La fotoactividad degradativa de ambos colorantes se debió esencialmente al rol desempeñado por el rGO en el proceso, ya que a través de la reducción de GO, se eliminaron sustancialmente de la superficie del catalizador los grupos funcionales que contenían oxígeno, dando lugar a un aumento de las interacciones entre los enlaces π - π , que a su vez facilitaron el establecimiento de una mayor atracción electrostática entre el catalizador y los compuestos orgánicos.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Directora: Luz Marina Ballesteros Rueda, PhD. Codirector: Enrique Mejía Ospino, PhD.

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF THE PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF THE NANOCOMPOSITE rGO@TiO₂ TO DEGRADE DYES*

AUTHORS: NICOLÁS ANDRÉS BONETT DAZA, CARLOS IVAN SARMIENTO**

KEYWORDS: PHOTOREACTION, TiO₂, REDUCED GRAPHENE OXIDE, ELECTRON-HOLE, SUNLIGHT, BAND GAP

DESCRIPTION:

The photodegradation of dyes and in general of any organic compound is a complex process that includes different physico-chemical stages, between them: adsorption, photoreaction and elimination of pollutant agent. A high percentage of the catalytic process usually employ TiO₂ as an efficient material in the destruction of the representative functional group of recalcitrant substances. However, this compound has some restrictions that consist in the low absorption range of UV energy of the solar spectrum and the fast recombination of the pair electron-hole.

For this reason, was developed the evaluation of the photocatalytic properties of a nanocomposite of rGO@TiO₂ aplicated for the degradation of Methylene Blue and Orange II. To analyze the behavior of the photocatalytic activity were developed reactions with two preestablished concentrations of catalyst 0,2 and 0,4 /L under sunlight, simulated UV-Vis light and dark, which were adjusted a first-order dynamics, with Methylene Blue registering a better photoactivity compared to Orange II.

To determine the physico-chemical properties of catalyst were developed characterizations by SEM, Raman, IR, X-Ray, Diffuse Reflectance, Adsorption-Desorption N₂. The degradative photoactivity of both dyes was essentially due to the role played by the rGO in the process, through the reduction of GO, the oxygen-containing functional groups were substantially eliminated from of the surface of the catalyst, resulting in increase of the bond π-π, which in turn facilitated the establishment of a greater electrostatic attraction between the catalyst and the organic compounds.

* Work degree

** Faculty of Engineering Physicochemical. School of Chemical Engineering. Director: Luz Marina Ballesteros Rueda, PhD. Codirector: Enrique Mejía Ospino, PhD

INTRODUCCIÓN

Preservar el recurso vital y además garantizar un amplio margen de potabilidad, constituyen algunos de los mayores retos ambientales que debe afrontar el ser humano. La importancia que representa el agua para los seres vivos, ha motivado el estudio de diversos mecanismos, tratamientos y alternativas con el propósito de extender la permanencia y calidad del agua en la Tierra. El acelerado crecimiento demográfico, al igual que la permanente expansión industrial, son algunos de los trascendentales factores que ocasionan un fuerte impacto sobre la principal fuente de vida, concatenado a eventos no menos nocivos como el desmedido aumento en la cifra de contaminantes. Por esta razón, el recurso fundamental describe rasgos visibles de escasez en diferentes sectores del planeta y problemas ligados al tratamiento de residuos.

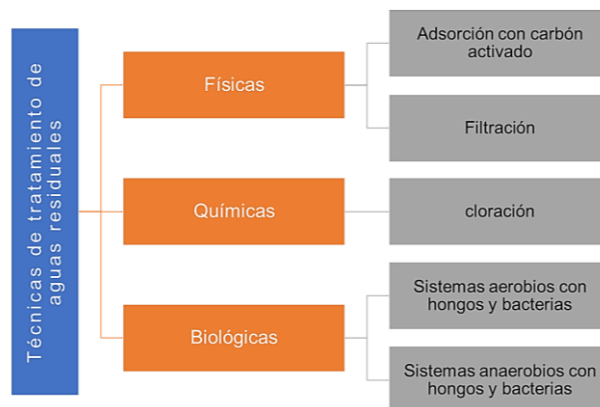
En el contexto nacional, las principales causas de contaminación hídrica se derivan de sectores como: explotaciones mineras, refinerías, industrias alimenticias, farmacéutica, actividades agrícolas, industria textil y de curtiembre, labores domésticas, etc [1]. Los registros de polución en los cuerpos superficiales de agua están asociados en gran medida a la presencia de sustancias recalcitrantes como: tensoactivos, sulfuros, disolventes orgánicos, grasas, sólidos en suspensión, colorantes, entre otros. Estos últimos debido a su compleja red estructural y alta densidad de grupos funcionales experimentan velocidades paulatinas de descomposición, representando un escenario complejo para la remoción completa en los efluentes.

Frente a esta problemática, la fotocatalisis heterogénea con luz solar se ha transformado en una opción benéfica al momento de degradar colorantes, ya que la formación de agentes altamente oxidantes (OH^\cdot y O_2^\cdot) por la reducción del O_2 y

oxidación del H₂O, son los responsables de reaccionar rápidamente y de forma no selectiva con las especies poluentes. Estos contaminantes son reducidos hasta su mineralización completa, es decir, a CO₂, agua e iones inorgánicos [2].

Las actuales exigencias emanadas por las principales Organizaciones de Control Ambiental, están orientadas a mantener mínimos porcentajes de contaminación sobre las fuentes hídricas. Estas regulaciones han sido las responsables de que el sector industrial esté implementando sistemas complejos de tratamientos que involucran la integración de no solo procesos catalíticos, sino además técnicas de carácter biológico, físicos y químicos en simultáneo (Ver Figura1). Algunos de estos procedimientos no representan un alto grado de sostenibilidad, entre otras razones, por la creación de especies secundarias igualmente perjudiciales como los trihalometanos, los tiempos prolongados de desinfección requeridos y los altos costos operacionales que éstos implican [3].

Figura 1. Técnicas de carácter físico, químico y biológico empleadas para el tratamiento de aguas residuales industriales



En relación con lo anteriormente descrito, se ha centrado la atención en optimizar estrategias de alta disponibilidad, apreciable efectividad y bajo costo, como es el caso de la fotocatalisis heterogénea con luz solar. Generalmente, esta clase de tecnologías implican la utilización de materiales semiconductores de naturaleza

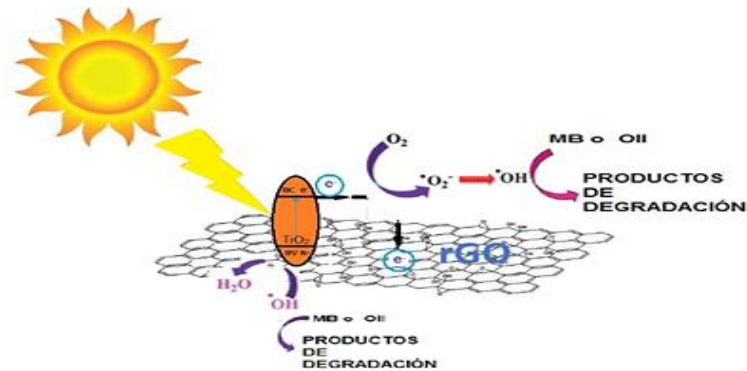
estable, con baja toxicidad, resistentes a la corrosión química y con excelentes propiedades electrónicas, térmicas y mecánicas, como es el TiO_2 [4]. Lamentablemente, el TiO_2 presenta algunas limitaciones relacionadas con el bajo porcentaje de absorción de energía, correspondiente únicamente a un 5 o 7% de radiación UV del espectro solar, el cual tiene la energía necesaria para activar el catalizador. Sin embargo, el resto de la radiación solar (λ superior a 387 nm) no logra activar al catalizador, debido a que no cuenta con la energía suficiente para que un electrón del semiconductor se desprenda desde la banda de valencia (BV) y salte hasta la banda de conducción (BC) (*Band Gap*) [5]. No menos importante, es la rápida recombinación del par electrón-hueco que ocurre sobre la superficie del catalizador. Dicha situación condiciona de manera contundente la velocidad de los procesos fotodegradativos.

Con base en estas restricciones, estudios recientes encaminados a mejorar la fotoactividad del TiO_2 , han propuesto la modificación de su estructura electrónica a través del dopaje con partículas metálicas en baja cantidad como Ag, Pt, Cu, Pd, Zn, entre otros. [6], [7], [8], [20]. Pese a que la ejecución de esta alternativa ha revelado resultados satisfactorios en torno a la desinfección de aguas contaminadas, la inserción de partículas metálicas dentro la matriz de TiO_2 , puede convertirse en muchos casos, en un proceso lento que no garantiza la completa ampliación del rango de absorción de energía hacia el espectro de luz visible. Además, crea probabilidades de que se manifieste un efecto adverso, tal como sucede con el dopaje catiónico de Ag^{+2} , el cual acelera la recombinación de las cargas fotogeneradas [6].

En virtud de ello, la aparición del grafeno se proyecta como una alternativa prometedora, tal como revelan algunos estudios desarrollados por el Laboratorio de Espectroscopía Atómica Molecular (LEAM) [23]. Este semiconductor presenta la capacidad de aumentar el espectro de absorción de energía del TiO_2 y, por lo tanto, aumentar la eficiencia de los procesos fotocatalíticos. Su configuración estructural

consistente en una sola capa de átomos de carbono apilados apretadamente en un enrejado bidimensional de hibridación tipo sp^2 , le otorga una elevada área superficial específica y estabilidad química [9]. Aunque, en teoría estas propiedades se ajustan a las que debe tener un catalizador óptimo, la síntesis de óxido de grafeno por medio de exfoliación química, exhibe mayor reactividad química que el grafeno[9]. En este mismo sentido, con el objeto de fortalecer las características fisicoquímicas del óxido de grafeno, suele llevarse a cabo su reducción química. Este mecanismo pretende recuperar la estructura carbonácea del grafito mediante la eliminación de especies sp^3 , generando la restauración de la red sp^2 . Se estima que a través de este tratamiento pueden perfeccionarse las cualidades de conductividad eléctrica del material. La participación de las especies semiconductoras como el rGO y TiO_2 en los procesos fotocatalíticos, pueden ser descritas de la siguiente forma: En primera instancia, el efecto de irradiación de energía (visible o UV) promueve la absorción de fotones y genera consigo pares e^-_{BC}/h^+_{BV} , cuando la energía incidente es igual o superior a 3,2 eV (*Band Gap* de TiO_2). Posteriormente, electrones de la BV logran desplazarse hasta la BC dejando vacancias (h^+_{BV}). Los huecos participan en reacciones de fotooxidación con H_2O o iones OH para dar lugar a radicales OH^\cdot . Por su parte, los electrones localizados en la BC, reaccionan con O_2 para producir O_2^- . Los radicales libres generados se acumulan en la interfase catalizador-solución, interactúan con el grupo funcional adsorbido de cada colorante, destruyendo su estructura hasta llegar a la mineralización completa, tal como se demuestra en la Figura 2 [10] [20].

Figura 2. Representación del enlace sinérgico que se presenta entre el rGO y TiO_2 durante los procesos degradativos de los colorantes.



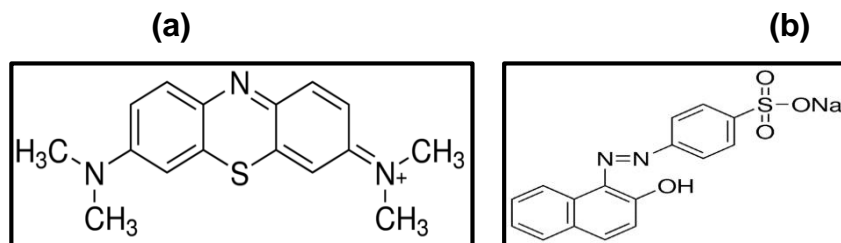
Fuente modificada de: Journal of Experimental Nanoscience, 2015 (por autores)[4].

Es conocido que el rendimiento de los procesos fotocatalíticos con luz solar está subordinado a diferentes factores, entre ellos: temperatura de reacción, tiempo de exposición a irradiación, no homogeneidad de la intensidad de radiación solar, entre otros. La intensidad de radiación solar que incide sobre un lugar está sujeta a las condiciones atmosféricas y a la localización geográfica. Por tal motivo, a lo largo de jornadas de actividad fotocatalítica pueden registrarse valores fluctuantes en la medición de intensidad energética y esto conllevar a porcentajes de degradación variables. Otro parámetro relevante, es el relacionado con la concentración inicial del contaminante. Lo anterior se justifica en el hecho de que, al aumentar la concentración del contaminante, disminuye la longitud de trayectoria de los fotones que pueden ingresar a la solución, afectando directamente la eficiencia de la fotodegradación [11].

Por otro lado, la determinación de la concentración de catalizador y el modo de reacción, son aspectos fundamentales al momento de examinar la efectividad de los procesos fotocatalíticos. De acuerdo con la literatura, concentraciones de catalizador superiores a 1 [g/L] pueden ocasionar el efecto de apantallamiento, consistente en la saturación de absorción de energía sobre los sitios activos del catalizador[12]. La utilización del catalizador en suspensión, en muchos casos,

suele resolver cualquier tipo de limitación difusional y de transferencia de masa. No obstante, su recuperación post reacción, lo convierte en una técnica de bajo interés a nivel industrial[13]. En este sentido, el comportamiento que pueden describir las moléculas orgánicas en presencia de catalizadores en suspensión, está relacionado con propiedades intrínsecas como: estructura atómica, tamaño de la molécula, forma, solubilidad, carga, hidrofobicidad y presencia de grupos funcionales complejos[14]. Los colorantes son sustancias orgánicas xenobióticas con capacidad de absorber distintas longitudes de onda dentro del espectro de luz visible (380 a 750 nm). Suelen fijarse sobre un medio o material e imprimen color de manera estable. Molecularmente están constituidos por un grupo de átomos responsables de conferir coloración (cromóforos). Dentro de los grupos cromóforos más comunes se encuentran los azo (-N=N-), carbonilo (C=O), metilo (-CH₃), nitros y grupos quinoides [15]. La mayoría de los colorantes empleados industrialmente poseen una vasta estructura química. Por este motivo, también pueden contener otros grupos funcionales que incrementan la intensidad del color y que pueden ser de tipo: reactivo, ácido, básico, aniónico, catiónico, sulfuro, entre otros[15]. De manera específica, el Azul de Metileno (MB) es un colorante de naturaleza catiónica tipo azo, que presenta muy alta solubilidad en el agua y presenta fórmula molecular C₁₆H₁₈ClN₃S·3H₂O. (Ver Figura 3.a). En razón a su densa red estructural, el grado de remoción de este compuesto es mínimo y su concentración en los efluentes ha ido aumentando con el paso del tiempo. Por su parte, el Orange II (OII) es un compuesto aniónico azoderivado con características de ácido débil, con fórmula molecular C₁₆H₁₁N₂NaO₄S. (Ver Figura 3.b). Esta molécula debido a sus características de alta solubilidad, atribuida especialmente por la presencia de un grupo sulfónico, opone fuerte resistencia a los métodos físicos tradicionales (floculación, sedimentación, nanofiltración, adsorción con carbón activado) y algunos métodos químicos (intercambio iónico, precipitación química).

Figura 3. (a) Estructura química MB (3,7-Bis(Dimetilamino) Fenazotionina cloruro) y (b) Estructura del OII (Ácido sulfónico de 4-Dimetilaminoazobenceno)



Fuente: ChemSpider Search and share chemistry, 2017 [11].

Con base en lo expuesto, este trabajo de investigación considera evaluar la actividad fotocatalítica de nanocompositos de óxido de grafeno reducido con dióxido de titanio (rGO@TiO₂) sobre la degradación de colorantes aniónicos y catiónicos: OII y MB. Con la finalidad de cumplir con este objetivo se plantearon los siguientes objetivos específicos:

- Determinar la formulación del nanocomposito (rGO@TiO₂) y las condiciones del proceso fotocatalítico que exhiban mayor degradación
- Evaluar la dinámica de degradación de los colorantes: OII y MB
- Caracterizar espectroscópicamente el nanocomposito (rGO@TiO₂) con el mejor desempeño fotodegradativo

1. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA

En esta unidad se describen los materiales, equipos y metodología implementada para evaluar las propiedades fotocatalíticas del nanocomposito (rGO@TiO₂) para la degradación de los colorantes MB y OII en fase acuosa. La metodología experimental adoptada para el desarrollo de este proyecto de investigación se representa en el esquema de la figura 4:

Figura 4. Esquema de la metodología de investigación.



1.1 REACTIVOS Y EQUIPOS

Los reactivos empleados en este trabajo fueron de tipo analítico: Orange II (93%) SIGMA-ALDRICH, Azul de metileno (0,05%). Metanol (E. Merck, D-6100 Darmstadt). Como precursor de TiO₂ se empleó tetracloruro de titanio (TiCl₄) 1M disuelto en CH₂Cl (Alfa Aesar). Óxido de Grafeno (6,76 mg/ml). Ácido clorhídrico (37%). Cámara de radiación UV-Vis con 5 lámparas que proporcionan una intensidad lumínica de 9,81 W/m², diseñada por Adriana Jurado y Diana Sissa.[4]

1.2. DETERMINACIÓN DE LA FORMULACIÓN DEL NANOCOMPOSITO (rGO@TiO₂) Y LAS CONDICIONES DEL PROCESO FOTOCATALÍTICO

Con la finalidad de determinar la proporción de rGO@TiO₂ asociada a fenómenos de adsorción y descomposición de los contaminantes, se llevaron a cabo reacciones en condiciones de oscuridad y luz solar, bajo diferentes relaciones másicas de catalizador. En consecuencia, para las reacciones de oscuridad, los reactores con el nanocomposito en suspensión, estuvieron recubiertos con cinta negra aislante (Ver Anexo A) y fueron introducidos a un compartimiento donde la exposición a cualquier fuente de luz fue lo más despreciable posible. Para el seguimiento de la irradiación solar, se efectuó la medición de la intensidad solar instantánea por medio un radiómetro Field Modular Control IP 65 (FMC-IP65) modelo 3000.

1.3. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

Para el monitoreo del comportamiento de ambas soluciones de colorantes, se procedió a extraer volúmenes de 3ml de las muestras durante intervalos de tiempo definidos (con frecuencia de 15 minutos) y posteriormente devueltas a los vasos de precipitado a fin de mantener el volumen de la solución constante y no generar cambios abruptos en la concentración del sistema. Las soluciones de colorantes fueron preparadas a concentraciones iniciales de aproximadamente 15 ppm \pm 1,0. Dichos valores de concentración se establecieron con soporte en la reglamentación expedida por el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible (Resolución N° 0631 de 7 de Marzo de 2015), la cual sostiene: “Los valores máximos admisibles de concentraciones de iones sulfuro (S²⁻) sobre cuerpos de aguas superficiales en la fabricación de productos textiles y de artículos de piel (industrias con mayor uso de colorantes), son de 1 y 3 [mg/l] respectivamente” [16]. Por lo tanto, se fijaron dichas concentraciones iniciales superiores, con el objetivo de poder examinar la fotoactividad degradativa de los colorantes a través del tiempo.

Mediante Espectroscopía UV-Vis, realizada en el equipo HP 8452 ubicado en el CICAT-UIS, se mantuvo un registro periódico de los valores de absorbancia ($\lambda = 485$ nm para OII y $\lambda = 664$ nm para MB), y con las correspondientes curvas de calibración expuestas en el Anexo C, se siguió la concentración de los colorantes durante la reacción en presencia de irradiación solar, luz simulada UV-Vis y oscuridad.

1.4. CARACTERIZACIONES FISICOQUÍMICAS

1.4.1. Adsorción y desorción de nitrógeno Para el análisis de las propiedades texturales del nanocomposito rGO@TiO₂, se usó el equipo 3-FLEX Physisorption de marca micromeritics, ubicado en el Laboratorio CICAT del Edificio de Investigaciones de la Universidad Industrial de Santander Sede Guatiguará (UIS-Sede UIS Guatiguará). En primera medida, la muestra fue sometida a un proceso de desgasificación durante aproximadamente 12 horas a 393 K. A continuación, se midieron las isothermas de adsorción-desorción de N₂.

1.4.2. Difracción de Rayos X (DRX) La interacción entre las fases cristalinas del rGO, TiO₂ y el catalizador rGO@TiO₂, se determinaron examinando las muestras en un difractómetro de marca BRUKER, modelo D8 ADVANCE, con Geometría DaVinci, radiación CuK α 1 ($\lambda = 1.542\text{\AA}$), a 40 (kV) y 40 (mA), ubicado en el Laboratorio de Rayos X de la Sede UIS Guatiguará.

1.4.3. Espectroscopía RAMAN Las bandas espectrales características del rGO, TiO₂ y el nanocomposito rGO@TiO₂ fueron identificadas en un espectroscopio Raman XPLORA PLUX de marca HORIBA SCIENTIFIC; compuesto por un láser tipo Edge de 638 nm, un detector CCD Syencirity ONE; con iluminación de luz blanca e iluminación tipo Koehler por reflexión y transmisión, ubicado en los Laboratorios de la Escuela de Ingeniería Química (UIS).

1.4.4. Análisis infrarrojo (FTIR) Para identificar la presencia de grupos funcionales en el catalizador rGO@TiO₂, se realizaron medidas en el Spectrometer Thermo Scientific Nicolet iS 50 FT-IR, ubicado en el Laboratorio CICAT de la Sede UIS Guatiguará, con un rango espectral de 15 a 27.000 cm⁻¹, equipado con una fuente Dual Source Polar: Polaris Long-life IR para mayor resolución espectral.

1.4.5. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) A través de las diferentes micrografías, fue posible la obtención de imágenes, tamaños de grano del material y establecer un análisis morfológico superficial del catalizador rGO@TiO₂. Se empleó un microscopio marca Cuanta Feg 650, integrado con Genesis Imaging/Mappin versión 6,37 como software para facilitar su manejo. Además, con este mismo equipo se realizó espectroscopía de energía dispersa (EDS) para un análisis elemental de la muestra, con lo cual fue de ayuda el software EDAX.TSL Advance Microanalysis Solutions, ubicado en el Laboratorio SEM de la Sede UIS Guatiguará

1.4.6. Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS) Con el objeto de conocer la dinámica de las cargas fotogeneradas y las transiciones electrónicas del nanocomposito rGO@TiO₂, se realizaron mediciones en un espectrofotómetro UV-Vis-2401 PC Shimadzu con esfera de integración, ubicado en el Laboratorio de Espectroscopía (LE) de la Sede UIS Guatiguará.

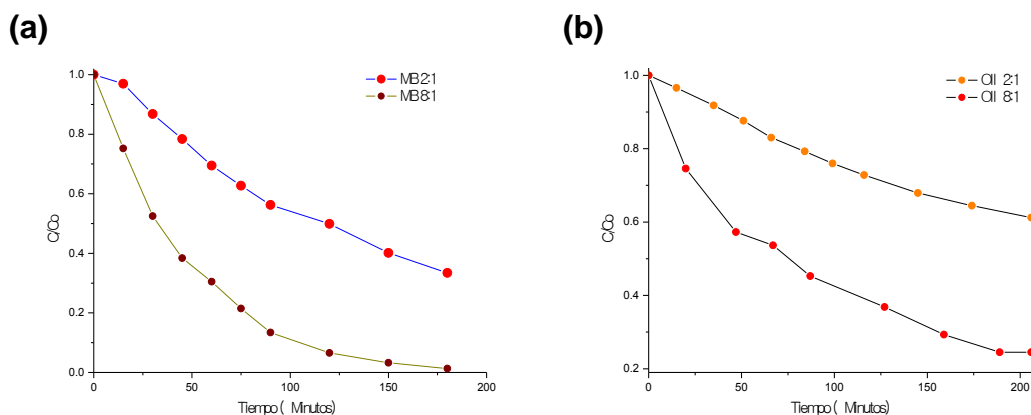
2. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En esta sección se presentan y discuten los resultados obtenidos durante el seguimiento de la actividad fotocatalítica del nanocomposito $rGO@TiO_2$ sobre los colorantes: MB y OII, así como la pertinente caracterización del catalizador.

2.1. DETERMINACIÓN DE LA FORMULACIÓN DEL NANOCOMPOSITO ($rGO@TiO_2$) Y LAS CONDICIONES DEL PROCESO FOTOCATALÍTICO

Para analizar el comportamiento de los catalizadores de $rGO@TiO_2$ se desarrollaron pruebas empleando concentraciones de 0,6 g/L de nanocomposito. Se utilizaron catalizadores de $rGO@TiO_2$ de relaciones másicas 8:1 y 2:1, (la primera cifra correspondiente a la relación de rGO y la segunda relacionada con TiO_2), los cuales fueron obtenidos a través de mezcla mecánica.

Figura 5. Actividad catalítica del nanocomposito $rGO@TiO_2$ con relaciones másicas 2:1 y 8:1 bajo radiación solar a) MB b) OII



Las soluciones de colorantes luego de ser expuestas a irradiación solar fueron sometidas a una prueba de desorción con metanol, con el fin de inspeccionar el grado de adsorción y degradación que describe el catalizador. La utilización de este solvente, se fundamenta en su menor tamaño molecular en comparación con el tamaño de los contaminantes, lo cual le permite ingresar a los sitios activos de las superficie del catalizador, y desprender moléculas de contaminantes que no han sido degradadas. Asumiendo la eliminación del OII y MB como un proceso que implica la adsorción física de las moléculas del contaminante, posterior fotorreacción y generación de especies oxidantes, hasta culminar con la destrucción de su estructura molecular, a través de los resultados de la Tabla 1, se registró la predominancia de efectos adsortivos.

Tabla 1. Inspección de los efectos de adsorción y degradación de los colorantes con catalizadores de origen mecánico

	MB		OII	
	rGO@TiO ₂ (2:1)	rGO@TiO ₂ (8:1)	rGO@TiO ₂ (2:1)	rGO@TiO ₂ (8:1)
Co [ppm]	15	15	15	15
Cf [ppm]	1,8	0,3	6,0	3,0
Pru. Des. [ppm]	8,8	9,0	4,8	10,8
% Deg.	28,7	38	28	8
% Ads	71,3	62	72	92
Co=Concentración inicial; Cf =concentración final; Pru. Des=Prueba de desorción; % Degradación; % Adsorción				

De acuerdo con el comportamiento selectivo y la marcada tendencia hacia el fenómeno de adsorción registrado por parte de los catalizadores de síntesis mecánica, se optó por llevar a cabo, con la ayuda del Laboratorio de Espectroscopía Atómica Molecular (LEAM), la síntesis *in situ* de un nanocompósito de rGO@TiO₂, a fin de mejorar el contacto directo y sinergia entre ambos semiconductores, e intentar minimizar la recombinación de los pares electrón-hueco[24]. Además, las discriminaciones de las concentraciones de catalizador para las pruebas

experimentales, se produjeron con base en los resultados obtenidos de los nanocompositos de síntesis mecánica y en estudios previos[5], quienes recomiendan emplear relaciones de catalizador menores a 1 g/L, a fin de evitar un posible efecto de apantallamiento y saturación de los sitios activos del catalizador. Por lo tanto, se establecieron 0,2 y 0,4 g/L como concentraciones de catalizador para efectos de estudio.

2.2. EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA.

El nuevo nanocomposito logró describir un mejor comportamiento asociado a la fotodegradación. Lo anterior se examinó igualmente, mediante pruebas de desorción con metanol, en donde se alcanzaron valores de concentración de los colorantes inferiores a los reportados en el tiempo final de cada prueba. Este mismo comportamiento se comprobó con los ensayos de oscuridad, en el cual, se registraron altas tasas de fijación de los colorantes en la superficie del catalizador por efecto de la alta capacidad adsorbente del rGO (Ver Tabla 4).

Tabla 2. Inspección de los efectos de adsorción y degradación de los colorantes con catalizador *in situ* en irradiación solar

	MB	MB	OII	OII
	(0,2 g/L) rGO@TiO ₂ (1:7)	(0,4 g/L) rGO@TiO ₂ (1:7)	(0,2 g/L) rGO@TiO ₂ (1:7)	(0,4) rGO@TiO ₂ (1:7)
Co [ppm]	15	15	15	15
Cf [ppm]	1,5	0,3	8,3	3,0
Pru. Des. [ppm]	0,5	0,05	2,5	1,0
% Deg.	86	97	43	73
% Ads	14	3,0	57	27
Co=Concentración inicial; Cf =concentración final; Pru. Des=Prueba de desorción; % Degradación; % Adsorción				

2.2.1. Evaluación fotocatalítica del MB De acuerdo con la figura 6 se puede establecer que la solución de MB en presencia de 0,2 g/L de rGO@TiO₂, describe un comportamiento altamente llamativo, tanto en irradiación de luz solar como en luz simulada UV-Vis. Los resultados obtenidos bajo luz solar, exhiben un decremento en la concentración de MB superior al 60% en solo dos horas de exposición. A través de la reducción de rGO, se lograron eliminar de la superficie del catalizador, los grupos funcionales que contenían oxígeno, dando lugar al aumento de las interacciones entre los enlaces π - π , que a su vez, facilitaron el establecimiento de una mejor atracción electrostática entre el rGO@TiO₂ y el colorante de naturaleza catiónica. En ausencia de luz, condición en la cual el catalizador no se encuentra activo, se alcanzó un porcentaje de adsorción del 30% transcurridas 6 horas de reacción. Seguramente, esta tendencia está emparentada con la alta capacidad de adsorción del rGO.

El aumento en la concentración de catalizador revela claramente una importante mejoría en la búsqueda de la mineralización completa del contaminante MB. La mayor proporción del fenómeno de adsorción, representado por la curva de oscuridad, es atribuido especialmente a la progresiva adhesión de las moléculas de MB a lo largo de la estructura carbonácea del rGO. En presencia de radiación solar, se obtuvo una tasa de disminución del colorante del 80% en tan solo 3 horas de exposición. De allí en adelante, la concentración de MB no describió variación significativa a lo largo del tiempo. Este comportamiento se fundamenta en la sinergia establecida entre ambos semiconductores, es decir, las moléculas de MB logran ser atrapadas en mayor cantidad por efecto de la presencia de rGO, y esto facilita que el TiO₂ esté más próximo a llevar a cabo los procesos redox que dan origen a los radicales libres (O₂⁻ y OH⁻).

Figura 6. Actividad catalítica de la solución de MB bajo radiación solar, luz solar simulada UV-Vis y oscuridad con concentración de rGO@TiO₂ de 0,2 g/L (relación másica 1:7)

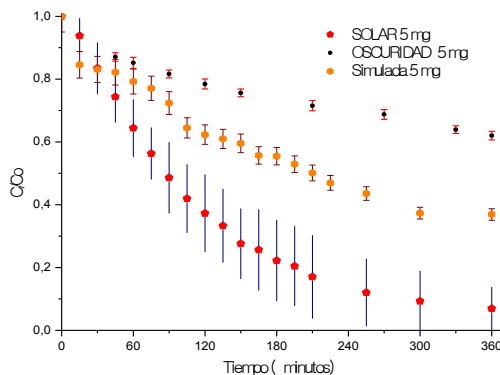
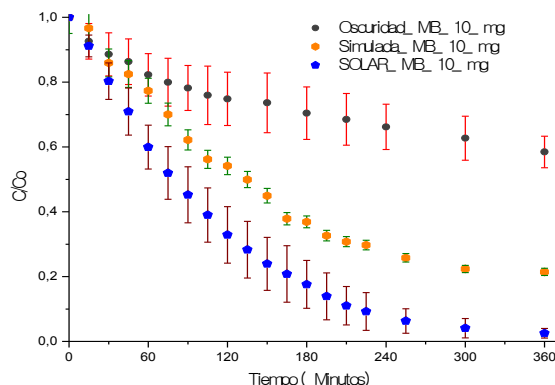


Figura 7. Actividad catalítica de la solución de MB bajo radiación solar, luz simulada UV-Vis y oscuridad con concentración de rGO@TiO₂ de 0,4 g/L (relación másica 1:7)



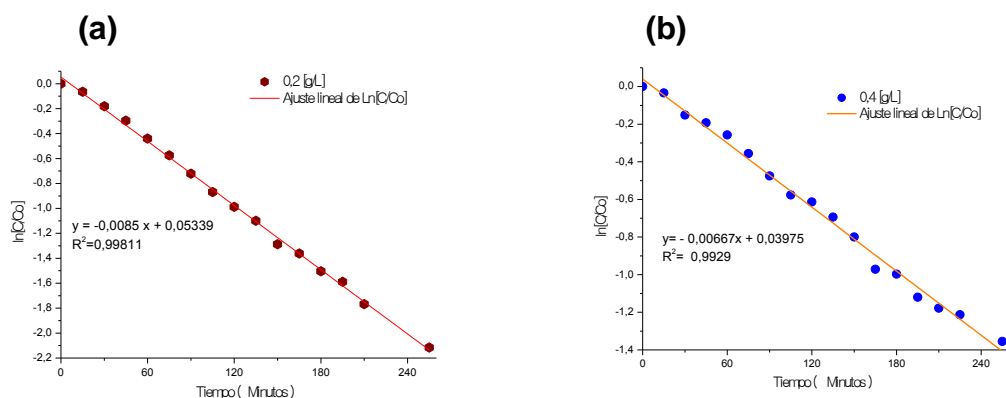
La importante disminución en la concentración de MB bajo luz simulada UV-Vis es un comportamiento atípico, si se tiene en cuenta que el reactor de luz simulada contiene predominantemente radiación de luz visible (Ver Anexo B). De igual manera, la intensidad lumínica de las lámparas de la cámara de reacción, es notablemente inferior en comparación con la fuente de luz solar. Esta tendencia puede estar relacionada con la existencia de un efecto mayoritariamente de adsorción por parte de las nanopartículas de TiO₂ y de rGO.

Para determinar la cinética fotocatalítica de degradación, las soluciones de MB con 0,2 y 0,4 [g/L] de catalizador, se ajustaron a una dinámica aparente de pseudo-primer orden.

$$\ln \left[\frac{MB}{MB_0} \right] = -k * t$$

En donde: $[MB]_0$ es la concentración de inicial de MB en el tiempo cero de reacción, $[MB]$ es la concentración que varía con el tiempo, k es la constante cinética [min^{-1}] y t es el tiempo de exposición del colorante.

Figura 8. Cinética fotocatalítica del MB con concentración a) 0,2 [g/L] y b) 0,4 [g/L] de nanocomposito (relación másica 1:7)



La cinética de degradación de MB con 0,2 g/L de catalizador se ajusta correctamente a una dinámica de primer orden con velocidad de reacción $k= 0,0085$ [min^{-1}]. La cinética de degradación de MB con 0,4 g/L de catalizador, igualmente se ajusta a una dinámica de primer orden con velocidad de reacción $k= 0,00667$ [min^{-1}]. Cabe aclarar que las reacciones de fotodegradación no se logran llevar a cabo, sin antes efectuarse la etapa de adsorción. Por lo tanto, se tuvo en cuenta la constantes de adsorción de los colorantes a las diferentes cantidades másicas establecidas, las cuales se muestran en las figuras G.1 y G.2 del Anexo G.

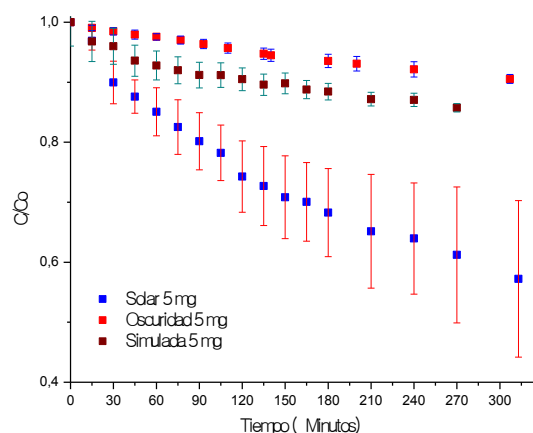
La mayor velocidad de degradación registrada para el catalizador de concentración 0,2 g/L, denota la posible existencia de fenómenos de saturación y limitaciones de transferencia de masa para el catalizador de concentración 0,4 g/L.

Tabla 3. Parámetros cinéticos de la fotodegradación de MB

Masa de catalizador [mg]	Co [mg/L]	K_{ads} [min ⁻¹]	R ²	K [min ⁻¹]	R ²
5	15	0,00116	0,95	0,0085	0,998
10	15	0,00134	0,93	0,0067	0,993

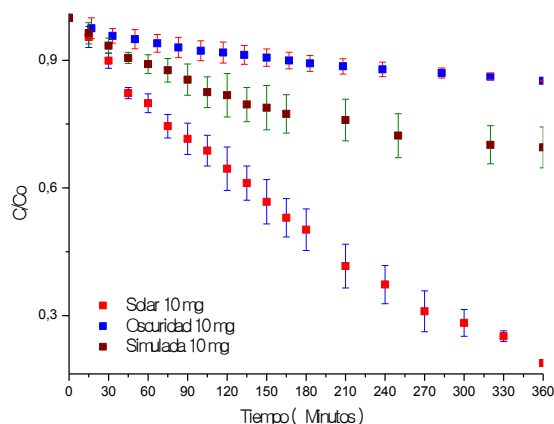
2.2.2. Evaluación fotocatalítica del OII A partir de la figura 9, se puede observar un porcentaje de disminución de la concentración de OII de aproximadamente el 50% transcurridas 6 horas de reacción bajo luz solar. Esta tendencia puede corresponder al hecho que la adsorción y la fotorreacción se esté llevando a cabo en los mismos sitios activos del rGO@TiO₂. De ser así, la adsorción de moléculas de OII estaría bloqueando los sitios activos disponibles para la fotorreacción, evitando la participación de H₂O y O₂ en la formación de agentes oxidantes [20]. En contraposición, en condiciones de oscuridad, se observa escamente un 10% de disminución de la concentración de OII, relacionado principalmente con el fenómeno de adsorción. Asimismo, es claro que la actividad catalítica exhibida con irradiación de luz simulada UV-Vis es incipiente. Lo anterior queda de manifiesto, a través de un porcentaje de disminución de solo el 15% acontecidas 6 horas de exposición.

Figura 9. Actividad catalítica de OII bajo radiación solar, luz simulada UV-Vis y oscuridad con concentración de 0,2 [g/L] de rGO@TiO₂ (relación másica 1:7)



Con el aumento de la concentración de catalizador como se muestra en la Figura 10, se aprecia una sobresaliente actividad catalítica referente a una disminución en la concentración de OII del 80% transcurridas 6 horas de exposición a luz solar. Este nuevo comportamiento puede adjudicarse a factores como la baja aleatoriedad en la intensidad de radiación solar, representada a través las barras de error, las cuales fueron determinadas con base en la desviación estándar promedio (Ver Anexo E). Paralelamente esta situación, pudo haber facilitado una mejor y más rápida generación de radicales oxidantes al interior del bulk de la solución. Bajo irradiación proporcionada por el reactor de luz simulada UV-Vis, la tasa de decremento alcanzada luego de 5 horas de reacción correspondió a un 30%.

Figura 10. Actividad catalítica de OII bajo radiación solar, luz simulada UV-Vis y oscuridad con concentración de 0,4 [g/L] de rGO@TiO₂ (relación másica 1:7)



Durante el transcurso de las reacciones de OII con luz solar, la solución registró un valor de pH=4,95 al cabo de 210 minutos de exposición. Como es sabido, el efecto de un pH ácido, puede introducir cambios sustanciales en las propiedades superficiales del catalizador y contribuir a una mayor generación de agentes oxidantes, como los radicales OH⁻[22]. Probablemente esta condición intrínseca del proceso, haya mejorado la afinidad electrostática entre el rGO@TiO₂ y el OII. De igual manera, el hecho de que las pruebas de desorción indicaran muy bajas concentraciones de OII al final de cada reacción, demuestra una mejor actividad fotocatalítica del rGO@TiO₂ (relación másica 1:7) vía *in situ* en comparación con los catalizadores de síntesis mecánica.

Para la determinación de la cinética fotocatalítica de degradación, se ajustaron los dos comportamientos del OII con 0,2 y 0,4 [g/L] de rGO@TiO₂ (relación másica 1:7) a una dinámica aparente de pseudo-primer orden.

$$\ln \left[\frac{OII}{OII_0} \right] = -k * t$$

Donde: $[OII]_0$ representa la concentración de partida del contaminante al inicio de la reacción, $[OII]$ es la concentración variable en el tiempo, k es la constante cinética de degradación expresada en $[\text{min}^{-1}]$ y t es el tiempo de exposición de las soluciones de OII.

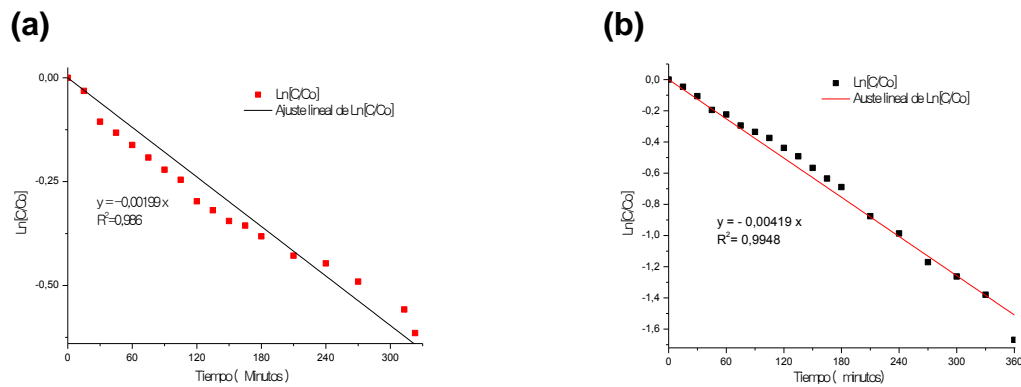
Tabla 4. Parámetros cinéticos de la fotodegradación de OII

Masa de catalizador [mg]	C_0 [mg/L]	K_{ads} [min^{-1}]	R^2	K [min^{-1}]	R^2
5	15	3,494E-4	0,992	0,00199	0,986
10	15	5,586E-4	0,962	0,00419	0,995

Por medio de las figuras 11 a y 11 b, se puede afirmar que la cinética de degradación de OII con 5 mg de catalizador se ajusta relativamente a una dinámica de primer orden con velocidad de reacción $k= 0,00199$ [min^{-1}]. La fotodegradación de OII con luz solar y 10 mg de catalizador se adecúa a un modelo de primer orden con velocidad cinética de $k= 0,00419$ [min^{-1}].

A partir de las constantes cinéticas estimadas, se puede observar que las velocidades de adsorción del OII son notablemente inferiores en comparación con las velocidades de degradación para los sistemas con 0,2 y 0,4 g/L de catalizador. Este comportamiento puede estar ceñido a diferentes causas, una de ellas, consiste en que el fenómeno de adsorción no solo se esté llevando a cabo en los sitios activos de la superficie del catalizador, sino también a lo largo del seno del fluido. El número de sitios de adsorción no sean los suficientes para llevar a cabo la etapa de fotorreacción. Por último, el efecto de radiación UV puede estar induciendo cambios en las propiedades electrónicas del catalizador.

Figura 11. Cinética fotocatalítica de OII con nanocomposito rGO@TiO₂ (relación másica 1:7) con concentraciones de a) 0,2 [g/L] y b) 0,4 [g/L]



2.3 CARACTERIZACIONES FISICOQUÍMICAS

2.3.1. Adsorción y Desorción de Nitrógeno A través del método de Barret, Joyner y Halenda (BJH) se estimó el volumen y radio promedio de poro. El área superficial específica se determinó mediante el método BET (Brunauer-emmett-Teller). En la Tabla 5, se presentan algunas de las principales propiedades texturales del nanocomposito rGO@TiO₂ (relación másica 1:7) y del rGO escogido como referencia[17]. De acuerdo con la información suministrada, es posible apreciar un aumento significativo en el área superficial específica y en el diámetro promedio de poro por parte del catalizador sintetizado, producto de la inserción de las nanopartículas de TiO₂.

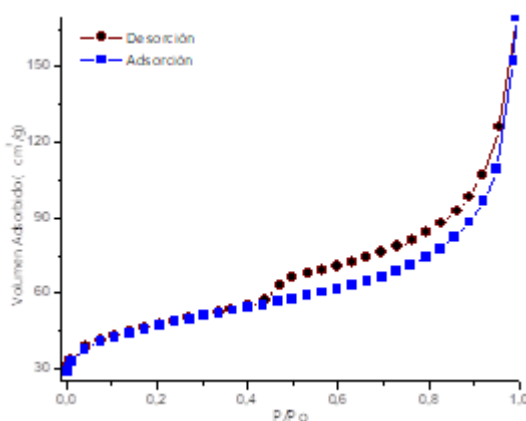
Tabla 5. Propiedades texturales de los catalizadores

PROPIEDADES TEXTURALES		
	rGO@TiO ₂	rGO
Área Superficial Específica S _{BET} [m ² /g]	167,4	65,8
Volumen de Poro [cm ³ /g]	0,02	0,09
Diámetro Prom. de Poro [nm]	10,3	5,3

S_{BET}: Área Superficial Específica; VP: Volúmen de Poro; DPP: Diámetro Promedio de Poro.

La isoterma de adsorción-desorción del nanocomposito rGO@TiO₂ (relación másica 1:7) se asemeja a una isoterma tipo IV, característica de los materiales mesoporos (2nm<Ø<50 nm). La formación de una estructura mesoporosa en el rGO@TiO₂, se puede asociar a la presencia de espacios intercristalinos producto de la agregación de los cristales primarios de TiO₂ durante la etapa de síntesis, que conforman la partículas morfologicas de mayor tamaño [28],[29]. El ciclo de histéresis que presenta el nanocatalizador rGO@TiO₂ es de tipo H3, el cual demuestra que son agregados de partículas tipo plato con forma de poros tipo rendija no uniformes [18]

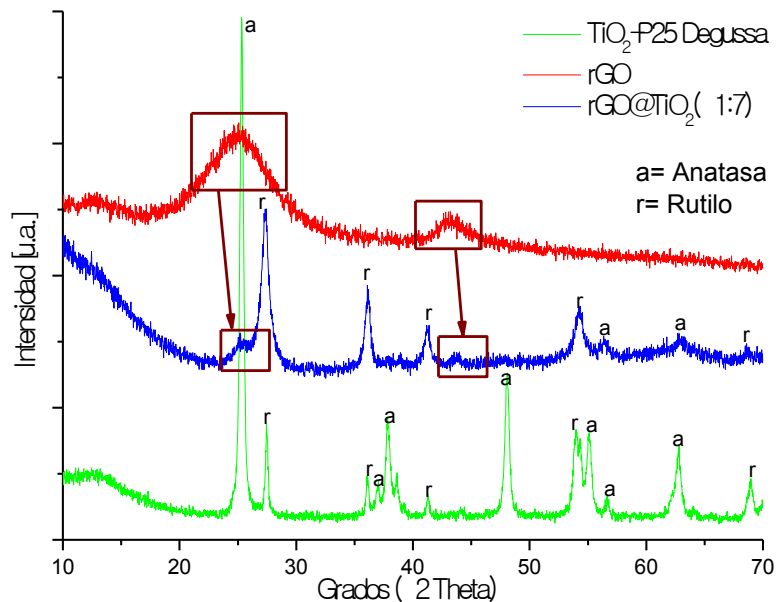
Figura 12. Isotherma del fotocatalizador rGO@TiO₂ (relación másica 1:7)



2.3.2 Difracción de Rayos X (DRX) El análisis por DRX de la muestra de TiO₂ P25-Degussa revela los picos cristalinos de intensidad 2θ= 25°, 37,7°, 47,6°, 54,4°,

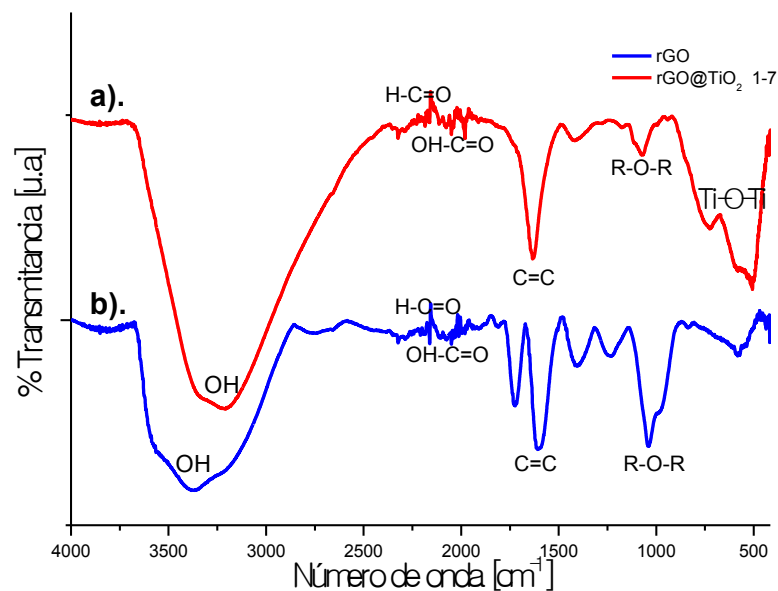
62,3° propios de la fase anatasa. De igual forma, se aprecian los picos comunes a la fase rutilo localizados en $2\Theta = 28^\circ, 36^\circ, 42^\circ$ y 55° [30]. En el espectro de rGO, se observa un pico de intensidad $2\Theta = 26,4^\circ$, el cual es característico de la incorporación de grupos carboxilo, hidroxilo y epóxido del plano de grafeno. La aparición de este pico puede atribuirse a la existencia de fuerzas de enlaces entre C-OH, C-O-C, C-OOH[6]. En el espectro DRX del rGO@TiO₂, permanecen los picos comunes a la fase rutilo de manera acentuada, localizados en $2\Theta = 27,3^\circ, 36,3^\circ, 41,4^\circ, 54,4^\circ$. La aparición de esta fase cristalina puede estar asociada a las condiciones intrínsecas de la síntesis ácida del nanocomposito, en donde se empleó TiCl₄ como precursor de TiO₂ y HCl como agente reductor a 92°C (Ver Anexo H). Tal como menciona So *et, al.* la probabilidad de formarse la fase cristalina rutilo se incrementa en condiciones de temperatura ambiente y en medios ácidos[27]. De igual manera, la difícil identificación de los picos correspondientes al rGO en el espectro del nanocomposito (relación másica 1:7) indica la ausencia de regularidad en el apilamiento de las capas de rGO al interior del catalizador, afectando la cristalinidad del material.

Figura 13. Espectro DRX de TiO₂ (línea verde), rGO (línea roja) y rGO@TiO₂ con relación másica 1:7 (línea azul)



2.3.3. Análisis Infrarrojo (FTIR) El espectro FTIR del nanocatalizador rGO@TiO₂ (relación másica 1:7) permite visualizar la banda correspondiente a las vibraciones del grupo funcional OH alrededor de 3400 cm⁻¹. La presencia de picos contiguos a 1383 cm⁻¹, manifiestan la posibilidad de una incompleta reducción del óxido de grafeno. Las bandas distintivas del rGO localizadas en 1630 cm⁻¹, se mantuvieron inalteradas en el espectro FTIR del rGO@TiO₂. Por lo tanto, se puede aseverar que se estableció una fuerte interacción entre el el rGO y el TiO₂. Dichas bandas brindan información acerca de las vibraciones esqueléticas e hibridación tipo sp² (C=C) de las láminas de grafeno [19]. Las vibraciones de los grupos carbonilo y carboxilo están solapadas en el rango de 1700-1900 cm⁻¹ del espectro de rGO. Por su parte, la aparición de bandas espectrales en torno a 650 y 450 cm⁻¹ revelan la interacción entre los enlaces Ti-O-Ti del catalizador sintetizado [25]. De igual modo, es posible asociar gracias a la contribución del óxido de grafeno reducido, la existencia de la banda común del grupo funcional éter en 1100 cm⁻¹. El desplazamiento del grupo funcional OH en el espectro del rGO@TiO₂ hacia menor numeros de onda, denotan la formación de fuerzas de enlace por puentes de hidrógeno.

Figura 14. Espectros FTIR a) rGO@TiO₂ (relación másica 1:7) y b). rGO



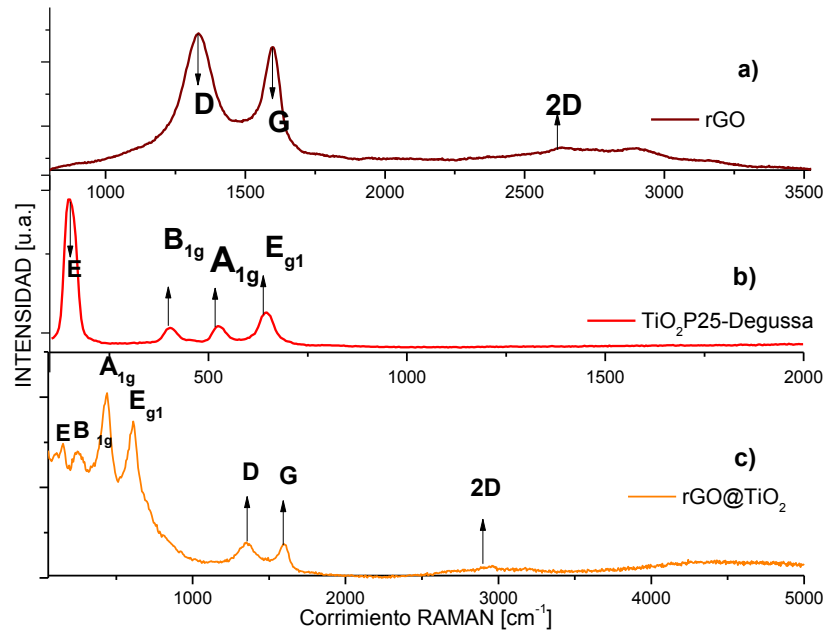
2.3.4. Espectroscopía RAMAN De la figura 15.a) se observa que en el espectro de rGO surge la banda D ubicada aproximadamente en 1326 cm^{-1} y la banda G en 1600 cm^{-1} . La banda D es común de átomos de carbono con defectos de microestructura e hibridación de tipo sp^3 . Mientras que la banda G provee información referente a vibraciones de tipo sp^2 en los planos de átomos de carbono [9]. De acuerdo con la figura 15.b), pueden apreciarse las vibraciones de los picos característicos de la fase anatasa situados en $B_{1g}=402$, $A_{1g}=523$ y $E_{1g}=645\text{ cm}^{-1}$ y de la fase rutilo en $E=151\text{ cm}^{-1}$. El espectro Raman del catalizador $rGO@TiO_2$, releva la presencia de las bandas D y G en 1352 y 1600 cm^{-1} ; indicando la adecuada inserción de rGO a lo largo de la matriz de TiO_2 . La proporción entre los picos D y G del rGO y el nanocomposito $rGO@TiO_2$ expresadas a continuación:

$$(I_D / I_G) = 1326 / 1600 = 0,82 \text{ (Para el rGO)}$$

$$(I_D / I_G) = 1352 / 1600 = 0,84 \text{ (Para el } rGO@TiO_2)$$

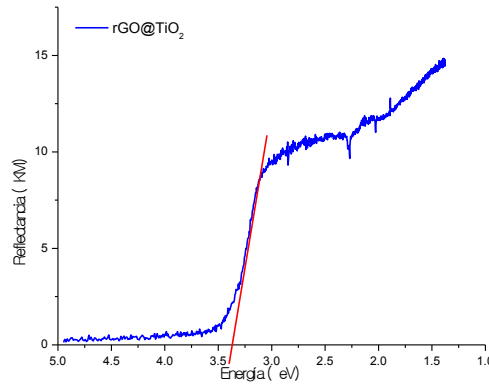
demuestran que el incremento en la intensidad de las bandas D y G, está directamente vinculado a una mayor presencia de defectos y desordenes al interior de la red cristalina. En el espectro Raman del $rGO@TiO_2$, se logra identificar las vibraciones correspondientes a las fases anatasa y rutilo del TiO_2 .

Figura 15. Espectros RAMAN de: a) rGO, b) TiO₂ y c) rGO@TiO₂ (relación másica 1:7)



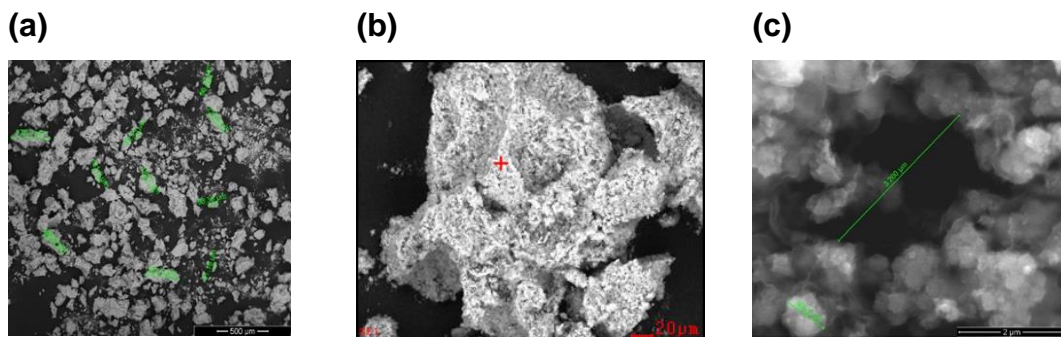
2.3.5. Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS) La estimación gráfica del valor de Band Gap del catalizador rGO@TiO₂ por medio de la función modificada de Kubelka-Munk, indica que no existió reducción significativa en el valor de la banda de energía prohibida del TiO₂, y por lo tanto no existió ampliación del margen de absorción hacia el espectro de luz visible. La contribución del rGO generó un leve aumento en el Band Gap del TiO₂ (3,3 eV) (Ver figura 16). Por lo tanto, fotones con energía inferior a 3,3 eV no podrán ser absorbidos por parte del catalizador sintetizado, limitando de esta manera, la subsecuente formación de radicales O₂⁻, OH⁻ en los procesos de óxido-reducción. Posiblemente esta situación, se encuentra atribuida a la baja cantidad de rGO al interior del nanocomposito (relación másica 1:7), lo cual no introdujo cambios trascendentales en el potencial de reducción y la estructura electrónica del TiO₂.

Figura 16. Función modificada de Kubelka-Munk para determinación del valor de Band Gap del rGO@TiO₂ (relación másica 1:7)



2.3.6. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) De acuerdo con las micrografías SEM mostradas en la figura 17, se puede observar que las nanopartículas de rGO@TiO₂ forman agregados poco compactos y de morfología no homogénea. Esto hace suponer que durante el proceso de síntesis *in situ* y posterior granulación del catalizador, se consigue agregar en mayor proporción el TiO₂ que el rGO, el cual está contenido en bajas proporciones [6].

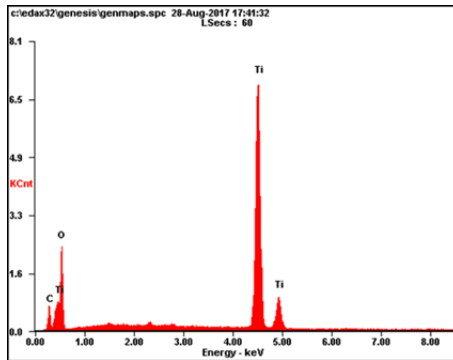
Figura 17. Micrografía SEM, rGO@TiO₂ (relación másica 1:7) a) 500 μ m, b) 20 μ m y c) 2 μ m



Con base en el espectro observado en la figura 18, la presencia de titanio en una elevada proporción nos confirma la relación másica teórica de nanocomposito calculada en el Anexo D. También se observa un pico que es atribuido a la

existencia de Aluminio, el cual puede estar vinculado con trazas de este elemento al interior del grafito (precursor del grafeno), o ser producto de una interferencia ocasionada por la sensibilidad misma del equipo.

Figura 18. Microanálisis elemental EDS de rGO@TiO₂



<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	06.15	12.58
<i>OK</i>	38.38	58.95
<i>TiK</i>	55.48	28.46
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

3. CONCLUSIONES

- La mejor formulación de nanocomposito rGO@TiO₂ registrada fue la relación másica 1:7 obtenida vía síntesis *in situ*, ya que para el MB se alcanzaron porcentajes de fotodegradación superiores al 90%. Por su parte, el OII presentó tasas de degradación mayores al 70% bajo luz solar y empleando concentraciones de 0,4 g/L de catalizador. Por medio de este nuevo nanocomposito, se vio notablemente favorecida la destrucción molecular de los colorantes, debido a los exiguos porcentajes de adsorción inspeccionados en las pruebas de desorción (inferior al 15% para el MB y al 30% para el OII).
- A través de las distintas caracterizaciones fisicoquímicas, se pudo verificar la adecuada formación del nanocomposito rGO@TiO₂, evidenciado en la aparición de grupos funcionales característicos, picos cristalinos de ambos semiconductores y la conformación de una morfología no homogénea por parte del catalizador.
- La cinética de degradación de ambos colorantes con 0,2 y 0,4 g/L se ajustaron correctamente a una dinámica aparente de pseudo-primer orden. Asimismo, se comprobó la influencia determinante del proceso de adsorción en la mineralización de los colorantes, a través del cálculo de sus constantes cinéticas, quienes se adecuaron satisfactoriamente a éste mismo modelo.

4. RECOMENDACIONES

- Evaluar diferentes métodos de síntesis del nanocomposito rGO@TiO₂ que contribuyan al establecimiento de un mejor enlace sinérgico entre ambos semiconductores, ya sea por medio de las técnicas: Sol-gel, hidrotermal, solvotermal. De igual manera, examinar la actividad catalítica en dispositivos que logren captar de mejor forma la energía solar incidente, por ejemplo en un CPC (Colector Parabólico Compuesto).
- A través de un seguimiento en aguas reales, verificar la efectividad de los nanocompositos de rGO@TiO₂ bajo diferentes relaciones másicas.

CITAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] IDEAM. Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales de Colombia. Informe Anual sobre el Estado del Medio Ambiente y los Recursos Renovables en Colombia. Estudio Nacional del Agua. Relaciones de demanda de Agua y Oferta Hídrica (2008). Bogotá, D.C

[2] DUARTE MANTILA, María & FERNANDEZ CRISTANCHO, Eyleen. Evaluación de la efectividad del TiO_2 dopado con Ag en la desinfección de agua utilizando un colector parabólico compuesto (CPC). Bucaramanga, 2012, p (19). Trabajo de grado (Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas.

[3] GÓMEZ ALDANA, Diana & MORENO ALMEIDA, Liliana. Influencia de la plata como dopante del TiO_2 en procesos fotocatalíticos. Bucaramanga, 2010, p(17). Trabajo de grado (Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas.

[4] JURADO MORA, Adriana & SISSA GÓMEZ, Diana. Desempeño del TiO_2 modificado con Ag en la fotodesinfección de agua bajo iluminación visible y radiación solar simulada. Bucaramanga, 2011, p(17). Trabajo de grado (Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas.

[5] RAMANA POSA, V., ANNAVARAM, V., REDDY, J., BOBBALA, P., MADHAVI, V & SOMALA, A. Preparation of graphene- TiO_2 nanocomposite and Photocatalytic degradation of Rhodamine-B under solar light irradiation. En: Journal of

Experimental Nanoscience. (February, 2016). 722-736. ISSN: 1745-8080 (Print) 1745-8099.

[6] CARBAJO, J. Aplicación de la fotocatalisis solar a la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa con catalizadores nanoestructurados de TiO₂. Madrid, 2013, p (48). Tesis doctoral (Doctor con Mención Europea). Universidad Autónoma de Madrid. Facultad de Ciencias.

[7] CASTRO, Camilo. Desarrollo de fotocatalizadores para la desinfección heliofotocatalítica de agua. Dopado y codopado del dióxido de titanio. Bucaramanga. 2009. Propuesta de Tesis Doctoral. Universidad Industrial de Santander.

[8] SUNG KIM, Jun. et al. Antimicrobial effects of silver nanoparticles. Nanomedicine. En: Nanotechnology, Biology, and Medicine. Vol 3. No. 1 (2007). 95p

[9] MORAWSKI, A., KUSIAK-NEJMAN, E., WANANG, A., KAPICA-KOZAR, J., WROBEL, R.J., OHTANI, B., AKSIENIONEK, M., & LIPINSKA, L. Photocatalytic degradation of acid acetic in the presence of visible light-active TiO₂- reduced graphene oxide photocatalysts. En: Catalysis Today. (June, 2016); 108-113.

[10] SHAN, A., MOHD, T & RASHID, S. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. En: Applied Catalysis A: General 389 (October, 2010); 1-8

[11] ZHU, H., JIANG, R., FU, Y., GUAN, Y., YAO, J., XIAO, L., & ZENG, G. Effective photocatalytic decolorization of methyl orange utilizing TiO₂/ZnO/chitosan nanocomposite films under simulated solar irradiation. En: Desalination. (November, 2011); 41-48.

[12] AKPAN, U.G., & HAMEED, B.H. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review. En: Journal of Hazardous Materials. (May, 2009); 520-529.

[13] YOGI, C., KOJIMA, K., WADA, N., TOKUMOTO, H., TAKAI, T., MIZOGUCHI, T., & TAMIAMI, H. Photocatalytic degradation of methylene blue by TiO₂ film and Au particles-TiO₂ composite film. En: Thin Solid Films. (October, 2007); 5881-5884.

[14] ZHANG, J., XIONG, Z., & ZHAO, S. Graphene-metal-oxide composites for the degradation of dyes under visible light irradiation. En: Journal of Materials Chemistry. (November, 2010); 3634-3640.

[15] CORTAZAR, A., GONZALEZ, C., CORONEL, C., ESCALANTE, J., CASTRO, J., & VILLAGOMEZ, JR. Biotecnología aplicada a la degradación de colorants de la industria textil. (Agosto, 2010). Vol. 28. Universidad y Ciencia. Versión impresa ISSN 0186-2979.

[16] MINIAMBIENTE. (2015). MINISTERIO DE AMBIENTE Y DESARROLLO SOSTENIBLE. [en línea] <http://www.minambiente.gov.co>. (Recuperado el 10 Abril 2017), Disponible en http://www.minambiente.gov.co/images/normativa/app/resoluciones/d1-res_631_marz_2015. Pdf

[17] ITURBE. J. (2015) Compositos a base de grafeno oxidado: Propiedades adsorptivas y catalíticas. (Proyecto de grado para optar al título de Doctora en Ciencias Aplicadas). Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

[18] CORINA-ROSU, M., SOCACI, C., FLOARE-AVRAM, V., BORODI, G., POGACEAN, F., COROS, M., MAGERUSAN, L., & PRUNEANU, S. Photocatalytic

performance of graphene/TiO₂-Ag composites on amaranth dye degradation. En: Material Chemistry and Physics. (October, 2016); 232-241.

[19] GUETTAI, N., & AIT AMAR, H. Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part II: Kinetics Study. En: Desalination. (April, 2005); 439-448.

[20] MANCIPE GARZÓN, W., & SUÁREZ ROJAS, S. (2017). EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD DE FOTOCATALIZADORES DE TiO₂ MODIFICADOS CON Cu (Proyecto de grado para optar al título de Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

[21] RAMÍREZ, L., AZUARA, A., & MARTÍNEZ, J. Adsorción del naranja de metilo en solución acuosa sobre hidróxilos dobles laminares. Guanajuato. 2015. Vol 25. Universidad de Guanajuato. División de Ciencias Naturales y Exactas. Departamento de Química.

[22] CORINA-ROSU, M., SOCACI, C., FLOARE-AVRAM, V., BORODI, G., POGACEAN, F., COROS, M., MAGERUSAN, L., & PRUNEANU, S. Photocatalytic performance of graphene/TiO₂-Ag composites on amaranth dye degradation. En: Material Chemistry and Physics. (October, 2016); 232-241.

[23] CASTELLANOS, S. Funcionalización de óxido de grafeno para la remoción de colorantes presentes en aguas industriales textiles. Bucaramanga, 2016, p (18). Proyecto de Grado (Maestría en Ingeniería de Materiales). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas.

[24] REN, Y., SUN, C., LI, K., WANG, L. & SONG, M. Preparation of TiO₂-reduced graphene oxide-Pd nanocomposites for phenol photocatalytic degradation. En: Science Direct (September, 2015). 1339-1344

- [25] HERNÁNDEZ, J. M., GARCÍA, L.A. & ZEIFERT, B.H. Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de N-TiO₂- Anatasa. En: Superficies y Vacío. Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales. Vol 21, No.4 (Diciembre, 2008) 1-5. ISSN 1665-3521
- [26] J. Yu., J.C. Yu., M. K-P Leung, W. Hu. Journal of catalysis. 217 (2003) 69-78.
- [27] W.W. So., S.B. Park, S.J. Moon. Journal of Material Science Letters 17 (1998) 1219-1222
- [28] RODRÍGUEZ, J.A. & FERNÁNDEZ-GARCÍA, M. Synthesis, Properties and Applications of Oxide Nanomaterials. Wiley-Interscience (2007)
- [29] ERIKSSON, S., NYLÉN, U., ROJAS, S. & BOUTONNET, M. Applied Catalysis A: General 265 (2004) 207-219
- [30] NOSSOL, A., SUZAMAR, M., NOSSOL, E., ZARBIN, J. & ZAMORA, P. Degradacao fotocatalítica de corante utilizando se nanocomposito TiO₂/Óxido de grafeno (2016). Departamento de Química, Universidad Federal do Paraná

BIBLIOGRAFÍA

GAO, N., & FANG, X. Synthesis and Development of Graphene-Inorganic Semiconductor Nanocomposites. *Chemical Reviews*, 2015 115(16), 8294-8343. doi:10.1021/cr400607.

GÓMEZ ALDANA, D., & MORENO ALMEIDA, L. Influencia de la plata como doajedel tio₂ en procesos fotocatalíticos (Proyecto de grado para optar al título de Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. 2010

GURUNATHAN, S., WOONG HAN, J., ABDAL DAYE, A., EPPAKAYALA, V. AND KIM, J. Oxidative stress-mediated antibacterial activity of graphene oxide and reduced graphene oxide in *Pseudomonas aeruginosa*. *International Journal of Nanomedicine* 2012, [En línea] p.5901. (Recuperado el 27 Sep. 2017), Disponible en: <https://www.researchgate.net/publication/233889312>

JURADO MORA, A., & SISSA GÓMEZ, D. Desempeño del tio₂ modificado con ag en la fotodesifeción de agua bajo iluminacion visible y radiacion solar simulada (Proyecto de grado para optar al título de Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. 2011

LÓPEZ, Rosendo and GÓMEZ, Ricardo. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study. En: *Journal of Sol-Gel Science and technology*. Enero 2012. vol. 61, no. 1, p. 1-7.

MOHAMMADI, M., CORDERO-CABRERA, M., GHORBANI, M., & FRAY, D. Synthesis of high surface area nanocrystalline anatase-TiO₂ powders derived from

particulate sol-gel route by tailoring processing parameters. En: Journal Of Sol-Gel Science And Technology, 2006 40(1), 15-23. <http://dx.doi.org/10.1007/s10971-006-8267-0>

PASTRANA-MARTÍNEZ, L. M., MORALES-TORRES, S., LIKODIMOS, V., FIGUEIREDO, J. L., FARIA, J. L., FALARAS, P., & SILVA, A. M. Advanced nanostructured photocatalysts based on reduced graphene oxide–TiO₂ composites for degradation of diphenhydramine pharmaceutical and methyl orange dye. 2012Applied Catalysis B: Environmental, 123-124241-256. Doi: 10.1016/j.apcatb.2012.04.045

ANEXOS

Anexo A. Montaje para pruebas de oscuridad

Con el fin de conocer la adsorción que registra el nanocatalizador, se prepararon reactores de manera que obstruyeran el paso de la luz. Para dicho fin se usaron vasos de precipitados recubiertos en su totalidad con cinta negra aislante. Además, se crearon tapas para el recubrimiento superior y en su interior se agregaron, embolos de jeringas con pitillos de diámetro suficientemente pequeños en su interior. En la parte inferior del embolo, se realizaron perforaciones para permitir el paso de solo la solución de colorante. La punta inferior del embolo la compone un corcho con el cual se impide la pérdida del material particulado en el momento que se extraiga la muestra. El montaje lo complementa una sonda para facilitar la toma de muestra cómo se puede apreciar en la figura A1. Cabe mencionar que el monitoreo se realizó retirando muestras de colorantes con jeringas de 5 ml.

Figura A.1.). Montaje para pruebas de oscuridad. a) Vista superior y b) Vista lateral



Anexo B. Reactor de luz simulada UV-Vis

Figura B.1). Espectro de absorbancia para las lámparas del reactor de luz simulada UV-Vis

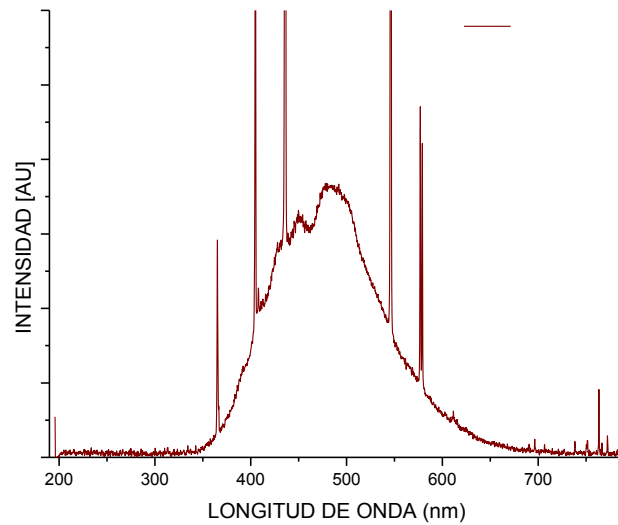
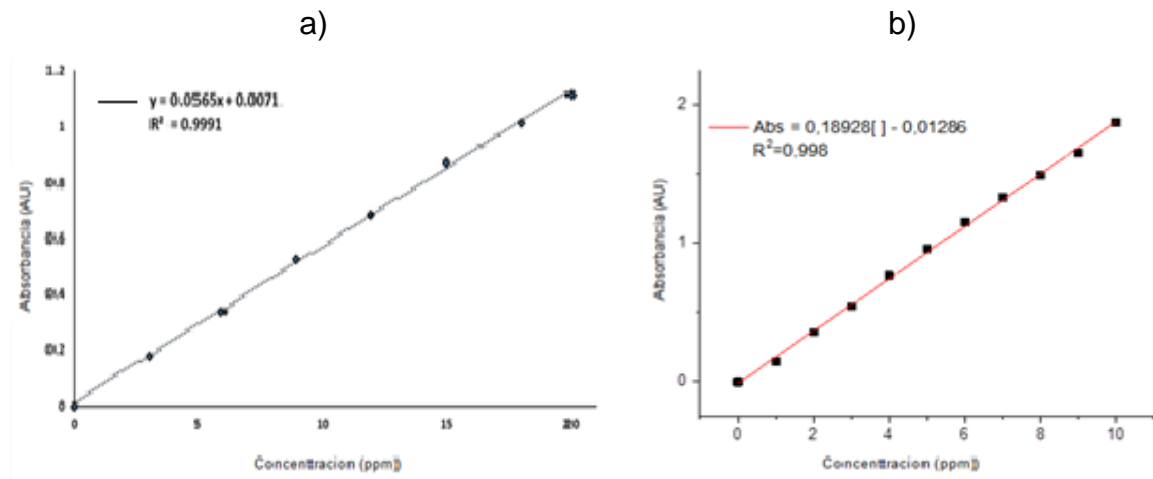


Figura B.2). Reactor de luz simulada UV-Vis. a) vista frontal b) vista interna parte superior c) vista interna



Anexo C. Curvas de calibración para colorantes

Figura C.1). a). Curva de calibración de OII. b). Curva de Calibración de MB



Anexo D. Cálculo de relación másica del nanocomposito

Los siguientes cálculos brindan una idea generalizada de la relación másica teórica del nanocomposito rGO@TiO₂

Empleando como agente precursor TiCl₄ (1M) sobre un volumen de 20 ml.

$$1M = \frac{X}{0,02 \text{ ml}}; X = 0,02 \text{ moles}$$

$$X = 0.02 \text{ moles} * \frac{189,86 \text{ gr TiCl}_4}{1\text{mol de TiCl}_4} = 3,7972 \text{ g TiCl}_4$$

$$0,02 \text{ moles} * \frac{47,88 \text{ gr Ti}}{1\text{mol de Ti}} = 0,9576 \text{ g Ti}$$

Suponiendo una conversión del 95% de TiCl₄ hacia TiO₂.

$$0,02 \text{ moles} * \frac{79,88 \text{ gr TiO}_2}{1\text{mol de TiO}_2} = 1,5976 \text{ g TiO}_2$$

La concentración de OG previo a la etapa de síntesis del nanocomposito es de 6,76 $\frac{\text{mg}}{\text{ml}}$. El volumen adicionado de OG es de 30 ml.

$$6,76 \frac{\text{mg}}{\text{ml}} * 30 \text{ ml} = 202,8 \text{ mg de OG}$$

De acuerdo con lo anterior, la relación másica preestablecida para trabajar en volúmenes de reacción promedios de 25 ml debería ser:

$$\frac{1597,6 \text{ mg de TiO}_2}{202,8 \text{ mg de OG}} = 7,87$$

Anexo E. Registro fotográfico de la actividad fotocatalítica del rGO@TiO₂ (1:7) y Medición de la Radiación Instantánea Solar.

La desorción es un fenómeno físico, por el que una molécula adsorbida en la superficie de un sólido se desprende y vuelve al seno del fluido. Es por tal, que es lo inverso al proceso de adsorción.

Figura E.1). Soluciones de colorante MB con 0,2 g/L de nanocomposito a). antes de ser expuesta a radiación solar, b). al final de la reacción c). prueba de desorción.

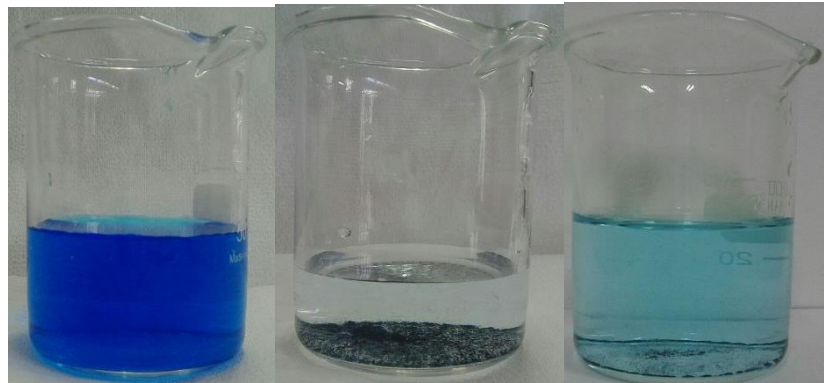


Figura E.2). Radiación instantánea vs Tiempo para MB con relación másica de 0,2 g/L de rGO@TiO₂ (relación másica 1:7)

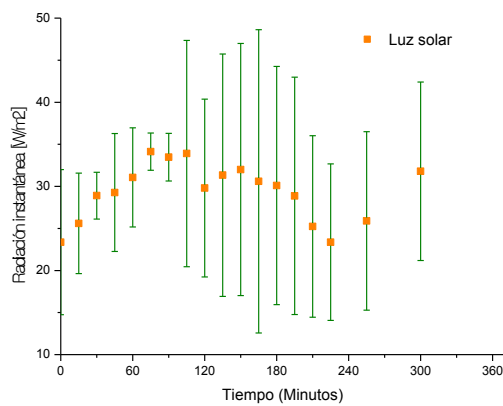


Figura E.3). Soluciones de colorante MB a). antes de ser expuesta a radiación simulada, b). al final de reacción con 0,2 g/L de nanocomposito y c). Prueba de desorción.

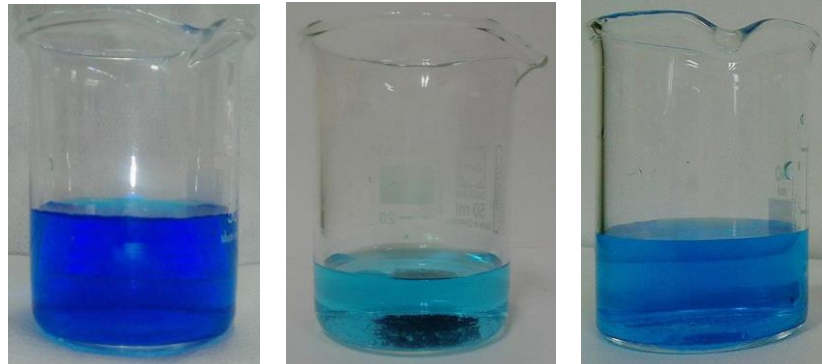


Figura E.4). Soluciones de colorante MB a). antes de ser expuesta a radiación solar. b). Fin de reacción. c). Prueba de desorción con 0.4 g/L de nanocomposito

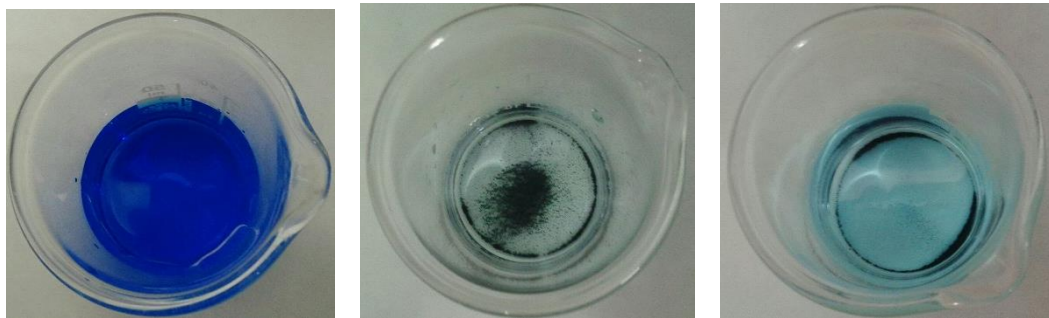


Figura E.5). Radiación instantánea vs Tiempo para MB con 0,4 g/L de rGO@TiO₂

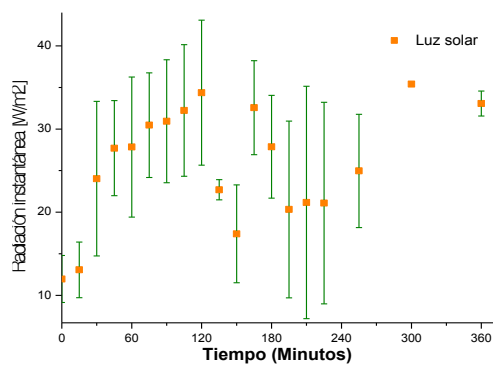


Figura E.6). Soluciones de colorante MB con 0,4 g/L de nanocomposito a). antes de ser expuesta a radiación simulada. b). Fin de reacción. c). Prueba de desorción.

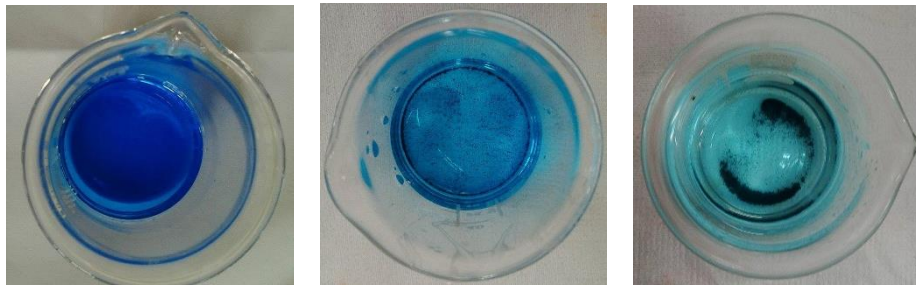


Figura E.7). Soluciones de colorante OII con 0, 2 g/L de rGO@TiO₂. a). antes de ser expuesta a radiación solar. b). Fin de reacción. c). Prueba de desorción



Figura E.8). Radiación instantánea vs Tiempo para Orange II con 0.2 g/L de rGO@TiO₂

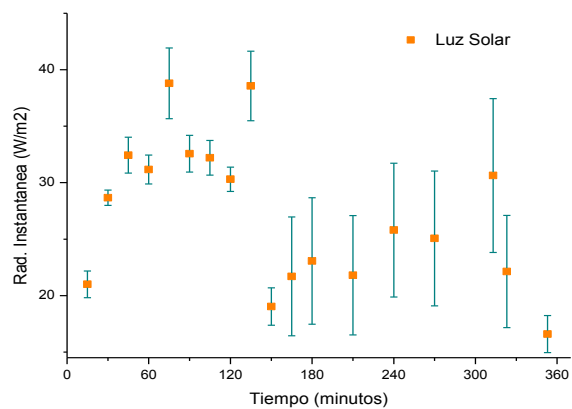


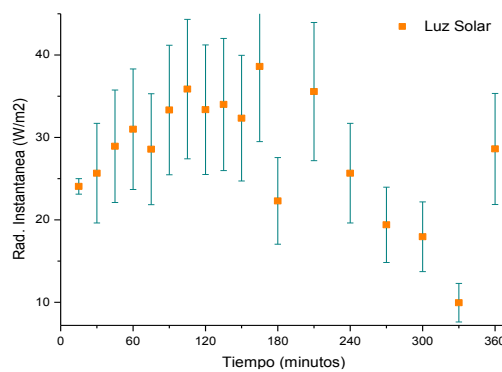
Figura E.9). Soluciones de colorante Oll con 0,2 g/L de rGO@TiO₂. a). antes de ser expuesta a luz simulada. b). Fin de reacción.



Figura E.10). Soluciones de colorante Oll con 0,4 g/L de rGO@TiO₂. a). antes de ser expuesta a radiación solar. b). Fin de reacción. c). Prueba de desorción.



Figura E.11). Radiación instantánea vs Tiempo para Orange II con 0.4 g/L de rGO@TiO₂



Anexo F. Determinación de la energía de banda prohibida (*band-gap*)

El procedimiento para el cálculo de la energía de *Band-gap* de las curvas F(R) vs Energía de la función modificada de *Kubelka- Munk*:

1. Cálculo de las energías de Band-Gap por medio de la ecuación de Planck a partir de la longitud de onda.

$$(eV) = hv = h \frac{c}{\lambda(m)} \quad (1)$$

$$\text{Donde: } h = 4.13566733 * 10^{-15} eV.s \quad ; \quad c = 2,9979248 * 10^{17} \frac{nm}{s}$$

transformar los valores de absorbancia (A) en porcentaje de reflectancia (%R).

$$A = \log \frac{1}{R} \quad (2)$$

$$\%R = \frac{1}{10^A} * 100 \quad (3)$$

2. Corrección del porcentaje de reflectancia:

$$100\% - 1\% = 99\% \text{ Reflectancia} \quad (4) \quad R(\infty) = \frac{\%R * 0,99}{100} \quad (5)$$

3. Utilizar la función *Kubelka-Munk* (F(R))

$$F(R(\infty)) = \frac{(1 - R(\infty))^2}{2 * R(\infty)} \quad (6)$$

4. Gráfica de la función *Kubelka-Munk* vs Energía

$$(F(R(\infty)) * E)^n \quad (7); \quad n = \frac{1}{2} \rightarrow \text{Transmisión directa}$$

Anexo G. Cinética de adsorción de los colorantes

Figura G.1). Cinética de oscuridad del MB con concentración de nanocomposito de a) 0,2 [g/L] y b) 0,4 [g/L]

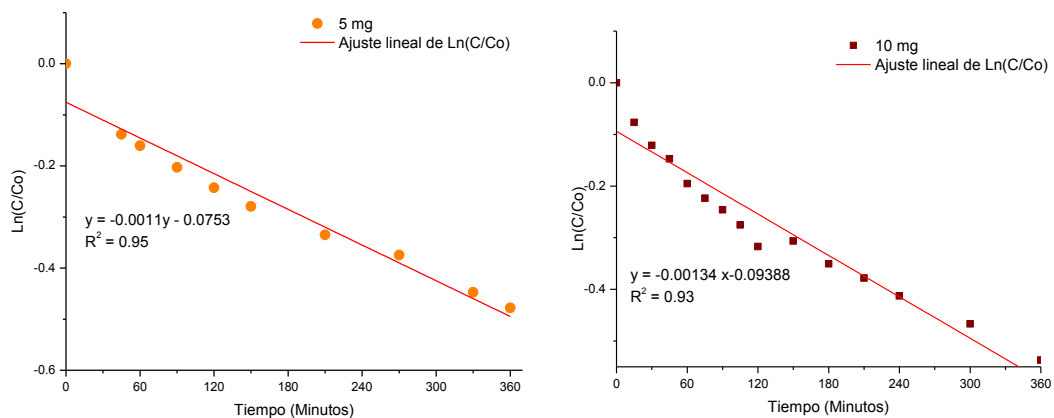
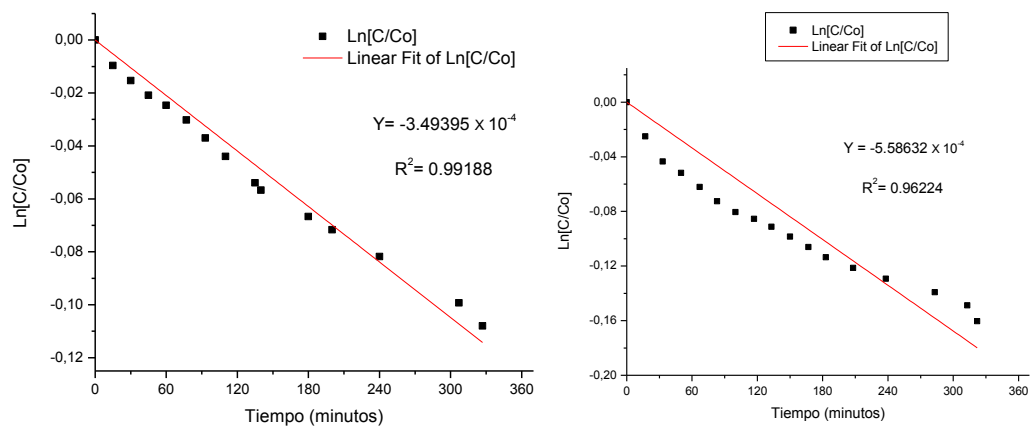


Figura G.2). Cinética de oscuridad del OII con concentración de nanocomposito a) 0,2 [g/L] b) 0,4 [g/L]



Anexo H. Síntesis del nanocomposito *in situ*

A partir de OG (Óxido de Grafeno) con un tiempo de oxidación de 6 horas, se abrió paso a la síntesis *in situ*. Este material fue previamente obtenido a través de Grafito tamizado a un tamaño inferior de 38 μm . En primera instancia, fueron adicionados por goteo 10 ml de HCl (37%), junto con 200 ml de H₂O destilada, 20 ml de TiCl₄ como precursor de TiO₂ y 30 ml de OG (6,76 mg/ml) dentro de un balón de fondo redondo con 2 bocas.

El ácido clorhídrico desarrolló la función de agente reductor y el óxido de grafeno actuó como centro de nucleación atrapando las moléculas de TiCl₄ y a la vez sirviendo como anclaje para la formación de TiO₂. Posteriormente, se aplicó un baño con ultrasonido durante 15 minutos, con el fin de mejorar el contacto entre ambas especies: GO y TiO₂. Luego, se desarrolló la etapa de reducción. En esta fase se sometió la mezcla a un proceso de calentamiento a 92°C, con agitación de 360 rpm en un intervalo de 12 horas. La mezcla de material fue trasvasada en tubos Falcon y expuesta a ciclos repetidos de centrifugación, con el objetivo de eliminar impurezas y partículas sobrenadantes del material. Finalmente, las muestras fueron introducidas a una cámara de liofilización en donde por medio de un enfriamiento a vacío, se pretendió eliminar el mayor porcentaje de humedad del nanocomposito rGO@TiO₂[15].