

**EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE UN  
NANOCOMPOSITO DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO Y  
NANOPARTÍCULAS DE ORO (rGO@AuNPs) EN LA DEGRADACIÓN DE LOS  
CONTAMINANTES ORGÁNICOS DE AGUAS RESIDUALES DE REFINERÍA**

**ORLANDO ENRIQUE SALCEDO PUERTO  
RODRIGO ANDRÉS SANABRIA CAMACHO**



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

**2018**

**EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE UN  
NANOCOMPOSITO DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO Y  
NANOPARTÍCULAS DE ORO (rGO@AuNPs) EN LA DEGRADACIÓN DE LOS  
CONTAMINANTES ORGÁNICOS DE AGUAS RESIDUALES DE REFINERÍA**

**ORLANDO ENRIQUE SALCEDO PUERTO  
RODRIGO ANDRÉS SANABRIA CAMACHO**

**Trabajo de grado para optar al título de:  
INGENIERO QUÍMICO**

**Directora:  
Luz Marina Ballesteros Rueda  
Doctora en Electroquímica Ciencia y Tecnología**

**Codirector:  
Enrique Mejía Ospino  
Doctor en Ciencias**



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

**2018**

*Dedico este trabajo a mis padres Marisol y Ramiro, por todo su apoyo, amor y sacrificios ya que han sido mi motor y han hecho posible que este en el lugar que estoy.*

*A mi abue Maria por sus innumerables consejos los cuales me han ayudado moldear mi caracter y temperamento.*

*A mi novia Danna y su familia, por abrirme las puertas de su hogar, recibirme y brindarme amor como un miembro mas de la familia.*

*A mi compañero Rodrigo, gracias por depositar su confianza en mi y permitirme ser su compañero en este proyecto.*

*A todos los amigos universitarios de los cuales pude aprender y llevarme bellas y gratas experiencias.*

*Orlando Enrique Salcedo Puerto*

***Todos merecemos una ovación de pie al menos una vez en la vida:***

*Mis amigos la merecen,*  
por lo que aprendí de ellos y por las experiencias que me brindaron a lo largo  
de esta carrera.

*Mis profesores la merecen,*  
por cada uno de los conocimientos que adquirí a través ellos desde el primer día hasta  
el último de clases.

*Orlando – Guacamayo la merece,*  
por ser mi compañero y mi amigo,  
hombro a hombro en la realización de este proyecto.

*Mis primos: Silvia, Carlos, María Paula, Nicolás, Luis Carlos, Daniela y Alejandro la merecen,*  
por ser como mis hermanos, quererme incondicionalmente  
y regalarme los mejores recuerdos de porque tener  
una gran familia es un privilegio.

*Mis tíos Valentín y Eddy la merecen,*  
por acogerme y brindarme su apoyo incondicional.

*Mi hermana Danna la merece,* por traer alegría a mi vida.

*Mis padres Fanny y Rodrigo la merecen, pero mi mamá es quien más la merece,*  
por ser parte fundamental del cumplimiento de esta meta, por su amor incondicional,  
porque nunca abandona nada y mucho menos a mí.

*Dios, mi creador la merece.*

A quien me debo, por quien, y para quien existo, que nos amó tanto que no creo robots,  
sino seres libres de escoger entre el bien y el mal, entre amarlo o rechazarlo, entre  
obedecerlo o rebelarnos y así poder escoger las consecuencias de nuestras acciones.

*Rodrigo Andrés Sanabria Camacho*

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad Industrial de Santander por ser la institución que nos dio un aprendizaje lleno de valores y con alta calidad académica para ser profesional.

A la escuela de Ingeniería Química y sus profesores que contribuyeron con nuestra formación académica y desarrollo personal.

A los profesores Luz Marina Ballesteros y Enrique Mejia Ospino por darnos todo su apoyo, conocimientos y experiencia.

A los grupo de investigacion LEAM y CICAT, especialmente a David, Nathalia, Nelson, Ivan y Wendy por toda su colaboracion y apoyo durante la elaboracion de este proyecto.

## CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCIÓN .....	16
1. METODOLOGÍA .....	22
1.1 SÍNTESIS DEL NANOCOMPOSITO DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO Y NANOPARTÍCULAS DE ORO (rGO@AuNPs).....	22
1.1.1 Síntesis del óxido de grafeno (GO).....	23
1.1.1.1 Selección y tratamiento de exfoliación preoxidativa del grafito.....	23
1.1.1.2 Oxidación en fase líquida del grafito .....	23
1.1.1.3 Reducción del agente oxidante residual .....	24
1.1.1.4 Hidrólisis del óxido de grafito .....	24
1.1.1.5 Purificación del óxido de grafito .....	24
1.1.1.6 Conversión del óxido de grafito en óxido de grafeno .....	24
1.1.2 Síntesis de las nanopartículas de oro (AuNPs).....	25
1.1.3 Reducción en fase líquida del óxido de grafeno (rGO) y la mezcla con las nanopartículas de oro (AuNPs).....	26
1.2 DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO TOTAL DE HIDROCARBUROS .....	26
1.2.1 Obtención del agua residual de refinería .....	26
1.3.2 Determinación de hidrocarburos totales (TPHs) usando UV-Vis .....	27
1.3 EXPERIMENTOS FOTOCATALÍTICOS .....	27
2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	29
2.1 SÍNTESIS DE NANOPARTICULAS (AuNPs) .....	29

2.2 DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO TOTAL DE HIDROCARBUROS .....	30
2.2.1 Elección del solvente de extracción .....	30
2.2.2 Curvas de calibración .....	33
2.2.3 Concentración inicial de hidrocarburos en el agua residual .....	34
2.3 ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA .....	35
2.3.1 Pruebas preliminares .....	35
2.3.2 Efecto de la concentración del catalizador en la actividad fotocatalítica .....	37
2.3.3 Pruebas en oscuridad y en ausencia de catalizador .....	39
2.3.4 Reutilización del catalizador.....	40
2.3.5 Análisis GC / MS.....	41
3. CONCLUSIONES .....	43
4. RECOMENDACIONES.....	44
BIBLIOGRAFÍA.....	45
ANEXOS.....	51

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Miscibilidad y polaridad relativa de varios solventes utilizados en LLE....	31
Tabla 2. Porcentaje de reducción de TPHs respecto a la concentración de catalizador .....	38
Tabla 3. Supervisión del proceso de reducción de TPHs (Adsorción-Degradación) .....	39
Tabla 4. Distribución de hidrocarburos de acuerdo con el número de átomos de carbono.....	42

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Diagrama global parte experimental. ....	22
Figura 2. Espectro UV-Vis de AuNPs. ....	29
Figura 3 Distribución de tamaño de partícula promedio de AuNPs.....	30
Figura 4. Resultados UV-Vis para los solventes utilizados. ....	32
Figura 5. Espectros UV-Vis para LLE de aguas residuales de refinería usando como solventes DCM y HX .....	33
Figura 6. Espectro UV-VIS para petróleo crudo disuelto en DCM y curva de .....	34
Figura 7. Valores de absorbancia para pruebas preliminares.....	36
Figura 8. Actividad fotocatalítica del nanocomposito rGO@AuNPs.....	37
Figura 9. Actividad fotocatalítica del nanocomposito a dos concentraciones diferentes de catalizador en la degradación de aguas residuales .....	38
Figura 10. Porcentaje de reducción (adsorción-degradación) de TPHs en cada uso .....	40

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
ANEXO A. REGISTRO FOTOGRÁFICO DE LA SÍNTESIS DEL NANOCOMPOSITO DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO Y NANOPARTICULAS DE ORO (rGO@AuNPs) .....	52
ANEXO B. REGISTRO FOTOGRÁFICO MONTAJES EXPERIMENTALES. ....	53
ANEXO C. CARACTERIZACIÓN DEL NANOCOMPOSITO (rGO@AuNPs).....	54
ANEXO D.CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN DE TPHs .....	59
ANEXO E. TABLAS DE CONCENTRACIONES DE TPHs A LO LARGO DE LAS PRUEBAS DE ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA. ....	61
ANEXO F. CROMATOGRAMAS DE LAS MUESTRAS ANALIZADAS DE AGUA RESIDUAL ANTES Y DESPUÉS DE LA REACCIÓN POR MEDIO DE GC-MS OPERADO EN EL MODO FULL SCAN.....	63

## ÍNDICE DE ABREVIATURAS

GO	Óxido de grafeno
Rgo	Óxido de Grafeno Reducido
AuNPs	Nanopartículas de Oro
UV	Ultravioleta
Vis	Visible
TPHs	Hidrocarburos Totales de Petróleo
GC	Cromatografía de Gases
MS	Espectrometría de masas
GC-MS	Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas
IR	Espectroscopia Infrarroja
DCM	Diclorometano
LEE	Extracción Líquido-líquido
OH <sup>-</sup>	Hidróxilo
O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Superóxido

## RESUMEN

**TÍTULO:** EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE UN NANOCOMPOSITO DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO Y NANOPARTÍCULAS DE ORO (rGO@AuNPs) EN LA DEGRADACIÓN DE LOS CONTAMINANTES ORGÁNICOS DE AGUAS RESIDUALES DE REFINERÍA\*

**AUTORES:** ORLANDO ENRIQUE SALCEDO PUERTO,  
RODRIGO ANDRÉS SANABRIA CAMACHO\*\*

**PALABRAS CLAVES:** aguas residuales, oxido de grafeno reducido, nanopartículas de oro, nanocomposito, hidrocarburos totales de petróleo, degradación fotocatalítica.

### DESCRIPCIÓN:

Los contaminantes orgánicos presentes en aguas residuales industriales representan una amenaza significativa para el medio ambiente, las cantidades y características de estos contaminantes dependen del tipo de proceso del cual provienen. En el caso de la industria petroquímica se generan hidrocarburos de tipos aromáticos y alifáticos que provocan la contaminación pesada de suelos y cuerpos de agua, los cuales no son eliminados en tratamientos convencionales y se hace necesario el desarrollo de técnicas alternativas que permitan su degradación, como lo es el uso de fotocatalizadores. Por tal motivo, en este trabajo se sintetizó un nanocomposito rGO@AuNPs aplicado a la degradación de hidrocarburos totales de petróleo TPHs. La actividad fotocatalítica del nanocomposito se evaluó inicialmente durante cuatro horas estabilizándose a las dos horas, posteriormente se utilizaron concentraciones de 0,5 [g/L] y 0,25 [g/L] de catalizador, mostrando mejores resultados a una mayor concentración incluso después de 5 ciclos de uso. La degradación fue medida usando espectrofotometría ultravioleta UV-Vis, método poco convencional que resultó efectivo para la medición de hidrocarburos, en lugar de los métodos de análisis tradicionales (GC, HPLC, IR, entre otros). Adicionalmente se empleó la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) con la cual se verificó la reducción significativa de hidrocarburos de tipo aromático y oxigenado.

---

\* Trabajo de Grado

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

## ABSTRACT

**TITLE:** EVALUATION OF THE PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF THE NANOCOMPOSITE OF REDUCED GRAPHENE OXIDE AND GOLDEN NANOPARTICLES (rGO@AuNPs) IN THE DEGRADATION OF ORGANIC CONTAMINANTS IN REFINERY WASTEWATER\*

**AUTHORS:** ORLANDO ENRIQUE SALCEDO PUERTO,  
RODRIGO ANDRÉS SANABRIA CAMACHO\*\*

**KEYWORDS:** wastewater, reduced graphene oxide, gold nanoparticles, nanocomposite, total petroleum hydrocarbons, photocatalytic degradation.

### DESCRIPTION:

The organic pollutants present in industrial wastewater represent a significant threat to the environment, the quantities and characteristics of these pollutants depend on the type of process from which they come. In the case of the petrochemical industry, hydrocarbons of aromatic and aliphatic types are generated, causing heavy contamination of soils and bodies of water, which are not eliminated in conventional treatments and it is necessary to develop alternative techniques that allow their degradation, such as it is the use of photocatalysts. For this reason, in this work a rGO@AuNPs nanocomposite applied to the degradation of total petroleum hydrocarbons TPHs was synthesized. The photocatalytic activity of the nanocomposite was initially evaluated for four hours, stabilizing at two hours, then concentrations of 0,5 [g/L] and 0,25 [g /L] of catalyst were used, showing better results at a higher concentration even after 5 cycles of use. The degradation was measured using UV-Vis ultraviolet spectrophotometry, an unconventional method that proved effective for the measurement of hydrocarbons, instead of the traditional analysis methods (GC, HPLC, IR, among others). Additionally, gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS) was used, which verified the significant reduction of aromatic and oxygenated hydrocarbons.

---

\* Work degree

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

## INTRODUCCIÓN

Pese a que hoy en día se han hecho grandes esfuerzos por reemplazar los combustibles fósiles, el petróleo sigue siendo una materia prima muy importante en la satisfacción de la creciente demanda global de energía, la cual se espera que aumente en un 44% en las dos próximas décadas<sup>1</sup>. Desde enero hasta octubre 2017, en Colombia se extrajeron aproximadamente 852 mil barriles de petróleo diarios<sup>2</sup>, lo que se traduce en un alto consumo de agua considerando que gran cantidad de este es refinado en el país y que el proceso de refinación del petróleo consume entre 20 a 60 galones para procesar un solo barril<sup>3</sup>, generando volúmenes significativos de aguas residuales.

La cantidad y las características del agua residual generada dependen de la configuración del proceso. Las refinerías generan aguas residuales contaminadas que contienen niveles aproximados de fenol 20-200 mg/L; de benceno 1-100 mg/L; de cromo 0,1-100 mg/L y de plomo 0,2-10 mg/L<sup>4</sup>; y otros contaminantes, con una alta concentración de hidrocarburos de petróleo alifáticos y aromáticos. La fracción aromática, representan una amenaza significativa para el medio ambiente, ya que no se destruye fácilmente mediante tratamientos convencionales, los cuales incluyen tratamientos primarios (adsorción con carbón activado u otros adsorbentes) o tratamientos fisicoquímicos (oxidación térmica, cloración, ozonización, permanganato de potasio, entre otros). Sin embargo, en algunos

---

<sup>1</sup> DOGGETT, Tom, and A. Rascoe. "Global energy demand seen up 44 percent by 2030." Reuters News Agency. 2009. Disponible en: <http://www.reuters.com/articles/GCAGreenBusiness/idUSN27195286200090527>

<sup>2</sup> COLOMBIA. AGENCIA NACIONAL DE HIDROCARBUROS. Producción Mensual de Petróleo. 2017. Disponible en: <http://www.anh.gov.co/Operaciones-Regalias-y-Participaciones/Sistema-Integrado-de-Operaciones/Paginas/Estadisticas-de-Produccion.aspx>

<sup>3</sup> C.H. GUERNSEY & COMPANY. Water/Energy Sustainability Forum, Optimization of Water Usage at Petroleum Refineries (2009). Disponible en: [http://www.gwpc.org/sites/default/files/event-sessions/Ostenberg\\_Ross.pdf](http://www.gwpc.org/sites/default/files/event-sessions/Ostenberg_Ross.pdf)

<sup>4</sup> WBG (WORLD BANK GROUP). Pollution Prevention and Abatement Handbook: Toward Cleaner Production Washington, D.C., USA, 1999.

casos estos tratamientos resultan inadecuados y costosos ya que no eliminan la totalidad de compuestos orgánicos, lo que podrían conducir a la contaminación pesada en la superficie del suelo y ríos<sup>5</sup>, por lo tanto, se buscan alternativas que permitan degradar estos contaminantes.

Recientemente los procesos de oxidación avanzada (PAO's) han surgido como una alternativa para la eliminación de contaminantes en medios acuosos. Estos procesos involucran comúnmente la generación de especies altamente reactivas como  $O_3$ ,  $H_2O_2$  u  $OH\cdot$ , que facilitan la oxidación de compuestos orgánicos presentes en aguas<sup>6</sup>, además incluyen el uso de técnicas fotocatalíticas, las cuales han demostrado ser efectivas.

El descubrimiento de la fotosensibilidad del  $TiO_2$  abrió el camino para el uso de fotocatalizadores basados en semiconductores, desde entonces se han usado un gran número de semiconductores ( $ZnO$ <sup>7</sup>,  $Fe_3O_4$ <sup>8</sup>) con el mismo propósito. Sin embargo, el uso de semiconductores está limitado por la alta tasa de recombinación del par electrón-hueco en la superficie del catalizador, con el propósito de superar esta limitación investigadores han sintetizado materiales híbridos mediante la

---

<sup>5</sup> ABDELWAHAB, O., Amin, N.K., El-Ashtouky, E.-S.Z. Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater. 2009. J. Hazard. Mater. 163, 711–716. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389408010443>

<sup>6</sup> LUKES, Petr, and LOCKE, Bruce R. Degradation of Substituted Phenols in a Hybrid Gas–Liquid Electrical Discharge Reactor. [On Line]. Department of Chemical Engineering. 2005. Disponible en: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie0491342>

<sup>7</sup> PARE, Brijesh, et al. ZnO assisted photocatalytic degradation of acridine orange in aqueous solution using visible irradiation. [En Línea]. Desalination, 2008, vol. 232, no 1-3, p. 80-90. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916408003883>

<sup>8</sup> PRADHAN, Gajendra Kumar; PADHI, Deepak Kumar; PARIDA, K. M. Fabrication of  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  nanorod/RGO composite: a novel hybrid photocatalyst for phenol degradation. [En Línea]. ACS applied materials & interfaces, 2013, vol. 5, no 18, p. 9101-9110. Disponible en: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/am402487h>

incorporación de Carbono (nanotubos o grafeno)<sup>9</sup> o mediante la incorporación de nanopartículas metálicas como Au, Ag o Cu<sup>10</sup>.

El grafeno posee propiedades interesantes (conductividad, movilidad, elevada área superficial, capacidad de adsorción)<sup>11</sup>, que hacen de este material uno de los elegidos en procesos fotocatalíticos para la degradación de contaminantes ambientales. Específicamente es uno de sus derivados, el óxido de grafeno reducido (rGO), el cual es escogido por su bajo costo de preparación, gran área superficial, capacidad de almacenar y transferir electrones gradualmente y además sirve como soporte para partículas metálicas al poder ser incorporadas dentro de su estructura<sup>12</sup>.

En el caso del Au, el efecto de Resonancia del plasmón de la superficie (RPS), ocasiona la absorción de luz visible para generar reacciones fotocatalíticas. Cuando la luz incide sobre las nanopartículas, los electrones oscilan y entran en resonancia con el campo electromagnético de los fotones absorbidos. El regreso de los electrones a su estado de equilibrio da como resultado la liberación de calor al medio circundante, ocasionando reacciones en las moléculas unidas a la superficie<sup>13</sup>.

---

<sup>9</sup> YU, Sungju, et al. Carbon-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles wrapped with nanographene as a high performance photocatalyst for phenol degradation under visible light irradiation. [En Línea]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, vol. 144, p. 893-899. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337313005304>

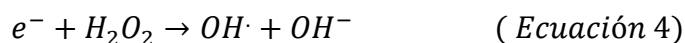
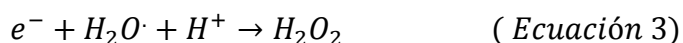
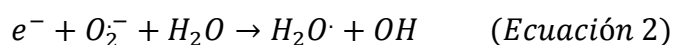
<sup>10</sup> LINIC, Suljo; CHRISTOPHER, Phillip; INGRAM, David B. Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy. [En Línea]. Nature materials, 2011, vol. 10, no 12, p. 911. Disponible en: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22109608>

<sup>11</sup> WANG, Jinfeng, et al. Reduced graphene oxide/ZnO composite: reusable adsorbent for pollutant management. [En Línea]. ACS applied materials & interfaces, 2012, vol. 4, no 6, p. 3084-3090. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/am300445f>

<sup>12</sup> BARRAS, Alexandre, et al. One-pot synthesis of gold nanoparticle/molybdenum cluster/graphene oxide nanocomposite and its photocatalytic activity. [En Línea]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, vol. 130, p. 270-276. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337312005309>

<sup>13</sup> ZHENG, Xianliang, et al. Laser-induced growth of monodisperse silver nanoparticles with tunable surface plasmon resonance properties and a wavelength self-limiting effect. [En Línea]. The Journal of Physical Chemistry C, 2007, vol. 111, no 41, p. 14962-14967. Disponible en: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp074583b>

Durante la reacción fotocatalítica el oxígeno disuelto u oxígeno molecular desempeña un papel importante como oxidante. El oxígeno en la superficie de las nanopartículas de oro ayuda a la formación de iones súper-óxido  $O_2^-$ , al capturar los electrones con más energía presentes en las nanopartículas de oro de la banda 6sp (Ecuación 1). El  $O_2^-$  luego reacciona con  $H_2O$  presente en el medio de reacción produciendo radicales  $H_2O\cdot$  altamente activos (Ecuación 2). Posteriormente el  $H_2O\cdot$  reacciona con  $H^+$  y genera radicales  $OH\cdot$  (Ecuación 3 y 4) que son los responsables de la degradación de los compuestos hidrocarbonados (Ecuación 5)<sup>14</sup>.



Hasta donde se sabe, los estudios realizados en fotocatalisis usando rGO y Au, se han empleado para la remoción de hidrocarburos en aguas sintéticas<sup>15</sup>, es decir, el agua contaminada solo está formada por agua y un hidrocarburo seleccionado, sin embargo, no se ha trabajado con aguas contaminadas que contengan un amplio grupo de hidrocarburos en una misma solución acuosa, como lo es el agua residual de los procesos de refinación de petróleo.

La concentración de hidrocarburos totales (TPHs<sup>16</sup>) en aguas residuales se puede cuantificar usando diferentes métodos como: la cromatografía de gases (GC), la

---

<sup>14</sup> ASLAM, M., et al. Morphology controlled bulk synthesis of disc-shaped  $WO_3$  powder and evaluation of its photocatalytic activity for the degradation of phenols. [En Línea]. Journal of hazardous materials, 2014, vol. 276, p. 120-128. Disponible en: <https://scholar.google.com/citations?user=GIMioW0AAAAAJ&hl=en>

<sup>15</sup> VILIAN, AT Ezhil, et al. Pt-Au bimetallic nanoparticles decorated on reduced graphene oxide as an excellent electrocatalysts for methanol oxidation. [En Línea]. Synthetic Metals, 2016, vol. 219, p. 52-59. Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677916301102>

<sup>16</sup> TPHs describe a un grupo extenso de varios cientos de sustancias químicas derivadas originalmente del petróleo crudo.

cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), gravimetría y espectroscopia infrarroja (IR)<sup>17</sup>, sin embargo, estos métodos siempre están relacionados con un proceso de extracción que consume mucho tiempo, grandes volúmenes de disolventes y equipos de alto costo. No obstante, la espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis), es una técnica que supera varias de esas limitaciones y que puede ser usada, ya que la señal para los hidrocarburos en el espectro de absorción UV-Vis varía con su estructura química y se sabe que alrededor del 30-80% de estos producen una señal óptica útil que contribuyen al parámetro total de TPHs, ya sea por dobles enlaces conjugados o por grupos funcionales cromóforos<sup>18</sup>.

En la aplicación de este método es necesario realizar una extracción líquido-líquido con un solvente orgánico que tenga una preferencia significativa sobre los analitos, con el fin de tener una mayor efectividad en la separación y concentración de estos<sup>19,20</sup>. El grado de preferencia de un analito con respecto a uno de los dos o más líquidos es función de los siguientes factores: Polaridad del analito, polaridad relativa de los solventes, fuerza iónica, pH, temperatura, presencia y concentración del analito adicional, tiempo de extracción y área de contacto entre las 2 fases líquidas<sup>21</sup>.

---

<sup>17</sup> ASTM D7678-17, Standard Test Method for Total Oil and Grease (TOG) and Total Petroleum Hydrocarbons (TPH) in Water and Wastewater with Solvent Extraction using Mid-IR Laser Spectroscopy, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017.

<sup>18</sup> ABOU CHACRA, Lamis. Treatment of produced water using graphene. Industrial applications & Hydrocarbons/Oil-in-Water 2016. Tesis Doctoral. [En Línea]. Disponible en: Industrial applications & Hydrocarbons/Oil-in-Water - ResearchGate manual de empresa SCAN 2013

<sup>19</sup> GOOSENS, Elise C., et al. A continuous liquid-liquid extraction system coupled on-line with capillary gas chromatography for environmental and ecotoxicological analysis. . [En Línea]. Journal of Separation Science, 1997, vol. 20, no 6, p. 325-332. Disponible en: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jhrc.1240200606/full>

<sup>20</sup> ASTM Standard test method for oil and Grease and petroleum hydrocarbons in water, American Society for Testing and Materials. Committee D-19 on Water

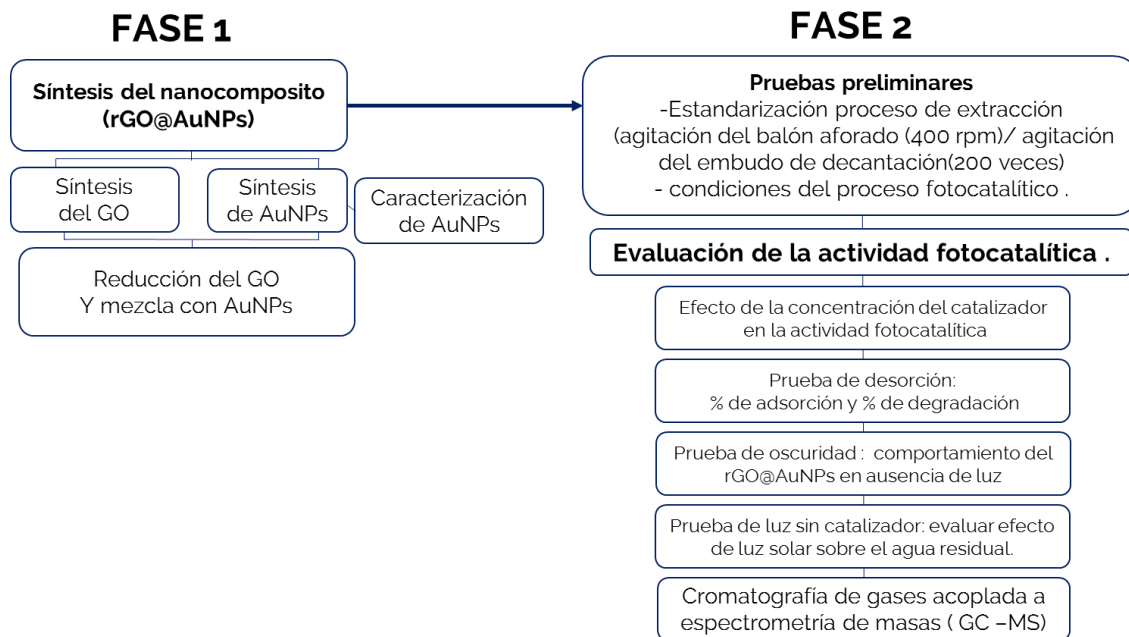
<sup>21</sup> SANTA, Judith-Rocío; SERRANO, Martín; STASHENKO, Elena. Análisis comparativo de diferentes métodos de extracción de hidrocarburos presentes en aguas residuales industriales. [En Línea]. CT&F-Ciencia, Tecnología y Futuro, 2002, vol. 2, no 3, p. 49-60. Disponible en: [http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0122-53832002000100005](http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0122-53832002000100005)

Con base en lo anteriormente expuesto, este trabajo de investigación busca evaluar la descomposición de contaminantes orgánicos de aguas de refinería real bajo la acción de un nanocomposito de óxido de grafeno reducido y nanopartículas de oro (rGO@AuNPs) y luz solar. Para tal fin se plantearon los siguientes objetivos específicos:

- Sintetizar el nanocomposito (rGO@AuNPs)
- Evaluar la actividad fotocatalítica del nanocomposito.

# 1. METODOLOGÍA

Figura 1. Diagrama global parte experimental.



## 1.1 SÍNTESIS DEL NANOCOMPOSITO DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO Y NANOPARTÍCULAS DE ORO (rGO@AuNPs)

La síntesis del nanocomposito se realizó de acuerdo con el protocolo desarrollado en el grupo de investigación LEAM<sup>22</sup>, y la caracterización de este fue realizada previamente por este mismo grupo<sup>23</sup>, y se consigna en el Anexo C. Se realizo por separado la síntesis del óxido de grafeno (GO) y la síntesis de las nanopartículas

<sup>22</sup> GÓMEZ ROBAYO, Iván Darío. Síntesis y caracterización de grafeno químicamente reducido empleando técnicas espectroscópicas y microscopia electrónica de barrido. Facultad de ciencias, escuela de química UIS Tesis de pregrado. 2012.

<sup>23</sup> CASTELLANOS JEREZ, Sol Esmeralda. Funcionalización de Oxido de Grafeno, para la Remoción de Colorantes presentes en Aguas Industriales Textiles [recurso electrónico]. Tesis (Magister en Ingeniería de Materiales) - UIS. Escuela de Ingeniería Metalúrgica, 2016.

de oro (AuNPs). Posteriormente y de forma simultáneamente se hace la reducción del óxido de grafeno (rGO) y la mezcla con las nanopartículas de oro.

A continuación, se especifican cada uno de los procedimientos realizados para la síntesis del nanocomposito.

### **1.1.1 Síntesis del óxido de grafeno (GO):**

**1.1.1.1 Selección y tratamiento de exfoliación preoxidativa del grafito.** Se utilizó grafito en hojuelas el cual se tamizó en una malla de acero de 40  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro, posteriormente el material resultante se sometió a exfoliación preoxidativa, el cual consistió en adicionar 1 gramo del polvo de grafito a una mezcla de ácido fórmico y ácido fosfórico en relación 1:1. La mezcla se homogenizó empleando un agitador magnético y se sónico en baño ultrasonido (Elmasonic, modelo E30H) durante 2 horas.

Posteriormente la solución se filtró al vacío obteniéndose los cristales de grafito, los cuales se lavaron con agua destilada hasta obtener un pH neutro en las aguas de lavado, lo cual asegura en cierta medida la remoción total del ácido fórmico, evitándose una reacción violenta al mezclarse con permanganato de potasio y ácido sulfúrico durante el proceso de obtención del óxido de grafeno. Finalmente, el grafito exfoliado se transfirió a una caja Petri y se secó en un horno a 100°C durante 5 horas.

**1.1.1.2 Oxidación en fase líquida del grafito.** A un vaso de precipitado de 100 mL se adicionaron: 0,5 gramos de grafito exfoliado, 60 mL de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 98% de pureza y 6,7 mL de ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) 85% de pureza, esta mezcla se sometió a calentamiento a 50°C durante aproximadamente 15 minutos y estuvo bajo agitación constante a 1000 rpm. Después de homogenizada la mezcla se adicionó lentamente permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ), controlando la temperatura para que

no superará los 55 °C, ya que al reaccionar el  $\text{KMnO}_4$  con el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se forma el óxido de manganeso ( $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ) el cual es explosivo cuando es calentado por encima de esta temperatura. La mezcla se mantuvo bajo estas condiciones durante 2 horas.

**1.1.1.3 Reducción del agente oxidante residual.** Se tomó la solución anterior y se le adicionaron gota a gota 10 mL de peróxido de hidrogeno al 30% bajo agitación, con el objetivo de reducir las especies oxidantes sobrantes.

**1.1.1.4 Hidrólisis del óxido de grafito.** A la solución resultante de la reducción se le adicionó lentamente 150 ml de agua fría y se dejó en reposo durante 24 horas para su decantación. Posteriormente se eliminó la mayor cantidad de líquido sobrenadante.

**1.1.1.5 Purificación del óxido de grafito.** El sólido obtenido del procedimiento anterior se transfirió a 6 tubos falcón de 45 mL y se completó el volumen con agua desionizada para luego someterlos a 10 centrifugaciones sucesivas durante 30 minutos cada una, a 8000 rpm y 3°C.

Después de cada centrifugación, se desechó el líquido sobrenadante y se hizo un lavado al sólido con agua desionizada hasta completar un volumen de 45 mL.

**1.1.1.6 Conversión del óxido de grafito en óxido de grafeno.** Una vez terminado el proceso de centrifugación, se transfirió el producto contenido en los tubos falcon a un vaso de precipitado de 250 mL y se adicionó agua desionizada hasta completar su volumen. Luego, esta solución fue sonicada en un procesador de ultrasonido (Sonics Vibra- Cell. Modelo VCX 750) durante 3 minutos, lográndose la estabilización y dispersión en agua del óxido de grafeno.

**1.1.2 Síntesis de las nanopartículas de oro (AuNPs).** La preparación de las nanopartículas de oro se hizo usando el método de reducción química<sup>24</sup>. Se tomaron 400 µL de una solución precursora de ácido cloroáurico (HAuCl<sub>4</sub> ·3H<sub>2</sub>O) y se usó como agente reductor una solución acuosa de citrato de sodio (Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>) a una concentración de 1% p/V.

La solución de H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> fue calentada a 100 °C con sistema de reflujo, y cuando se observó burbujeo, se le adicionaron 2 ml de la solución de Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>. La reacción se llevó a cabo bajo agitación magnética con velocidades de 500 rpm y sobre un baño de aceite mineral. Al observarse el cambio de coloración de la solución a rojo vino tinto (característica de los coloides del oro)<sup>25</sup> (Anexo A) se retiró lentamente el calentamiento y se mantuvo la agitación hasta alcanzar temperatura ambiente.

Posteriormente fueron sometidas a espectroscopia UV-Vis usando un espectrofotómetro marca SHIMADZU 2401PC operando en un rango entre 200-700nm y el tamaño de partícula fue determinado por dispersión de la luz en modo dinámico (DLS) en un equipo Zetasizer Nano Series ZS90 (Malven Instrument).

---

<sup>24</sup> VALCÁRCEL MÉNDEZ, Sandra Viviana. Funcionalización de nanopartículas de Oro con pirimidinas sustituidas con potencial antimicrobiano frente a Escherichia coli O157:H7. Facultad de ciencias, Escuela de química UIS Tesis de pregrado. 2012

<sup>25</sup> ALAQAD, K.; SALEH, T. A. Gold and silver nanoparticles: synthesis methods, characterization routes and applications towards drugs. [En Línea]. J. Environ. Anal. Toxicol, 2016, vol. 6, no 384, p. 2161-0525.1000384. Disponible en: <https://www.omicsonline.org/open-access/gold-and-silver-nanoparticles-synthesis-methods-characterizationroutes-and-applications-towards-drugs-2161-0525-1000384.php?aid=76676>

**1.1.3 Reducción en fase líquida del óxido de grafeno (rGO) y la mezcla con las nanopartículas de oro (AuNPs).** La obtención del óxido de grafeno reducido se llevó a cabo mediante la reducción del óxido de grafeno disperso en agua, usando ácido ascórbico como agente reductor. Para ello se tomó un balón de fondo redondo, se le agregó la dispersión acuosa de óxido de grafeno y 600 mg de ácido ascórbico y simultáneamente se realizó la mezcla con las nanopartículas de oro. Toda la solución se calentó en un baño de aceite mineral empleando un montaje para reflujo, a 90 °C y 600 rpm durante 12 horas.

Pasado este tiempo la solución se dejó enfriar y se decantó. Posteriormente se extrajo la mayor cantidad de agua posible, y el contenido restante se depositó en tubos para ser congelados, y liofilizados durante 2 días.

## **1.2 DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO TOTAL DE HIDROCARBUROS**

**1.2.1 Obtención del agua residual de refinería.** Las muestras de aguas residuales se tomaron de un efluente de una industria de refinación de petróleo. Se recogieron aproximadamente 3 litros de muestra en botellas de vidrio ámbar y se llevaron al laboratorio para su conservación a 4 °C antes de su uso.

**1.3.2 Determinación de hidrocarburos totales (TPHs) usando UV-Vis.** Se tomaron 15 mL de agua residual de refinería, la cual se sometió a extracción líquido-líquido (LLE) por lotes, mediante el uso de un embudo de decantación. A la muestra se adicionaron 3 mL del solvente de extracción, se agitó manualmente y después de 20 minutos de espera la porción del solvente fue separada y guardada en un tubo de ensayo. Luego se adicionaron otros 3 mL de solvente a la muestra y se realizó el mismo procedimiento mencionado anteriormente, esta porción también fue separada y mezclada con el extracto obtenido en la primera etapa. (Anexo B. Figura B1). El extracto final se sometió a centrifugación durante 10 minutos y posteriormente se pasó por un lecho de lana de vidrio y sulfato de sodio anhidro ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), con el objetivo de absorber humedad. Luego se selló en un tubo de ensayo y se sometió a análisis UV-Vis, utilizando un espectrofotómetro UV-Vis (SHIMADZU, 2401PC), y se hizo un barrido desde 200 a 600 nm, arrojando un pico de absorción máximo a 230 nm. Como la absorbancia leída excedió el rango de la curva de calibración, se hizo dilución al extracto y se sometió de nuevo a análisis UV-Vis, Se probaron diferentes solventes: Diclorometano, Disulfuro de Carbono, Tolueno, Cloroformo y Hexano (todos los solventes grado HPLC)

Para la preparación de la curva de calibración, se identificó el mismo pico, a 230 nm, usando petróleo crudo disuelto en el solvente de elegido, por lo tanto, se trazó la curva de calibración a partir de una serie de soluciones, obtenidas de una solución patrón o stock de concentración conocida (6500 mg/L).

### **1.3 EXPERIMENTOS FOTOCATALÍTICOS**

Se realizaron 5 pruebas preliminares con 10 mg de nanocomposito (rGO@AuNPs) y 20 mL de agua residual contenidos en balones aforados (dichos balones, con el fin de mantener el volumen de reacción) (Anexo B, Figura B2.a). Estos balones fueron expuestos a radiación solar durante 4 horas (promedio de brillo solar en

Piedecuesta<sup>26</sup>)<sup>27</sup>. La reacción se siguió utilizando procedimiento para determinar TPHs mediante espectroscopia UV-Vis (cabe aclarar que el nanocomposito es separado del agua residual, antes del proceso extractivo).

Para verificar que no sea fue la luz solar la única responsable en la descomposición de los hidrocarburos presentes en el agua residual y que efectivamente el proceso es fotocatalítico, se expone agua residual a luz solar sin nanocomposito y a oscuridad con nanocomposito. (Anexo B Figura B2. b). Posteriormente se hacen reutilizaciones del nanocomposito para determinar las veces que este puede ser usado sin que pierda considerablemente su efectividad.

Finalmente, para determinar que grupos de hidrocarburos disminuyeron, se realizó un análisis de la composición de las muestras de acuerdo con el número de átomos de carbono, antes y después de los experimentos fotocatalíticos, por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS). Las muestras se inyectaron directamente al equipo cromatográfico y el análisis se realizó en un cromatógrafo de gases AT 6890 *Series Plus* (*Agilent Technologies*, Palo ALTO, California, EE.UU.), acoplado a un detector selectivo de masas (*Agilent Technologies*, MSD 5975) operado en el modo de barrido completo de radiofrecuencia (*full scan*). La columna empleada en el análisis fue DB-5MS (*J & W Scientific*, Folsom, CA, EE.UU.) [5%-fenil-poli (dimetilsiloxano), 60 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu$ m]. La inyección se realizó en modo Split (30:1),  $V_{iny}=2 \mu$ L.

---

<sup>26</sup> El promedio de brillo solar corresponde al número de horas que en promedio, durante un día de cada mes, incide luz solar directa sobre una localidad.

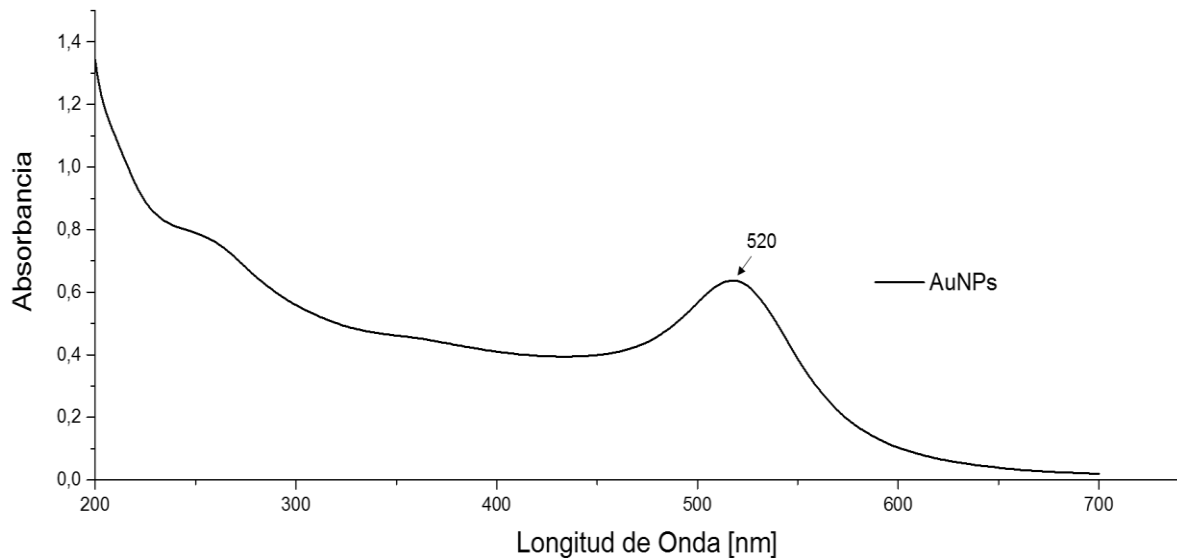
<sup>27</sup> ATLAS DE RADIACIÓN SOLAR, ULTRAVIOLETA Y OZONO DE COLOMBIA. Promedio de brillo solar, mapa nacional multianual. Irradiación global horizontal media diaria. [En Línea]. Disponible en: <http://atlas.ideam.gov.co/visorAtlasRadiacion.html>

## 2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 2.1 SÍNTESIS DE NANOPARTICULAS (AuNPs)

El espectro de absorción UV-VIS para las AuNPs sintetizadas (Figura 2), evidencia la presencia de la banda de resonancia del plasmón para los coloides de oro alrededor de 520 nm, valor que coincide con el reportado en literatura<sup>28</sup>. La aparición de este pico es resultado de la interacción con el campo eléctrico de la luz dando lugar a la oscilación colectiva de los electrones confinados en la superficie de materiales a escala nanométrica. Además, sugiere la formación de nanopartículas de morfología esférica y de diámetro de partícula entre 5 y 20 nm el cual fue corroborado por el análisis DLS.

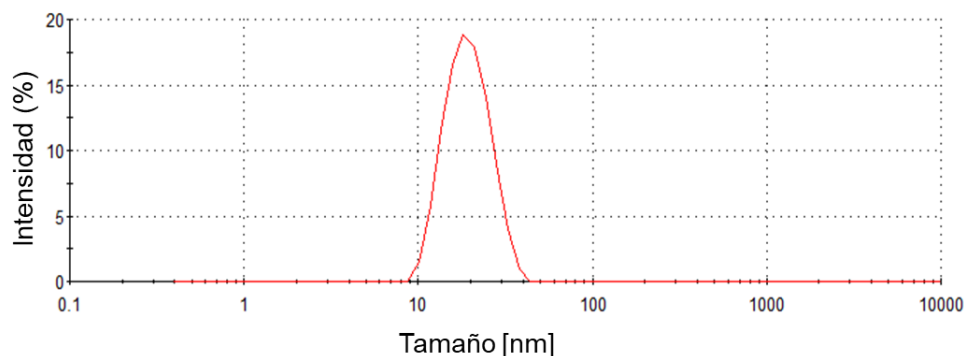
Figura 2. Espectro UV-Vis de AuNPs.



<sup>28</sup> YUAN, Ruo, et al. Ultrasensitive potentiometric immunosensor based on SA and OCA techniques for immobilization of HBsAb with colloidal Au and polyvinyl butyral as matrixes. *Langmuir*, 2004, vol. 20, no 17, p. 7240-7245.

El análisis DLS correspondiente a la intensidad, muestra una banda la cual confirma la formación de un solo grupo de partículas con una distribución de tamaño de partícula promedio de 18,22 nm (Figura 3).

Figura 3. Distribución de tamaño de partícula promedio de AuNPs.



## 2.2 DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO TOTAL DE HIDROCARBUROS

**2.2.1 Elección del solvente de extracción.** La tabla 1 muestra un listado de los solventes comúnmente utilizados en la LLE respecto a la polaridad relativa y mutua miscibilidad<sup>29</sup>. Como la mayoría de los analitos presentes en muestras contaminadas con componentes del petróleo son no polares, se decidió probar aquellos solventes con una baja polaridad relativa: hexano (HX), disulfuro de carbono (DSC), cloroformo (CF), diclorometano (DCM) y tolueno (TOL).

Se realizó análisis UV-Vis a los solventes con el fin de obtener los espectros característicos y observar su comportamiento a lo largo del rango de lectura (Figura 4).

---

<sup>29</sup> KLEE, M.S. and MENG, C.K., 1998. "Micro liquid-liquid extraction with the HP 7683 automatic liquid sampler". Hewlett-Packard Company, Application Note 228-400, Publication No. (23) 5966-4225E.

Aunque el DSC y el TOL tiene una baja polaridad relativa y por tanto una gran afinidad por los analitos de interés, se descartan por el ruido que generan en todo el ancho del espectro del UV-Vis. Así mismo, el CF presenta una aparición de pequeños picos entre 224 y 230 nm lo cual podría producir interferencia con el pico de absorción máximo reportado para hidrocarburos<sup>30</sup> motivo por el cual también es descartado.

Tabla 1. Miscibilidad y polaridad relativa de varios solventes utilizados en LLE.

COMPUESTOS	Polaridad	Acetonitrilo	Alcanos*	Disulfuro de carbono	Cloroformo	Dimetilformamida	Éteres(etil,t-butiléter)	FC-112	Metanol	Diclorometano	Metiletilcetona	Nitrometano	Tolueno	Agua
Acetonitrilo	5,8		x											
Alcanos*	0,1	x				x			x			x		X
Disulfuro de carbono	0,3													X
Cloroformo	4,1													X
Dimetilformamida	6,4		x											
Éteres(etil,t-butiléter)	2,5													X
FC-112	< 0	x							x					X
Metanol	5,1		x					x						
Diclorometano	3,1													X
Metiletilcetona	4,7													o
Nitrometano	n/d		x											X
Tolueno	2,4													X
Agua	10,2		x	x	x		x	x		x	o	x	x	

X: El par de solventes son inmiscibles

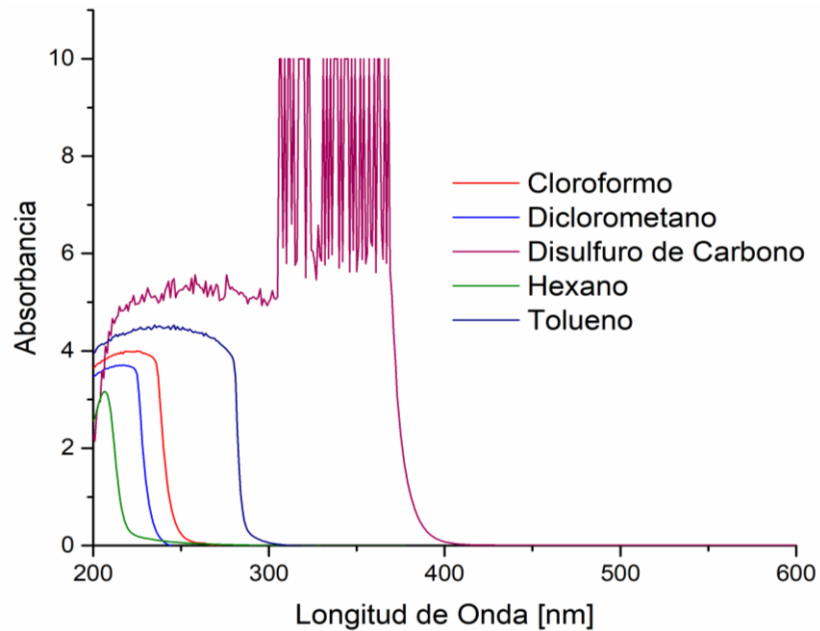
o: El par de solventes son parcialmente inmiscibles

\*: Alcanos saturados: pentano, ciclohexano, hexano, trimetilpentano, isooctano, etc.

n/d: no disponible

<sup>30</sup> WANG, Jinfeng, et al. Reduced graphene oxide/ZnO composite: reusable adsorbent for pollutant management. [En Línea]. ACS applied materials & interfaces, 2012, vol. 4, no 6, p. 3084-3090. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/am300445f>

Figura 4. Resultados UV-Vis para los solventes utilizados.



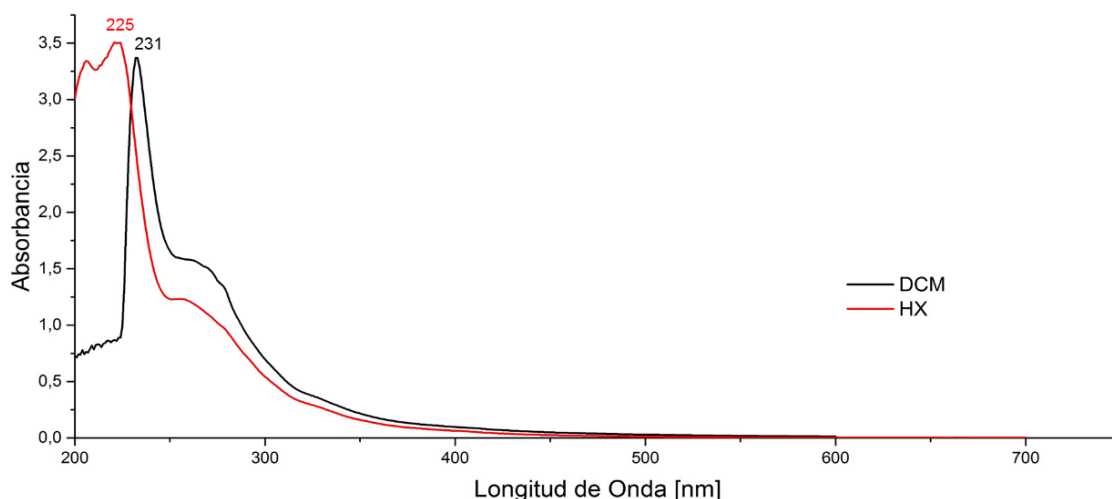
Finalmente, los únicos solventes a elegir fueron: el HX y el DCM, cuyo espectro no genera interferencia ni ruido alguno con la señal reportada para hidrocarburos. Por lo tanto, se decidió hacer una LLE al agua residual haciendo uso de ambos solventes con el objetivo de identificar sus respectivos picos de absorción máxima (Figura 5).

Se escoge finalmente el DCM, por ser el solvente en el cual se identifica el pico de absorción máximo cercano al reportado para hidrocarburos de petróleo<sup>31</sup>.

---

<sup>31</sup> *Ibíd.*

Figura 5. Espectros UV-Vis para LLE de aguas residuales de refinería usando como solventes DCM y HX



**2.2.2 Curvas de calibración.** Para realizar la curva de calibración se utilizó petróleo crudo bajo la hipótesis de que en el agua residual del proceso de refinación se encontrarían disueltos hidrocarburos de la misma naturaleza.

En la Figura 6 se muestran los espectros de UV-Vis de crudo disuelto en DCM para las concentraciones de 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30 y 40 mg/L, los cuales se identificaron haciendo un barrido desde 200 a 600 nm, presentándose una absorción máxima en 230 nm, valor que coincide con la longitud de onda de absorción máxima de hidrocarburos de petróleo<sup>32</sup>.

También se observa que existe una relación lineal entre las concentraciones de las soluciones disueltas en DCM y su correspondiente absorbancia UV-Vis (Ley de Beer)<sup>33</sup> con un coeficiente de determinación ( $r^2 = 0,998$ ), que nos permite obtener

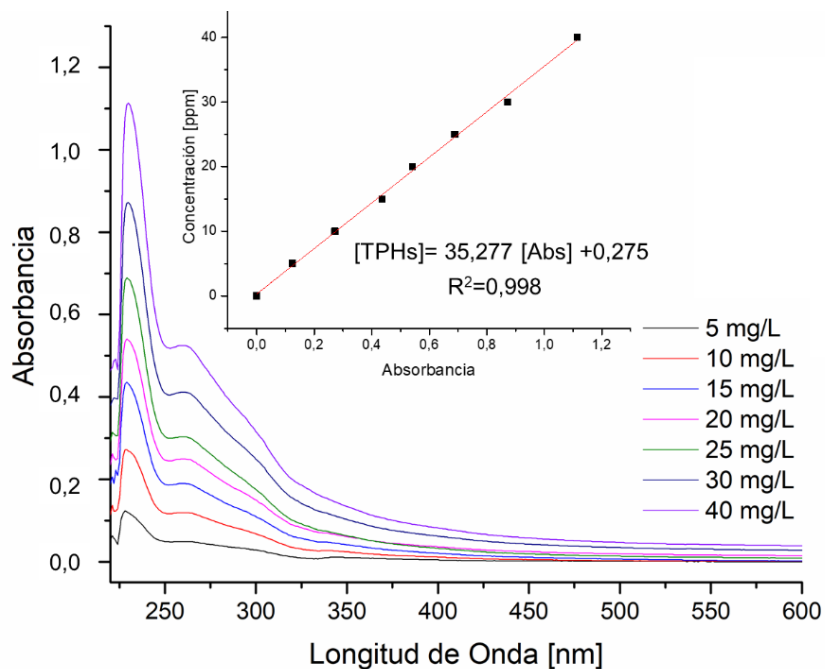
<sup>32</sup> *Ibíd.*

<sup>33</sup> BRUNATTI, Carlos; MARTÍN, A. Introducción a la espectroscopía de absorción molecular ultravioleta, visible e infrarrojo cercano. [En Línea]. Recuperado el, 2010, vol. 24. Disponible en: <http://materias.fi.uba.ar/6305/download/Espectrofotometria.pdf>

una relación matemática (Ecuación 6) para calcular la concentración en función de la absorbancia, siempre y cuando esté entre el rango de referencia.

$$\text{Concentración de TPHs} = 35,277 * (\text{Absorbancia}) + 0,275 \quad (\text{Ecuación 6})$$

Figura 6. Espectro UV-VIS para petróleo crudo disuelto en DCM y curva de calibración.



**2.2.3 Concentración inicial de hidrocarburos en el agua residual.** El espectro UV-VIS para el extracto del agua residual, arroja un pico de absorción máximo a 230 nm, la aparición de esta señal coincide con la obtenida para crudo disuelto en DCM, con esto se corrobora que los hidrocarburos presentes en el crudo y los presentes en el agua residual tienen una naturaleza similar y que posiblemente esta señal se deba a la interacción con dobles enlaces conjugados<sup>34</sup>.

<sup>34</sup> ABOU CHACRA, Lamis. Treatment of produced water using graphene. Industrial applications & Hydrocarbons/Oil-in-Water 2016. Tesis Doctoral. [En Línea]. Disponible en: Industrial applications & Hydrocarbons/Oil-in-Water - ResearchGate manual de empresa SCAN. 2013

El cálculo de la concentración de TPHs en el agua residual se hizo mediante la siguiente ecuación:

$$C_1 = \frac{V_2}{V_1} * C_2 = \frac{V_2}{V_1} * \left(1 + \frac{V_5}{V_4}\right) * C_3 \quad (\text{Ecuación 7})$$

V<sub>1</sub>= Volumen de agua residual

C<sub>1</sub>=Concentración en el agua residual

V<sub>2</sub>= Volumen del extracto

C<sub>2</sub>=Concentración en el extracto

V<sub>3</sub>=Volumen de dilución=V<sub>4</sub>+V<sub>5</sub>

C<sub>3</sub>=Concentración en la dilución

V<sub>4</sub>=Volumen de alícuota

V<sub>5</sub>=Volumen del aforo

El cálculo para la concentración inicial de TPHs se muestra en el Anexo D, obteniéndose una concentración inicial de 58 mg/L.

## 2.3 ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

**2.3.1 Pruebas preliminares.** Con el objetivo de economizar la mayor cantidad de agua posible y obtener resultados similares en cada una de las pruebas, se decidió estandarizar el procedimiento. Por lo tanto, se plantearon 5 pruebas variando dos parámetros (agitación del balón aforado y agitación del embudo de decantación) como se muestra a continuación:

**Prueba 1:** Agitación manual del balón aforado antes de exposición solar.

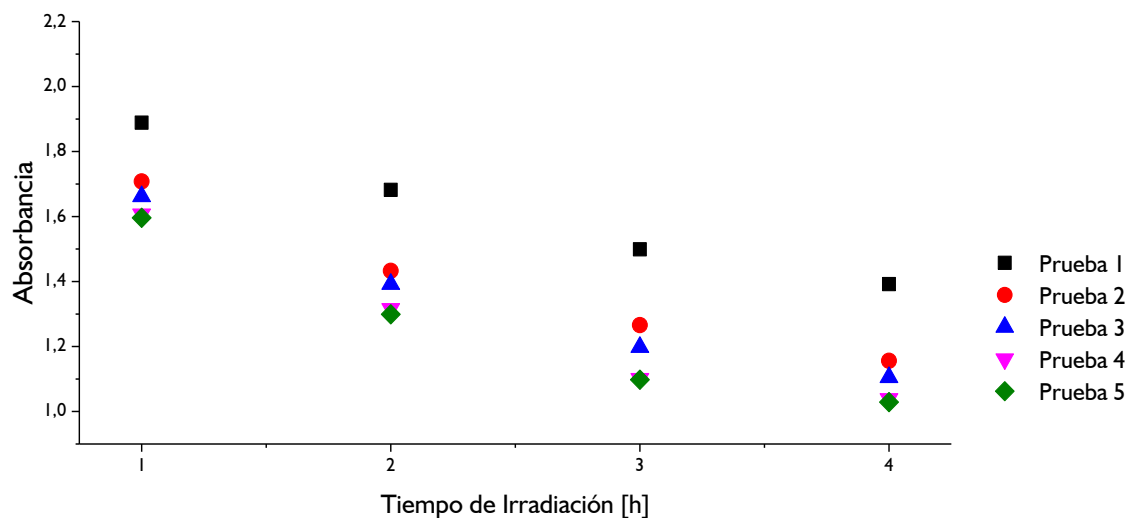
**Prueba 2 y 3:** Agitación del balón aforado con agitador magnético a 400 rpm, antes de exposición solar.

**Prueba 4 y 5:** Agitación del balón aforado con agitador magnético a 400 rpm, antes de exposición solar y agitación manual de embudo de decantación en proceso extractivo contando el número de agitaciones (200 agitaciones)

La Figura 7 muestra los valores de absorbancia medidos en las pruebas preliminares. Se determinó que es importante homogenizar la mezcla de nanocomposito-agua residual antes de la exposición solar (Pruebas 2 y 3), con el objetivo de tener un mayor contacto entre la superficie del catalizador y el agua, aumentando la probabilidad de adsorción y posterior degradación de TPHs. Del mismo modo agitar vigorosamente el embudo de decantación una misma cantidad de veces (Pruebas 4 y 5) asegura un buen contacto entre la matriz acuosa y el solvente de extracción.

Se infiere, que a medida que se controla un parámetro se reduce la diferencia en la dispersión de las mediciones de la absorbancia y que el procedimiento en cierta medida se ha estandarizado, lo cual permite la no realización de réplicas para las posteriores mediciones.

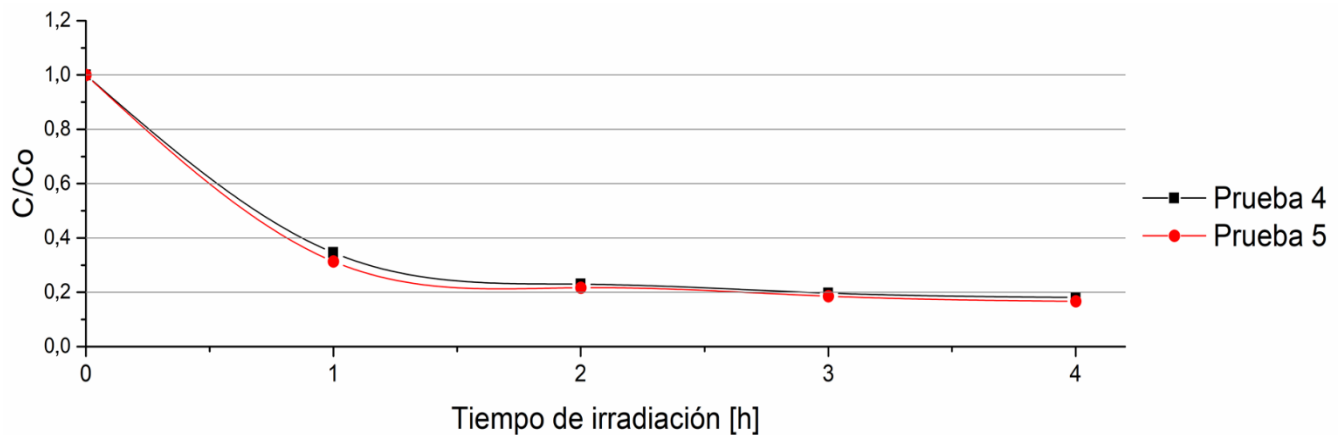
Figura 7. Valores de absorbancia para pruebas preliminares



Los resultados obtenidos en las pruebas preliminares, específicamente durante las dos últimas pruebas, indican que la actividad fotocatalítica más significativa se lleva a cabo durante las dos primeras horas de exposición solar (Figura 8). Por lo tanto,

se redujo el tiempo de exposición a 2 horas, reduciendo los intervalos de medición de una hora a 15 minutos con el fin de analizar detalladamente el comportamiento fotocatalítico del nanocomposito.

Figura 8. Actividad fotocatalítica del nanocomposito rGO@AuNPs

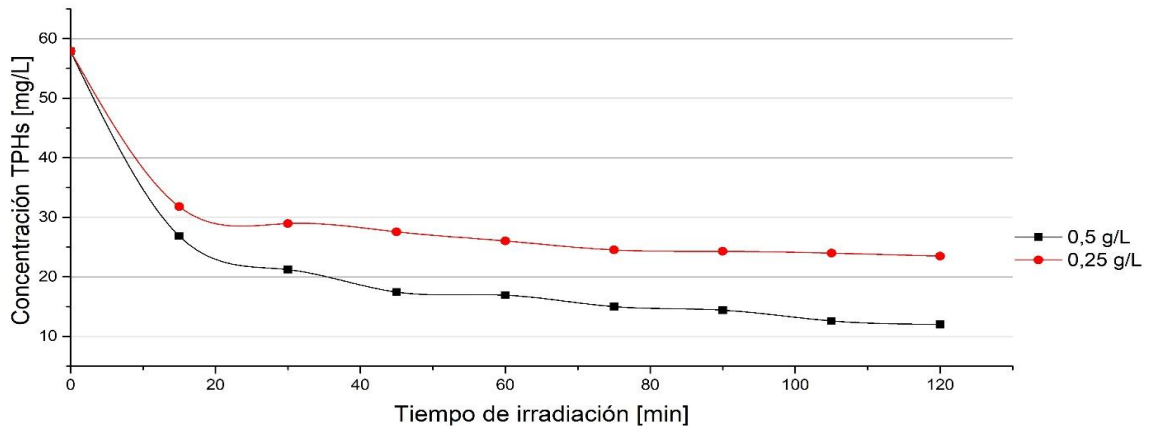


### 2.3.2 Efecto de la concentración del catalizador en la actividad fotocatalítica.

La capacidad de degradación del nanocomposito para hidrocarburos se evaluó a diferentes concentraciones (0,5 g/L y 0,25 g/L) durante 2 horas de exposición solar, con el fin de determinar cuál de estas concentraciones mostraba un mejor desempeño. Las concentraciones de TPHs a lo largo de la actividad fotocatalítica para estas concentraciones de catalizador se registran en el Anexo E (Tablas E1 y E2)

En la figura 9 se puede observar que para las dos concentraciones de catalizador evaluadas se reduce considerablemente la concentración de hidrocarburos presentes en el agua residual. Sin embargo, para 0,25 g/L se observa una estabilización en la actividad fotocatalítica a partir del minuto 75, mientras que para 0,5g/L sigue mostrando actividad llegando a estabilizarse a los 120 minutos.

Figura 9. Actividad fotocatalítica del nanocomposito a dos concentraciones diferentes de catalizador en la degradación de aguas residuales.



En la Tabla 2 se muestra la concentración de TPHs y el porcentaje de reducción de estos para ambas concentraciones de catalizador. Se observa una notoria reducción para ambos casos, pero la máxima se logra con 0,5 g/L de fotocatalizador en un tiempo de 2 horas, donde se obtiene una reducción de 58 mg/L hasta 12 mg/L, que representan el 79% en la reducción del contenido de TPHs en aguas residuales de refinería.

Tabla 2. Porcentaje de reducción de TPHs respecto a la concentración de catalizador

Concentración de catalizador	Concentración de TPHs		% de reducción de TPHs
	Inicial	Final	
0,5 g/L	58 [mg/L]	12 [mg/L]	79 %
0,25 g/L	58 [mg/L]	22 [mg/L]	60 %

Asumiendo que el proceso de eliminación de los TPHs implica varias etapas como son la adsorción física y la posterior destrucción de estructuras moleculares por fotodegradación, el catalizador fue sometido a una prueba de desorción con DCM

después de haber sido expuesto a radiación solar, con el objetivo de verificar el grado de adsorción y degradación de este. Lo anterior se planteó debido a la gran capacidad de adsorción que tiene el grafeno y al papel fundamental de este en el fotocatalizador.

En la tabla 3 se observa que al realizar el proceso de desorción al catalizador se obtuvo una concentración de 7 mg/L de TPHs. Por lo tanto, se determinó que, de la reducción total de hidrocarburos, el 15% (7 mg/L) se debe a un proceso de adsorción física y el 85% (39 mg/L) a un proceso degradativo.

Tabla 3. Supervisión del proceso de reducción de TPHs (Adsorción-Degradación)

	0,5 g/L - 2h
<b>C<sub>0</sub></b>	58 [mg/L]
<b>C<sub>f</sub></b>	12 [mg/L]
<b>C<sub>des</sub></b>	7 [mg/L]
<b>% Reducción Total</b>	79 %
<b>% Adsorción</b>	15 %
<b>% Degradación</b>	85 %

**C<sub>0</sub>**: Concentración inicial de TPHs, **C<sub>f</sub>**: Concentración final de TPHs, **C<sub>des</sub>**: Concentración de TPHs en prueba de desorción al nanocomposito.

**2.3.3 Pruebas en oscuridad y en ausencia de catalizador.** Se realizó prueba en ausencia total de luz (Agua residual-catalizador), en la que se obtuvo una concentración final de 22 mg/L (Anexo E, Tabla E3) lo cual representa una reducción en la concentración de TPHs del 61%. Esta alta tasa de fijación de hidrocarburos en la superficie del catalizador se genera por la alta capacidad de adsorción del rGO. Lo anterior podría indicar que el catalizador tiene una mayor capacidad de adsorción que degradación, pero como se muestra en la prueba de desorción, al ser expuesto

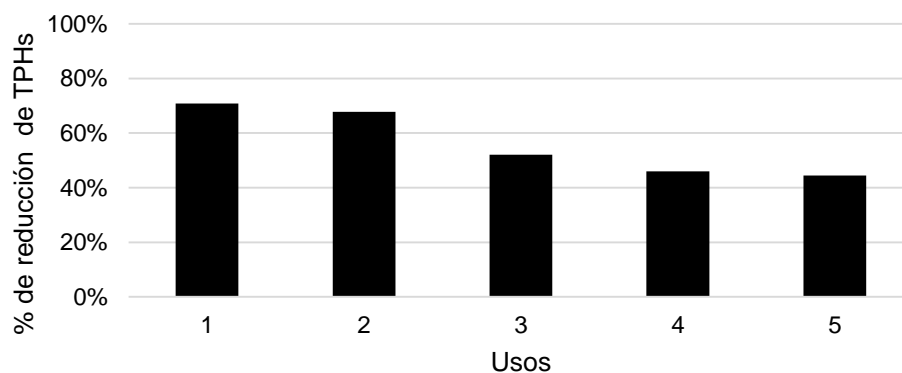
a irradiación solar, se activa la capacidad degradativa la cual es conferida por las AuNPs, representando el 85% de la reducción total de TPHs.

Por otra parte, al exponer el agua residual al sol sin catalizador, se observa una reducción de tan solo 3 mg/L (Anexo E, Tabla E4) en la concentración de TPHs, esto podría deberse al aumento en la temperatura del agua por la irradiación solar, provocando la evaporación de una parte de los compuestos orgánicos del agua residual (hidrocarburos volátiles).

**2.3.4 Reutilización del catalizador.** La evaluación de la reutilización del catalizador es importante desde el punto de vista industrial para determinar su uso a largo plazo. La reutilización se analizó con 20 ml de agua residual y una carga inicial de catalizador de 0,5 g/L para una exposición solar de 1 hora y secado al aire a una temperatura menor a 50°C.

En la Figura 10 se observa que el porcentaje de reducción de TPHs en cada uso fue de 71, 68, 52, 46 y 45 % respectivamente. La disminución de la eficacia del catalizador se debe probablemente a la reducción de la superficie activa del catalizador y la notoria reducción de la eficacia a partir del uso 3 se debe a la pérdida de catalizador que se generaba durante el proceso de secado.

Figura 10. Porcentaje de reducción (adsorción-degradación) de TPHs en cada uso.



**2.3.5 Análisis GC / MS.** Con el fin de detectar e identificar que grupos de hidrocarburos disminuyeron durante el proceso fotocatalítico se realizó un análisis GC- MS.

En la tabla 4 se muestra la distribución de hidrocarburos en cuatro grupos (lineales, aromáticos, oxigenados, ramificados y cíclicos) y la cantidad relativa inicial (antes del proceso fotocatalítico) y final (después del proceso fotocatalítico). En el Anexo E se muestran los cromatogramas (corrientes iónicas totales reconstruidas) de las muestras de agua residual de refinería antes y después de la reacción de degradación con el nanocomposito rGO@AuNPs analizadas por GC-MS operando a Full Scan.

Los resultados recopilados en la tabla 4 evidencian una disminución en la cantidad relativa de hidrocarburos ramificados, aromáticos y oxigenados, siendo más significativa en estos dos últimos. Lo anterior se debe, a que antes del proceso degradativo existe uno de adsorción, que se genera entre sistemas afines y como el óxido de grafeno es un sistema poliaromático y con grupos oxigenados<sup>35</sup>, facilitará la interacción fisicoquímica con hidrocarburos de tipos aromáticos y oxigenados para su posterior degradación. El aumento aparente en la cantidad relativa de hidrocarburos lineales se debe a la disminución de la presencia de los otros grupos de hidrocarburos en la muestra.

---

<sup>35</sup> PANADERO, Marta Puche. Nanomateriales híbridos basados en complejos de metales de transición anclados sobre óxido de grafeno. [En Línea]. Aplicaciones catalíticas. 2017. Tesis Doctoral. Disponible en: <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/86211/Puche%20-%20Nanomateriales%20h%C3%ADbridos%20basados%20en%20complejos%20de%20metales%20de%20transici%C3%B3n%20anclados%20sobre%20%C3%B3xid....pdf?sequence=1&isAllowed=y>

Tabla 4. Distribución de hidrocarburos de acuerdo con el número de átomos de carbono.

Compuesto N° Carbonos	Cantidad relativa, %							
	Lineales		Ramificados y cíclicos		Aromáticos		Oxigenados	
	<i>Inicial</i>	<i>Final</i>	<i>Inicial</i>	<i>Final</i>	<i>Inicial</i>	<i>Final</i>	<i>Inicial</i>	<i>Final</i>
<b>C<sub>6</sub></b>	---	---	---	---	0,5	---	---	---
<b>C<sub>7</sub></b>	---	---	---	---	---	---	0,2	---
<b>C<sub>8</sub></b>	---	---	---	---	---	---	---	---
<b>C<sub>9</sub></b>	---	---	---	---	0,4	---	---	---
<b>C<sub>10</sub></b>	---	---	4,4	---	17,8	1,4	3,4	---
<b>C<sub>11</sub></b>	0,2	---	---	---	20,8	2,8	2,6	---
<b>C<sub>12</sub></b>	---	2,2	---	0,7	2,6	1,9	---	---
<b>C<sub>13</sub></b>	0,2	1,7	1,0	---	---	6,1	---	---
<b>C<sub>14</sub></b>	0,5	2,8	4,8	---	0,3	5,5	0,4	---
<b>C<sub>15</sub></b>	0,3	4,7	6,8	2,2	---	---	---	---
<b>C<sub>16</sub></b>	0,3	7,4	0,2	4,4	---	---	0,8	1,5
<b>C<sub>17</sub></b>	0,5	7,2	1,0	7,0	---	---	0,6	---
<b>C<sub>18</sub></b>	0,3	5,3	---	0,9	---	---	---	---
<b>C<sub>19</sub></b>	---	4,9	---	---	---	---	---	---
<b>C<sub>20</sub></b>	0,3	4,1	---	1,3	---	---	---	---
<b>C<sub>21</sub></b>	0,4	3,4	---	---	---	---	---	---
<b>C<sub>22</sub></b>	0,3	2,7	---	---	---	---	5,1	---
<b>C<sub>23</sub></b>	---	2,4	---	---	---	---	---	---
<b>C<sub>24</sub></b>	---	2,9	---	---	---	---	20,4	---
<b>C<sub>25</sub></b>	---	2,4	---	10,4	---	---	---	---
<b>C<sub>26</sub></b>	2,7	---	---	---	---	---	---	---

### 3. CONCLUSIONES

Se obtuvo una mayor reducción en la concentración de hidrocarburos presentes en el agua residual con la concentración de catalizador de 0,5 g/L a 2 horas de exposición solar, pasando de una concentración inicial de 58 mg/L a 12 mg/L, lo que represento una reducción del 79% en la concentración.

La reducción de la concentración se dio por medio de dos mecanismos, uno de adsorción y otro de degradación, siendo este último el más significativo, ya que la degradación represento el 85% de la disminución total de TPHs presentes en el agua residual (58mg/L a 19 mg/L). Con lo que se comprobó que efectivamente el catalizador tiene la capacidad para la degradación de hidrocarburos disueltos en aguas residuales.

La distribución de hidrocarburos del análisis GC/MS mostro una mayor reducción de hidrocarburos aromáticos y oxigenados, lo cual indica que el nanocomposito presenta cierta selectividad por estos hidrocarburos al momento del proceso fotocatalítico. Lo que es idóneo ya que este tipo de compuestos no son eliminados por los medios convencionales presentes en las plantas de tratamiento de aguas causando un mayor impacto para el ambiente.

#### 4. RECOMENDACIONES

- Realizar un análisis GC/MS para cada una de las muestras expuestas al sol a lo largo del proceso fotocatalítico, con el fin de poder determinar que productos de degradación son generados a lo largo de la actividad fotocatalítica.
- Buscando obtener una mayor recuperación de fotocatalizador, aumentar la vida útil del mismo y estudiar su viabilidad a nivel industrial, se recomienda, hacer un estudio inmovilizando el nanocomposito sobre una superficie.

## BIBLIOGRAFÍA

ABDELWAHAB, O., Amin, N.K., El-Ashtoukhy, E.-S.Z. Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater. 2009. J. Hazard. Mater. 163, 711–716. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389408010443>

ABOU CHACRA, Lamis. Treatment of produced water using graphene. Industrial applications & Hydrocarbons/Oil-in-Water 2016. Tesis Doctoral. [En Línea]. Disponible en: Industrial applications & Hydrocarbons/Oil-in-Water - ResearchGate manual de empresa SCAN 2013

ALAQAD, K.; SALEH, T. A. Gold and silver nanoparticles: synthesis methods, characterization routes and applications towards drugs. [En Línea]. J. Environ. Anal. Toxicol, 2016, vol. 6, no 384, p. 2161-0525.1000384. Disponible en: <https://www.omicsonline.org/open-access/gold-and-silver-nanoparticles-synthesis-methods-characterizationroutes-and-applications-towards-drugs-2161-0525-1000384.php?aid=76676>

ASLAM, M., et al. Morphology controlled bulk synthesis of disc-shaped WO<sub>3</sub> powder and evaluation of its photocatalytic activity for the degradation of phenols. [En Línea]. Journal of hazardous materials, 2014, vol. 276, p. 120-128. Disponible en: <https://scholar.google.com/citations?user=GIMioW0AAAAJ&hl=en>

ASTM D7678-17, Standard Test Method for Total Oil and Grease (TOG) and Total Petroleum Hydrocarbons (TPH) in Water and Wastewater with Solvent Extraction using Mid-IR Laser Spectroscopy, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017.

ASTM Standard test method for oil and Grease and petroleum hydrocarbons in wáter, American Society for Testing and Materials. Committee D-19 on Water

ATLAS DE RADIACIÓN SOLAR, ULTRAVIOLETA Y OZONO DE COLOMBIA. Promedio de brillo solar, mapa nacional multianual. Irradiación global horizontal media diaria. [En Línea]. Disponible en: <http://atlas.ideam.gov.co/visorAtlasRadiacion.html>

BARRAS, Alexandre, et al. One-pot synthesis of gold nanoparticle/molybdenum cluster/graphene oxide nanocomposite and its photocatalytic activity. [En Línea]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, vol. 130, p. 270-276. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337312005309>

BRUNATTI, Carlos; MARTÍN, A. Introducción a la espectroscopía de absorción molecular ultravioleta, visible e infrarrojo cercano. [En Línea]. Recuperado el, 2010, vol. 24. Disponible en: <http://materias.fi.uba.ar/6305/download/Espectrofotometria.pdf>

C.H. GUERNSEY & COMPANY. Water/Energy Sustainability Forum, Optimization of Water Usage at Petroleum Refineries (2009). Disponible en: [http://www.gwpc.org/sites/default/files/event-sessions/Ostenberg\\_Ross.pdf](http://www.gwpc.org/sites/default/files/event-sessions/Ostenberg_Ross.pdf)

CASTELLANOS JEREZ, Sol Esmeralda. Funcionalización de Oxido de Grafeno, para la Remoción de Colorantes presentes en Aguas Industriales Textiles [recurso electrónico]. Tesis (Magister en Ingeniería de Materiales) - UIS. Escuela de Ingeniería Metalúrgica, 2016.

COLOMBIA. AGENCIA NACIONAL DE HIDROCARBUROS. Producción Mensual de Petróleo. 2017. Disponible en: <http://www.anh.gov.co/Operaciones-Regalias-y->

Participaciones/Sistema-Integrado-de-Operaciones/Paginas/Estadisticas-de-Produccion.aspx

DOGGETT, Tom, and A. Rascoe. "Global energy demand seen up 44 percent by 2030." Reuters News Agency. 2009. Disponible en: <http://www.reuters.com/articles/GCAGreenBusiness/idUSN27195286200090527>

GÓMEZ ROBAYO, Iván Darío. Síntesis y caracterización de grafeno químicamente reducido empleando técnicas espectroscópicas y microscopia electrónica de barrido. Facultad de ciencias, escuela de química UIS Tesis de pregrado. 2012.

GOOSENS, Elise C., et al. A continuous liquid-liquid extraction system coupled on-line with capillary gas chromatography for environmental and ecotoxicological analysis. . [En Línea]. Journal of Separation Science, 1997, vol. 20, no 6, p. 325-332. Disponible: en: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jhrc.1240200606/full>

KLEE, M.S. and MENG, C.K., 1998. "Micro liquid-liquid extraction with the HP 7683 automatic liquid sampler". Hewlett-Packard Company, Application Note 228-400, Publication No. (23) 5966-4225E.

LINIC, Suljo; CHRISTOPHER, Phillip; INGRAM, David B. Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy. [En Línea]. Nature materials, 2011, vol. 10, no 12, p. 911. Disponible en: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22109608>

LUKES, Petr, and LOCKE, Bruce R. Degradation of Substituted Phenols in a Hybrid Gas-Liquid Electrical Discharge Reactor. [On Line]. Department of Chemical Engineering. 2005. Disponible en: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie0491342>

PANADERO, Marta Puche. Nanomateriales híbridos basados en complejos de metales de transición anclados sobre óxido de grafeno. [En Línea]. Aplicaciones catalíticas. 2017. Tesis Doctoral. Disponible en: <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/86211/Puche%20-%20Nanomateriales%20h%C3%ADbridos%20basados%20en%20complejos%20de%20metales%20de%20transici%C3%B3n%20anclados%20sobre%20%C3%BDxi d....pdf?sequence=1&isAllowed=y>

PARE, Brijesh, et al. ZnO assisted photocatalytic degradation of acridine orange in aqueous solution using visible irradiation. [En Línea]. Desalination, 2008, vol. 232, no 1-3, p. 80-90. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916408003883>

PRADHAN, Gajendra Kumar; PADHI, Deepak Kumar; PARIDA, K. M. Fabrication of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorod/RGO composite: a novel hybrid photocatalyst for phenol degradation. [En Línea]. ACS applied materials & interfaces, 2013, vol. 5, no 18, p. 9101-9110. Disponible en: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/am402487h>

SANTA, Judith-Rocío; SERRANO, Martín; STASHENKO, Elena. Análisis comparativo de diferentes métodos de extracción de hidrocarburos presentes en aguas residuales industriales. [En Línea]. CT&F-Ciencia, Tecnología y Futuro, 2002, vol. 2, no 3, p. 49-60. Disponible en: [http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0122-53832002000100005](http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0122-53832002000100005)

VALCÁRCEL MÉNDEZ, Sandra Viviana. Funcionalización de nanopartículas de Oro con pirimidinas sustituidas con potencial antimicrobiano frente a Escherichia coli O157:H7. Facultad de ciencias, Escuela de química UIS Tesis de pregrado. 2012

VILIAN, AT Ezhil, et al. Pt-Au bimetallic nanoparticles decorated on reduced graphene oxide as an excellent electrocatalysts for methanol oxidation. [En Línea]. Synthetic Metals, 2016, vol. 219, p. 52-59. Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677916301102>

WANG, J. G., et al. A novel method for the determination of total hydrocarbon in the hydrocarbon mixture contaminated soil. [En Línea]. J. Bioremed. Biodegrad, 2011, vol. 34, p. 355-361. Disponible en: <https://www.omicsonline.org/peer-reviewed/a-novel-method-for-the-determination-of-total-hydrocarbon-in-the-hydrocarbon-mixturecontaminated-soil-2732.html>

WANG, Jinfeng, et al. Reduced graphene oxide/ZnO composite: reusable adsorbent for pollutant management. [En Línea]. ACS applied materials & interfaces, 2012, vol. 4, no 6, p. 3084-3090. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/am300445f>

WBG (WORLD BANK GROUP). Pollution Prevention and Abatement Handbook: Toward Cleaner Production Washington, D.C., USA, 1999.

YU, Sungju, et al. Carbon-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles wrapped with nanographene as a high performance photocatalyst for phenol degradation under visible light irradiation. [En Línea]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, vol. 144, p. 893-899. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337313005304>

YUAN, Ruo, et al. Ultrasensitive potentiometric immunosensor based on SA and OCA techniques for immobilization of HBsAb with colloidal Au and polyvinyl butyral as matrixes. Langmuir, 2004, vol. 20, no 17, p. 7240-7245.

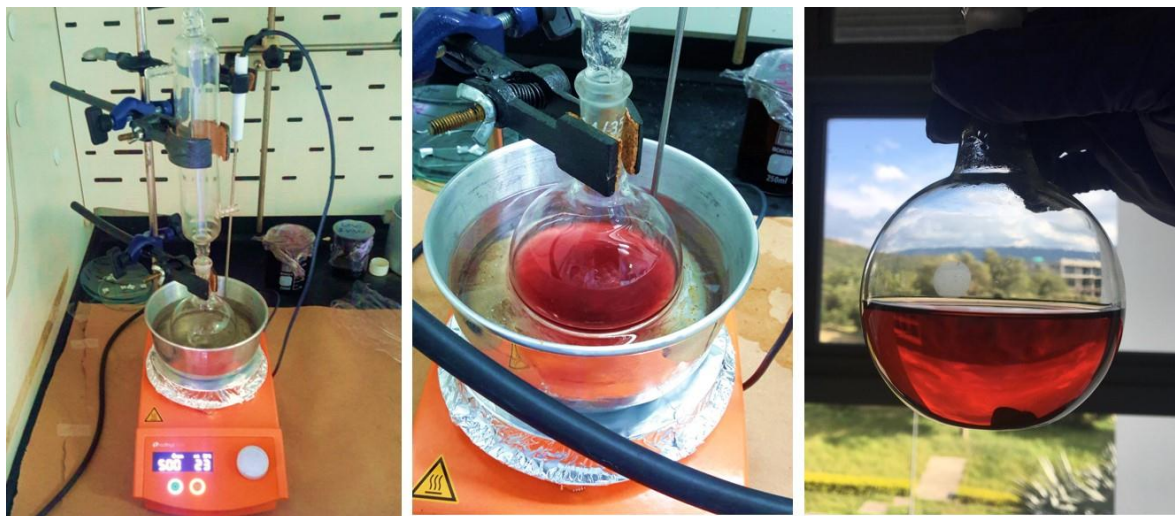
ZHENG, Xianliang, et al. Laser-induced growth of monodisperse silver nanoparticles with tunable surface plasmon resonance properties and a wavelength self-limiting

effect. [En Línea]. The Journal of Physical Chemistry C, 2007, vol. 111, no 41, p. 14962-14967. Disponible en: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp074583b>

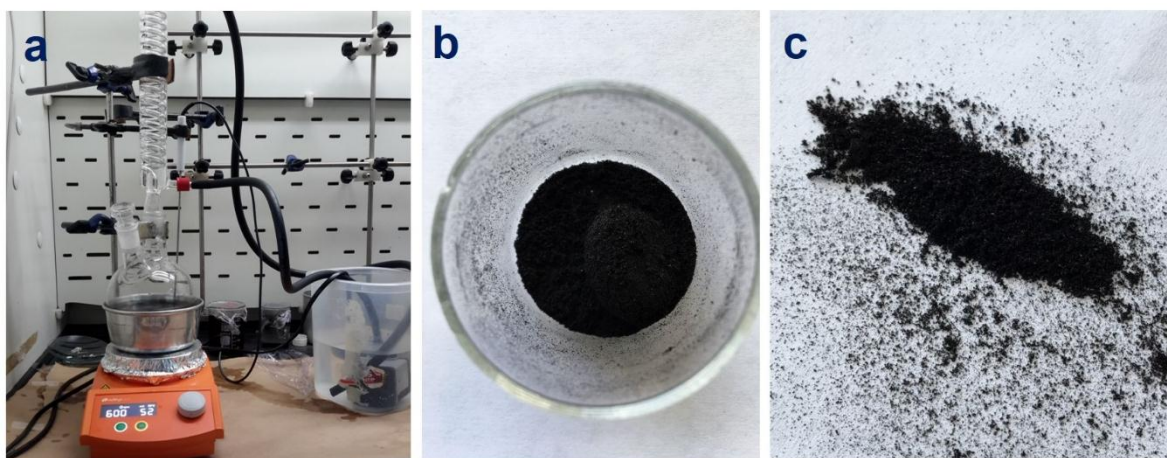
# **ANEXOS**

**ANEXO A. REGISTRO FOTOGRÁFICO DE LA SÍNTESIS DEL NANOCOMPOSITO DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO Y NANOPARTÍCULAS DE ORO (rGO@AuNPs).**

**Figura A1.** Montaje experimental Síntesis de las nanopartículas de oro (AuNPs).

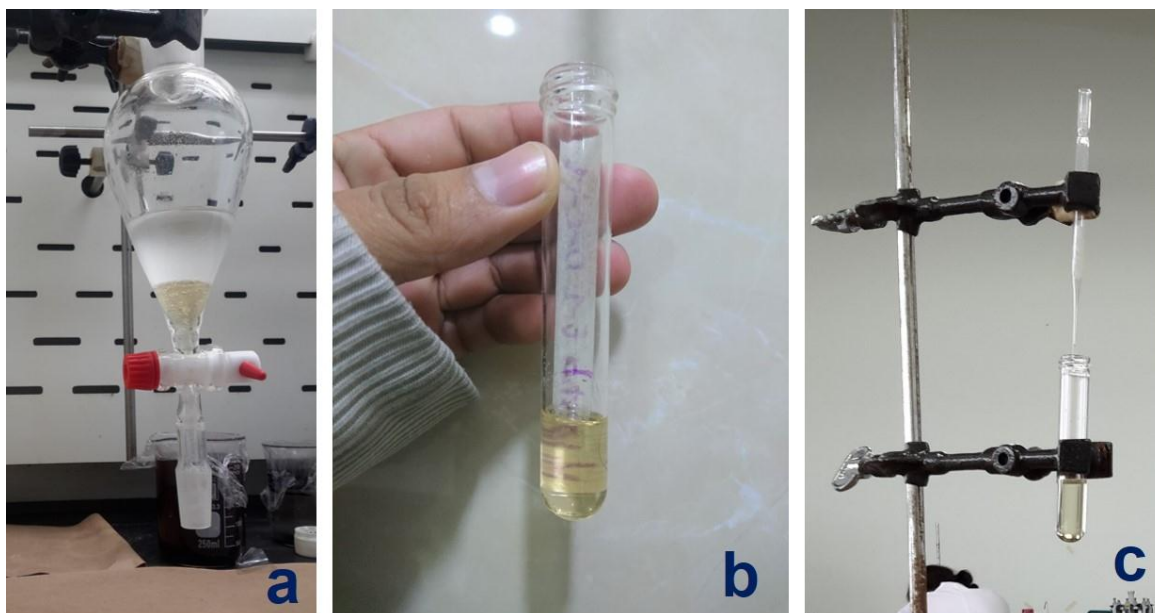


**Figura A2.** Reducción en fase líquida del óxido de grafeno (rGO) y mezcla con nanopartículas de oro (AuNPs). a) Montaje experimental. b y c) Nanocomposito obtenido después de liofilización.

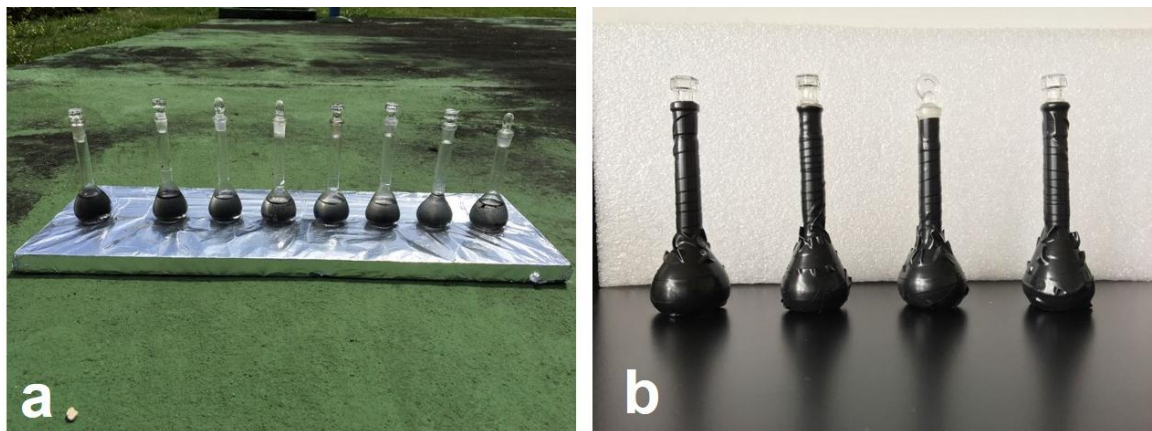


## ANEXO B. REGISTRO FOTOGRÁFICO MONTAJES EXPERIMENTALES.

**Figura B1.** a) Montaje Extracción líquido-líquido. b) Extracto obtenido c) Montaje para eliminar agua del extracto pasando el mismo por un lecho de lana de vidrio y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .



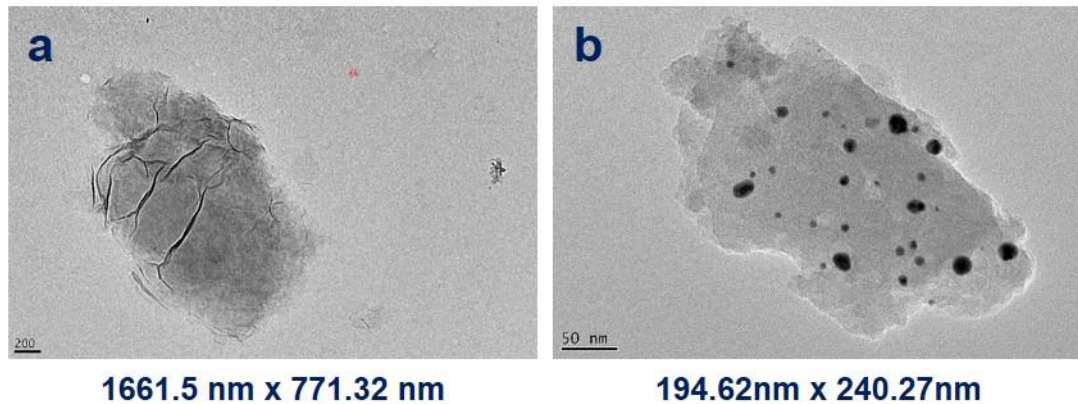
**Figura B2.** a) Montaje para pruebas fotocatalíticas. b) Montaje para prueba de oscuridad.



## ANEXO C. CARACTERIZACIÓN DEL NANOCOMPOSITO (rGO@AuNPs)

Las micrografías TEM del óxido de grafeno reducido y del nanocomposito son mostradas en la Figura C1. Se usaron con el fin de observar si ocurría algún cambio en la estructura del rGO durante todo el proceso y para ver la distribución de las nanopartículas de Au en el nanocomposito.

Figura C1. Micrografía para (a) rGO y para rGO@AuNPs (b)



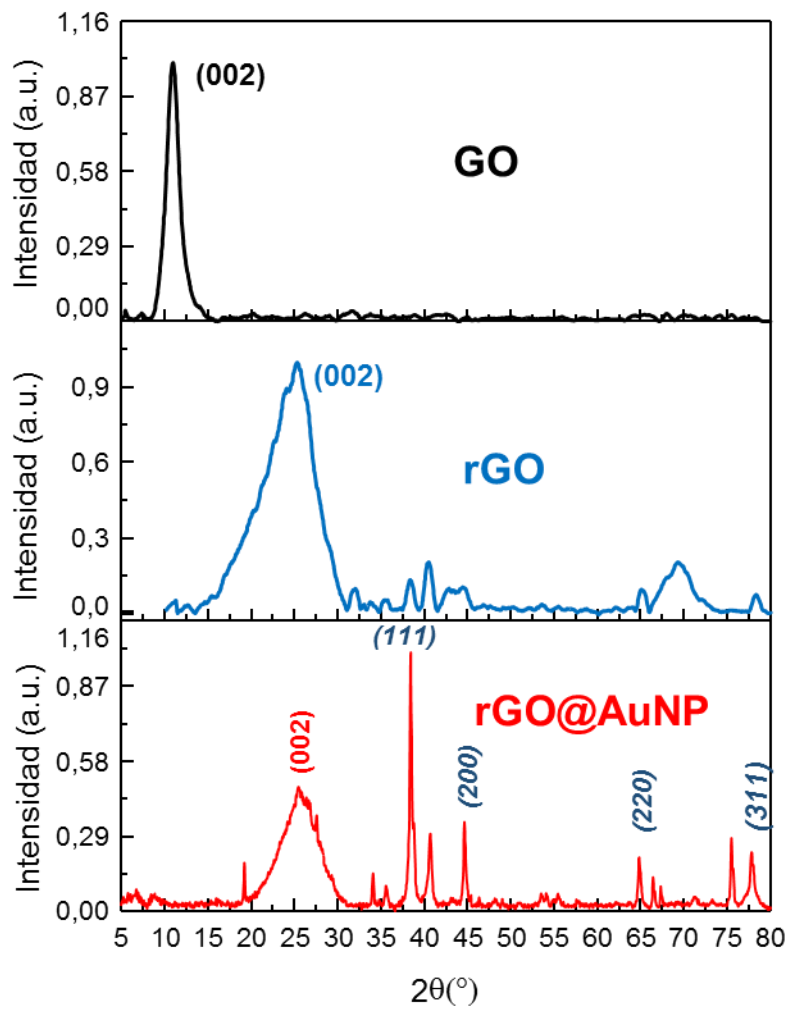
En la Figura C1.b se pueden identificar la aparición de nanopartículas de oro con un patrón de distribución uniforme, las cuales pueden considerarse como nanocristales esféricos. Las rayas observadas en la Figura C1.a corresponden a las capas o láminas de grafeno, las cuales no pueden ser apreciadas en ambas imágenes debido a su baja resolución, por esta misma razón no es posible medir con exactitud el tamaño de la NPs, pero se determina que los tamaños obtenidos son inferiores a 20 nm.

Buscando conocer la estructura del nanocomposito se realiza un análisis DRX, empleando como blancos estructurales el GO y el rGO. En la Figura C2 Se observa el difractograma obtenido para GO, donde la banda en la región  $2\theta=10,2^\circ$  corresponde a los planos (002) formados por las capas presentes en la estructura

del GO, en el caso del rGO se observa un corrimiento a valores de esta banda ancha ( $2\theta=13-25^\circ$ ).

Comparando el difractograma del nanocomposito, el pico de GO no se observa y la presencia de otro pico alrededor de  $2\theta=25^\circ$  correspondiente al plano (002), sugiere la conversión exitosa de GO a rGO durante la síntesis de nanopartículas.

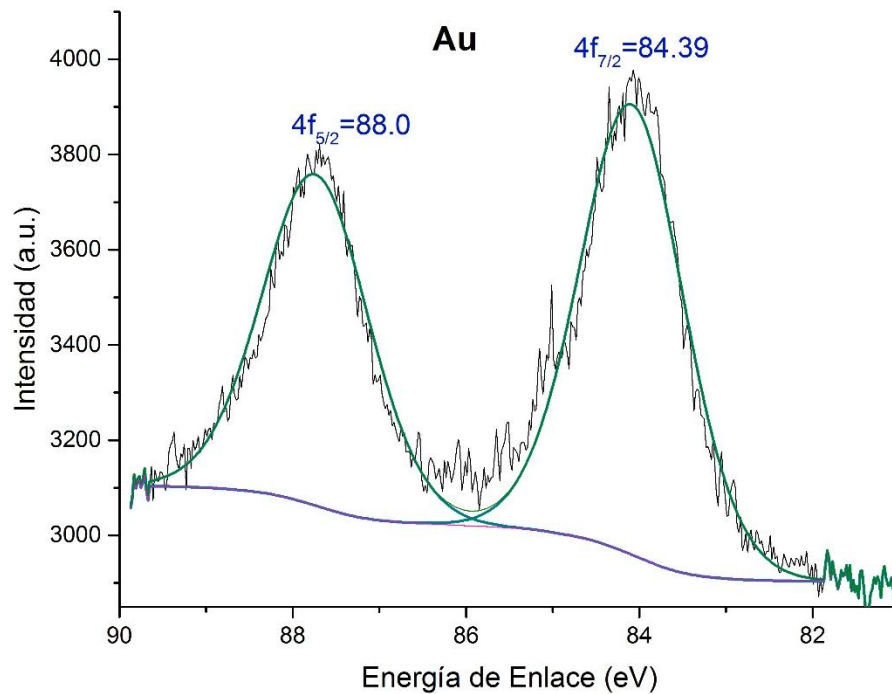
Figura C2. Difractograma GO, rGO y rGO@AuNPs



Así mismo, las NPs de Au soportadas en óxido son cristalinas y presentan bandas definidas ligeramente ensanchadas debido a los posibles efectos del tamaño de los cristales. Todas las bandas aparecen en  $2\theta = 38,43^\circ$  (111),  $44,59^\circ$  (200),  $64,8^\circ$  (220),  $75,47^\circ$  (311) y  $77,77^\circ$  (311) y pueden ser asignadas a una geometría cúbica centrada en las caras (fcc) del Au.

Para estudiar la formación de las estructuras metálicas de Au se utilizó la técnica XPS, de la cual se obtiene el espectro de energía de enlace del nanocomposito, el cual se presenta en la Figura C3.

Figura C3. Espectro XPS de Au 4f en el rGO@AuNPs

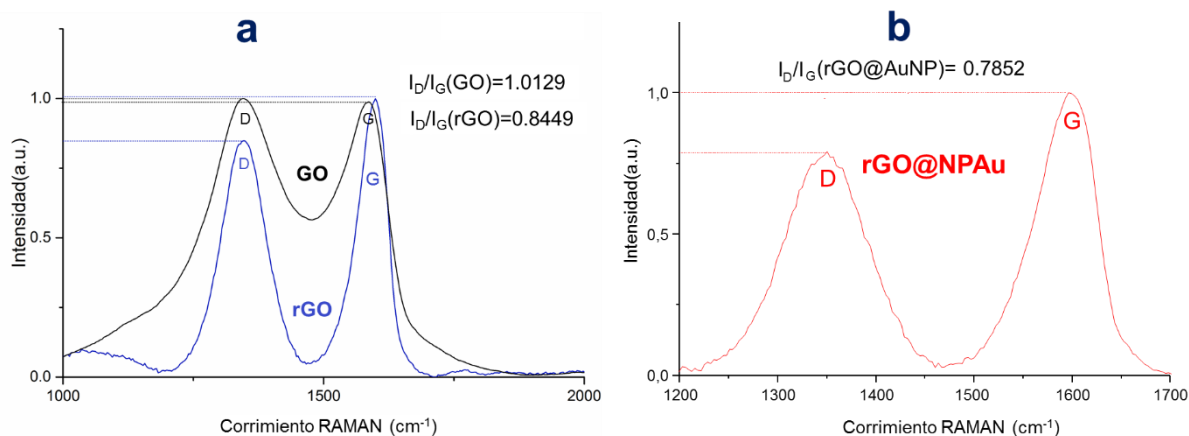


En esta gráfica, la señal representada por la línea negra es el resultado de la medida y los picos de color azul y verde, son el resultado de la deconvolución de la señal original, también se evidencia la señal background en la parte inferior. Para el Au solo se encuentra una estructura metálica (Au<sup>0</sup>) confirmada por el doblete Au 4f<sub>7/2</sub> =

84.3 eV y Au  $4f_{5/2}$ = 88.0 eV. Se descarta la presencia de óxido de oro, ya que la curva no mostro ninguna deformación en el pico del doblete.

Con el fin de clasificar y determinar los criterios estructurales del nanocomposito se empleó la espectroscopia Raman, por medio de la cual se identificaron claramente los valores para las bandas D ( $1200-1500\text{ cm}^{-1}$ ) y G ( $1500-1600\text{ cm}^{-1}$ ) mostradas en la Figura C4.

Figura C4. Espectros Raman comparativo de las bandas D y G para GO y rGO (a) y para rGO@AuNPs (b) y sus relaciones de intensidad.



Las relaciones de intensidad ( $I_D/I_G$ ) Tabla C1, permiten medir la relación carbono  $\text{sp}^2/\text{sp}^3$  la cual disminuye a cero cuando el dominio de carbono  $\text{sp}^2$  es mayor (como en el caso del grafeno y del grafito, ya que solo aparece el pico D) dando como resultado una alta simetría cristalina.

Comparando la relación de intensidad entre la estructura de carbono de partida (GO) y la de producto (rGO) se consigue verificar que el proceso de reducción es efectivo.

**Tabla C1. Valores para las bandas D y G y sus relaciones de intensidad**

<b>Compuestos</b>	<b>D [cm<sup>-1</sup>]</b>	<b>G [cm<sup>-1</sup>]</b>	<b>I<sub>D</sub>/G</b>
<b>GO-24h</b>	1346,39	1585,09	1,0129
<b>rGO</b>	1346,39	1599,75	0,8449
<b>rGO@AuNPs</b>	1349,39	1598,59	0,7852

## ANEXO D. CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN DE TPHS

Como es necesario realizar una dilución al extracto para obtener un valor de absorbancia dentro del rango de nuestra curva de calibración, la concentración real de TPHs en el agua residual se calcula por medio de la siguiente relación:

$$V1 * C1 = V2 * C2$$

$$V2 * C2 = V3 * C3$$

V1= Volumen de agua residual                      C1=Concentración en el agua residual

V2= Volumen del extracto                         C2=Concentración en el extracto

V3=Volumen de dilución=V4+V5                C3=Concentración en la dilución

V4=Volumen de alícuota

V5=Volumen del aforo

Para el caso de la concentración de TPHs en el agua residual antes de las pruebas fotocatalíticas y haciendo uso de la regresión de la curva de calibración se obtiene que:

$$C3 = 35,277(Abs) + 0,275 = 0,35277(1,002) * 0,275$$

$$C3 = 35,62 \frac{mg}{L}$$

$$V2 * C2 = V3 * C3$$

Como V4 tiene la misma concentración que V2:

$$C2 = \left( \frac{V4 + V5}{V4} \right) * C3 = \left( 1 + \frac{V5}{V4} \right) * C3$$

Por lo tanto, para calcular C1:

$$C1 = \frac{V2}{V1} * C2 = \frac{V2}{V1} * \left( 1 + \frac{V5}{V4} \right) * C3$$

$$C1 = \frac{4mL}{15mL} * \left(1 + \frac{5,1mL}{1mL}\right) * 35,62 \frac{mg}{L}$$

$$C1 = 58 \frac{mg}{L}$$

Cálculo para el porcentaje de reducción de TPHs

$$\%reducción = \left( \frac{\text{Concentración Inicial} - \text{Concentración de la muestra}}{\text{Concentración inicial}} \right) * 100\%$$

Para 0,5mg/L de nanocomposito en 2 horas:

$$\%reducción = \left( \frac{57,9 \frac{mg}{L} - 12,03 \frac{mg}{L}}{57,9 \frac{mg}{L}} \right) * 100\%$$

$$\%reducción = 79\%$$

**ANEXO E. TABLAS DE CONCENTRACIONES DE TPHS A LO LARGO DE LAS PRUEBAS DE ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA.**

**Tabla E1.** Variación de la concentración de TPHs para concentración de nanocomposito a 0,5g/L

Tiempo [min]	Vol. Muestra [mL]	Vol. extracción [mL]	Vol. Alícuota [mL]	Vol. aforo [mL]	Absorbancia	Concentración real [g/L]
15	15	4	1	3	0,71	27
30	15	4	1	3	0,56	21
45	15	4	1	3	0,46	18
60	15	4	1	3	0,44	17
75	15	4	1	3	0,39	15
90	15	4	2	2	0,79	15
105	15	4	2	2	0,71	14
120	15	4	3	1	0,95	12

**Tabla E2.** Variación de la concentración de TPHs para concentración de nanocomposito a 0,25 g/L

Tiempo [min]	Vol. Muestra [mL]	Vol. extracción [mL]	Vol. alícuota [mL]	Vol. aforo [mL]	Absorbancia	Concentración real [g/L]
15	15	4	1	3,2	0,80	32
30	15	4	1	3,2	0,73	29
45	15	4	1	3,2	0,69	28
60	15	4	1	3,2	0,65	26
75	15	4	1	3,2	0,61	25
90	15	4	1	3,2	0,61	24
105	15	4	1	3,2	0,60	24
120	15	4	1	3,2	0,59	22

**Tabla E3.** Variación de la concentración de TPHs en ausencia total de luz.

Tiempo [min]	Vol. Muestra [mL]	Vol. extracción [mL]	Vol. alícuota [mL]	Vol. aforo [mL]	Absorbancia	Concentración real [g/L]
30	15	4	1	3	0,63	24
60	15	4	1	3	0,62	24
90	15	4	1	3	0,61	23
120	15	4	1	3	0,59	22

**Tabla E4.** Variación de la concentración de TPHs en muestra expuesta al sol sin nanocomposito

Tiempo [min]	Vol. Muestra [mL]	Vol. extracción [mL]	Vol. Alícuota [mL]	Vol. aforo [mL]	Absorbancia	Concentración real [g/L]
30	15	4	1	5	1,01	58
60	15	4	1	5	0,98	56
90	15	4	1	5	0,98	56
120	15	4	1	5	0,95	55

# ANEXO F. CROMATOGRAMAS DE LAS MUESTRAS ANALIZADAS DE AGUA RESIDUAL ANTES Y DESPUÉS DE LA REACCIÓN POR MEDIO DE GC-MS OPERADO EN EL MODO FULL SCAN.

**Figura F.1.** Cromatograma reconstruido de la muestra antes.

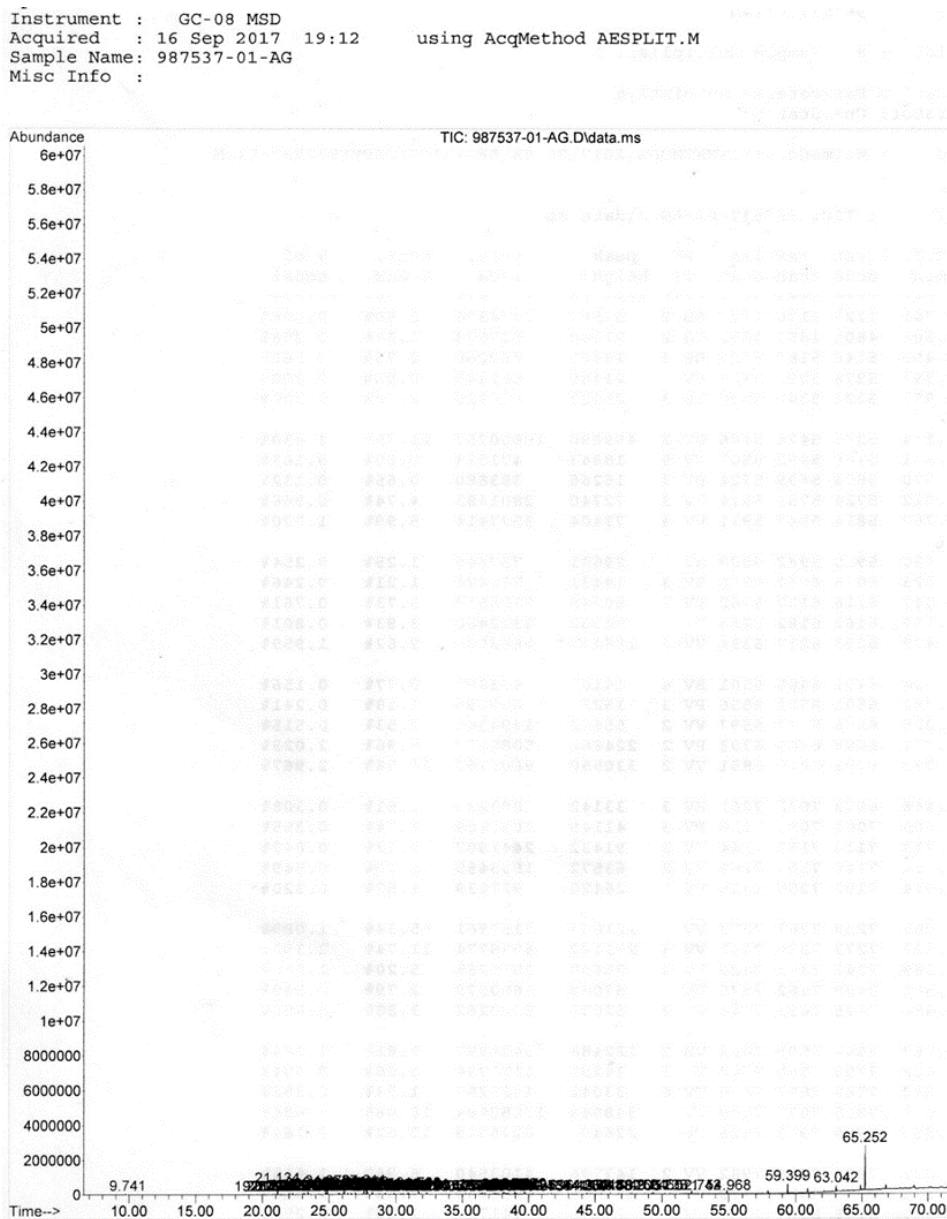


Figura F.2. Cromatograma reconstruido de la muestra después.

