

Síntesis de nanocompuestos a base de grafeno 3D y nitruro de carbono grafitico (g-C₃N₄)
para aplicaciones en fotocatalisis

Yeimmy Alexandra Buitrago Díaz

Trabajo de Grado para Optar el título de Ingeniera Química

Director

Gilles Henri Gauthier

Ph.D. Físicoquímica de sólidos

Codirectores

Luiz Orlando Ladeira

Ph.D. Física

Tarcizo da Cruz Costa de Souza

M.Sc. Construcción y Materiales

Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ingenierías Físicoquímicas
Escuela de Ingeniería Química
Bucaramanga

2020

Dedicatoria

A Dios y al universo por haber conspirado para poner sobre mi camino todas las oportunidades y mantenerme firme durante este gran esfuerzo.

A mis padres, pues ellos fueron el principal cimiento para la construcción de mi vida profesional, sentaron en mí las bases de responsabilidad y deseos de superación.

A mi hermana Karime, quien siempre ha estado presente y me ha impulsado al cumplimiento de mis metas.

A todos lo que contribuyeron en la conclusión de esta importante etapa.

Yeimmy Alexandra Buitrago Díaz

Agradecimientos

A la Universidad Industrial de Santander, la Escuela de Ingeniería Química y todo el cuerpo docente, por la formación integral y los conocimientos proporcionados.

Al profesor Gilles H. Gauthier, por la oportunidad de realizar este intercambio académico, por brindar apoyo y orientación durante el desarrollo de mi proyecto de grado.

Al profesor Luiz O. Ladeira por depositar su confianza en mí, al dar la oportunidad de trabajar junto a él y brindar todas las herramientas y conocimientos necesarios para el éxito de esta investigación.

A Tarcizo Cruz por su confianza, dedicación, orientación y valiosa ayuda brindada durante todo el desarrollo de este trabajo.

Al Centro de Tecnología en Nanomateriais e Grafeno (CTNano- UFMG) por el apoyo financiero y la infraestructura cedida para el desarrollo de mis actividades.

A Jesús, Raquel, Ana Cristina, Luciana y todos los colaboradores de los distintos laboratorios del CTNano, por su ayuda, sugerencias, opiniones y por hacerme sentir en casa durante mi pasantía.

A mis compañeros de Ingeniería Química, en especial al grupo “Asuntos Varios IQ”, que hizo parte importante en este proceso de formación.

A Alejandra, quien además de brindar ayuda académica, ofreció su amistad durante buena parte de mi carrera.

A Gabby y Maria Laura, quienes me acompañaron y ayudaron incondicionalmente durante mi estancia en Brasil.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción.....	11
1. Objetivos.....	16
1.1 Objetivo General.....	16
1.2 Objetivos Específicos.....	16
2. Metodología.....	16
2.1 Síntesis de grafeno 3D, g-C ₃ N ₄ y compuestos híbridos.....	17
2.2 Caracterización de los materiales pos-pirólisis.....	19
2.2.1 Análisis Termogravimétrico.....	19
2.2.2 Espectrometría infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR).....	19
2.2.3 Espectroscopia Raman.....	19
2.2.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía electrónica de transmisión (MET)	20
2.3 Evaluación de la actividad fotocatalítica.....	20
2.3.1 Método para la cuantificación de la degradación fotocatalítica.....	21
3. Resultados.....	21
3.1 Síntesis de grafeno 3D, g-C ₃ N ₄ y compuestos híbridos.....	21
3.2 Caracterización de los materiales.....	24
3.2.1 Análisis termogravimétrico (TG).....	24
3.2.2 Espectrometría infrarroja con transformada de fourier (FT-IR).....	25
3.2.3 Espectroscopia Raman.....	28
3.2.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	31

3.2.5 Microscopia electrónica de transmisión (MET)	33
3.3 Evaluación de la degradación fotocatalítica	36
3.3.1 Cinética de la degradación fotocatalítica del azul de metileno (AM).....	38
4. Conclusiones.....	40
5. Recomendaciones	41
Referencias bibliográficas.....	42
Apéndices.....	48

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Cantidad de precursores empleados para la copirólisis	18
Tabla 2. Rendimiento del proceso de síntesis para cada composición de precursores	23
Tabla 3. Constantes de velocidad de degradación fotocatalítica del azul de metileno	39

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Estructura cristalina del g-C ₃ N ₄ formado por la unidad de tri-s-triazina	13
Figura 2. Mecanismo de transferencia de carga entre rGO y g-C ₃ N ₄ para la degradación fotocatalítica del azul de metileno	14
Figura 3. Metodología de investigación propuesta para este trabajo.....	17
Figura 4. Fotografías de las fracciones de los materiales resultantes de la pirólisis de los precursores a distintas proporciones	22
Figura 5. Análisis Termogravimétrico de los materiales: grafeno 3D, 50% PET y g-C ₃ N ₄	24
Figura 6. Espectro FT-IR de la muestra de grafeno 3D	26
Figura 7. Análisis FT-IR de los materiales: g-C ₃ N ₄ , híbrido 1% PET, híbrido 5% PET, híbrido 25% PET, híbrido 50% PET	27
Figura 8. Espectros Raman de los materiales: grafeno 3D, 25% PET y 50% PET	28
Figura 9. Espectros Raman de los materiales: 5% PET, 1% PET y g-C ₃ N ₄	30
Figura 10. Imágenes obtenidas por MEB de materiales con menor cantidad de PET	31
Figura 11. Imágenes obtenidas por MEB del grafeno 3D a diferentes aumentos.....	32
Figura 12. Imágenes obtenidas por MEB de los materiales: grafeno 3D, híbrido 25% PET, híbrido 50% PET.....	33
Figura 13. Imágenes obtenidas por MET de una sección de la muestra de g-C ₃ N ₄	34
Figura 14. Imágenes obtenidas por MET de los materiales que evidencian presencia de capas..	35
Figura 15. Fotoactividad de los materiales sintetizados	37
Figura 16. Curvas del inverso de la concentración de AM respecto al tiempo de degradación junto con la expresión que describe la cinética de la reacción	38

Lista de Apéndices

	Pág.
Apéndice A. Ensayos previos: determinación de parámetros de síntesis	48
Apéndice B. Ensayos de exfoliación hidrodinámica	54
Apéndice C. Diseño cámara de fotorreacción.....	55
Apéndice D. Curva de calibración de azul de metileno.....	57
Apéndice E. Cálculo del rendimiento másico.....	58
Apéndice F. Cálculo del promedio relación I _G /I _D de los espectros Raman de los materiales grafeno 3D, 50% PET y 25% PET.....	60
Apéndice G. Registro fotográfico de la actividad fotocatalítica.....	61
Apéndice H. Conceptos de estructuras gráficas de carbono.....	62

Resumen

Título: Síntesis de nanocompuestos a base de grafeno 3D y nitruro de carbono grafítico (g-C₃N₄) para aplicaciones en fotocatalisis*

Autor: Yeimmy Alexandra Buitrago Díaz**

Palabras Clave: Fotocatalisis heterogénea, tereftalato de polietileno (PET), pirólisis, nanocompuesto, g-C₃N₄.

Descripción: En este trabajo, se estudió la preparación de nanocompuestos a base de una estructura tridimensional de grafeno y nitruro de carbono grafítico (g-C₃N₄) a partir de la copirólisis a 550°C de sus precursores PET y melamina, respectivamente. Los productos se caracterizaron térmica, química y morfológicamente mediante análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopia Raman, microscopia electrónica de barrido (MEB) y de transmisión (MET). Los resultados de las caracterizaciones indicaron la formación de materiales de carbono con arreglo grafítico, presentando regiones cristalinas y amorfas en su estructura. Para el estudio del desempeño de los híbridos como fotocatalizadores, fue realizado un ensayo de degradación del colorante azul de metileno bajo irradiación de luz visible ($\lambda > 400$ nm) en un cámara de fotocatalisis. La evaluación de la fotoactividad determinó que el híbrido sintetizado con un porcentaje de 1% de PET presentó una mejora en la propiedad fotocatalítica del g-C₃N₄, obteniéndose hasta un 40% de eficiencia en la degradación del colorante. Sin embargo, la adición en exceso de PET puede disminuir la vida útil del par electrón-hueco disminuyendo la eficiencia de fotodegradación. En general, se evidenció la viabilidad del uso de botellas PET posconsumo para la producción de una estructura grafítica de carbono que puede ser combinada con otras matrices como el g-C₃N₄, representando así una excelente alternativa de reciclaje de dicho material. Del mismo modo, se presentó la fotocatalisis heterogénea como una posibilidad en los procesos de descontaminación de efluentes.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Gilles Henri Gauthier. Ph.D. Codirectores: Luiz Orlando Ladeira, Ph.D.; Tarcizo da Cruz Costa de Souza, M.Sc.

Abstract

Title: Synthesis of nanocomposites based on graphene 3D and graphite carbon nitride (g-C₃N₄) for photocatalytic*

Author: Yeimmy Alexandra Buitrago Díaz**

Key Words: Photocatalysis, polyethylene terephthalate, pyrolysis, nanocomposite, g-C₃N₄.

Description: In this work, the preparation of nanocomposites base on a three-dimensional structure of Graphene and graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) was studied from the co-pyrolysis at 550°C of its PET and melamine precursor, respectively. The products were characterized thermally, chemically and morphologically by thermogravimetric analysis (TGA), Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Raman spectroscopy, scanning and transmission electron microscopies (SEM and TEM, respectively). The characterization results indicated the formation of carbon materials with a graphitic arrangement, presenting crystalline and amorphous regions in their structure. To analyze the performance of the hybrids as photocatalysts, a degradation test of the methylene blue dye was carried out under visible light irradiation ($\lambda > 400$ nm) in a photocatalysis chamber. The evaluation of photocatalytic activity determined that the hybrid synthesized with a percentage of 1% of PET showed an improvement in the photocatalytic property of g-C₃N₄ obtaining up to 40% efficiency in the degradation of the dye. However, the excess addition of PET can decrease the life of the electro-hole pair, decreasing the photodegradation efficiency. In general, the feasibility of using post-consumer PET bottle for the production of a carbon graphite structure that can be combined with other structures such as g-C₃N₄ was demonstrated thus representing an excellent alternative for recycling this material. Similarly, heterogeneous photocatalysis was presented as a possibility in the effluent decontamination processes.

* Bachelor Thesis

** Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Advisor: Gilles Henri Gauthier, Ph.D. Co-advisors: Luiz Orlando Ladeira, Ph.D.; Tarcizo da Cruz Costa de Souza, M.Sc.

Introducción

El tereftalato de polietileno (PET, por sus siglas en inglés) es un importante material polimérico que se caracteriza por su transparencia y alta resistencia, ampliamente utilizado en la producción de envases de bebidas, textiles y fibras. Sin embargo, hay tan solo unas cuantas aplicaciones para el PET posconsumo, convirtiéndolo en un grave problema de contaminación ambiental debido a su lenta degradación (Juan R. Herrera R., 2012; Ramírez et al., 2010). Se estima que, cada minuto, 1 millón de botellas plásticas son consumidas en el mundo y todos los años, 8 millones de toneladas de plástico son retiradas de los mares (Gross, 2018). Sumado a esto, América Latina presenta tasas de reciclaje muy bajas, de manera que, alrededor de un 90% de los residuos generados acaban desaprovechándose y convirtiéndose en basura marina (Johnson, 2018).

La pirólisis se presenta como una vía interesante en el reciclado y valorización de dichos residuos plásticos, ya que permite transformarlos en otros compuestos químicos que pueden ser utilizados de nuevo en el ciclo productivo (Alonso Morales, 2008). De manera general, la pirólisis es un mecanismo de descomposición a alta temperatura en presencia o no, de una atmósfera inerte en el que a partir de un polímero se obtienen moléculas menos complejas (Vijayakumar & Sebastian, 2018). Recientemente, Ladeira *et al.*, inventó y patentó un proceso de síntesis de grafeno a partir de las botellas PET posconsumo, el cual consiste en transformar los residuos PET mediante pirólisis en una estructura tridimensional de grafeno (grafeno 3D) de alta calidad cristalina y de bajo costo, convirtiéndose en una solución eficiente y exequible de cara a la reducción del impacto por la contaminación por PET (Ladeira et al., 2015).

Frente al escenario del comprometimiento de recursos hídricos en función de acciones antrópicas, se hace necesario establecer soluciones con tecnologías que respectan al tratamiento de efluentes. Los esfuerzos están siendo direccionados en la búsqueda por procesos no onerosos, eficientes y ambientalmente favorables. Una alternativa para esta aplicación es la fotocatalisis heterogénea (H. Dong et al., 2018), que se originó en 1972, cuando dos investigadores irradiando una suspensión de TiO₂, consiguieron convertir agua en gas hidrógeno y oxígeno (Pruden & Ollis, 1983). A partir de entonces, se comenzó a explorar la posibilidad de aplicar la fotocatalisis también en la descontaminación de aguas.

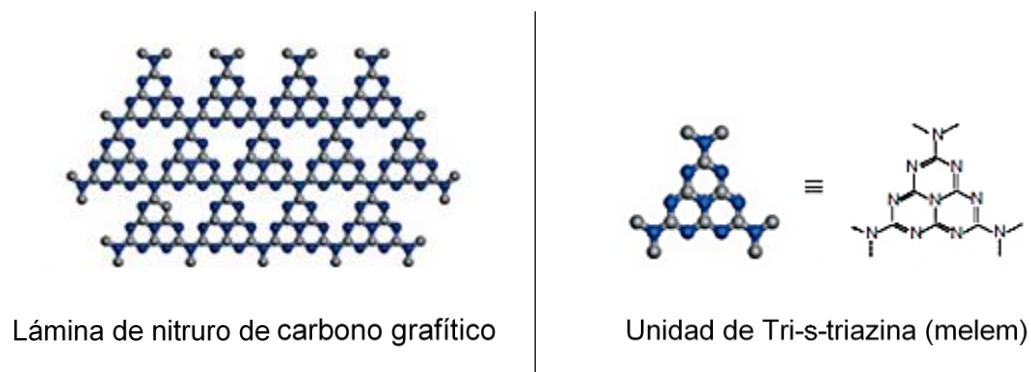
El mecanismo de la fotocatalisis heterogénea consiste en la activación de un semiconductor por luz solar o artificial generando un par electrón-hueco. El electrón, que después de la excitación está localizado en la banda de conducción, puede promover la reducción de O₂ en O₂⁻, y el hueco, localizado en la banda de valencia, puede oxidar moléculas de agua absorbidas en la superficie del semiconductor y generar radicales OH[•]. Estos radicales generados por el par electrón-hueco pueden subsecuentemente degradar contaminantes orgánicos, reducir CO₂ para combustibles hidrocarbonados o producir H₂ a partir de agua (Nogueira & Jardim, 1998; Ong, 2017).

El nitruro de carbono gráfico (g-C₃N₄) ha llamado la atención en diversas investigaciones en el área de aplicación en fotocatalisis, principalmente debido a que su banda prohibida (2,7 eV) es compatible con la absorción de luz en el rango visible del espectro electromagnético. Además de esa ventaja, posee buena estabilidad y puede ser fácilmente sintetizado a partir de precursores nitrogenados de bajo costo, tales como cianamida, dicianamida, melamina y urea (X. Dong & Cheng, 2015). La estructura del g-C₃N₄ es semejante a la estructura del grafito, pues representa un apilamiento en capas de estructuras 2D formadas

por unidades de tri-s-triazina conectadas como es mostrado en la Figura 1 (X. Wang et al., 2009). La forma gráfica es el isótopo más estable del nitruro de carbono en condiciones ambiente y gracias a su semejanza con el grafito, el g-C₃N₄ puede también ser exfoliado y obtenerse hojas nanoestructuradas. Especialmente para la fotocatalisis, los materiales bidimensionales son interesantes, pues poseen alta área superficial específica, son extremadamente finos y pueden presentar alta porosidad en estructura de pilares (X. Dong & Cheng, 2015).

Figura 1

Estructura cristalina del g-C₃N₄ formado por la unidad de tri-s-triazina



Nota. Tomado y adaptado de (X. Wang et al., 2009).

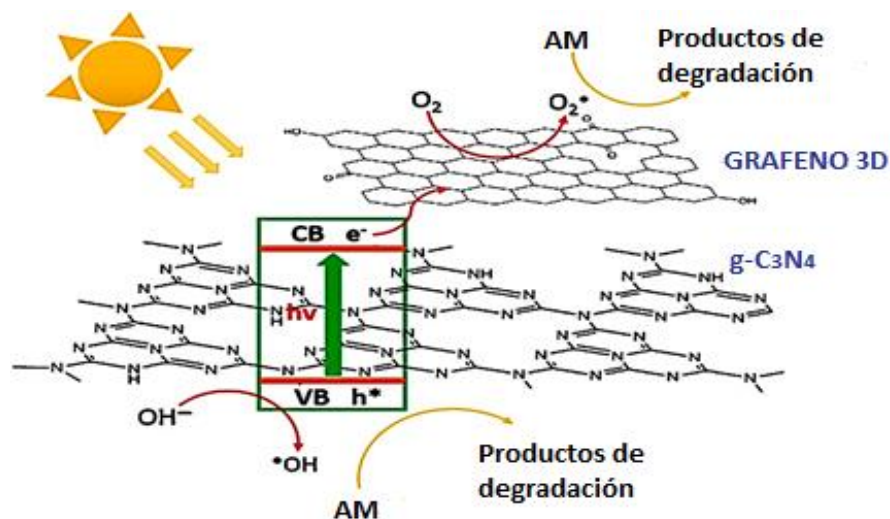
El g-C₃N₄, sin embargo, presenta una alta recombinación del par electrón-hueco, lo que puede disminuir su actividad fotocatalítica, ya que, una vez recombinadas, las cargas no se encuentran más disponibles para generar los radicales reactivos. Para intentar aumentar el tiempo de vida del par electrón-hueco, algunas soluciones son presentadas; el control de la preparación en nanoescala para la alteración de la morfología, modificaciones a través de dopajes y formación de heteroestructuras, pueden ser ejemplo de dichas soluciones (X. Dong & Cheng, 2015). Recientemente, se ha estudiado el uso de óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno

reducido (rGO) para la formación de materiales híbridos junto con el g-C₃N₄ con el fin de mejorar tal propiedad fotocatalítica (Liao et al., 2012; Yaqin Wang et al., 2015).

En este estudio, se propone la preparación de híbridos a base de g-C₃N₄ y una estructura tridimensional de grafeno constituida de finas hojas de carbono de baja densidad, la cual servirá para aumentar el camino pre-recorrido por el electrón antes de combinarse con el hueco para la degradación de componentes orgánicos. La Figura 2, ilustra el mecanismo de fotocatalisis en la degradación del colorante azul de metileno mediante el uso de un híbrido de rGO/g-C₃N₄ bajo irradiación de luz en el rango visible del espectro y presenta la idea en la que se basa este trabajo. (Mamba & Mishra, 2016).

Figura 2

Mecanismo de transferencia de carga entre rGO y g-C₃N₄ para la degradación fotocatalítica del azul de metileno



Nota. Tomado y adaptado de (Mamba & Mishra, 2016).

De esta forma, como posibilidad para el reciclaje del PET, este polímero fue usado como precursor de carbono para la síntesis de la estructura tridimensional de grafeno siguiendo el

método de síntesis patentado por (Ladeira et al., 2015). El PET es un material prometedor para tal uso, pues posee significativamente cantidad de carbono en su estructura molecular y pocas impurezas inorgánicas (Ladeira et al., 2019). Por otro lado, el precursor del nitruro de carbono (g-C₃N₄) elegido para el presente estudio es la melamina, debido a su bajo costo y rendimiento respecto a otras fuentes de nitrógeno empleadas en este tipo de procesos (P. Wang et al., 2016). La reacción que representa la descomposición térmica de la melamina o lo que corresponde a la condensación-polimerización del g-C₃N₄ es mostrada en la Ecuación 1.



La síntesis de este híbrido a base de g-C₃N₄ y grafeno 3D tiene como finalidad la obtención de un material ambientalmente favorable, de bajo costo, estable, escalable y funcional en la degradación de materia orgánica presente en efluentes mediante procesos de fotocatalisis. La originalidad de este trabajo consiste en la obtención de un híbrido a partir de una única etapa de síntesis, involucrando los dos precursores simultáneamente. Adicionalmente, el reaprovechamiento del PET posconsumo caracteriza este estudio como una tecnología potencial de impacto positivo en la sustentabilidad ambiental.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Desarrollar una ruta de síntesis de nanocompuestos híbridos a base de una estructura tridimensional de carbono (Grafeno 3D) y nitruro de carbono grafítico (g-C₃N₄), a través de copirólisis de sus precursores para aplicaciones en fotocatalisis

1.2 Objetivos Específicos

Caracterizar térmica, química y morfológicamente los materiales de la pirólisis conjunta de precursores, así como la estructura del grafeno 3D y el g- C₃N₄.

Evaluar la influencia de la producción de los precursores en la morfología y composición del híbrido resultante, así como en la actividad fotocatalítica del mismo.

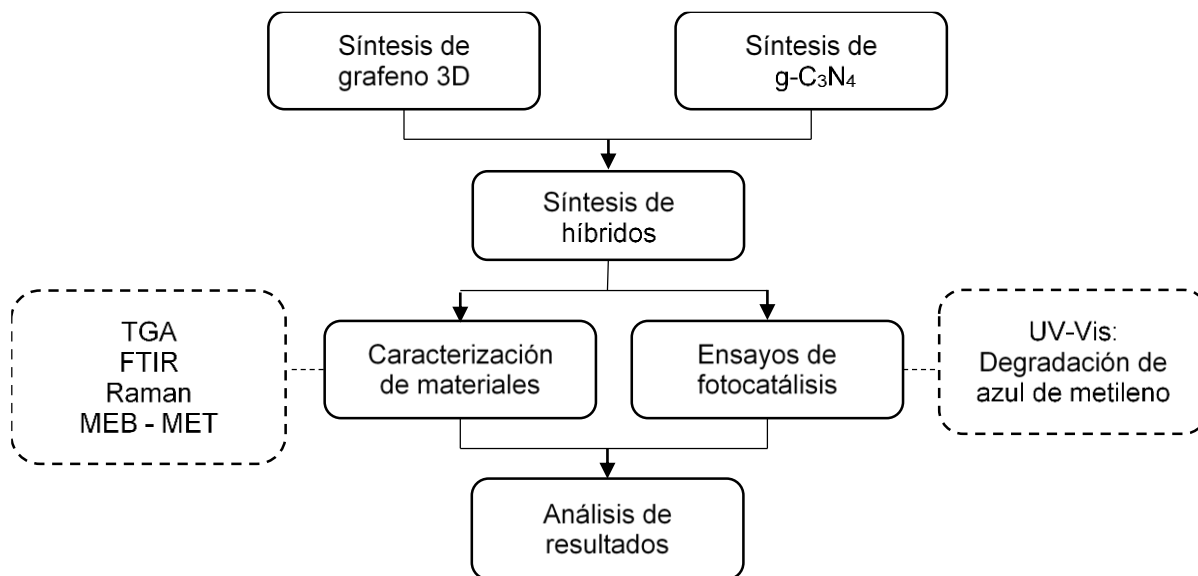
Estudiar la actividad fotocatalítica de los híbridos bajo irradiación de luz en el rango visible del espectro, a través de fotorreacción con colorante de azul de metileno.

2. Metodología

La metodología desarrollada en esta investigación se muestra en la Figura 3.

Figura 3

Metodología de investigación propuesta para este trabajo



2.1 Síntesis de grafeno 3D, g-C₃N₄ y compuestos híbridos

Los procesos de síntesis, así como mayor parte de las caracterizaciones, se desarrollaron empleando la infraestructura, equipos y materiales del Centro de Tecnología em Nanomateriais e Grafeno (CTNano) adscrito a la Universidad Federal de Minas Gerais (UFMG).

En el presente estudio se utilizaron desechos de botellas PET posconsumo que fueron triturados y tamizados hasta obtener fracciones de material entre 2-3 mm. Como fuente rica en nitrógeno para la formación del nitruro de carbono (g-C₃N₄), se empleó melamina obtenida comercialmente (véase Apéndice A).

Para la preparación de los materiales híbridos, se realizó un tratamiento térmico basado en la copirólisis de los precursores, a fin de llevar en paralelo el proceso de condensación del nitruro de carbono y la descomposición térmica de la molécula de PET. Por lo tanto, la variable a

estudiar en este trabajo fue la proporción en masa de los precursores PET y la melamina (Tabla 1)

Tabla 1

Cantidad de precursores empleados para la copirólisis

Proporción de PET respecto a la masa total	Masa inicial PET (g)	Masa inicial melamina (g)
100 % PET	100	0
50 % PET	50	50
25 % PET	25	75
05 % PET	5	95
01 % PET	1	99
0 % PET	0	100

Luego de mezclar los precursores según las cantidades expuestas en la Tabla 1, se depositaron en crisoles de porcelana de 200 mL con tapa y se trataron térmicamente a 550°C durante 2 horas en una mufla a presión atmosférica con una velocidad de calentamiento de 5°C/min. Estas condiciones fueron determinadas a partir de ensayos previos (véase Apéndice A) y trabajos del grupo de investigación del CTNano (Gomes, 2019; Ladeira et al., 2015).

Los productos de copirólisis fueron triturados con un mortero y sometidos a un proceso de exfoliación hidrodinámica. Este proceso consistió en una etapa de desintegración por cizalla en fase acuosa por 10 minutos a 6000 rpm en el equipo Silverson Mixer, seguida de una etapa de sonicación en baño de ultrasonidos durante 1 hora a una temperatura de 45°C (véase

Apéndice B). Finalmente, los híbridos se dejaron secar en estufa a 40°C durante 24 horas para retirar el exceso de agua y posteriormente ser almacenados.

2.2 Caracterización de los materiales pos-pirólisis

2.2.1 Análisis Termogravimétrico

Para estudiar la estabilidad térmica de las estructuras de carbono formadas, se empleó el análisis Termogravimétrico (TGA). En este análisis, se hizo uso del equipo TGA-PerkinElmer STA 8000, con una temperatura que oscila entre 30 y 900°C, velocidad de calentamiento de 10°C/min y flujo de aire sintético (99.999% - 20 ± 0.5% O₂) de 50 mL/min.

2.2.2 Espectrometría infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier fue empleada para identificar los grupos funcionales de los productos de pirólisis y observar la variabilidad de los mismos a medida que fue cambiando la proporción de los precursores. El análisis FT-IR fue realizado usando un espectrómetro PerkinElmer FTIR Frontier con un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR) y un cristal de seleniuro de zinc (ZnSe) como elemento de reflexión. Los espectros fueron tomados en un intervalo espectral de 4000 a 650 cm⁻¹ y 128 escaneos.

2.2.3 Espectroscopia Raman

Para analizar la estructura de los sólidos carbonosos y obtener información sobre el grado de ordenamiento de los mismos se utilizó la técnica de espectroscopia Raman. El equipo empleado para este análisis fue el espectrofotómetro Witec 300 alpha equipado con detector CCD. Para cada muestra, fueron evaluados 6 puntos diferentes y se registraron espectros de 280 a 5070 cm⁻¹ con un láser He-Ne de 457 nm como fuente de luz.

2.2.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Las características morfológicas y estructurales, fueron examinadas mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido y de transmisión. Los equipos empleados fueron: un microscopio de doble haz – FEI Quanta 3D FEG, operando a 5kV para MEB y un microscopio Tecnai G2-20-FEI SuperTwin 200kV para MET. Ambos equipos se encuentran ubicados en el Centro de Microscopía de la UFMG. Para la observación correcta de materiales que poseían mayor presencia de g-C₃N₄, fue necesaria la metalización de las muestras como preparación previa al análisis.

2.3 Evaluación de la actividad fotocatalítica

El comportamiento fotocatalítico de las muestras preparadas en este trabajo se evaluó midiendo la degradación de colorante azul de metileno (AM) bajo irradiación de luz visible. Estas pruebas se realizaron en un dispositivo tipo cámara ensamblado con una lámpara de luz visible ($\lambda > 400$ nm) tipo LED (véase Apéndice C).

En este ensayo, se prepararon suspensiones con 150 mL de una solución acuosa de azul de metileno de concentración 10 mg L⁻¹ y 100 mg de material. Posteriormente, las suspensiones se depositaron en bandejas de vidrio pyrex de dimensiones 16 cm x 15,5 cm x 8 cm ubicadas en el área de la cámara de fotorreacción donde se determinó homogeneidad en la intensidad de luz irradiada (véase Apéndice C).

Inicialmente, las muestras se dejaron en ausencia de luz durante 60 min para lograr el equilibrio de adsorción entre el material y el colorante (Li et al., 2013; Liao et al., 2012). Después de este periodo, fue encendida la lámpara y a partir de ese momento, se tomaron alícuotas de 5 mL cada 120 min hasta completar 8 h de reacción. Para fines de referencia,

siguiendo el mismo procedimiento, se realizaron pruebas de degradación de AM sin presencia de material.

2.3.1 Método para la cuantificación de la degradación fotocatalítica

La concentración de azul de metileno (AM) se evaluó en función del tiempo, mediante lecturas de absorbancias obtenidas con un espectrómetro Perkin Elmer UV-Vis Lambda 35 de haz doble en la longitud de onda de 665 nm. Para esto, las alícuotas colectadas en la sección anterior fueron centrifugadas a 2000 rpm durante 10 min y depositadas en cubetas de polimetacrilato de metilo PMMA. Para cuantificar en términos de concentración los valores de absorbancia obtenidos, fue necesario determinar la ecuación de la recta de la curva de calibración del AM (véase Apéndice D).

A partir de los datos de concentración de azul de metileno, se hizo un estudio de la cinética de la actividad fotocatalítica con el fin de determinar los parámetros de la velocidad con la que desciende la concentración de azul de metileno en el curso de la reacción (v).

$$v = - \frac{d[AM]}{dt} = k [AM]^m \quad (2)$$

Donde v representa la tasa de oxidación del azul de metileno ($\text{mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$), $[AM]$ la concentración de azul de metileno (mg.L^{-1}), t el tiempo de reacción (h), k la constante cinética ($\text{mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$) y m el orden de la reacción.

3. Resultados

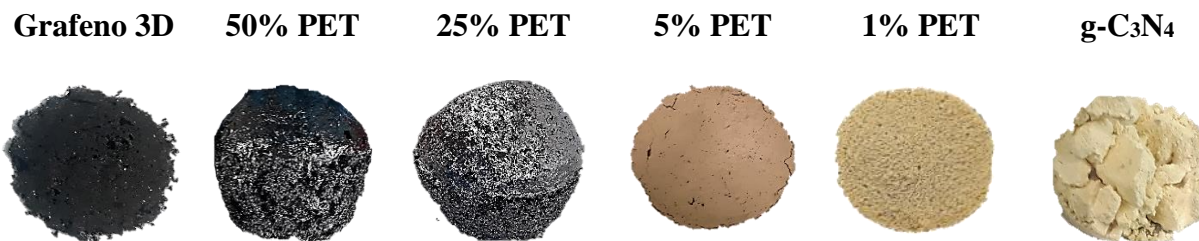
3.1 Síntesis de grafeno 3D, g-C₃N₄ y compuestos híbridos

La Figura 4 muestra las fracciones de grafeno 3D y g-C₃N₄ resultantes de la degradación térmica del PET y la melamina, respectivamente, así como las apariencias de los productos de la

descomposición térmica a 550°C de los precursores mezclados a distintas proporciones. La apariencia macroscópica del grafeno 3D fue de una estructura leve, frágil, macroporosa y de coloración oscura como grafito; mientras que el g-C₃N₄, mostró una formación más compacta y de color amarillo claro.

Figura 4

Fotografías de las fracciones de los materiales resultantes de la pirólisis de los precursores a distintas proporciones



Son destacables las diferencias entre los productos de síntesis mostrados; por un lado, los materiales con mayor presencia de grafeno 3D (50% PET y 25% PET) presentaron un arreglo carbonoso leve, pero con un alto volumen y macroporosidad; mientras que los híbridos con mayor presencia de g-C₃N₄ presentaron estructuras compactas y mayor densidad respecto a los otros materiales. El color también es un indicativo de la presencia de estructuras tipo gráficas con hojas amplias, principalmente en los materiales con mayor proporción de PET, debido que en éstas se observa una superficie gris con un acabado metalizado.

En la Tabla 2 se muestra la masa inicial de precursores y la masa luego de la degradación térmica, la cual es determinada a partir del promedio de dos ensayos de pirólisis. En el Apéndice E, se muestra el método de cálculo para el rendimiento que se presenta en la Tabla 2, cuyo valor relaciona la masa de producto obtenida con la masa máxima obtenible. Sin embargo, este

procedimiento se basa en la hipótesis de que la molécula PET se descompone hasta quedar tan solo el hidrocarburo aromático policíclico (El Essawy et al., 2017). Con el fin de facilitar el seguimiento de los resultados en este trabajo, las muestras sintetizadas se nombraron teniendo en cuenta el porcentaje en peso de PET presente en la mezcla inicial de precursores.

Tabla 2

Rendimiento del proceso de síntesis para cada proporción de precursores

Nomenclatura del material	Masa inicial precursores(g)	Masa pos-pirólisis (g)	Rendimiento másico
Grafeno 3D	100	14,0	35%
Hibrido 50% PET	100	29,0	51%
Hibrido 25% PET	100	36,9	57%
Hibrido 05% PET	100	61,3	86%
Hibrido 01% PET	100	58,3	80%
g-C ₃ N ₄	100	57,2	78%

En relación a los rendimientos calculados, en el caso de los materiales híbridos con mayor porcentaje de PET, era esperado obtener un bajo rendimiento debido a que dicho material al ser sometido a un tratamiento térmico, la mayor parte de su masa es desprendida en compuestos volátiles (Venkatachalam et al., 2012). Por otro lado, para los materiales 1% y 5% PET se presenta un mayor rendimiento respecto a los dos compuestos anteriores, debido a que en éstos hay mayor presencia de melamina convertida en g-C₃N₄. No obstante, se observa que dichos rendimientos son mayores al calculado para el g-C₃N₄, hecho que no es coherente y se atribuye a problemas de precisión en la medida.

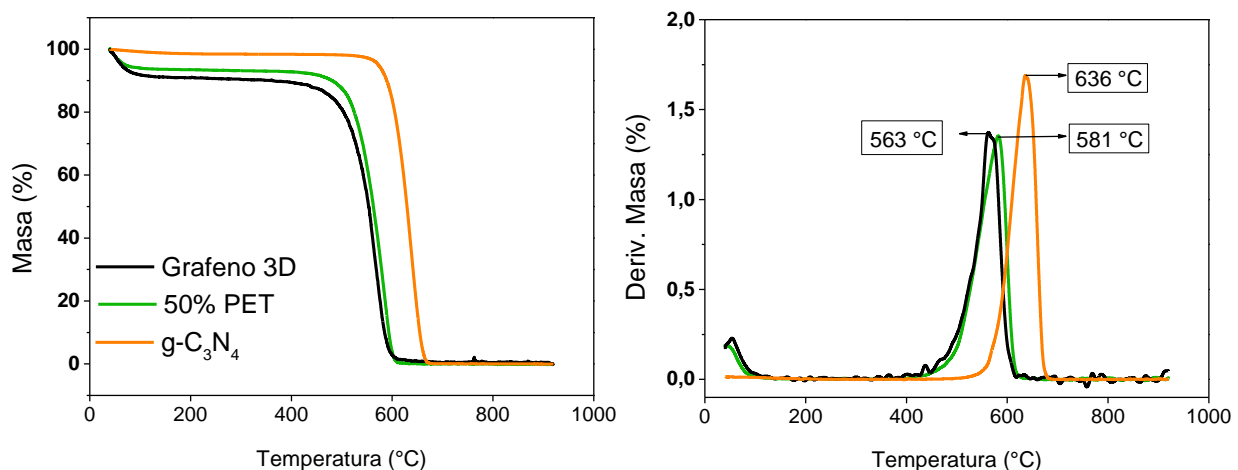
3.2 Caracterización de los materiales

3.2.1 Análisis Termogravimétrico (TG)

En este apartado se exponen los resultados representativos del análisis de Termogravimetría en atmósfera de aire para el conjunto de materiales estudiados. En general, la Figura 5.a muestra que la descomposición de la masa se presenta en una única etapa con una pérdida inicial relacionada a humedad presente en los materiales. También se observa que la tendencia en la pérdida de masa es similar entre el grafeno 3D y el híbrido 50% PET, presentando estabilidad térmica hasta una temperatura de 400°C.

Figura 5

Análisis Termogravimétrico de los materiales: grafeno3D, 50%PET y g-C₃N₄



Nota. a) Curva de descomposición TGA. b) Primera derivada DTG

Como se esperaba, dichas muestras se descomponen a temperaturas alrededor de 500°C, puesto que el material está compuesto esencialmente de materia orgánica y tiene asociada una malla gráfica de carbono en formación (Guoxiu et al., 2008). La temperatura a la cual se está descomponiendo la mayor cantidad de masa durante el análisis, es 563°C y 581°C para el grafeno 3D y el híbrido de 50% PET, respectivamente. Se evidencia también, que el g-C₃N₄

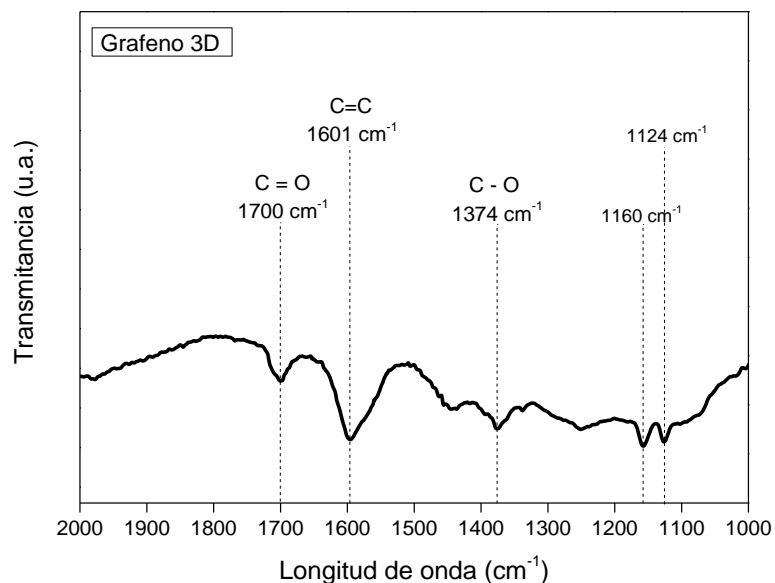
presenta mayor estabilidad térmica respecto a los dos materiales anteriores, con una temperatura de degradación máxima en 637 °C y una región de mayor descomposición entre 520°C y 680°C; esto puede deberse a que dicho material presenta un arreglo estructural con mayor número de capas que ofrecen resistencia a la oxidación (Pang et al., 1993).

3.2.2 Espectrometría infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)

A partir de esta técnica, fueron identificados los grupos funcionales principales que se formaron durante la pirólisis de los dos precursores. La Figura 6, presenta el espectro del grafeno 3D como referencia para identificar la presencia de modos vibratorios propios de este material en especial. En este espectro, se identifican principalmente una banda de absorción de IR en 1601 cm⁻¹ correspondiente a la vibración en el plano C=C (carbono aromático) confirmando la grafitización del PET. Adicionalmente, se identificaron las bandas características en 1124, 1160, 1374 y 1700 cm⁻¹ que pueden corresponder a las vibraciones de grupos fenoles y alcoxi (C-O), éteres (C-O-C) y enlaces C=O de los grupos carboxilo, respectivamente (El Essawy et al., 2017). La presencia de dichos grupos funcionales indica que, a pesar de haberse obtenido un grado de grafitización, el modelo de grafeno no ha sido formado completamente y que por el contrario posee imperfecciones en la red producto de reacciones incompletas, similar al arreglo encontrado para el óxido de grafeno reducido (Li et al., 2013). No obstante, esto representa un aspecto positivo para el material, ya que facilita su desempeño en varias aplicaciones como lo son la adsorción y la fotocatalisis (Achazhiyath Edathil et al., 2019).

Figura 6

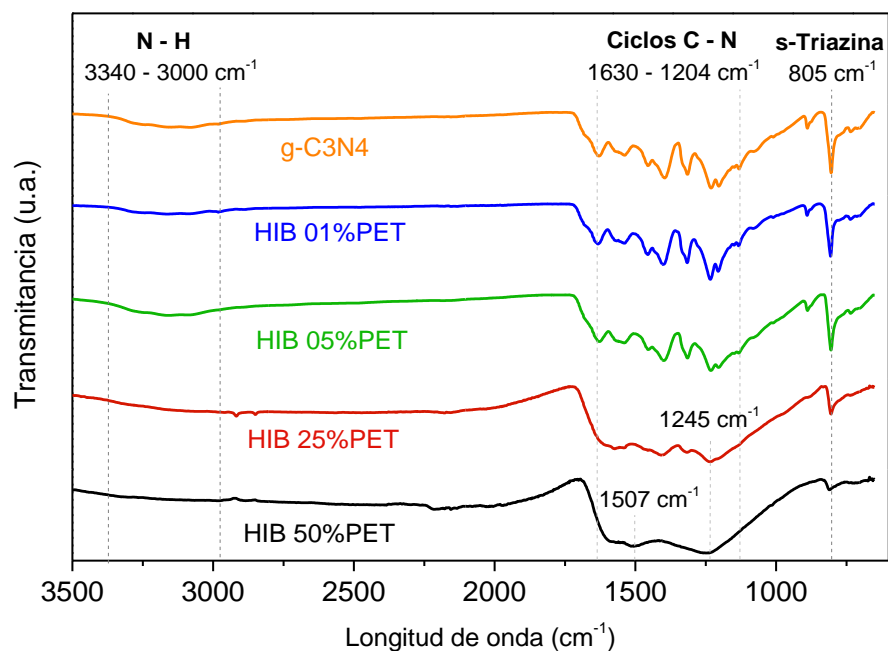
Espectro FT-IR de la muestra de grafeno 3D



En la Figura 7, se presentan los espectros de los materiales sintetizados a partir de la copirólisis del PET y la melamina, así como el espectro del g-C₃N₄ que en este caso sirve como referencia para la identificación de grupos funcionales de tipo CN. Como se observa, el espectro del g-C₃N₄ posee varias bandas representativas en la región de 1200-1650 cm⁻¹ y más precisamente en 1204, 1230, 1315, 1397, 1536 y 1630 cm⁻¹, los cuales corresponden a modos de vibración de tensión de los heterociclos de CN propios de los nitruros de carbono (Xiang et al., 2011). Adicionalmente, se observa el modo vibratorio de flexión característico de las unidades de triazina en la longitud de onda de 805 cm⁻¹ representando la melamina que no fue transformada. Finalmente, se presenta una banda ancha entre 3000 y 3340 cm⁻¹ atribuida al enlace N-H (Liao et al., 2012; Tong et al., 2015; Xiang et al., 2011).

Figura 7

Análisis FT-IR de los materiales: g-C₃N₄, híbrido 1% PET, híbrido 5% PET, híbrido 25% PET e híbrido 50% PET



Para los nanocompuestos de 5% PET y 1% PET, se observaron principalmente las bandas características de los heterociclos de CN, así como la banda correspondiente a las unidades de triazina. Esto conlleva a decir que existe una alta similitud entre dichos materiales y el g-C₃N₄. Por el contrario, para los híbridos con 50 y 25% PET, las bandas características del g-C₃N₄ disminuyen drásticamente e incluso tienden a desaparecer, posiblemente porque la presencia del PET promueve la formación de enlaces C-O-C (Xiang et al., 2011).

Adicionalmente, en los espectros se identificaron las bandas características 1233 cm⁻¹ y 1245 cm⁻¹, para los híbridos 25% y 50% PET, respectivamente, correspondientes a vibraciones en ésteres (C-O-C), también, las bandas características en 1507 y 1574 cm⁻¹ atribuidas a la

vibración de tensión C=C posiblemente provenientes del anillo aromático formado a partir del PET (Țucureanu et al., 2016).

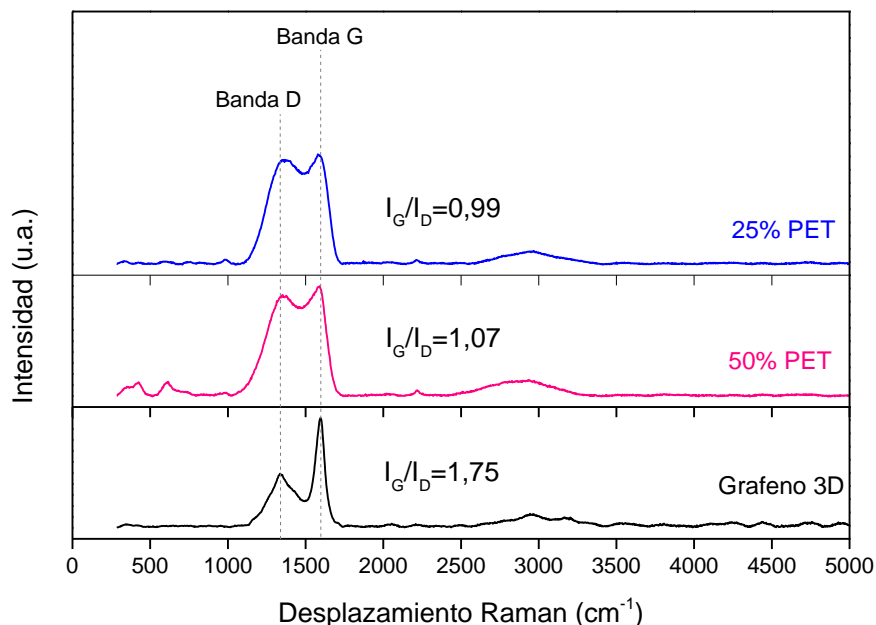
3.2.3 Espectroscopia Raman

Los materiales fueron divididos en dos grupos de acuerdo a la cantidad de precursores en el proceso de síntesis: materiales con mayor cantidad de PET y materiales con mayor cantidad de melamina.

Los espectros Raman de la mayoría de los materiales gráfiticos de carbono incluyen dos bandas principales denominadas banda G (1500 a 1600 cm⁻¹) y banda D (1200 a 1400 cm⁻¹), asociadas al orden gráfitico y a los defectos estructurales, respectivamente (Lobo et al., 2005). Como muestra la Figura 8, los materiales grafeno 3D, 25% PET y 50% PET exhiben modos de vibración Raman similares a los presentados por materiales gráfiticos de carbono, ya que poseen dos bandas características en la región de 1336 y 1590 cm⁻¹.

Figura 8

Espectros Raman de los materiales grafeno 3D, 25% PET y 50% PET



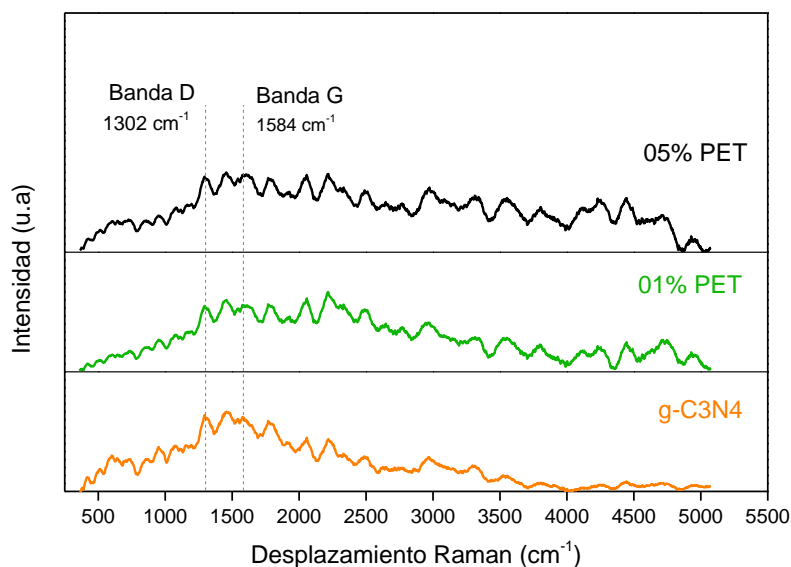
Como estrategia para comparar el grado de orden estructural, se calculó la relación de intensidades de las bandas G y D, tomando un promedio de las relaciones de intensidad de los 6 puntos de cada muestra que fueron tomados en el momento del análisis Raman (véase Apéndice F).

En el caso del grafeno 3D, se encontró una relación mayor de $I_G/I_D = 1,75$, mientras que para los materiales con 25% y 50% PET, dicha relación disminuyó a valores de 0,99 y 1,07, respectivamente. Esto puede llevar a deducir que la presencia de la melamina en el proceso de síntesis promueve la formación de desorden estructural en los materiales al incorporar nuevos grupos funcionales (Jiménez et al., 2012). La presencia de dichos defectos en la red, así como fue mencionado en el análisis FT-IR, representan un aspecto positivo para el material, puesto que le da una característica funcional para aplicaciones en fotocatalisis debido a que promueven la formación de radicales libres permitiendo llevar a cabo reacciones de óxido-reducción (Liao et al., 2012).

En la Figura 9, se representaron los espectros Raman de los materiales con mayor cantidad de g-C₃N₄. Los espectros no mostraron una formación de bandas significativas dificultando el análisis; sin embargo, se realizaron determinaciones y comparaciones sobre lo mostrado en la literatura principalmente.

Figura 9

Espectros Raman de los materiales híbridos: 5% PET, 1% PET y $g-C_3N_4$



Según lo reportado en la literatura, los nitruros de carbono presentan modos de vibración correspondiente a moléculas insaturadas carbono-nitrógeno, los cuales son $1500-1600\text{ cm}^{-1}$ para moléculas en forma de anillo. Esto significa que hay poca distinción en la región de las bandas G-D debido a la presencia conjunta de átomos de C y N (Ferrari et al., 2003). Los espectros Raman de la Figura 9 presentan levemente dos bandas superpuestas a 1302 cm^{-1} y 1584 cm^{-1} que posiblemente correspondan a lo indicado anteriormente. Las bandas de números de onda menores a 1300 cm^{-1} son originadas a partir de los heterociclos CN en el $g-C_3N_4$; de igual forma, las bandas que se observan en los alrededores de 2000 cm^{-1} pueden ser atribuidas a enlaces nitrogenados principalmente (H. Dong et al., 2018; Papailias et al., 2015; Xiang et al., 2011).

A partir de este análisis puede sugerirse la existencia de estructuras gráficas correspondientes a la formación del $g-C_3N_4$; sin embargo, al no tenerse claridad en la identificación del espectro y no encontrar una diferencia significativa al cambiar la proporción de

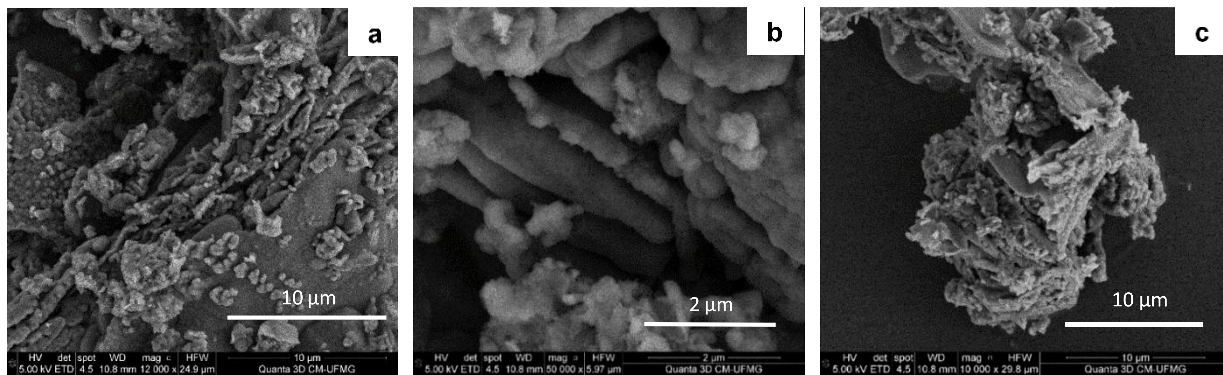
los precursores, el análisis debe complementarse con ayuda de otra técnica de caracterización como puede ser difracción de rayos X (DRX).

3.2.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Las imágenes obtenidas por MEB muestran dos tipos de morfologías encontradas en los materiales sintetizados. En primer lugar, se encuentran los materiales con mayor presencia de g-C₃N₄, es decir, los que poseían menor cantidad de PET en el proceso de síntesis (Figura 10).

Figura 10

Imágenes obtenidas por MEB de materiales con menor cantidad de PET



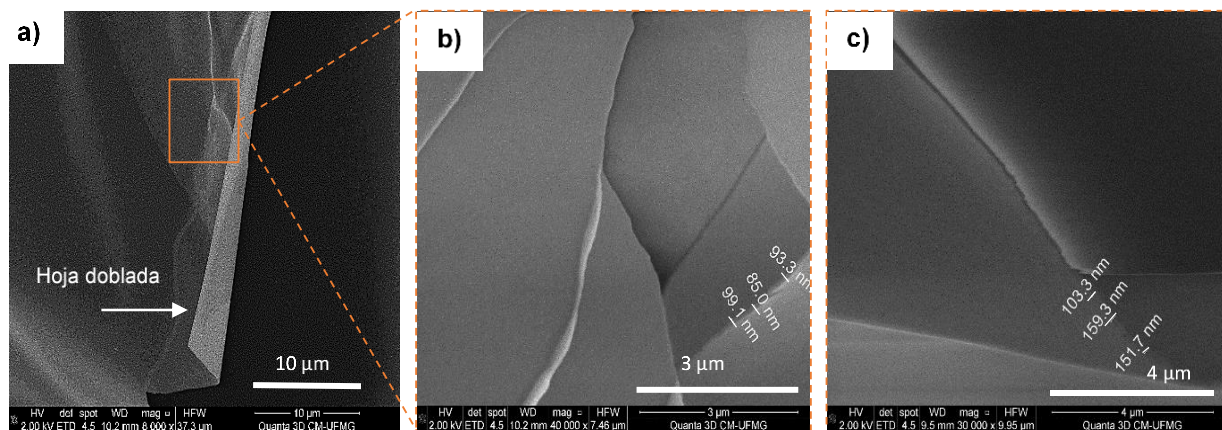
Nota. a) g-C₃N₄ b) Híbrido 5% PET c). Híbrido 1% PET

Como se esperaba, el g-C₃N₄ exhibe una morfología irregular con aglomeración masiva de capas, arreglo que también fue encontrado para los materiales con 1% y 5% de PET. Es notable la presencia de partículas semiesféricas y fibras esponjosas sueltas, que parecen ser más abundantes en la superficie de los materiales, atribuidas a la formación incompleta de la estructura gráfica del g-C₃N₄; sin embargo, dichas formaciones son esperadas para este tipo de material según (Yanyun Wang et al., 2018).

En cuanto a las fracciones con mayor presencia de grafeno 3D, presentan aspecto parecido entre ellas, las cuales se caracterizan por tener una superficie continua y lisa en mayor parte de las secciones (Figura 11). En los materiales se evidenció la formación de capas finas que llegaron a tener espesores entre 85,5 nm y 151,7 nm (Figura 11: b y c).

Figura 11

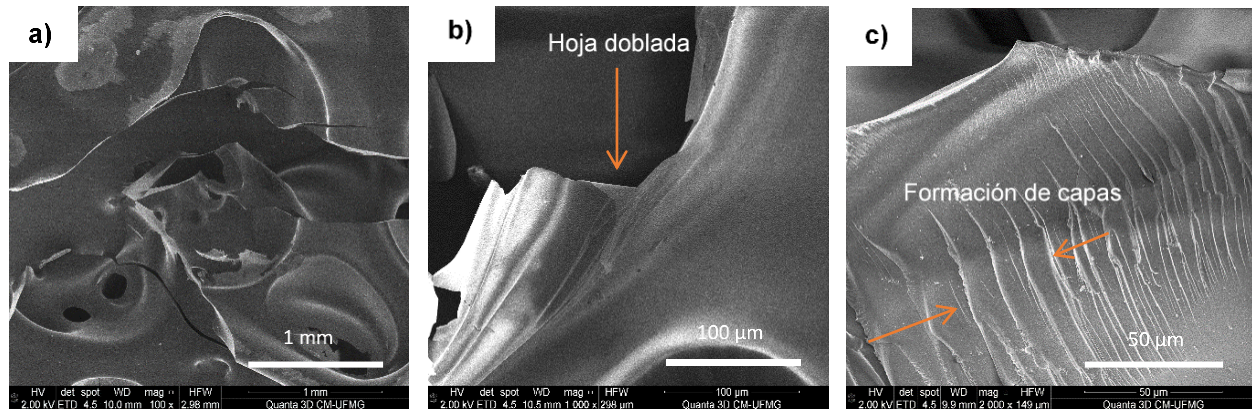
Imágenes obtenidas por MEB del grafeno 3D a diferentes aumentos



Sin embargo, la Figura 12 evidencia la morfología de una superficie irregular, con presencia de macroporos y cortes angulares que muestran capas de mayor grosor. Puede sugerirse que la morfología para los materiales 25% y 50% PET se caracteriza por tener superficies más delgadas respecto al grafeno 3D, esto debido a que la melamina puede actuar como agente expansivo al liberar NH₃ durante su descomposición térmica, generando una presión sobre la superficie del sólido carbonoso en formación durante el proceso de síntesis.

Figura 12

Imágenes obtenidas por MEB de los materiales: grafeno 3D, híbrido 25% PET e híbrido 50% PET



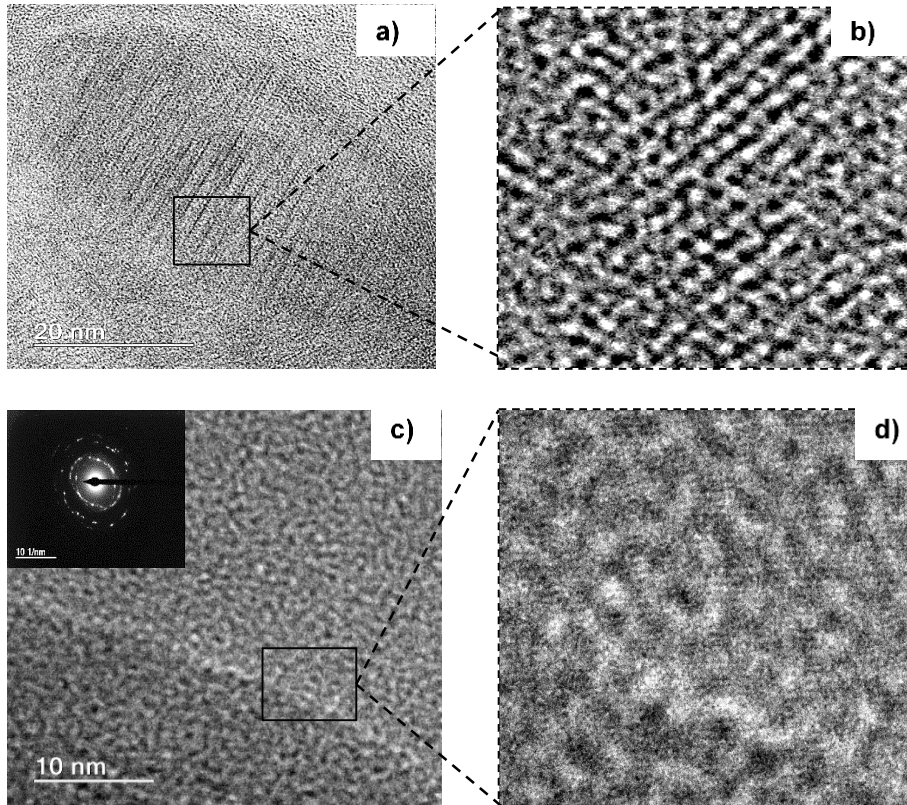
En general, para todos los materiales sintetizados, la microscopía electrónica de barrido confirma la formación de una estructura en capas, sustentando la posibilidad de tener una formación gráfica en los materiales; sin embargo, también se evidencia la formación de defectos representada en una morfología irregular y altamente heterogénea en todas las estructuras, principalmente para los materiales con mayor cantidad de g-C₃N₄.

3.2.5 Microscopía electrónica de transmisión (MET)

En las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (MET) fueron observadas regiones amorfas y cristalinas de los materiales sintetizados. A modo de comparación, en la Figura 13 se muestran dos secciones pertenecientes a una muestra del híbrido 25% PET, donde se evidencia la formación de los dos tipos de organización cristalina (Figura 13 a-b) y amorfa (Figura 13 c-d). Estos resultados hacen correspondencia a lo observado por espectroscopia Raman, donde se mostraba un grado de organización gráfico y a su vez desorden estructural.

Figura 13

Imágenes obtenidas por MET de una sección de la muestra de g-C₃N₄

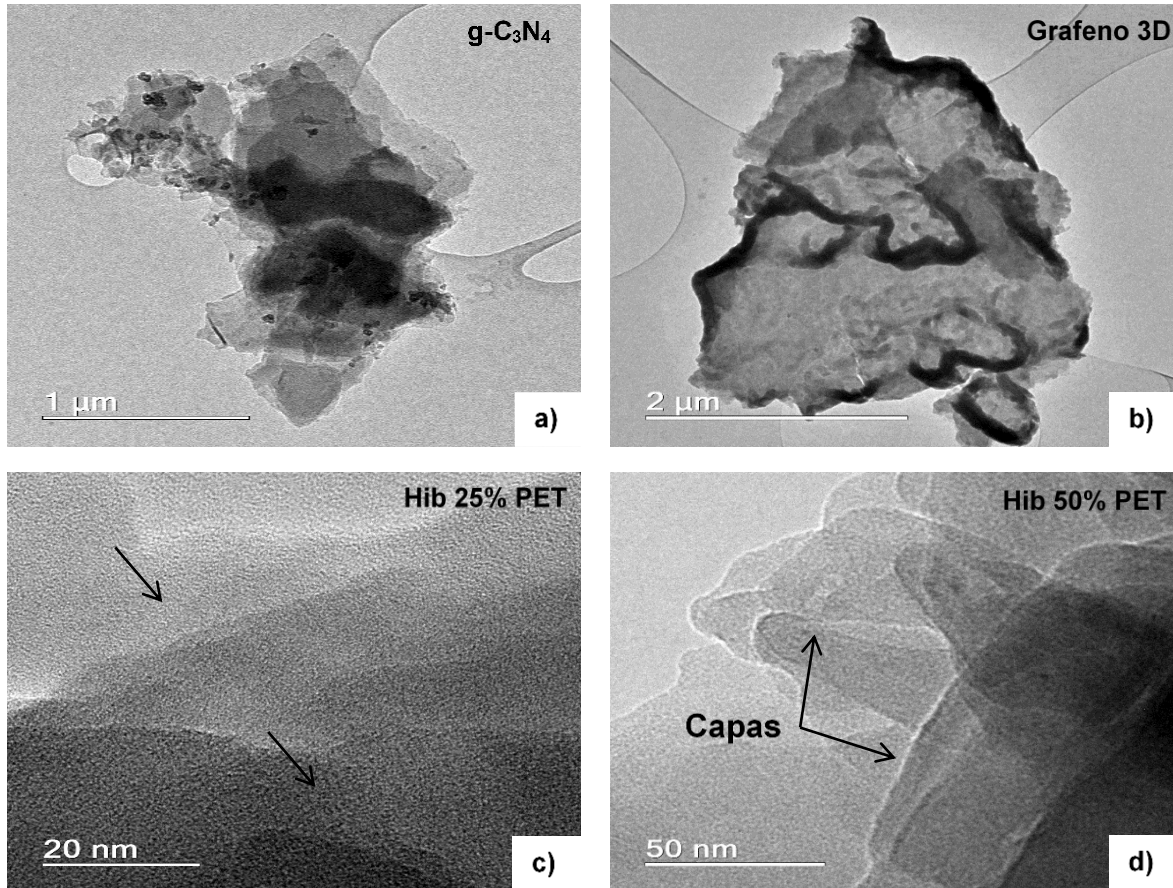


Nota. (a)-(b) Región cristalina (c)-(d) Región amorfa

En general, las imágenes de la Figura 14 muestran que las estructuras de los sólidos carbonosos sintetizados presentan planos gráfiticos paralelos a modo de capas superpuestas, similar a los presentados por el óxido de grafeno (Drewniak et al., 2016) y estructuras gráficas de nitruros de carbono (Yanyun Wang et al., 2018). Asimismo, puede interpretarse que las aristas de las capas observadas en dichas imágenes corresponden a los límites de planos gráfiticos paralelos que fueron formados debido a la energía suministrada por el tratamiento térmico (Alonso Morales, 2008).

Figura 14

Imágenes obtenidas por MET de los materiales que evidencian presencia de capas



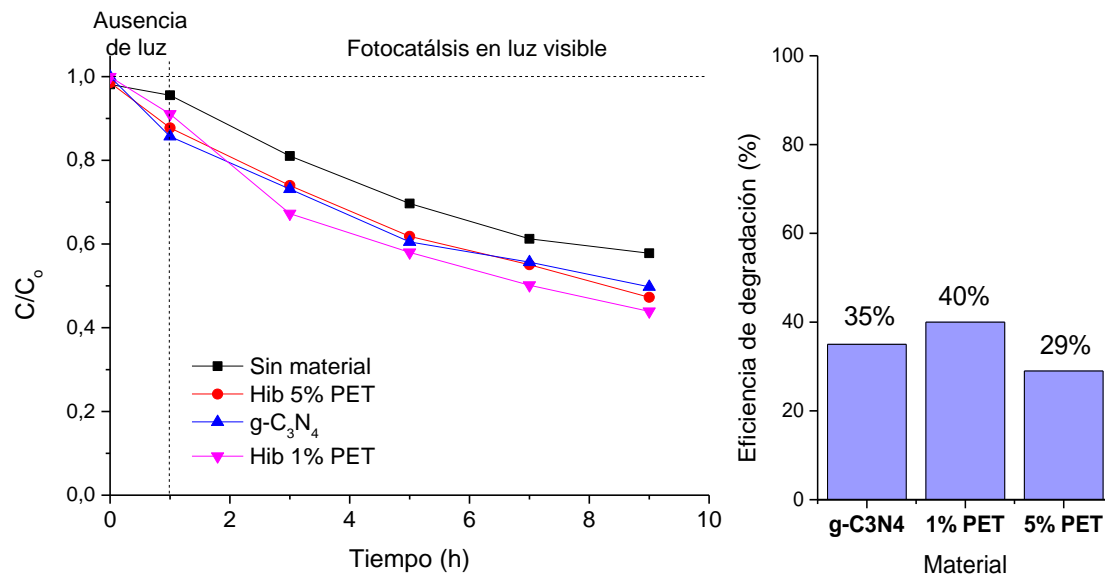
Nota. a) g-C₃N₄ b) Grafeno 3D c) Híbrido 25% PET d) Híbrido 50% PET

Adicionalmente, se confirma lo mencionado en el análisis MEB donde el g-C₃N₄ presenta capas de menor tamaño y una estructura altamente heterogénea (Figura 14.a), mientras que el grafeno 3D presenta capas de mayor tamaño y una superficie un poco más uniforme (Figura 14.b). Para los materiales 25% y 50% PET se observa también la presencia de capas superpuestas, se sugiere que la región más oscura representa mayor cantidad de láminas apiladas que van disminuyendo a medida que se acerca al borde de la estructura (Figura 14: c y d).

3.3 Evaluación de la degradación fotocatalítica

En esta etapa se evaluó la capacidad fotocatalítica del g-C₃N₄ y los híbridos grafeno 3D/g-C₃N₄ sintetizados en las proporciones de 1% y 5% de PET. Debido a la coyuntura mundial que se vivió durante el desarrollo de este trabajo, no fue posible evaluar la actividad fotocatalítica para los híbridos con 25%, 50% y el grafeno 3D; sin embargo, considerando los resultados obtenidos en el análisis de híbridos de rGO/g-C₃N₄ y rGO/TiO₂, puede deducirse que la actividad fotocatalítica de los materiales a esta proporción se vería drásticamente disminuida, debido a que cuando se aumenta la cantidad de grafeno, la energía en la banda prohibida disminuiría tanto que el material tendería a ser conductor como el grafito y no permitiría la formación del par electrón-hueco (Das & Mahalingam, 2019; Gonçalves et al., 2019; Li et al., 2013).

La Figura 15.a muestra las curvas de degradación fotocatalítica de AM en relación al tiempo de reacción. Como fue mencionado en la sección 2.4, las soluciones se mantuvieron en la oscuridad durante 1 hora para lograr el equilibrio de adsorción. Desde este primer momento, puede observarse una disminución en la concentración del AM en las soluciones que contenían material fotocatalizador, confirmando que hubo un proceso inicial de adsorción. Observando la curva que corresponde al AM sin presencia de ningún material (color negro), es notable que existe una degradación del colorante con fotólisis directa y es determinante en el momento de calcular la eficiencia de degradación para cada material.

Figura 15*Fotoactividad de los materiales sintetizados*

Nota. **a)** Curvas del proceso de fotodegradación del AM en el tiempo, para cada uno de los materiales sintetizados junto con la curva de fotólisis directa. **b)** Porcentaje promedio de eficiencia de degradación de los materiales.

Se encontró que la degradación de AM es mayor en presencia del material híbrido 1% PET al obtenerse un 40% de eficiencia de degradación por fotocatalisis durante el tiempo de reacción (Figura 15.b). en el híbrido, la actividad fotocatalítica proviene del g-C₃N₄ ya que posee una banda prohibida adecuada de 2,7 eV (Mamba & Mishra, 2016). El grafeno 3D no tendría la capacidad de producir el par electrón-hueco al ser un material conductor; sin embargo, la presencia de una pequeña cantidad de grafeno 3D (1% de PET) ayuda a evitar la recombinación del par electrón-hueco que se ve representada en una mejora durante el proceso de degradación del colorante orgánico (Li et al., 2013; Mamba & Mishra, 2016).

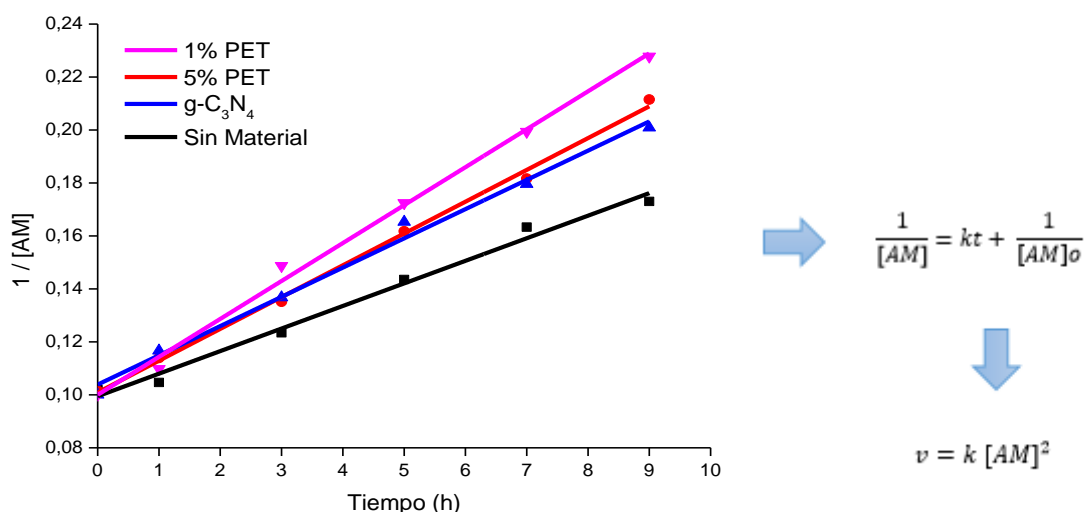
No obstante, una relación de grafeno 3D demasiado alta puede presentar desventaja en el momento de mejorar la fotocatalisis, esto debido a que la mayor parte de la luz visible incidente será absorbida por la estructura de gráfica resultando en una menor utilización de la luz por la molécula de g-C₃N₄ (Li et al., 2013); de tal modo, es críticamente significativo encontrar una proporción de precursores adecuada para llegar a tener una óptima relación de grafeno 3D y así mejorar el rendimiento fotocatalítico.

3.3.1 Cinética de la degradación fotocatalítica del azul de metileno (AM)

La Figura 16 representa la relación lineal entre el inverso de la concentración de AM (1/[AM]) y el tiempo de reacción, a partir de la cual se determinaron los parámetros de la cinética del ensayo.

Figura 16

Curvas del inverso de la concentración de AM respecto al tiempo de degradación junto con la expresión que describe la cinética de reacción



El modelo matemático que mejor se ajustó a los datos de este ensayo, fue la ley de velocidad de segundo orden, debido a que exhibió coeficientes de correlación (R²) superiores a

0,98 y la desviación en el valor de la constante cinética es relativamente baja (0,002). A partir del ajuste lineal mostrado en la Figura 16, se determinaron los valores de la constante de velocidad para los materiales como sigue en la Tabla 3.

Tabla 3

Constantes de velocidad de degradación fotocatalítica del azul de metileno

Material	k (0,002) (h^{-1})	R²
Sin material	0,009	0,989
g-C ₃ N ₄	0,011	0,991
Híb 1% PET	0,014	0,996
Híb 5% PET	0,012	0,997

Se puede señalar que el modelo exhibió una constante de velocidad de reacción (k) similar entre el g-C₃N₄ y el material 5% PET, mientras que para el material 1% PET se obtuvo un valor de 0,014 h⁻¹ que representa una tasa de degradación del AM mayor. De acuerdo a estos valores, se determinó que la velocidad de degradación fotocatalítica del material 1% PET es 1,3 veces más alta que la velocidad del g-C₃N₄, mientras que para el material 5% PET la tasa de degradación también respecto al g-C₃N₄ es 1,09 veces mayor, valor que no representa una mejora significativa al proceso de fotocátalisis.

En resumen, el estudio de la cinética se presenta como otra forma de evidenciar que los materiales cumplieron con el objetivo de auxiliar en el proceso de degradación del AM y que el material sintetizado a una proporción de 1% de PET conduce a un mejoramiento de dicha actividad fotocatalítica.

Apéndice G muestra un registro fotográfico del ensayo de fotocátalisis desarrollado en esta sección, ilustra de manera cualitativa la degradación del colorante bajo la irradiación de la luz visible.

4. Conclusiones

Se sintetizaron nanocompuestos de diferentes proporciones a base de una estructura tridimensional de grafeno y nitruro de carbono gráfico a partir de la copirólisis de sus precursores PET y melamina, respectivamente, siguiendo una ruta preliminar que consiste principalmente en tratamiento térmico a 550°C durante 2 horas a una velocidad de calentamiento de 5°C/min. Estos materiales se postulan como una idea de reciclaje del PET al dar valor agregado a los desechos posconsumo de este termoplástico, así como materiales prometedores para aplicaciones en adsorción y fotocatalisis.

Los materiales se caracterizaron mediante técnicas espectroscópicas y microscópicas, de las que se determinó que los materiales formados corresponden a estructuras gráficas cristalinas, con regiones amorfas debido a la presencia de grupos funcionales provenientes de la descomposición térmica de los precursores y a la presencia del g-C₃N₄. Adicionalmente, el grafeno 3D y el g-C₃N₄, individualmente, presentaron características morfológicas y estructurales similares a las presentadas en la bibliografía, confirmando que los parámetros propuestos en esta ruta de síntesis son adecuados.

Se estudió la influencia de la presencia del grafeno 3D en la actividad fotocatalítica del g-C₃N₄ mediante la degradación del azul de metileno bajo la irradiación de luz visible ($\lambda > 400$ nm). De este ensayo, se encontró que el híbrido sintetizado con una proporción de 1% PET presenta una mejora hasta de un 40% en la capacidad fotocatalítica respecto a fotólisis directa del azul de metileno. Esta mejora se debe posiblemente a la presencia de las dos estructuras de grafeno 3D y g-C₃N₄ que resulta en una mejor absorción de la luz o también a una separación más efectiva de los portadores de carga.

5. Recomendaciones

Aplicar la técnica de Difracción de Rayos X (DRX) en los materiales pospirólisis para garantizar la presencia de estructuras cristalinas y confirmar el grado de ordenamiento obtenido en la espectroscopia Raman.

Estudiar mediante espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) y técnicas electroquímicas, las bandas de conducción y de valencia de los materiales, con la intención confirmar las hipótesis sobre las propiedades fotocatalíticas de los materiales.

Realizar un análisis por el método desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller, para determinar el área superficial de los sólidos carbonos y así, identificar la capacidad de los mismos en procesos de adsorción.

Verificar la reproducibilidad de los ensayos en la cámara de fotocatalisis, a fin de determinar la cantidad de ciclos de reacción posibles para los materiales obtenidos a partir de la ruta de síntesis planteada.

Afinar la composición en grafeno 3D y g-C₃N₄ en los materiales para valores cercanos al 1% de PET en el proceso de síntesis, con el fin de obtener la relación óptima de precursores para el desempeño en procesos de fotocatalisis.

Referencias Bibliográficas

- Achazhiyath Edathil, A., Hisham Zain, J., Abu Haija, M., & Banat, F. (2019). Scalable synthesis of an environmentally benign graphene-sand based organic-inorganic hybrid for sulfide removal from aqueous solution: an insight into the mechanism. *New Journal of Chemistry*, 43(8), 3500–3512. <https://doi.org/10.1039/C8NJ05301D>
- Alonso Morales, M. (2008). *Obtención de Sólidos carbonosos mediante pirólisis de polietileno de baja densidad*. Universidad Autónoma de Madrid. Madrid, España.
- Das, S., & Mahalingam, H. (2019). Exploring the synergistic interactions of TiO₂, rGO, and g-C₃N₄ catalyst admixtures in a polystyrene nanocomposite photocatalytic film for wastewater treatment: Unary, binary and ternary systems. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(4), 103246. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103246>
- Dong, H., Guo, X., Yang, C., & Ouyang, Z. (2018). Synthesis of g-C₃N₄ by different precursors under burning explosion effect and its photocatalytic degradation for tylosin. *Applied Catalysis B: Environmental*, 230(October 2017), 65–76. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.02.044>
- Dong, X., & Cheng, F. (2015). Recent development in exfoliated two-dimensional g-C₃N₄ nanosheets for photocatalytic applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(47), 23642–23652. <https://doi.org/10.1039/c5ta07374j>
- Drewniak, S., Muzyka, R., Stolarczyk, A., Pustelny, T., Kotyczka-Morańska, M., & Setkiewicz, M. (2016). Studies of reduced graphene oxide and graphite oxide in the aspect of their possible application in gas sensors. *Sensors (Switzerland)*, 16(1). <https://doi.org/10.3390/s16010103>

- El Essawy, N. A., Ali, S. M., Farag, H. A., Konsowa, A. H., Elnouby, M., & Hamad, H. A. (2017). Green synthesis of graphene from recycled PET bottle wastes for use in the adsorption of dyes in aqueous solution. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *145*(July), 57–68. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.07.014>
- Ferrari, A. C., Rodil, S. E., Robertson, J., Rodil, S. E., & Robertson, J. (2003). Interpretation of infrared and Raman spectra of amorphous carbon nitrides. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, *67*(15), 1–20. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.155306>
- Gomes, T. (2019). *Produção de adsorvente à base de garrafas pet pós-consumo para remoção de corantes de efluentes industriais pelo processo de adsorção* (Tesis de Maestría). Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, Brasil.
- Gonçalves, B. S., Palhares, H. G., Souza, T. C. C. D., Castro, V. G. D., Silva, G. G., Silva, B. C., Krambrock, K., Soares, R. B., Lins, V. F. C., Houmard, M., & Nunes, E. H. M. (2019). Effect of the carbon loading on the structural and photocatalytic properties of reduced graphene oxide-TiO₂ nanocomposites prepared by hydrothermal synthesis. *Journal of Materials Research and Technology*, *8*(6), 6262–6274. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.10.020>
- Gross, D. (2018). No Dia Mundial do Meio Ambiente, ONU pede fim de poluição plástica. *ONU News*, 1–4. <https://news.un.org/pt/story/2018/06/1625911>
- Guoxiu, W., Juan, Y., Jinsoo, P., Xinglong, G., Bei, W., Hao, L., & Jane, Y. (2008). Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets. *Journal of Physical Chemistry C*, *112*(22), 8192–8195. <https://doi.org/10.1021/jp710931h>
- Hung, P. yan, Lau, K. tak, Fox, B., Hameed, N., Lee, J. H., & Hui, D. (2018). Surface modification of carbon fibre using graphene-related materials for multifunctional

- composites. *Composites Part B: Engineering*, 133, 240–257. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.09.010>
- Jiménez, F., Mondragón, F., & López, D. (2012). Raman characterization of coal chars obtained in a pressurized bed reactor. *Ingeniería y Competitividad*, 14(2), 111–118. <http://www.scielo.org.co/pdf/inco/v14n2/v14n2a10.pdf>
- Johnson, D. (2018, October). Cómo la basura afecta al desarrollo de América Latina. *Noticias ONU*, 1–8. <https://news.un.org/es/story/2018/10/1443562>
- Juan R. Herrera R., A. E. M. (2012). Depolimerización De Botellas De Poli (Tereftalato De etileno)(PET) post-consumo mediante glicolisis. I. Efecto del catalizador y del tipo de Glicol. *Iberoamericana de Polimeros*, 13(3), 117–129.
- Ladeira, L. O., Calixto, J. M. F., Wilmer, A. M., Gomes, T., Oliveira, R. K. F. G. De, & Souza, T. C. C. D. (2019). *Processos de cobertura de carbono nanoestruturado sobre substrato cerâmico e/ou granular utilizando polietileno tereftalato (PET) como precursor de carbono e usos* (Patent No. BR 10 2019 018724 7).
- Ladeira, L. O., Viana, C., Souza, T. C. C. D., & Ramos, S. L. L. de M. (2015). *Método de síntese de grafeno 3d a partir do politereftalato de etileno (PET)* (Patent No. BR 10 2017 021032 4).
- Li, Y., Zhang, H., Liu, P., Wang, D., Li, Y., & Zhao, H. (2013). Cross-linked g-C₃N₄/rGO nanocomposites with tunable band structure and enhanced visible light photocatalytic activity. *Small*, 9(19), 3336–3344. <https://doi.org/10.1002/sml.201203135>
- Liao, G., Chen, S., Quan, X., Yu, H., & Zhao, H. (2012). Graphene oxide modified g-C₃N₄ hybrid with enhanced photocatalytic capability under visible light irradiation. *Journal of Materials Chemistry*, 22(6), 2721–2726. <https://doi.org/10.1039/c1jm13490f>

- Lobo, A. O., Martin, A. A., Antunes, E. F., & Corat, E. J. (2005). Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia raman. *Ceramics*, 24(2), 98–103. <http://www2.fc.unesp.br/rbav/index.php/rbav/article/view/99>
- Mamba, G., & Mishra, A. K. (2016). Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) nanocomposites: A new and exciting generation of visible light driven photocatalysts for environmental pollution remediation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 198(May), 347–377. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.052>
- Nogueira, R. F. P., & Jardim, W. F. (1998). A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*, 21(1), 69–72. <https://doi.org/10.1590/s0100-40421998000100011>
- Ong, W. J. (2017). 2D/2D graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) heterojunction nanocomposites for photocatalysis: Why does face-to-face interface matter? *Frontiers in Materials*, 4(April), 1–10. <https://doi.org/10.3389/fmats.2017.00011>
- Pang, L. S. K., Saxby, J. D., & Chatfield, S. P. (1993). Thermogravimetric analysis of carbon nanotubes and nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry*, 97(27), 6941–6942. <https://doi.org/10.1021/j100129a001>
- Papailias, I., Giannakopoulou, T., Todorova, N., Demotikali, D., Vaimakis, T., & Trapalis, C. (2015). Effect of processing temperature on structure and photocatalytic properties of g-C₃N₄. *Applied Surface Science*, 358, 278–286. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.097>
- Pruden, A. L., & Ollis, D. F. (1983). Degradation of Chloroform by Photoassisted Heterogeneous Catalysis in Dilute Aqueous Suspensions of Titanium Dioxide. *Environmental Science and Technology*, 17(10), 628–631. <https://doi.org/10.1021/es00116a013>

- Ramírez, A., Navarro, L. G., & Conde Acevedo, J. (2010). Degradación química del poli (etilen tereftalato). *Revista Colombiana de Química*, 39(3), 321–331. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=309026685002>
- Tong, Z., Yang, D., Shi, J., Nan, Y., Sun, Y., & Jiang, Z. (2015). Three-Dimensional Porous Aerogel Constructed by g-C₃N₄ and Graphene Oxide Nanosheets with Excellent Visible-Light Photocatalytic Performance. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(46), 25693–25701. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b09503>
- Țucureanu, V., Matei, A., & Avram, A. M. (2016). FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 46(6), 502–520. <https://doi.org/10.1080/10408347.2016.1157013>
- Vaz, F. A. S., De Oliveira, M. A. L., De Queiroz, M. P. G., & Ribeiro, S. J. L. (2008). Construção de câmara de luz ultravioleta para fotopolimerização de fases estacionárias monolíticas. *Quimica Nova*, 31(8), 2156–2158. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000800041>
- Venkatachalam, S., G., S., V., J., R., P., Rao, K., & K., A. (2012). Degradation and Recyclability of Poly (Ethylene Terephthalate). *Polyester*. <https://doi.org/10.5772/48612>
- Vijayakumar, A., & Sebastian, J. (2018). Pyrolysis process to produce fuel from different types of plastic - A review. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 396(1). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/396/1/012062>
- Wang, P., Sun, S., Zhang, X., Ge, X., & Lü, W. (2016). Efficient degradation of organic pollutants and hydrogen evolution by g-C₃N₄ using melamine as the precursor and urea as the modifier. *RSC Advances*, 6(40), 33589–33598. <https://doi.org/10.1039/c5ra26890g>
- Wang, X., Maeda, K., Thomas, A., Takanabe, K., Xin, G., Carlsson, J. M., Domen, K., &

- Antonietti, M. (2009). A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light. *Nature Materials*, 8(1), 76–80. <https://doi.org/10.1038/nmat2317>
- Wang, Yanyun, Zhao, S., Zhang, Y., Fang, J., Chen, W., Yuan, S., & Zhou, Y. (2018). Facile Synthesis of Self-Assembled g-C₃N₄ with Abundant Nitrogen Defects for Photocatalytic Hydrogen Evolution. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 6(8), 10200–10210. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b01499>
- Wang, Yaqin, Ou, R., Wang, H., & Xu, T. (2015). Graphene oxide modified graphitic carbon nitride as a modifier for thin film composite forward osmosis membrane. *Journal of Membrane Science*, 475, 281–289. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.10.028>
- Xiang, Q., Yu, J., & Jaroniec, M. (2011). Preparation and enhanced visible-light photocatalytic H₂- production activity of graphene/C₃N₄ composites. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(15), 7355–7363. <https://doi.org/10.1021/jp200953k>
- Zarbin, A., & Oliveira, M. (2013). Nanoestruturas de Carbono (Nanotubos, Grafeno): Quo Vadis? *Química Nova*, 36(10), 1533–1539. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013001000009>.

Apéndices

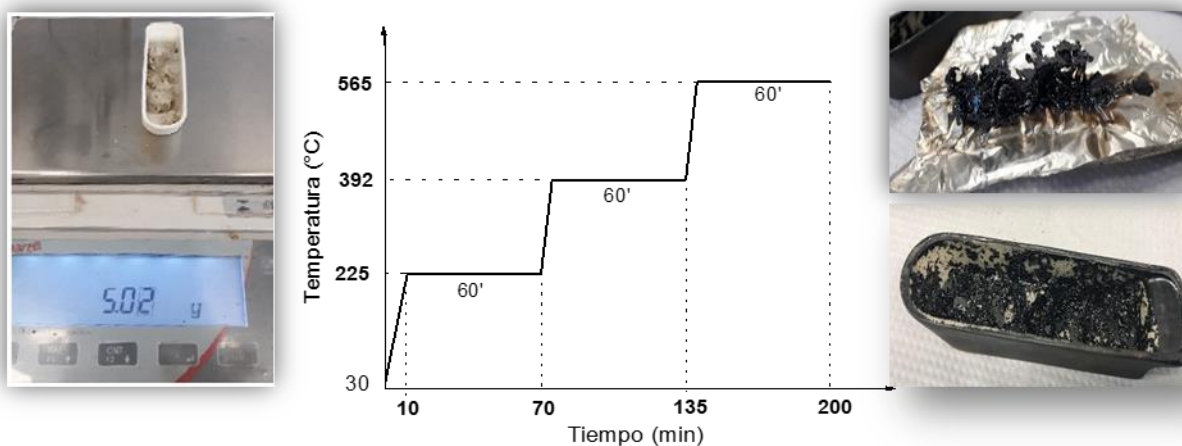
Apéndice A. Ensayos previos: determinación de parámetros de síntesis

- Síntesis de grafeno 3D en atmósfera inerte

Como fue documentado en la patente de Ladeira *et al.* la síntesis del grafeno 3D puede llevarse a cabo en un horno con atmósfera controlada con inyección de un gas inerte (puede ser argón o nitrógeno) con el fin de evitar procesos de oxidación sobre la superficie del material y mejorar la grafitización del PET. Por lo tanto, uno de los ensayos iniciales realizados, consistió en colocar 5g de PET picado en un crisol de alúmina (recubierto con papel aluminio para evitar el desbordamiento del material en formación) y someterlo a una temperatura de 565°C.

Figura A 1

Esquema de la síntesis de grafeno 3D en atmósfera inerte



Siguiendo el esquema anterior, se realizaron 4 ensayos obteniendo los siguientes resultados:

Tabla A 1*Rendimiento del proceso de pirólisis en atmósfera inerte*

Muestra	Masa pos pirólisis (g)	Rendimiento*
G3D-2019-08-14	0,58	12%
G3D-2019-08-19	0,71	14%
G3D-2019-08-21	0,55	11%
G3D-2019-08-26	0,56	11%

Nota. * Masa pos pirólisis (g) / Masa inicial de PET (5g)

- Síntesis de g-C₃N₄ en atmósfera oxidante

El estudio previo de la síntesis del compuesto g-C₃N₄ consistió en 4 ensayos de pirólisis con diferentes cantidades de melamina a una temperatura de 550°C en un horno tipo mufla a presión atmosférica y velocidad de calentamiento de 5°C/min.

Tabla A 2*Rendimiento del proceso de pirólisis de melamina en atmósfera oxidante*

Muestra	Masa melamina (g)	Masa pos pirólisis (g)	Rendimiento*
Ensayo 1	40	22,63	57%
Ensayo 2	80	45,72	57%
Ensayo 3	200	116,02	58%
Ensayo 4	400	244,83	61%

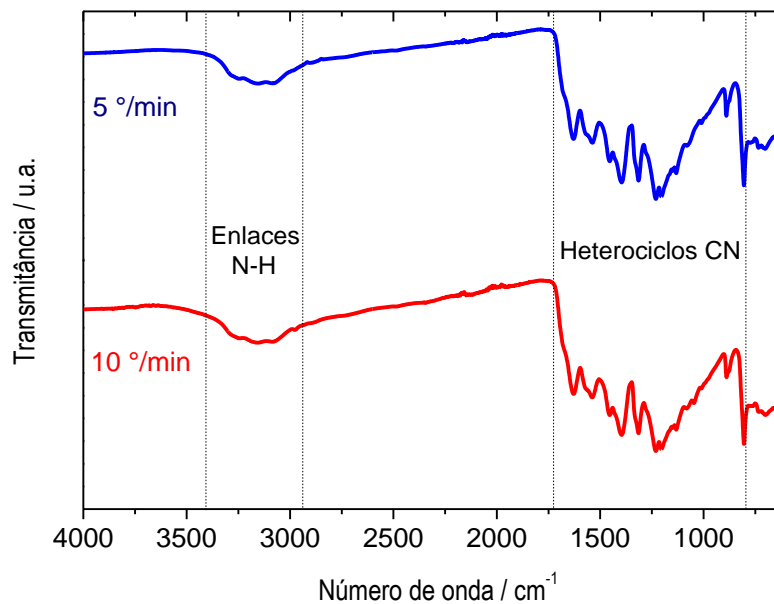
Nota. * Masa pos pirólisis (g) / Masa inicial de melamina.

Mediante la técnica de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) y análisis Termogravimétrico (TGA) se estudió si la velocidad de calentamiento modificaba

algunas características del g-C₃N₄ producido. Para esto, se tomaron 2 muestras de 200 g de melamina y se trataron térmicamente a dos velocidades de calentamiento (5°C/min y 10°C/min).

Figura A 2

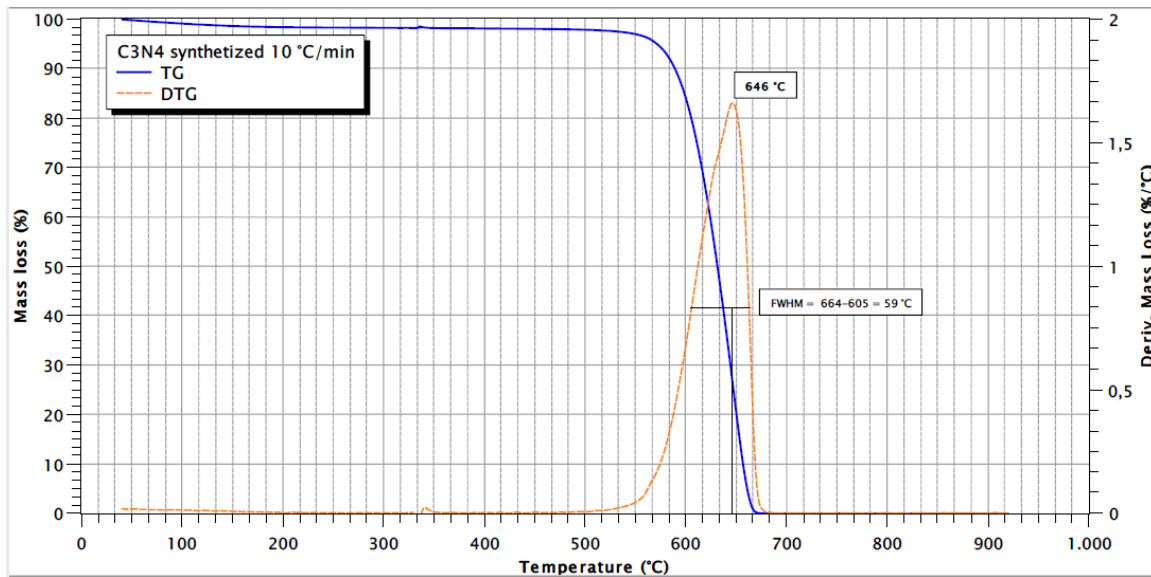
Análisis FT-IR de síntesis de g-C₃N₄ a dos diferentes velocidades de calentamiento



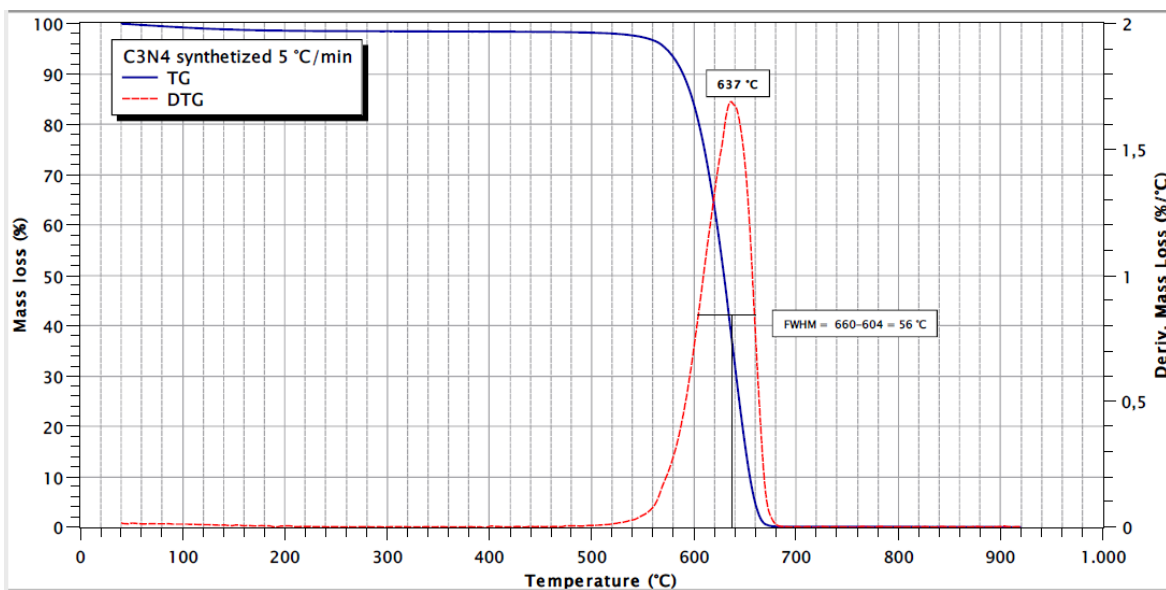
A partir de los resultados de los análisis FT-IR y TGA, se determinó que las dos velocidades de calentamiento experimentadas, no ejercen mayor diferencia sobre la composición del producto puesto que las bandas encontradas en el espectro IR son similares y las temperaturas de descomposición están en el mismo rango determinado para dicho material. Adicionalmente, estos análisis ayudaron a confirmar que la temperatura empleada para la síntesis (550°C) permite la formación de los heterociclos de CN que caracterizan al g-C₃N₄.

Figura A 3

Análisis Termogravimétrico (TGA) de ensayo previo de síntesis de g-C₃N₄ a una velocidad 10°C/min

**Figura A 4**

Análisis Termogravimétrico (TGA) de ensayo previo de síntesis de g-C₃N₄ a una velocidad 5°C/min

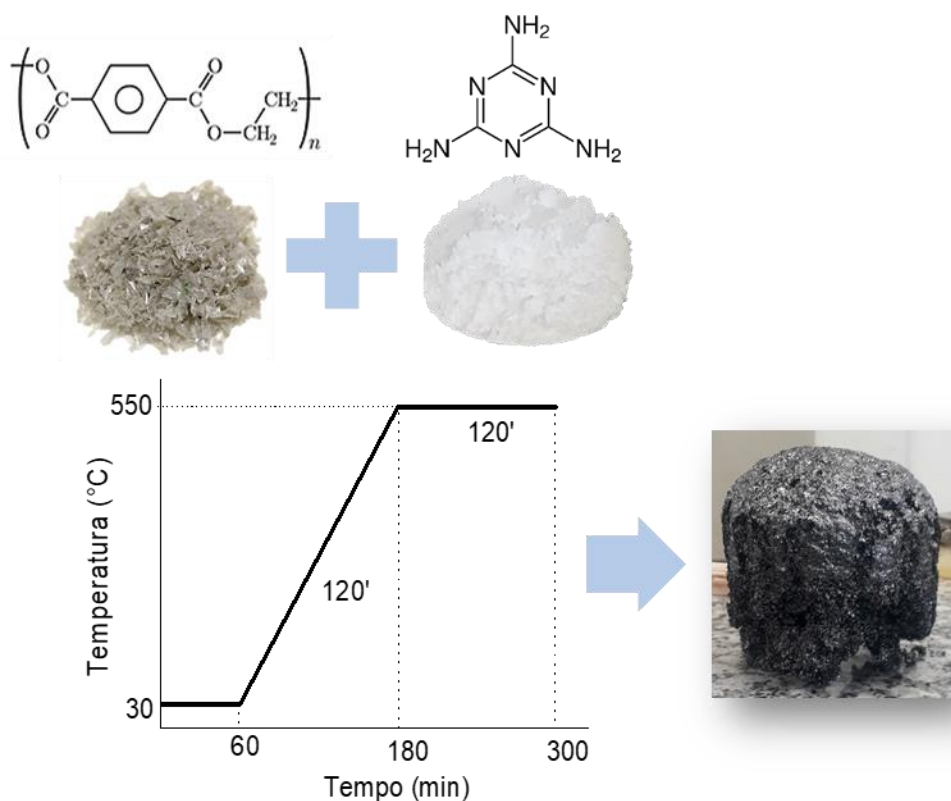


- Síntesis de híbridos en atmósfera oxidante

En la Figura A 5, se muestra el esquema general del proceso de la ruta de síntesis propuesta para la obtención de los nanocompuestos híbridos, la cual fue descrita en la sección 2.1.

Figura A 5

Esquema del proceso de síntesis de compuestos híbridos en atmósfera oxidante



Siguiendo la metodología expuesta en la Figura A 5 se realizaron 4 ensayos de pirólisis modificando las cantidades de masa de precursores como sigue en la Tabla A 3. Este ensayo, ayudó a dar una idea sobre la cantidad de masa es producida luego del proceso de pirólisis a las condiciones ya determinadas. (Temperatura: 550 °C; velocidad de calentamiento: 5°C/min; atmósfera: aire).

Tabla A 3*Resultados de ensayos de síntesis de compuestos híbridos*

Muestra	Cantidad de melamina (g)	Cantidad de PET (g)	Masa pos pirólisis (g)	Rendimiento*
G3D-2019-10-08	50	50	23,5	24%
G3D-2019-10-31	75	50	44,08	37%
G3D-2019-08-21	9,9	0,1	4,44	47%
G3D-2019-08-26	9,5	0,5	5,03	52%

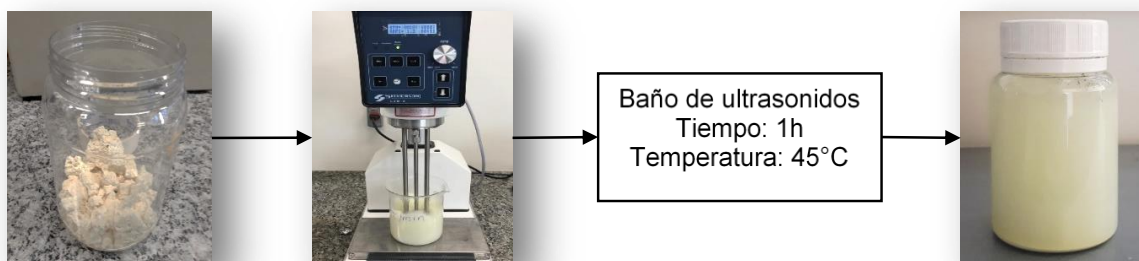
Nota. * Masa pos pirólisis (g)/ Masa inicial de mezcla de precursores

Apéndice B. Ensayos de exfoliación hidrodinámica

La exfoliación hidrodinámica ha sido una de las estrategias empleadas para mejorar procesos de adsorción y fotocatalisis en materiales, ya que al exfoliar las estructuras se disminuye el tamaño de partícula aumentando así significativamente el área superficial específica. La Figura B 1 muestra el proceso de exfoliación que fue descrito en la sección 2.1 para el material g-C₃N₄

Figura B 1

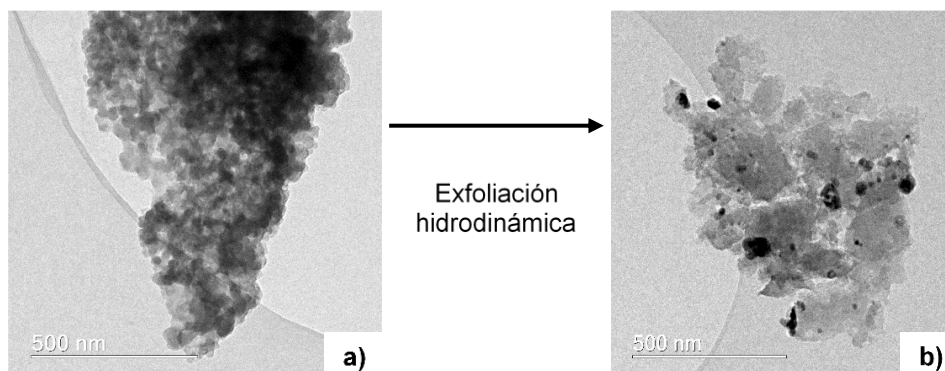
Esquema del proceso de exfoliación hidrodinámica del g-C₃N₄



Para la evaluación de la influencia de este proceso sobre la estructura se realizó microscopía electrónica de transmisión (MET) y verificar el cambio que hubo estructuralmente.

Figura B 2

Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de una muestra de g-C₃N₄

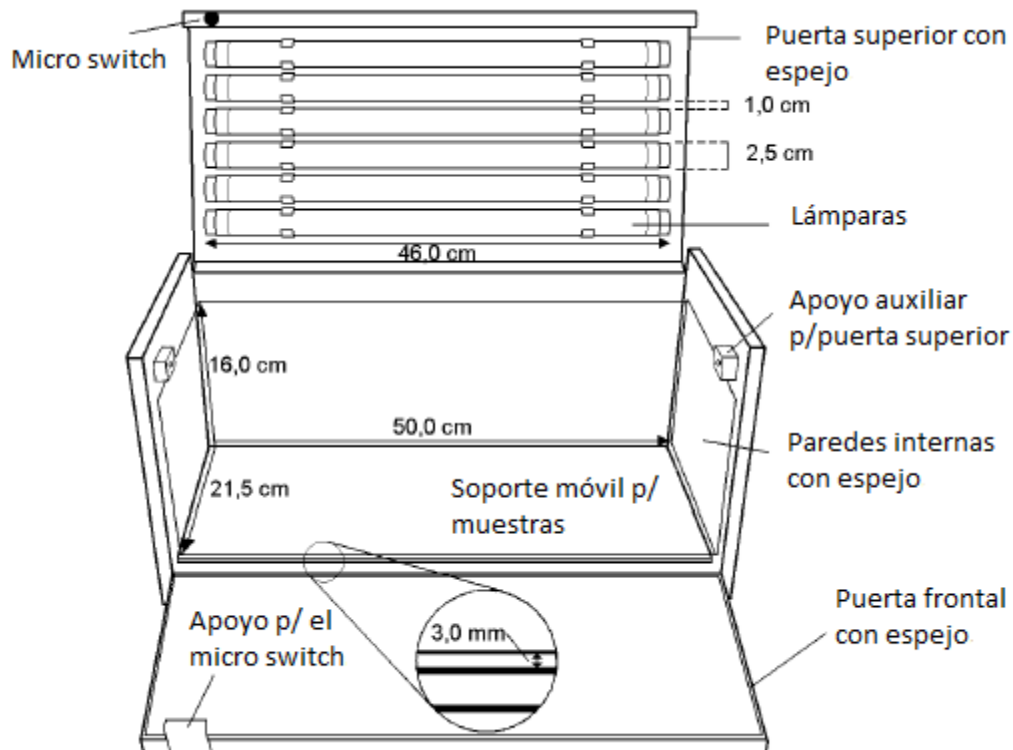


Apéndice C. Diseño cámara de fotorreacción

Se diseñó una cámara de fotocatalisis básica siguiendo el esquema mostrado en la Figura C 1. El sistema está compuesto por un soporte al cual fue ensamblado un aislamiento de luz externa y recubrimiento con papel aluminio en su interior (Figura C 2). Como fuente de luz se instalaron dos lámparas Phillips 33W LED de luz blanca que simulan el efecto de irradiación de luz visible. Las dimensiones de la cámara corresponden a 120 cm de largo, 45 cm de alto y 30 cm de profundidad. Sin embargo, se determina un espacio de 16 cm y 102 cm en la base para la ubicación de las muestras.

Figura C 1

Esquema de diseño de cámara de fotocatalisis



Nota. Tomado y adaptado de (Vaz et al., 2008)

Figura C 2

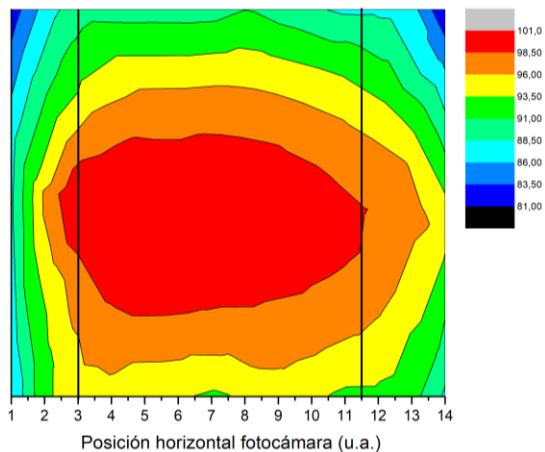
Fotografías del ensamblaje de la cámara de fotocatalisis



Con ayuda de un fotómetro se realizó un control de intensidad de luz en la base de la cámara, que determinó la zona homogénea de irradiación. A partir de esta medida se obtuvo la Figura C 3 que ilustra la cantidad de fotones de una cierta longitud de onda incidente por unidad de área y por unidad de tiempo. El área que muestra un tono rojo, representa el área que recibe mayor intensidad de luz.

Figura C 3

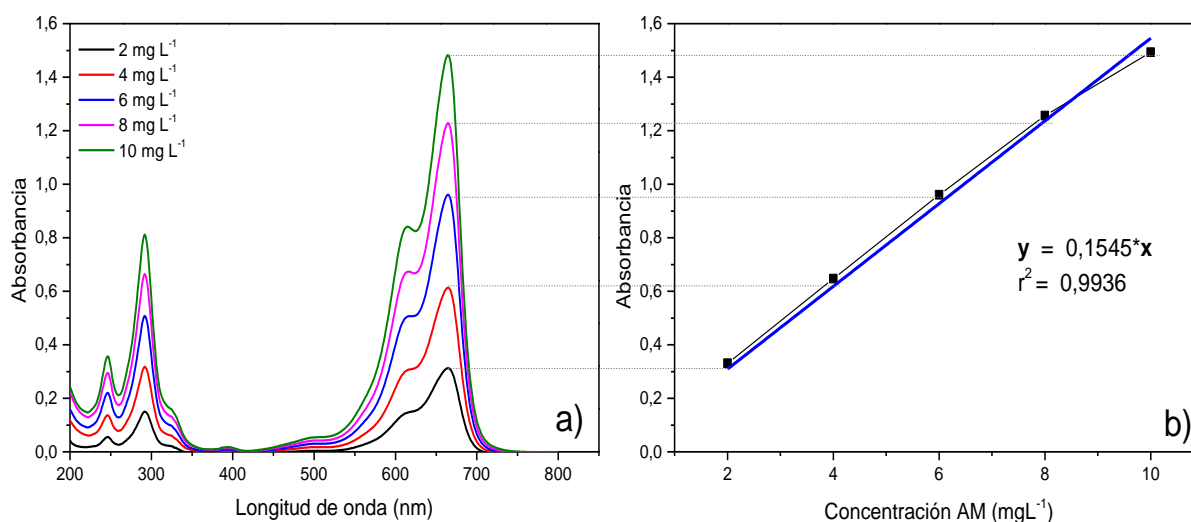
Mapa de intensidad de luz irradiada en la base de la cámara de fotocatalisis



Apéndice D. Curva de calibración de azul de metileno

En la Figura D 1, se muestran las lecturas de absorbancia para las distintas mezclas acuosas de azul de metileno (AM) empleadas para la construcción de la curva de calibración. Esas curvas corresponden al espectro UV-vis típico del azul de metileno, con un máximo de absorbancia en 665 nm. La ecuación de la recta de calibración que se ve representada en la Figura D 1.b fue empleada para determinar la concentración del azul de metileno a medida que fue transcurriendo el tiempo de exposición a la luz.

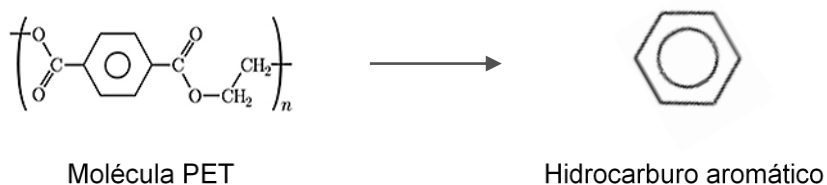
Para la construcción de la curva, se prepararon soluciones acuosas de AM a diferentes concentraciones (2, 4, 6, 8 e 10 mg. L⁻¹) y a partir de la lectura de las absorbancias por medio del espectrómetro en la longitud de onda máxima absorbancia (λ) 665 nm fue obtenida la relación gráfica entre concentración y absorbancia de AM en medio acuoso.

Figura D 1*Construcción curva de calibración UV-Vis de azul de metileno*

Nota. a) Lectura de absorbancia de AM a diferentes concentraciones. b) Construcción de la curva de calibración para el AM.

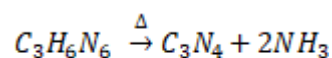
Apéndice E. Cálculo del rendimiento másico

Partiendo del postulado hipotético en el que la molécula PET se desintegra hasta el punto de obtenerse el anillo aromático que formará la red de grafeno, se calcula el rendimiento teórico del proceso de pirólisis. Es importante resaltar que este método se emplea sólo para fines comparativos entre los materiales que se obtuvieron en este trabajo y no representa el mecanismo de reacción de los compuestos. Se hace necesario un análisis, por ejemplo, de espectrometría de masas para poder aceptar o rechazar este planteamiento. El procedimiento se muestra a continuación:



$$\text{Rendimiento teórico Grafeno 3D} = \frac{\text{Peso molecular anillo aromático}}{\text{Peso molecular PET}} * 100 = 40\%$$

Por estequiometría de la degradación térmica de la melamina se calcula el rendimiento esperado para la formación del g-C₃N₄ siguiendo las expresiones que se muestran a continuación:



$$\text{Rendimiento teórico } C_3N_4 = \frac{\text{Peso molecular } C_3N_4}{\text{Peso molecular } C_3H_6N_6} * 100 = 73\%$$

Teniendo en cuenta los porcentajes calculados, se determina la masa máxima obtenible de los materiales híbridos para cada una de las proporciones de los precursores (Tabla E 1).

Tabla E 1*Cálculo de la cantidad de la masa de híbrido máxima obtenible*

Muestra	Cant. inicial de PET (g)	Cant. inicial de melamina (g)	Cant. máxima de Grafeno 3D (g)	Cant. máxima de g-C ₃ N ₄ (g)	Cant. de híbrido máx. (g)
50% PET	50	50	20	36,50	56,50
25% PET	25	75	10	54,75	64,75
05% PET	5	95	2	69,35	71,35
01% PET	1	99	0,4	72,27	72,67

Aplicando la fórmula que se expone a continuación, se calculó el rendimiento másico del proceso de pirólisis para cada uno de los materiales sintetizados:

$$\text{Rendimiento} = \frac{\text{Cantidad de producto obtenido}}{\text{Cantidad máxima obtenible}} * 100$$

Tabla E 2*Cálculo del rendimiento del proceso de síntesis de híbridos*

Nomenclatura del material	Cant. de producto obtenido (g)	Cant. máxima obtenible (g)	Rendimiento másico
Grafeno 3D	14,01	40,00	35%
Hibrido 50% PET	29,02	56,50	51%
Hibrido 25% PET	36,85	64,75	57%
Hibrido 05% PET	61,33	71,35	86%
Hibrido 01% PET	58,25	72,67	80%
g-C ₃ N ₄	57,15	73,00	78%

Apéndice F. Cálculo del promedio relación I_G/I_D de los espectros Raman de los materiales
grafeno 3D, 50% PET y 25% PET

Tabla F 1*Cálculo de las intensidades promedio del análisis Raman*

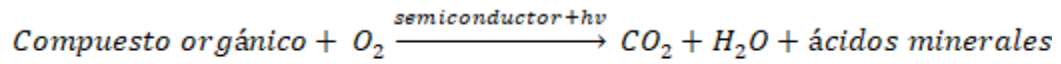
Grafeno 3D					
Muestra	D	G	I_D	I_G	I_G/I_D
A	1349,770	1595,990	0,563	1,000	1,778
B	1349,770	1592,570	0,620	1,000	1,614
C	1335,710	1599,420	0,617	1,000	1,621
D	1335,710	1595,990	0,563	1,000	1,776
E	1332,190	1595,990	0,558	1,000	1,793
F	1342,740	1599,420	0,521	1,000	1,920
Promedio	1340,982	1596,563	0,573	1,000	1,750

50 PET					
Muestra	D	G	I_D	I_G	I_G/I_D
A	1353,280	1589,150	0,988	1,000	1,012
B	1377,830	1575,430	0,977	1,000	1,024
C	1377,830	1589,150	0,873	1,000	1,146
D	1349,770	1582,290	0,937	1,000	1,068
E	1370,830	1592,570	0,808	1,000	1,237
F	1325,140	1575,430	1,000	0,980	0,980
Promedio	1359,113	1584,003	0,930	0,997	1,078

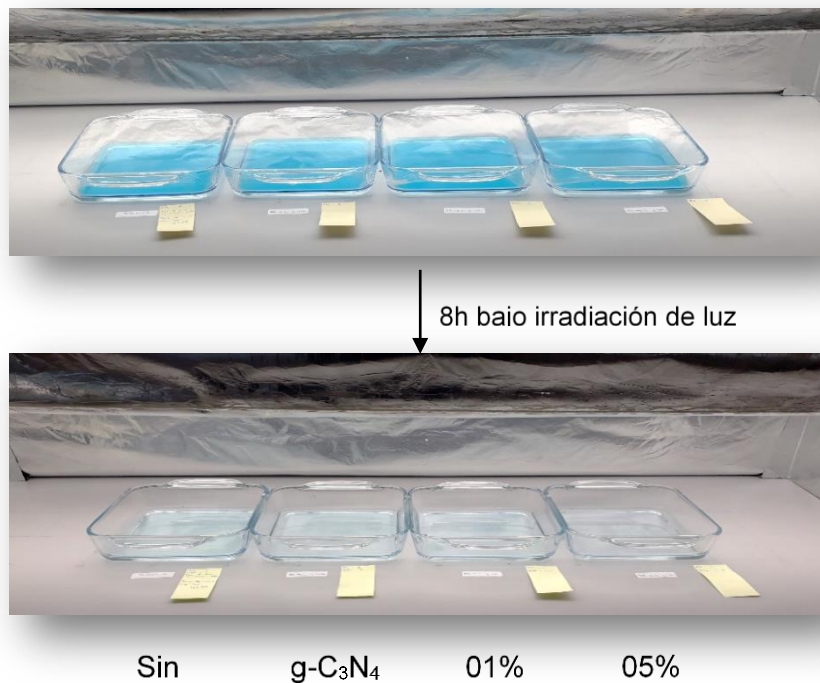
25 PET					
Muestra	D	G	I_D	I_G	I_G/I_D
A	1339,220	1565,130	1,000	0,966	0,966
B	1370,830	1602,840	0,929	1,000	1,076
C	1353,280	1578,860	0,997	1,000	1,003
D	1360,300	1572,000	1,000	0,962	0,962
E	1405,820	1595,990	0,976	1,000	1,024
F	1353,280	1595,990	1,000	0,963	0,963
Promedio	1363,788	1585,135	0,984	0,982	0,998

Apéndice G. Registro fotográfico de la actividad fotocatalítica

La reacción global que describe el proceso de degradación del AM:

**Figura G 1**

Fotografía de soluciones de AM en la cámara al inicio y final del proceso de fotocatalisis

**Figura G 2**

Fotografías de las soluciones de AM luego del proceso de fotodegradación

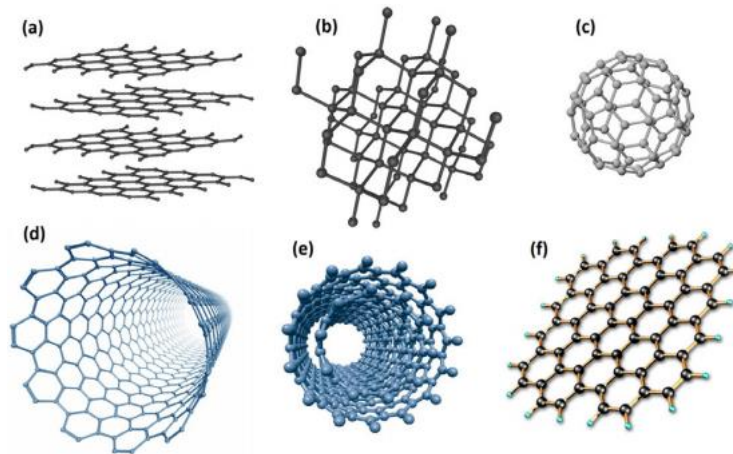


Apéndice H. Conceptos de estructuras gráficas de carbono

Las estructuras de carbono poseen varias formas, las cuales están representadas en la Figura H 1.

Figura H 1

Representación esquemática de diferentes isótopos de carbono

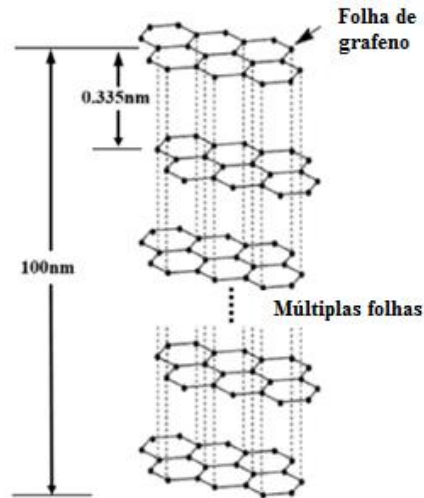


Nota. **a)** grafito; **b)** diamante; **c)** fullereno; **d)** nanotubo de carbono simple; **e)** nanotubo de carbono de pared múltiple; **f)** grafeno. Tomado de (Zarbin & Oliveira, 2013)

El grafeno es una estructura 2D de átomos de carbono organizados de forma hexagonal, donde los enlaces presentes entre átomos son del tipo sp², la más fuerte de la naturaleza y es el material de origen de varias estructuras de carbono como son el fullereno, nanotubos de carbono y grafito. Uno de los derivados del grafeno que es estudiado son las nanoplacas de grafeno, las cuales son compuestas de varias hojas de grafeno con espesor máximo de 100nm y diámetro de varios micrómetros (Hung et al., 2018).

Figura H 2

Esquema estructural de nanoplacas de grafeno

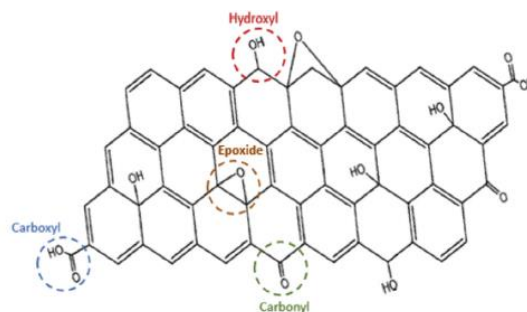


Nota. Tomado de (Hung et al., 2018).

La funcionalización del grafeno ha sido una estrategia ampliamente estudiada para ampliar las aplicaciones de este material. El óxido de grafeno ha sido uno de los principales productos de la funcionalización que consiste en un derivado del grafeno que posee grupo funcionales hidroxilo, epoxi, carboxilo y carbonilo, los cuales permiten su dispersión en agua facilitando su interacción con otros materiales (Hung et al., 2018).

Figura H 3

Esquema del óxido de grafeno con los grupos funcionales presentes.



Nota. Tomado de (Hung et al., 2018)