

Síntesis y Evaluación de un Composito de Grafeno y ZnO como Fotocatalizador en la
Degradación de Contaminantes Fenólicos.

Wilmar Antonio Contreras Toloza

Trabajo de Grado para Optar el título de Magíster en Química

Director

Enrique Mejía Ospino

Doctor en Ciencias Químicas

Codirector

Rafael Cabanzo Hernández

Magíster en Física

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias Básicas

Escuela de Química

Maestría en Química

Bucaramanga

2021

Dedicatoria

Dedico este trabajo a mi amada esposa, por su constante apoyo y por encarnar el impulso diario que me ha permitido alcanzar mis objetivos.

A mi querida Madre, por sus consejos y por su constante acompañamiento.

A mis adorados sobrinos, mis hermanas y cuñados quienes personifican el verdadero sentido de familia.

Finalmente, dedico este trabajo a mi nono Ciro y a la memoria de mi nona Florinda.

Agradecimientos

Agradecimientos especiales al Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM) de la Universidad Industrial de Santander por darme la oportunidad de desarrollar mi trabajo de investigación y por ofrecerme un excelente espacio de crecimiento personal y científico.

También agradezco la buena disposición del Parque Tecnológico de Guatigará y en especial a el laboratorio de espectroscopia, el laboratorio de difracción de rayos X, el laboratorio de microscopia electrónica y a el laboratorio de superficies.

Finalmente, doy agradecimientos a la escuela de química de la Universidad Industrial de Santander y, en especial, a su programa de maestría.

Tabla de Contenido

INTRODUCCIÓN	15
1. OBJETIVOS	18
1.1. Objetivo General.....	18
1.2. Objetivos Específicos.....	18
2. CONSIDERACIONES TEÓRICAS.....	19
2.1. El Grafeno.....	19
2.1.1. Precursores y Síntesis de Grafeno.....	19
2.2. Óxido de Grafeno (GO).	20
2.2.1. Síntesis de Óxido de Grafeno por Oxidación Química de Grafito.	21
2.3. Grafeno Oxidado en los Bordes (EGO).....	23
2.3.1. Mecanismo de Síntesis de EGO.....	24
2.4. Óxido de Zinc (ZnO).	25
2.4.1. Métodos de Síntesis de ZnO.	26
2.4.2. Síntesis de ZnO por el Método Sol-gel.....	27
2.5. Composito de ZnO y Derivados de Grafeno.....	27
2.6. Fotocatálisis.	28
2.7. Mecanismo de Fotocatálisis a partir de Óxidos Metálicos.	29
2.7.1. Radical Hidroxilo.....	30
2.7.2. Radical Anión Superóxido.....	31
2.8. Degradación Fotocatalítica de Fenoles	32
3. PARTE EXPERIMENTAL	33

3.1. Técnicas de Caracterización.	33
3.1.1. Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).	34
3.1.2. Espectroscopia Raman.	34
3.1.3. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).	36
3.1.4. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).	37
3.1.5. Difracción de Rayos X (DRX).	38
3.1.6. Análisis Termogravimétrico (TGA).	41
3.1.7. Espectroscopia de Absorción en el Ultravioleta – Visible (UV-VIS).	42
3.1.8. Espectroscopia de Fluorescencia.	43
3.1.9. Dispersión Dinámica de Luz (DLS).	44
3.2. Equipos.	45
3.3. Montaje Experimental.	46
3.4. Métodos de Análisis.	47
3.4.1. Identificación de la Generación de Especies Radicalarias.	47
3.4.2. Diseño Experimental para Evaluación de la Actividad Fotocatalítica.	48
3.4.3. Procedimiento de Toma de Muestras para el Seguimiento de la Actividad.	50
3.4.4. Análisis de los espectros UV-VIS.	52
3.4.5. Determinación de la Constante Cinética de Degradación.	52
3.5. Protocolos de Síntesis.	53
3.5.1. Síntesis de GO.	55
3.5.2. Síntesis de EGO.	56
3.5.3. Síntesis de ZnO Particulado y Compositos con GO y EGO.	57
4. ANÁLISIS DE RESULTADOS.	58

4.1. Caracterización de los Materiales.	58
4.1.1. GO y EGO.....	59
4.1.2. ZnO.	69
4.1.3. Compositos.	78
4.2. Actividad Fotocatalítica.	88
4.2.1. Generación de radical hidroxilo.....	88
4.2.2. Generación de anión radical superóxido.....	89
4.2.3. Degradación de fenoles usando ZnO puro.....	91
4.2.4. Degradación de fenoles usando compositos de GO y EGO con ZnO.	96
5. CONCLUSIONES	100
6. RECOMENDACIONES.....	102
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	104
APÉNDICES.....	115

Lista de Tablas

Tabla 1. Señales FTIR Típicas de los Derivados del Grafeno.....	34
Tabla 2. Señales Raman Típicas de los Materiales Derivados del Grafeno.	35
Tabla 3. Señales Raman de la Estructura Wurtzita del ZnO.....	36
Tabla 4. Señales Típicas del C1s en Derivados del Grafeno.	37
Tabla 5. Señales Zn 2p en el ZnO.....	38
Tabla 6. Señales DRX de los Derivados de Grafeno.....	39
Tabla 7. Señales DRX de la Fase Wurtzita del ZnO.....	40
Tabla 8. Rangos de Variación de Masa de los Derivados de Grafeno.....	41
Tabla 9. Pérdidas de Masa Típicas de la Fase Wurtzita del ZnO.	42
Tabla 10. Señales UV-VIS Típicas de los Materiales Derivados de Grafeno.	43
Tabla 11. Señales de fluorescencia típicas del ZnO.	44
Tabla 12. Pruebas del Diseño Experimental.	49
Tabla 13. Valores Limite y Centrales del Diseño Experimental.	50
Tabla 14. Porcentaje de las Señales C1s y O1s de EGO y GO.....	63
Tabla 15. Descomposición de la Señal C1s de GO y EGO.	63
Tabla 16. Análisis Elemental por EDS del ZnO.	74
Tabla 17. Porcentaje de Defectos Superficiales en el ZnO.....	77
Tabla 18. Tamaño de Cristal del ZnO a partir de Medidas de DRX.	81
Tabla 19. Posición de las Señales Zn2p en el ZnO y Compositos.....	84
Tabla 20. Porcentajes de Defectos Superficiales en ZnO y Compositos.....	84
Tabla 21. Constantes de Fotodegradación de Fenol y 2-clorofenol con ZnO.	91

Tabla 22. Constantes de Fotodegradación de 2-Nitrofenol con ZnO. 93

Tabla 23. Porcentajes de Fotólisis, Adsorción y Degradación para el ZnO. 95

Tabla 24. Degradación de Fenoles Mediante Compositos de ZnO con GO y EGO..... 97

Lista de Figuras

Figura 1. Estructura del GO.....	21
Figura 2. Esquema de Síntesis del GrO.....	21
Figura 3. Especies Oxidantes en la Obtención del GrO.....	22
Figura 4. Proceso de Eliminación del Exceso de Oxidante.....	22
Figura 5. Estructura del EGO.....	23
Figura 6. Esquema de Síntesis del EgrO.....	24
Figura 7. Especies Oxidantes en la Síntesis del EGrO.....	24
Figura 8. Mecanismo para la Síntesis de ZnO por el Método Sol-gel.....	27
Figura 9. Mecanismo de Fujishima-Honda.....	30
Figura 10. Detección del Radical Hidroxilo.....	31
Figura 11. Detección del Anión Radical Superóxido.....	32
Figura 12. Montaje Experimental para Degradaciones.....	47
Figura 13. Protocolo de Síntesis del GO.....	55
Figura 14. Protocolo de Síntesis de EGO.....	56
Figura 15. Protocolo de Síntesis de ZnO y Compositos.....	57
Figura 16. Absorción UV-VIS: GO y EGO.....	59
Figura 17. FTIR: GO y EGO.....	61
Figura 18. XPS full-scan: GO y EGO.....	62
Figura 19. XPS: Señal C1s del GO.....	64
Figura 20. XPS: Señal C1s del EGO.....	64
Figura 21. TGA: GO y EGO.....	66

Figura 22. Raman: GO y EGO.....	67
Figura 23. DRX: GO, EGO y Gr.	68
Figura 24. SEM: a) GO y b) EGO.	69
Figura 25. Raman: ZnO.	70
Figura 26. TGA: ZnO.	71
Figura 27. DLS: ZnO.	72
Figura 28. SEM: ZnO.	73
Figura 29. EDS: ZnO.	74
Figura 30. DRX: ZnO.	75
Figura 31. Absorción UV-VIS: Bandgap del ZnO.	76
Figura 32. Fluorescencia: Emisión del ZnO con Excitación a 340nm.	77
Figura 33. Raman: Compositos de ZnO con GO (arriba) y EGO (abajo).	79
Figura 34. DRX: Compositos de ZnO con EGO (arriba) y GO (abajo).	80
Figura 35. XPS full-scan: Composito de ZnO con EGO (arriba) y GO (abajo).	82
Figura 36. XPS: Señal Zn2p de a) ZnO y los Compositos de b) EGO y c) GO.	83
Figura 37. Fluorescencia: Emisión de a) ZnO y Compositos con b) EGO y c) GO.	85
Figura 38. SEM: Compositos de ZnO con a) GO y b) EGO.	86
Figura 39. Fluorescencia: Bandgap de Compositos de ZnO con a) EGO y b) GO.	87
Figura 40. Emisión del 2-hidroxi-tereftalato en 426nm con Excitación en 312nm.	89
Figura 41. Absorción de la Radiación de 259nm por el NBT.	90
Figura 42. Degradación de Fenol con ZnO.	92
Figura 43. Degradación de 2-Clorofenol con ZnO.	93
Figura 44. Degradación de 2-Nitrofenol con ZnO.	94

Figura 45. Degradación de Fenol con Materiales Compuestos. 98

Figura 46. Degradación de 2-Nitrofenol con Materiales Compuestos. 99

Figura 47. Degradación de 2-Clorofenol con Materiales Compuestos..... 100

Lista de Apéndices

Apéndice A. Distribución de Especies de Zn^{2+} a pH 6.5.....	115
Apéndice B. Seguimiento de la Reacción Sol-gel.	115
Apéndice C. Adsorción de Zn^{2+} sobre EGO.	116
Apéndice D. Fallas en la Síntesis de Compositos.....	116
Apéndice E. Identificación y Cuantificación de Fases en el ZnO.	117
Apéndice F. ZnO: Izquierda) Usado; Derecha) Limpio.	117
Apéndice G. Formazan en la Mezcla de Reacción.	118
Apéndice H. Comportamiento del Fenol en Presencia de ZnO.	118
Apéndice I. Comportamiento del 2-Nitrofenol en Presencia de ZnO.....	119
Apéndice J. Comportamiento del 2-Clorofenol en Presencia de ZnO.....	119
Apéndice K. Condiciones de E03: Degradación de Fenol.....	120
Apéndice L. Condiciones de E03: Degradación de 2-Nitrofenol.	120
Apéndice M. Condiciones de E03: Degradación de 2-Clorofenol.	121

Resumen

Título: Síntesis y Evaluación de un Composito de Grafeno y ZnO como Fotocatalizador en la Degradación de Contaminantes Fenólicos.^{1*}

Autor: Wilmar Antonio Contreras Toloza.^{2*3*}

Palabras Clave: Grafeno, ZnO, Composito, Fotocatalizador, Fenol.

Descripción: En este trabajo se realizó una comparación entre el óxido de grafeno (GO: Graphene Oxide) y el grafeno oxidado selectivamente en los bordes (EGO: Edge Graphene Oxide) como intensificadores de la actividad fotocatalítica del ZnO en la degradación de fenol, 2-nitrofenol y 2-clorofenol en medio acuoso. EGO se ha obtenido modificando la relación oxidante/grafito, la temperatura y el tiempo de reacción respecto del método de oxidación química usado en la síntesis del GO. Estos materiales fueron funcionalizados con partículas de ZnO empleando el método sol-gel, obteniéndose los compositos ZnO@GO y ZnO@EGO con distintas cargas del respectivo derivado grafénico. La estructura y propiedades de cada material se han verificado mediante las técnicas FTIR-ATR, Fluorescencia, DRX, SEM, EDX, XPS y UV-VIS. La actividad fotocatalítica del ZnO y los compositos sintetizados fue determinada irradiándolos en dispersión dentro de soluciones de cada compuesto fenólico, usando luz UV. Mediante un diseño experimental compuesto central 2² se determinó que el ZnO exhibe actividad fotocatalítica alta cuando este material fue dispersado en agua junto cada fenol por separado a concentraciones de 1g/L y 10mg/L respectivamente; así, esta condición fue tomada como referencia para la evaluación de los compositos. El ZnO@EGO de 0.5% en EGO presentó incrementos de 20.3%, 20.0% y 88.2% en las constantes cinéticas de degradación del fenol, 2-nitrofenol y 2-clorofenol respectivamente, no obstante, el ZnO@GO de 1% en GO mostró resultados similares indicando que se requirió del doble en masa de GO para igualar el efecto que EGO alcanzó en la intensificación de la actividad fotocatalítica del ZnO. La evidencia mostró que el origen del aumento en la actividad fotocatalítica de los compositos mencionados se debe a la transferencia de electrones fotoinducidos desde el ZnO hacia los derivados de grafeno inhibiendo la recombinación del par electrón/hueco y produciendo mayor cantidad de radical hidroxilo y anión radical superóxido; esta interacción ha sido de mayor intensidad en el ZnO@EGO debido a que el óxido metálico interactúan más fuertemente con este derivado grafénico.

¹ Trabajo de Grado

^{2*} Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Enrique Mejía Ospino. Doctor en Ciencias Químicas. Codirector: Rafael Cabanzo Hernández. Magíster en Física.

³

Abstract

Title: Synthesis and Evaluation of a Graphene and ZnO as Photocatalizer in the Degradation of Phenolic Contaminants.^{4*}

Author: Wilmar Antonio Contreras Toloza.⁵

Key Words: Graphene, ZnO, Composite, Photocatalizer, Phenol.

Description: In this work, a comparison between graphene oxide (GO: Graphene Oxide) and graphene selectively oxidized at the edges (EGO: Edge Graphene Oxide) was made, both used as enhancers of ZnO photocatalytic activity in phenol, 2-nitrophenol, and 2-chlorophenol degradation in aqueous medium. EGO has been obtained by modifying oxidant/graphite ratio, temperature, and reaction time, related to chemical oxidation method used in GO synthesis. These materials were functionalized with ZnO particles using sol-gel method in order to obtain ZnO@GO and ZnO@EGO composites with different charges of respective graphene derivative. The structure and properties of each material have been verified by FTIR-ATR, Fluorescence, DRX, SEM, EDX, XPS, and UV-VIS techniques. The photocatalytic activity of ZnO and synthesized composites was determined by UV irradiation in dispersions within solutions of each phenolic compound. Since a 2² central compound experimental design, ZnO exhibited high photocatalytic activity when this material was dispersed in water together with each phenol separately at 1 g/L and 10 mg/L concentrations respectively. Whereby, this condition was taken as a reference for the evaluation of composites. ZnO@EGO(0.5%) presented increases of 20.3%, 20.0%, and 88.2% in degradation kinetic constants of phenol, 2-nitrophenol, and 2-chlorophenol respectively; however, ZnO@GO(1%) gave similar results indicating that twice the mass of GO was required to match the effect that EGO achieved in enhancing the photocatalytic activity of ZnO. The evidence showed that increase in the photocatalytic activity of mentioned compounds is due to photoinduced electrons transfer from ZnO towards graphene derivatives, inhibiting the recombination of electron/hole pair and producing a greater amount of hydroxyl radical and anion radical superoxide. This interaction has been more intense in ZnO@EGO because the metallic oxide interacts more strongly with this graphene derivative.

⁴ Degree Work

⁵ Sciences Faculty. Chemistry School. Directress: Enrique Mejia Ospino. Codirectress Rafael Cabanzo Hernandez

Introducción

Las industrias textiles, farmacéuticas, petroquímicas, entre otras, han vertido cantidades significativas de contaminantes a las aguas de todo el mundo pero la creciente conciencia sobre el cuidado del medio ambiente ha obligado al diseño de procesos de naturaleza biológica o química que, aunque admiten el procesamiento de grandes volúmenes de aguas residuales, aun permiten el paso de algún porcentaje de sustancias peligrosas como los fenoles (Forero & Ortiz, 2005; Jiménez, s. f.); en Colombia, la Empresa Colombiana de Petróleo (Ecopetrol), ha justificado más de 250 mil millones de pesos colombianos, durante los años 2012 y 2016 (Chávez, s. f.), en la puesta en marcha de tecnología para disminuir el efecto contaminante de sus refinerías.

De acuerdo con la organización mundial de la salud, los fenoles son considerados compuestos de alta peligrosidad para la salud y tanto la EPA como la Unión Europea han coincidido en establecer el valor de 0,2 mg/L como máximo valor permitido para aguas potables; esta cota también ha sido adoptada por la legislación Colombiana incluyendo, en el artículo 28 del decreto 3930 de 2010 que ha modificado al decreto 1594 de 1984, el valor de 0,2 g/L como límite máximo para los vertimientos en cuerpos de aguas superficiales (*Minambiente presenta nueva Norma de Vertimientos que permitirá mejorar la calidad agua del país | Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, s. f.*).

Existe una variedad de modernas metodologías, todas bajo el nombre de procesos avanzados de oxidación (AOP), que sirven para la degradación de contaminantes orgánicos como los fenoles; estas técnicas involucran ozonización, ozono/peróxido de hidrógeno, fenton, oxidación electroquímica, plasma no térmico, ultrasonido, oxidación en agua sub/supercrítica y

algunas de estas mismas asistidas por radiación como UV/peróxido de hidrógeno, UV/ozono, fotólisis fenton, fotocátalisis heterogénea o simplemente fotólisis UV en el vacío (Liotta et al., 2009); estos últimos no son solo más efectivos, debido a que los enlaces químicos poseen energías dentro del rango del UV (de la Luz-Asunción et al., 2015; Nguyen et al., 2016), sino también son más costosos debido a la gran cantidad de energía que se debe invertir en el funcionamiento de las lámparas de irradiación. El sol alcanza la superficie terrestre con tan solo un 5% en UV (*Ultraviolet Radiation*, 2001), tal dificultad ha motivado la investigación en materiales fotoactivos que puedan hacer uso del rango visible, que se encuentra en mayor proporción en la radiación solar, o que pueda ser más efectiva en la conversión de la radiación UV en actividad fotocatalítica.

En las últimas décadas ha crecido el interés en los semiconductores, tipo óxido metálico, debido a que absorben radiación y, como resultado de este proceso, su superficie adquiere el potencial para actuar indirectamente a través de la producción de especies radicalarias o directamente sobre las moléculas de contaminante adsorbidas sobre la superficie del material; también a que sus propiedades se pueden modificar como consecuencia de modular su morfología, tamaño o mediante la sinergia que pueden hacer con otros materiales como los derivados del grafeno.

Los materiales compuestos entre óxidos metálicos y grafeno no son una novedad; una gran variedad de morfologías y configuraciones han sido probadas en amplias aplicaciones, incluyendo la fotodegradación de contaminantes orgánicos en medio acuoso, en donde este último cumple con la función de incrementar la actividad catalítica del semiconductor a través de un mecanismo en el que los electrones fotoinducidos son transferidos a su superficie inhibiendo la recombinación de estos con los huecos fotoinducidos.

El óxido de grafeno ha aparecido como un producto intermedio de la síntesis de grafeno que, por sus características, ha ocupado una gran porción de aplicaciones; estas características dependen del tipo y tamaño de los cristales de grafito, y las condiciones de la reacción de oxidación, por lo que óxido de grafeno incluye un amplio espectro de materiales que se pueden obtener mediante oxidación del grafito.

Una variante de óxido de grafeno, que es objeto de investigación en este trabajo, es el denominado EGO (Edge Graphene Oxide); este material es visualizado como hojas de grafeno con sus bordes oxidados que, por sus características estructurales, es el más similar a la estructura del grafeno y, por ende, más similar en sus propiedades. Dada la similitud de este material con el grafeno, facilitaría la transferencia de los electrones fotoinducidos en el ZnO.

Este trabajo de investigación muestra el efecto de EGO (Edge Graphene Oxide) sobre la actividad del ZnO frente a la fotodegradación de fenol, 2-nitrofenol y 2-clorofenol, en medio acuoso.

1.Objetivos

1.1.Objetivo General

Sintetizar, caracterizar y evaluar la actividad fotocatalítica de un composito de ZnO y grafeno ante la degradación de un grupo de fenoles producidos por la actividad petroquímica.

1.2.Objetivos Específicos

Obtener y caracterizar EGO a partir de grafito.

Fabricar y caracterizar los compositos de ZnO con GO y de ZnO con EGO, a través del método de sol-gel, manteniendo las características del ZnO constantes.

Evaluar efecto del EGO en la actividad fotocatalítica de los compositos hacia la descomposición del fenol, 2-nitrofenol y 2-clorofenol en medio acuoso.

Determinar la proporción de EGO en el composito, que permite maximizar la actividad fotocatalítica de este hacia la degradación de fenol, 2-clorofenol y 2-nitrofenol en medio acuoso.

2. Consideraciones Teóricas

2.1. El Grafeno

El grafeno es una forma alotrópica 2D del carbono, formado por arreglos hexagonales de átomos con hidrogenación sp^2 , con propiedades interesantes como una excelente conductividad térmica de $5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, la conductividad eléctrica más alta conocida de $200000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$, un módulo de Young alto de 0.1 TPa , un espesor físico de 0.35 nm y un área superficial de $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ por monocapa (Gong et al., 2016; Sun et al., 2011).

Existen otras nanoestructuras de carbono de gran interés tecnológico (Peng et al., 2014) como los fullerenos y los nanotubos que, junto con el grafeno, se creía que solo se podían producir como resultado de un complicado proceso llevado a cabo en un laboratorio de alta tecnología, pero lo cierto es que, sin decir que los procesos naturales sean simples, estos se forman a partir de procesos tan comunes como la combustión de una sustancia orgánica bajo ciertas condiciones de presión y temperatura (Mansurov, 2014; Vander Wal & Tomasek, 2004).

2.1.1. Precursores y Síntesis de Grafeno

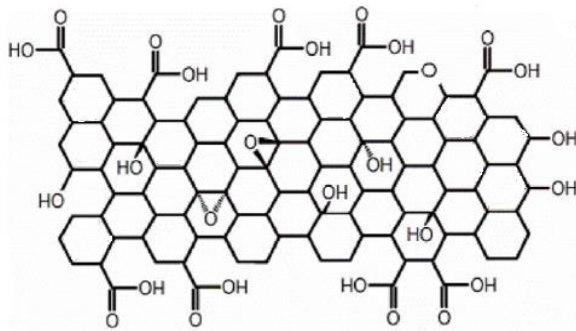
Se ha reportado la síntesis de grafeno y de sus derivados a partir de casi cualquier fuente de carbono, cada una de las cuales precisa de un método específico que facilita su conversión hacia dicho material; por ejemplo, se ha logrado la conversión de carbón amorfo a grafeno luego de calentarlo, por encima de los $600 \text{ }^\circ\text{C}$, sobre un catalizador metálico como el Ni, Fe o Co (Rodríguez-Manzo et al., 2011); se han condensado los humos de la descomposición térmica de asfaltos, sobre la superficie caliente de una cápsula cerámica a $650 \text{ }^\circ\text{C}$, permitiendo la formación de multicapas grandes de grafeno (Cheng et al., 2011); también se ha preparado proyectando una dispersión de óxido de grafeno (GO), con ayuda de un nebulizador y sobre una superficie de

vidrio a 200 °C, hasta formar una película que es reducida con la ayuda de dextrosa e hidracina (Illakkiya et al., 2016); por deposición química de vapor de isopropanol se han fabricado películas de grafeno multicapa (Jacobberger et al., 2015); finalmente y sin ahondar en otras fuentes de carbono menos referenciadas como el material vegetal o coques (Sierra et al., 2016), se ha preferido el grafito (Whitener & Sheehan, 2014) por estar conformado estructuralmente de una sobreposición de hojas de grafeno, cuya exfoliación se ha convertido en una de las principales estrategias para la obtención de láminas de dicho material (Parvez et al., 2015).

Dentro de los principales procesos de exfoliación de grafito, con fines de producción de grafeno, se cuentan los electroquímicos (Yu et al., 2015), los asistidos por ultrasonido con o sin surfactantes en el medio de dispersión (Soltani & Lee, 2017) y los métodos de oxidación química.

2.2. Óxido de Grafeno (GO)

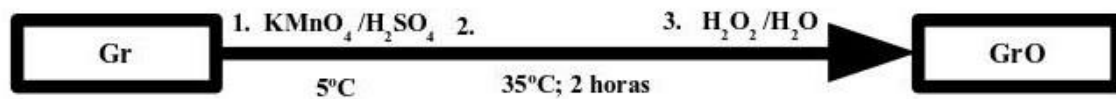
El óxido de grafeno se ha descrito estructuralmente como una lámina de grafeno a la que se le han incorporado grupos hidroxilo y epoxi dentro del plano, así como grupos carbonilo y carboxilo en sus bordes (Park & Ruoff, 2015) (ver Figura 1). Este material exhibe propiedades que cubren amplios rangos de valores debido a que estas dependen del tamaño de la lámina de carbonos, el nivel de oxidación o inclusión de grupos funcionales, y la proporción de los distintos tipos de estos grupos que, a su vez, han presentado un gran interés por permitir, a través de su modificación química, la posibilidad de sintonizar o acceder a características específicas para aplicaciones en los que es de utilidad la inclusión de características grafénicas (Su & Loh, 2013).

Figura 1.*Estructura del GO.*

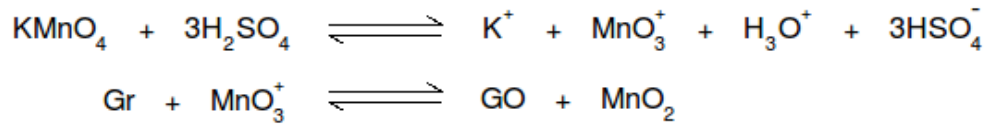
2.2.1. Síntesis de Óxido de Grafeno por Oxidación Química de Grafito

Se ha hecho referencia a que la síntesis de grafeno por vía de la oxidación química del grafito es la de mayor proyección como método de síntesis a escala industrial.

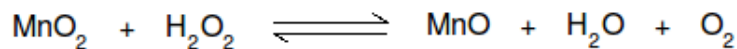
El protocolo más conocido ha sido el reportado por Hummers, en la década de los 50's del siglo pasado, a partir del que se han diseñado protocolos como el resumido en el siguiente esquema (Dimiev & Tour, 2014) en la Figura 2:

Figura 2.*Esquema de Síntesis del GrO.*

En el que ocurren una gran variedad de reacciones representadas a través de la Figura 3:

Figura 3.*Especies Oxidantes en la Obtención del GrO.*

Que son detenidas, consumiendo el exceso de oxidante, mediante la adición de peróxido de hidrógeno como se indica en la Figura 4.

Figura 4.*Proceso de Eliminación del Exceso de Oxidante.*

En búsqueda de una mejor eficiencia del proceso de oxidación, así como de distintas características del material obtenido, han surgido estrategias originales que han sido objeto de alteraciones (Romero et al., 2018; S et al., 2016) y han dado origen a los denominados “métodos modificados” (Zaaba et al., 2017).

Las primeras de estas modificaciones, como ya se mencionó, pretendían obtener una mayor conversión de grafito a grafeno, pero dado el creciente interés en las propiedades del GO, las cuales dependen de la cantidad, tipo y proporción de los grupos funcionales introducidos en la red de carbonos, para un tipo de grafito definido, las modificaciones del método de oxidación se han enfocado recientemente a la síntesis de GO con diversas propiedades; tal interés, en conseguir características específicas a través de oxidación química, ha sido motivada por la necesidad de potenciar su uso en aplicaciones como material adsorbente, como soporte para otros

materiales o como parte de un composito donde puede interactuar en sinergia con otros materiales (Kuila et al., 2012).

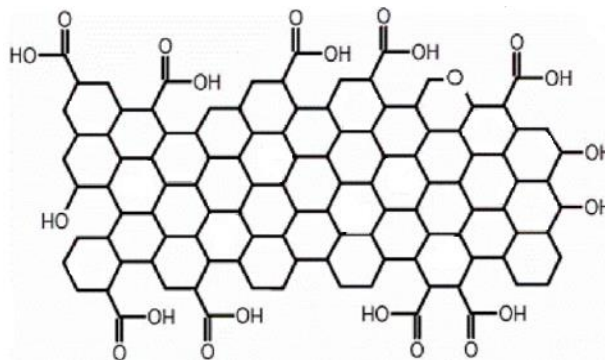
2.3. Grafeno Oxidado en los Bordes (EGO)

El material que es objeto de esta investigación es una variante del mencionado óxido de grafeno en el que exclusivamente los carbonos de la periferia o de los bordes de la lámina de grafeno se han oxidado; este derivado grafénico se logra usando un medio de oxidación suave o poco agresivo, sobre el grafito precursor, donde solo los carbonos menos estables, es decir los ubicados en los bordes de la hojuela de carbonos, logran reaccionar (Feicht et al., 2017).

Este trabajo de investigación no es el primero en hacer mención a la estructura de EGO; se han hecho varias referencias a materiales que coinciden con la descripción anterior, pero difieren en el método de obtención y en el nombre que le han asignado.

Figura 5.

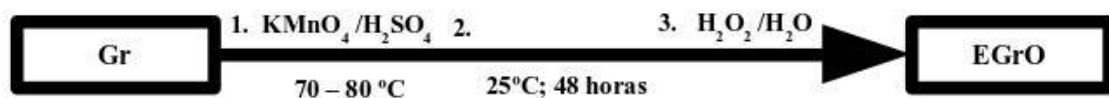
Estructura del EGO.



Este material, representado en la Figura 5, puede ser obtenido al someter el grafito a un protocolo de reacción que, como ventaja principal frente a otros, no requiere de técnicas de asistencia por ultrasonido (Guo et al., 2017) o intervención de surfactantes (Bai et al., 2016) como se muestra, de forma general, en la Figura 6.

Figura 6.

Esquema de Síntesis de EGrO.

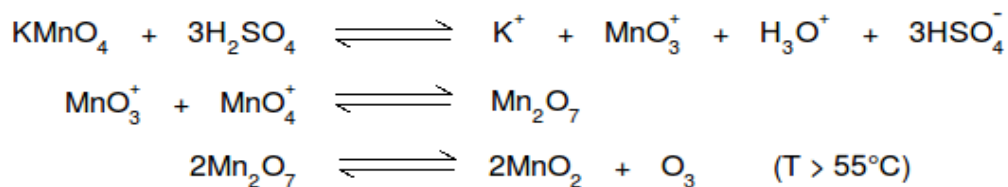


2.3.1. Mecanismo de Síntesis de EGO

Los reactivos usados en la síntesis del EGO no son distintos de los que se usan en la síntesis de GO, la diferencia radica en la modificación de las condiciones de reacción como la proporción de los precursores y oxidantes, la temperatura y el tiempo.

Figura 7.

Especies Oxidantes en la Síntesis de EGrO.



Dicha reacción se lleva a cabo dentro de un rango de temperaturas, comprendido entre los 70 y 80 °C, donde se garantiza que el heptóxido de di-manganeso se descompone en un oxidante menos potente como el óxido de manganeso IV y ozono (Tadjarodi & Ferdowsi, 2016), y finalizando, tal como en el caso de la síntesis de GO y como se indica en la Figura 7, con la adición de peróxido de hidrógeno para consumir el oxidante que ha quedado sin reaccionar.

2.4. Óxido de Zinc (ZnO)

El óxido de zinc es uno de los semiconductores más estudiados; dentro de sus propiedades cuenta con una bandgap directa de 3.37 eV, una energía excitónica de 60 meV y una movilidad electrónica de $200 - 300 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ que lo hace muy atractivo para aplicaciones ópticas y fotocatalíticas en el rango del ultravioleta, y que a su vez pueden ser potenciadas a través de varias estrategias como el dopado, la deposición de metales nobles, construcción de heterojuntas o mediante su acoplamiento con materiales carbonosos (Qi et al., 2017); esta última, tema de este trabajo de investigación.

Este óxido metálico se presenta en 3 fases: sal de roca cúbica, blenda de zinc cúbica y wurtzita hexagonal, sin embargo, esta última es la activa para fotocatalisis y es la que se forma bajo un amplio rango de condiciones cercanas a las ambientales, pues las otras fases requieren de condiciones de presión y temperatura más extremas.

Las propiedades fotocatalíticas del ZnO y otros semiconductores, del tipo óxido metálico, dependen de su dimensionalidad, morfología y la presión de operación; cuanto mayor es el tamaño menor es el gap y cuanto mayor es la dimensionalidad menor es el gap (Jiang et al., 2015).

2.4.1. Métodos de Síntesis de ZnO

Existe una variedad de técnicas que sirven para la síntesis del ZnO; algunas como la condensación de vapor químico, arco de descarga, reacción metal-plasma de hidrógeno, pirólisis láser en la fase de vapor, micro-emulsión, sono-química, procesos microbiológicos en fase líquida o por molino de bolas en estado sólido (Hasnidawani et al., 2016) han sido reportadas, sin embargo, dos métodos resaltan por facilitar la sintonía de características deseadas en los materiales.

Método Solvotérmico. Es un proceso cerrado en el que se induce una reacción entre los precursores, en la presencia de un solvente que es calentado por encima de su temperatura de ebullición, a presiones superiores que 1bar. La ventaja de este método es que, dependiendo del solvente, la naturaleza del precursor, el pH del medio, la temperatura y presión, así como si tienen alguna tecnología asociada como las microondas, electroquímica, campos magnéticos externos o ultrasonido, se pueden obtener distintos tamaños y formas de las nanopartículas (Demazeau, 2010). A la variante en que el solvente es el agua se le conoce como método hidrotérmico (Kumaresan et al., 2017).

Método Sol-gel. Consiste de la transformación de precursores moleculares en una red de óxido por reacciones de hidrólisis y condensación (Gómez Núñez, 2018); dentro de las ventajas del método se resalta que es un proceso simple, presenta una alta velocidad de cristalización y es una técnica de bajo costo (Rana et al., 2017); se ha hecho mención a que la síntesis por vía sol-gel tiene la virtud de que las variables (precursor, temperatura, concentración y proporción de precursores, pH, etc.) de la reacción son controlables, lo que hace a la técnica maleable

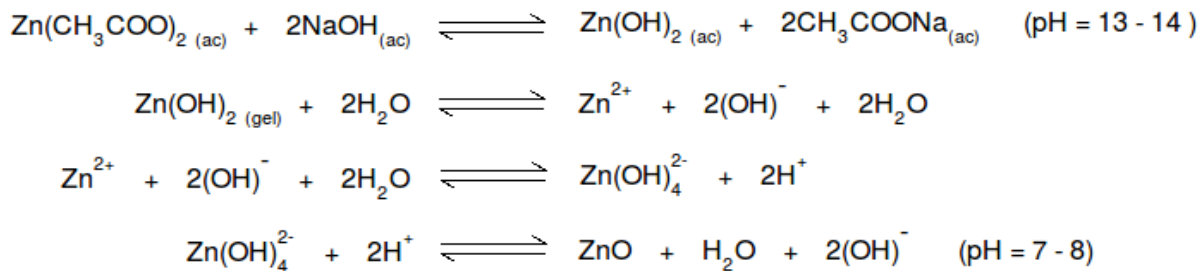
(Astinchap et al., 2016; Di Mauro et al., 2017), llevando a la obtención de productos de síntesis con un gran espectro de propiedades y características sintonizables de acuerdo a las condiciones de la reacción (Bekkari et al., 2017; Redel et al., 2011).

2.4.2. Síntesis de ZnO por el Método Sol-gel

Se ha reportado que una sal de zinc, como el acetato de zinc, al ser expuesta a un medio acuoso alcalino, cerca de pH 13, permite la coordinación de los iones Zn^{2+} con iones HO^{1-} para formar el complejo tetrahidroxocincato, como se muestra en la Figura 8, que da lugar a la red de ZnO cuando el pH es ajustado a valores cercanos del neutro (Oliva et al., 2016).

Figura 8.

Mecanismo para la Síntesis de ZnO por el Método Sol-gel.



Algunas versiones de esta técnica emplean la asistencia por ultrasonido (Mahdavi & Ashraf Talesh, 2017).

2.5. Composito de ZnO y Derivados de Grafeno

La sinergia entre óxidos metálicos y derivados del grafeno ha sido documentada y no es reciente; se ha podido precisar que el papel del material grafénico es el de servir como superficie

de deslocalización para los electrones fotoinducidos, generados a partir de la interacción entre la radiación y en el semiconductor, y/o como superficie de soporte para el ZnO (Sampaio et al., 2015).

Los métodos que se han reportado para la síntesis de ZnO puro también han servido para la síntesis de materiales compuestos con derivados grafénicos; algunos de estos protocolos de síntesis consideran el crecimiento de las partículas de ZnO a partir de un precursor de Zn disuelto en un medio de reacción en el que el derivado de grafeno esté disperso.

La valía de este tipo de materiales se ha probado en degradaciones fotocatalíticas de colorantes, fármacos y en la degradación de fenoles (Bhatia & Verma, 2017).

2.6. Fotocatálisis

Un proceso fotocatalítico es aquel en que por efecto de radiación se logra transformar una molécula con mayor rapidez que en ausencia de esta; este se puede llevar a cabo sin o con la asistencia de un material denominado fotocatalizador (Malekshoar et al., 2014).

Un proceso fotocatalítico asistido por un fotocatalizador depende de varios aspectos (Alnaizy & Akgerman, 2000):

- La adsorción y absorción sobre la superficie del catalizador que depende del tipo de interacción entre la superficie del catalizador y de la molécula que se desea degradar, pues esta define el mecanismo y rapidez de la degradación de la molécula.

- Potencia y rango de emisión de la fuente de irradiación hace referencia a la densidad de fotones que puede generar la fuente de irradiación y que poseen la energía suficiente para promover electrones desde la banda de valencia hacia la banda de conducción del fotocatalizador.

- La concentración de catalizador debe mantenerse en valores que faciliten una irradiación efectiva pues si es muy alta da lugar a fenómenos de dispersión de radiación.

- La concentración de la molécula a degradar es un parámetro importante porque si esta es muy elevada puede causar un apantallamiento, especialmente si su rango de absorción de radiación coincide con el rango de excitación del fotocatalizador.

- El tiempo de irradiación define el alcance de la fotodegradación pues esta ha de avanzar durante el instante en que el fotocatalizador ha sido excitado y, si es suficientemente prolongado, permite el registro de más puntos para la determinación de los parámetros cinéticos.

- La fotólisis ocurre cuando la fuente, por si sola y sin presencia del fotocatalizador, posee el potencial para degradar la molécula.

- La temperatura suele ser de gran importancia porque si esta es elevada puede favorecer la evaporación del solvente o de las moléculas a degradar, modificando la concentración de estas y del catalizador; también puede tener un efecto benéfico debido a que favorece la remoción de las moléculas degradadas y el acceso de moléculas sin degradar desde y hacia la superficie del catalizador.

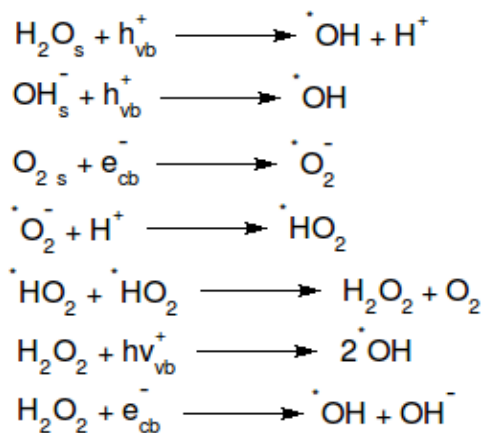
2.7. Mecanismo de Fotocatálisis a partir de Óxidos Metálicos

La acción del ZnO y de otros semiconductores de este tipo, como el TiO₂, se origina en procesos que se dan en su superficie; cuando estos materiales absorben radiación, se produce la promoción de electrones, desde la capa de valencia hacia la capa de conducción, dejando un hueco de carga positiva en la primera; dicho par foto-inducido tiene la capacidad de reaccionar con moléculas adsorbidas directamente sobre la superficie de estos materiales.

El mecanismo descrito por Fujishima & Honda (Callister, 2001; Hernández-Ramírez & Medina-Ramírez, 2015; Oh, s. f.), de la Figura 9, considera a las bandas de conducción y de valencia capaces de realizar reacciones de reducción y oxidación sobre el oxígeno y agua circundante para producir aniones radicales superóxido y radicales hidroxilo respectivamente, descritas como las especies culpables indirectas de la degradación de moléculas orgánicas, a través de procesos fotocatalíticos en medio acuoso.

Figura 9.

Mecanismo de Fujishima-Honda.



Dada la importancia de estas especies radicalarias en los procesos de fotodegradación, asistida por un fotocatalizador, es fundamental su detección y cuantificación.

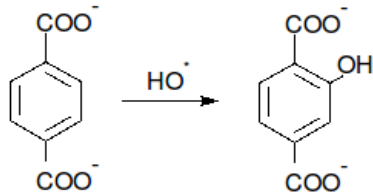
2.7.1. Radical Hidroxilo

Esta especie resulta principalmente de la oxidación del agua por efecto de los huecos fotoinducidos. Una de las reacciones más usadas para poner en evidencia y cuantificar este radical, resulta de disolver una cantidad definida de ácido tereftálico que, en el medio de

reacción donde se genera la especie radicalaria, se produce ácido 2-hidroxotereftálico como se muestra en la Figura 10, monitoreable por absorción UV-VIS o por fluorescencia (V. & Vijayaraghavan, 2017).

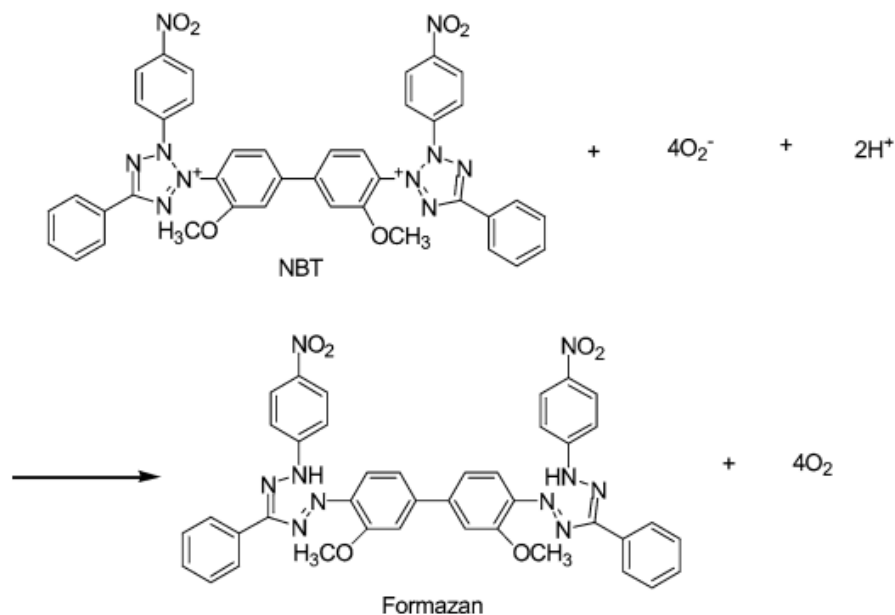
Figura 10.

Detección del Radical Hidroxilo.



2.7.2. Radical Anión Superóxido.

Una de las reacciones más importantes que se emplean para la detección del radical anión superóxido es la que resulta de poner, en el medio donde se genera dicha especie, una cantidad definida de nitroazul de tetrazolio (NBT: Nitro Blue Tetrazolium) para que se produzca una sustancia azul e insoluble en agua conocida como formazan. La Figura 11 representa la reacción entre la especie radicalaria y el mencionado indicador; dicho esquema ha sido tomado de (Goto et al., 2004; Nimse & Pal, 2015).

Figura 11.*Detección del Anión Radical Superóxido.*

2.8.Degradación Fotocatalítica de Fenoles

La degradación de fenoles por efecto de especies radicalarias ya ha sido estudiada, caracterizada y cuantizada por cromatografía o espectroscopia UV-VIS, y cuya cinética puede ser ajustada a un modelo de pseudo-primer orden.

A continuación, se lista una serie de productos intermedios que resultan de la reacción de cada uno de los fenoles, de este estudio y con las especies radicalarias, antes de perder las características aromáticas y alcanzar la etapa de mineralización donde finalmente se han generado productos inorgánicos:

- Fenol: p-benzoquinona, hidroquinona, resorcinol, catecol (Nguyen et al., 2016).

- 2-nitrofenol: 3-nitrocatecol y nitrohidroquinona (Di Paola et al., 2003).
- 2-clorofenol: pirocatecol y ácido ciclopentadienilo (Czaplicka, 2006).

El ataque de los radicales electrófilos hidroxilo y anión radical superóxido, sobre el fenol, depende del tipo y de la posición de los sustituyentes en el anillo aromático; así, para la sustitución electrofílica aromática, los sustituyentes electro-donantes incrementan la densidad electrónica en la posición *o*- y *p*- mientras que los sustituyentes electro-atrayentes son fuertemente desactivantes y directores *m*-. Para el caso particular que se ocupa en este trabajo de investigación, se sabe que el grupo -OH fenólico es electro-donador mientras que los grupos -NO₂ y -Cl son, respectivamente, electro-atrayentes fuerte y débil para la sustitución electrofílica aromática por lo que el ataque de las especies radicalarias se ha de realizar sobre las posiciones donde el efecto combinado de los sustituyentes generen densidad electrónica; sin embargo, dada la naturaleza de estos, el orden de reacción ha de ser $P > 2CP > 2NP$.

3. Parte Experimental

3.1. Técnicas de Caracterización

A continuación, se da una descripción general de las técnicas y el tipo de información que se ha esperado obtener de estas, desde la literatura consultada, para el desarrollo de este trabajo de investigación.

3.1.1. Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica sirve para medir transiciones entre niveles de energía vibracional molecular como resultado de la absorción de radiación IR que se da cuando la interacción entre la materia y la luz alcanza una condición de resonancia con el dipolo eléctrico de transición entre los niveles de energía vibracional. Este tipo de espectroscopia es preferida, sobre la espectroscopia raman, cuando el objetivo es identificar o medir vibraciones asimétricas de grupos polares.

La espectroscopia infrarroja, con transformada de Fourier convencional y en el modo de reflectancia total atenuada, ha prestado su utilidad en la identificación de los grupos funcionales que se han generado, sobre la superficie de la red grafénica, como consecuencia de los procesos de exfoliación por oxidación química; las señales de mayor interés se listan en la Tabla 1.

Tabla 1.

Señales FTIR Típicas de los Derivados del Grafeno.

Característica	Posición Espectral (cm ⁻¹)
C = O	1736
C = C	1623 – 1576
COO-	1407
C – OH	1227
C – O – C	1045

3.1.2. Espectroscopia Raman

Esta técnica, al igual que la espectroscopia Infrarroja, sirve para medir la interacción entre la radiación y las vibraciones en los materiales, pero el fenómeno que la fundamenta es distinto; así, la espectroscopia raman es un evento de dispersión inelástica de luz donde el fotón

incidente, que posee una energía mucho mayor que la energía vibracional, pierde parte de su energía hacia la vibración molecular mientras que el resto es dispersada en forma de fotón con frecuencia menor; dicha interacción entre la materia y luz, en el rango del IR o visible, es una condición fuera de resonancia que implica la polarizabilidad de la molécula. Este tipo de espectroscopia es preferida, sobre la espectroscopia FTIR, cuando el objetivo es identificar o medir vibraciones simétricas de grupos no polares y modos vibracionales de baja frecuencia como los encontrados en óxidos metálicos.

Derivados de Grafeno. Esta técnica ha servido para determinar el nivel de perturbación de los dominios sp^2 , de la estructura grafénica, como consecuencia del proceso de oxidación química; esto se ha hecho mediante el seguimiento de las bandas G y D, las cuales representan la dispersión de primer orden del modo E_{2g} y la presencia de defectos en el dominio sp^2 del material respectivamente (Marquina et al., 2010; Yuan et al., 2017). Las posiciones de estas dos señales importantes se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2.

Señales Raman Típicas de los Materiales Derivados del Grafeno.

Característica	Corrimiento Raman (cm^{-1})
D	1344
G	1582

ZnO. Las señales vibracionales que se buscan en los espectros de esta técnica y que sirve para verificar la formación de la estructura wurtzita del ZnO, resultan complementarias a las que

se pueden observar por FTIR (Moussa et al., 2016). A continuación, en la Tabla 3, se listan las señales más importantes para la identificación del ZnO, no solo como compuesto sino como un tipo de estructura particular.

Tabla 3.

Señales Raman de la Estructura Wurtzita del ZnO.

Posición Espectral (cm ⁻¹)
100
325
380
434

3.1.3. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopia electrónica de barrido emplea, distinto a la luz visible (400 – 700 nm) que se usa en microscopia óptica, un rayo de electrones enfocado sobre el objetivo y de cuya interacción se producen electrones Auger, electrones secundarios (SE), electrones retrodispersos (BSE), EDX, rayos X y Catodoluminiscencia que ofrecen información acerca de la composición atómica de la superficie, información topográfica, contraste entre las distintas fases, e información sobre los estados electrónicos respectivamente.

Esta técnica ha sido fundamental a la hora de determinar la morfología de las partículas de ZnO y la forma en que estas se ubican en la red carbonada de los materiales grafénicos, dentro de la estructura de los compositos; adicionalmente, EDX ha permitido comprobar la identidad del ZnO pues permite la medición de la relación atómica entre Zn y O.

3.1.4. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

La interacción entre fotones de rayos X y átomos de un material lleva a la expulsión de fotoelectrones, desde las capas electrónicas internas, dejando una vacante que es ocupada por un electrón de una capa electrónica superior que puede llevar a la emisión de fluorescencia de rayos X o a un proceso de desexcitación no radiativa de emisión Auger; la determinación de la energía cinética del fotoelectrón (E_K) es el punto principal de XPS y se debe tener en cuenta que esta está relacionada con la energía de enlace del electrón (E_B), la energía de la radiación de excitación ($h\nu$), la función de trabajo del espectrómetro (Φ) y la carga electrostática del material analizado (δE) a través de la relación: $E_K = h\nu - E_B - \Phi - \delta E$.

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X permite cuantificar y cualificar, para el caso de este trabajo de investigación, el aporte del C1s, O2s y Zn2p en los distintos enlaces que se forman cuando los materiales son sintetizados.

Derivados de Grafeno. En el caso de los derivados de grafeno interesan principalmente las señales de C1s y O1s, visibles en 284.3 eV y 532 eV respectivamente (Stobinski et al., 2014); sin embargo, dado que los reactivos usados en su síntesis contienen oxígeno en sus fórmulas y que el agua está asociada al material debido al aumento de su hidrofiliidad, resulta conveniente enfocar la atención sobre la señal del C1s más que sobre la señal del O1s. La Tabla 4 resume las energías de las señales en que se puede descomponer la banda C1s.

Tabla 4.

Señales Típicas del C1s en Derivados del Grafeno.

Característica	Posición Espectral (eV)
Csp ²	284,5

Csp ³	285,2
C – OH	286,4
C – O – C	287,1
C = O	288.0
C – OOH	289.2

ZnO. Al igual que para el caso de los derivados del grafeno, el oxígeno es un elemento común tanto para el óxido metálico, el agua y residuos de los precursores usados para la síntesis; así, resulta de mayor utilidad enfocar el análisis hacia las dos bandas asociadas a la señal Zn2p y cuyos valores de energía se resumen en la Tabla 5 (Dinesh et al., 2014).

Tabla 5.

Señales Zn2p en el ZnO.

Señal	Posición espectral (eV)
Zn 2p _{3/2}	1021,25
Zn 2p _{1/2}	1044,65

Estas señales son prueba de la existencia de la especie Zn²⁺ (Wu et al., 2015), mas un corrimiento hacia valores de mayor energía, en los materiales compuestos, es índice de transferencia de carga hacia el material grafénico.

3.1.5. Difracción de Rayos X (DRX)

Debido a la regularidad y periodicidad con que se ordenan los átomos en un cristal estos logran dispersar los rayos x, generando patrones de interferencia constructiva en ciertas direcciones específicas (θ), cuando la radiación difractada por los planos paralelos, separados por

una distancia d , presentan una diferencia de camino recorrido igual a un entero n de la longitud de onda del haz incidente; esto describe el fenómeno de la difracción, descrito matemáticamente como la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta)$$

Derivados de Grafeno. Los difractogramas de los derivados del grafeno poseen una señal asociada al óxido de grafeno y podrían incluir otra que indica la conservación de características gráficas. La Tabla 6 muestra las posiciones en que se encuentran dichos picos.

Tabla 6.

Señales DRX de los Derivados de Grafeno.

Material	2 θ	Índices de Miller
Gr	26.4	001
GO	9.9	002

Esta técnica también permite el cálculo de la separación interlaminar del material gráfénico, cantidad de láminas en el cristal y tamaño cristalino; esto se logra a través de las siguientes ecuaciones:

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 * \sin(\theta_1)}; L_c = \frac{\lambda * k_1}{FWHM * \cos(\theta_1)}; L_a = \frac{\lambda * k_2}{FWHM * \cos(\theta_2)}; N_c = \frac{L_c}{d_{002}};$$

Donde $\lambda = 0,15404$ nm (longitud de onda de la fuente de rayos X); θ_1 es el ángulo de difracción del plano 002 y 001; θ_2 es el ángulo de difracción del plano 100; $k_1 = 0,9$ (factor de forma); $k_2 = 1,84$ (factor de forma constante de Warren); FWHM es el ancho a la mitad de la altura de la correspondiente señal en radianes; d_{002} es la distancia interlaminar en nanómetros; L_c

es la altura del cristal; L_a es el tamaño de las láminas; N_c es la cantidad de láminas en el cristal (Romero et al., 2018).

ZnO. La difracción de rayos X permite la identificación de la fase wurtzita del ZnO y la determinación del tamaño de cristal del ZnO puro y dentro de la estructura de los materiales compuestos.

A continuación, en la Tabla 7, se muestran las señales de la estructura wurtzita del ZnO (Dinesh et al., 2014; Ranjith et al., 2017).

Tabla 7.

Señales DRX de la Fase Wurtzita del ZnO.

2θ	Índices de Miller
31°	(100)
34°	(002)
36°	(101)
48°	(102)
56°	(110)
63°	(103)
68°	(112)

La forma de calcular el tamaño de los cristales de ZnO se hace poniendo los parámetros solicitados en la ecuación de Debye - Scherrer que aparece a continuación:

$$D = \frac{180 * K * \lambda}{\pi * B * \cos(\theta)}$$

Donde D es el tamaño del cristal; K es la constante de Scherrer equivalente a 0.89; λ es la longitud de onda de la fuente de rayos X que para este caso es $\lambda_{Cu-K\alpha} = 1.5408 \text{ \AA}$; B es el ancho

de la señal a la mitad de la altura y θ es el ángulo de difracción de la señal usada para el cálculo (Bekkari et al., 2017; Mahdavi & Ashraf Talesh, 2017).

3.1.6. Análisis Termogravimétrico (TGA)

Cuando un material es gradualmente calentado va experimentando pérdidas de masa asociadas a su propia descomposición o a la eliminación, por degradación o desorción, de los remanentes de precursores y subproductos de la reacción que ha llevado a su formación; también podrían presentarse ganancias de masa debido a la oxidación de la muestra o a procesos de absorción. Este cambio puede ser usado para determinar la composición de un material o su estabilidad térmica.

Derivados del Grafeno. En la Tabla 8 se muestran los principales eventos de pérdida de masa que experimenta un GO sintetizado por el método de Hummers (Nacken et al., 2017).

Tabla 8.

Rangos de Variación de Masa de los Derivados de Grafeno.

Temperatura (°C)	Masa Perdida
30 – 125	H ₂ O adsorbida
150 – 170	Perdida de grupos lábiles como OH y C=O, en forma de CO, CO ₂ y H ₂ O
250 – 280	H ₂ O interlaminar y descomposición de epóxidos y organosulfatos en forma de H ₂ O, CO ₂ y SO ₂
300 – 480	Descomposición de H ₂ SO ₄ interlaminar

ZnO. Los eventos de pérdida de masa que caracterizan a la fase wurtzita se resumen en la Tabla 9 (Moharram et al., 2014); cualquier desvío indicaría presencia de impurezas.

Tabla 9.

Pérdidas de Masa Típicas de la Fase Wurtzita del ZnO.

Temperatura (°C)	Pérdida de Masa
30 – 100	H ₂ O adsorbida en la superficie del material
120 – 280	Descomposición del Zn(OH) ₂
300 – 500	H ₂ O intersticial

3.1.7. Espectroscopia de Absorción en el Ultravioleta – Visible (UV-VIS)

Se le conoce con este nombre a la espectroscopia que permite medir o estudiar las transiciones electrónicas que, en moléculas orgánicas, son accesibles tras absorber radiación en el rango de los 200 – 700 nm y que corresponden a la promoción de electrones n y π hacia el estado π^* ; así, es posible tener señales de absorción UV-VIS si las moléculas poseen grupos funcionales no saturados, denominados cromóforos.

El uso de esta técnica permite, entre otras cosas, el cálculo de la band gap de un material, la asignación y razón entre señales típicas relacionadas a determinados rasgos o grupos funcionales en la estructura, y el seguimiento de una reacción química mediante la observación de la variación en dichas señales.

Derivados de Grafeno. Con respecto de estos materiales interesan dos tipos de transiciones electrónicas, medibles por espectroscopia de absorción UV-VIS (Li et al., 2012), cuya información ha sido resumida en la Tabla 10.

Tabla 10.*Señales UV-VIS Típicas de los Materiales Derivados de Grafeno.*

Transición	Posición Espectral (nm)	Característica Molecular
$\pi \rightarrow \pi^*$	230 y 240	Enlace C = C
$n \rightarrow \pi^*$	305	Enlace C = O

ZnO. Esta técnica presenta la utilidad de permitir la determinación de la bandgap, de los materiales sintetizados, a partir del espectro y de las siguientes ecuaciones:

$$(\alpha hv)^{\frac{1}{n}} = B(hv - E_g); \alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{T_Q (1 - R_S)}{T_S} \right);$$

En estas ecuaciones α es el coeficiente de absorción; h es la constante de Planck; v es la frecuencia del fotón; B es una constante de proporcionalidad; E_g es la bandgap óptica del material; d es el espesor de la pastilla o película de material usada para la medida; los subíndices Q y S hacen referencia al cuarzo y al material respectivamente. Para este caso $n = 1/2$ debido al tipo de transiciones que se están observando en el ZnO, las cuales son del tipo directo.

Al graficar hv vs. $(\alpha hv)^2$ y hacer un ajuste lineal se tiene que la pendiente corresponde al parámetro B y el intercepto con el eje vertical corresponde al producto $B \cdot E_g$ de donde puede extraerse el valor de E_g dividiendo dicho producto entre la pendiente de la recta (Di Mauro et al., 2017).

3.1.8. Espectroscopia de Fluorescencia

La fluorescencia es el proceso de relajación radiativa que se presenta entre niveles energéticos de igual multiplicidad, luego de que el material absorbe radiación UV; esta técnica es

más sensible que la espectroscopia de absorción UV-VIS, sin embargo, se presenta solo en algunos materiales limitando su uso como técnica analítica.

En nanoestructuras da información del tipo de defectos de superficie presentes en el material; en el caso particular del ZnO, esta técnica sirve para identificar los defectos (Ranjith et al., 2017) que han sido caracterizados y resumidos en la Tabla 11.

Tabla 11.

Señales de Fluorescencia Típicas del ZnO.

Posición Espectral (nm)	Defecto Superficial
369	Banda de Emisión de Borde
387	Estados de trampa de Zn intersticial (bajo la banda de conducción)
550	Estados de defecto relacionado al oxígeno
419	Defectos relacionados a trampas interfaciales
540	Estados de vacancia de oxígeno con carga +1
580	Estados de vacancia de oxígeno con carga +2

3.1.9. Dispersión Dinámica de Luz (DLS)

Las partículas en suspensión no están estáticas debido al movimiento que resulta de la colisión aleatoria entre estas y con las moléculas del medio que las rodean, conocido como movimiento Browniano; el rasgo más sobresaliente de este comportamiento, para la técnica DLS, es que las partículas más pequeñas se mueven rápidamente mientras que las más grandes se mueven más lentamente; así, la relación entre el tamaño de la partícula y su rapidez, debida al movimiento Browniano, es definida en la ecuación de Stokes-Einstein:

$$D_H = \frac{k * T}{f} = \frac{k * T}{3\pi\eta D}$$

Donde D_H es el diámetro hidrodinámico, k es la constante de Boltzmann, f es el coeficiente friccional de la partícula, η es la viscosidad del solvente, T es la temperatura absoluta y D es el coeficiente de difusión.

A través de la dispersión dinámica de luz se determina la distribución de tamaños y el tamaño promedio de un material particulado, con dimensiones comprendidas entre 1 nm y 1000 μm , disperso en un medio líquido, usando luz con longitudes de onda fuera del rango de absorción del material (Yedurkar et al., 2016).

3.2. Equipos

A continuación, se listan los equipos usados para la caracterización y seguimiento de los procesos fotocatalíticos de este trabajo de investigación (LEAM, s. f.):

- Espectrómetro infrarrojo: Nicolet iS50 FT-IR; Thermo Scientific; rango espectral MIR: 400-4000 cm^{-1} y NIR: 4000-11000 cm^{-1} .
- Microscopio confocal Raman: LabRam HR Evolution. Horiba Scientific. Rango de adquisición: 50-4000 cm^{-1} . Láseres: 532 nm, 437 nm y 785 nm.
- DLS (Dynamic Light Scattering): Zetasizer nano Ze3690. Malvern. Rango: 5 nm – 10000 nm. Laser: 632 nm.
- Espectrofluorímetro: Quanta Master PTI. Rango espectral: 200-1600 nm.
- Espectrómetro UV-Vis: UV2600. Shimadzu. Doble haz. Rango espectral: 200-850 nm.
- Difractómetro de polvo (DRX): D8 ADVANCE. Bruker. Geometría DaVinci. Radiación CuK α 1. Rango de registro (2θ): 3,5-70,0. Filtro: Ni. Anti-dispersor de aire.

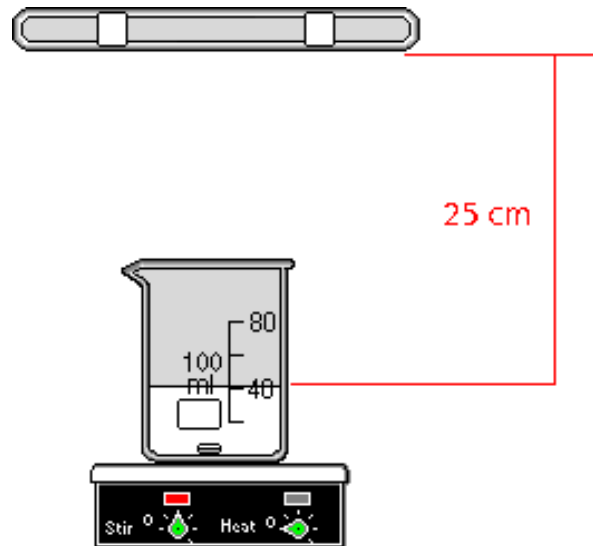
- Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X: plataforma XPS/ISS/UPS-Acenteno. SPECS (Alemania). Analizador de energías PHOIBOS I50 2D-DLD. Fuente Al K α monocromatizada (FOCUS 500) operada a 200W. Compensación de carga: Flood Gun (FG I5/40-PS FG 500) operado a 58 μ A y 2 eV.
- Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).
- pH-metro: HI 2221. Hanna Instruments.

3.3. Montaje Experimental

Para los experimentos de absorción, fotólisis, generación de radicales y degradación se ha dispuesto de un montaje experimental formado por un vaso de precipitados de 250 mL, dispuesto sobre una plancha de calentamiento con agitación por barras magnéticas de $\frac{3}{4}$ de pulgada, y una lampara UV OSRAM de 55 W colocada a 25 cm de altura respecto de la superficie reaccionante, como se muestra en la Figura 12.

Previo a las pruebas, en que se emplea irradiación, es preciso hacer un pre-encendido de la lámpara de manera que ésta alcance las condiciones de operación.

La regulación de la temperatura en el medio de reacción se ha logrado dirigiendo un ventilador, hacia el espacio entre el vaso de precipitados y la lampara, para circular el aire y mantener la temperatura de la mezcla de reacción por debajo de los 30 °C; la anterior condición de temperatura, para la mezcla de reacción, se ha verificado mediante el uso de un termómetro infrarrojo.

Figura 12.*Montaje Experimental para Degradaciones.*

3.4. Métodos de Análisis

A continuación, se abordan las estrategias para el tratamiento y análisis de datos, así como los protocolos para la obtención de los materiales usados en este trabajo de investigación.

3.4.1. Identificación de la Generación de Especies Radicalarias

Se han probado un total de 9 materiales donde uno corresponde al ZnO puro, 4 corresponden a compositos con cargas de 0,5%, 1%, 5% y 20% en GO, y 4 que corresponden a compositos con cargas de 0,5%, 1%, 5% y 20% en EGO; estos fueron sometidos a las siguientes condiciones:

Radical Hidroxilo. 40 mL de una solución de ácido tereftálico al 5×10^{-4} M y NaOH al 2×10^{-3} M, es usada para dispersar tanto ZnO o composito, según sea el caso, de manera que este

ocupe una concentración de 0,5 mg/mL; las mezclas fueron puestas en agitación magnética, durante 30 minutos y en la oscuridad, y luego irradiadas mientras se han tomado alícuotas de 700 μ L cada 10 minutos hasta completar 2 horas de experimento; las alícuotas fueron centrifugadas a 10000 rpm durante 5 minutos y el sobrenadante puesto en cubetas de cuarzo, con capacidad de 500 μ L, para medir la intensidad de la fluorescencia en 426 nm, usando excitación de 312 nm (Chen et al., 2015).

Radical Superóxido. Sobre 40 mL de una solución de NBT al 2×10^{-3} M, se dispersa el ZnO o el composito, según el caso, de manera que este ocupe una concentración de 1 g/mL y se mantiene en agitación magnética de 200 rpm, por 10 minutos, en la oscuridad; una vez iniciada la irradiación, con la misma lampara de los experimentos de degradación, se han de tomar alícuotas de 700 μ L, cada 10 minutos, por espacio de 2 horas; cada alícuota es centrifugada a 10000 rpm durante 5 minutos y el sobrenadante es transferido a cubetas de cuarzo, de 500 μ L, para observar la absorción de radiación de 259 nm mediante un espectrofotómetro UV-VIS (V. & Vijayaraghavan, 2017).

3.4.2. Diseño Experimental para Evaluación de la Actividad Fotocatalítica

Los diseños experimentales compuestos centrales constan de al menos un bloque “cubo”, que puede corresponder a un factorial de dos niveles o factorial fraccional mas el punto central, y al menos un bloque “estrella”, que corresponde a puntos a lo largo de cada eje en las posiciones -alfa y +alfa mas el punto central, donde los valores del cubo son codificados de manera que cada variable toma valores de -1 a +1, y 0 en los puntos centrales.

Este tipo de diseño ya se ha probado en esta clase de trabajos (Gaya et al., 2009) debido a que su estructura permite una completa exploración estadística, del fenómeno que se está estudiando, empleando un mínimo de pruebas cuya información pueden ser ajustada a una superficie de respuesta que brinda la posibilidad adicional de determinar unas condiciones óptimas.

Para este trabajo de investigación se ha optado por un diseño compuesto central 2^2 donde las concentraciones de cada fenol y del ZnO son las variables que definen las condiciones para la medición de la constante cinética de degradación (k) o variable respuesta. La estructura que aparece en la Tabla 12, en valores codificados, se ha construido con ayuda de la función “ccd” del software estadístico R.

Tabla 12.

Pruebas del Diseño Experimental.

Experimento	Fenol	Catalizador	Bloque
1	-1	-1	1
2	1	-1	1
3	-1	1	1
4	1	1	1
5	0	0	1
6	0	1,41	2
7	-1,41	0	2
8	1,41	0	2
9	0	0	2
10	0	-1,41	2

Los valores que deben tomar las variables han sido fijados en la Tabla 13 donde puede ser notado que el 2-nitrofenol ha requerido de valores menores, que para los otros fenoles, debido a su alta absorción molar.

Una vez se han obtenido los valores de la variable respuesta se usa la función “lm”, del software R, para generar un ajuste polinómico sobre las diez pruebas del diseño y, con base en este resultado, elegir la condición de mayor actividad que se ha de tomar como referencia para evaluar el desempeño de los materiales compuestos (con cargas de derivados grafénicos al 0,5%, 1% y 5%) de los que se ha de seleccionar los de mayor actividad, uno a base de GO y otro a base de EGO, para su posterior caracterización y análisis; todo esto, para cada uno de los fenoles.

Tabla 13.

Valores Limite y Centrales del Diseño Experimental.

Código	Fenol (mg/L)	2-Nitrofenol (mg/L)	2-Clorofenol (mg/L)	ZnO (g/L)
-1	10	10	10	0,2
0	25	20	25	0,6
+1	40	30	40	1
-1,41	3,79	5,86	3,79	0,0343
+1,41	46,2	34,1	46,2	1,17

3.4.3. Procedimiento de Toma de Muestras para el Seguimiento de la Actividad

Fenómenos como la absorción y la fotólisis acompañan los procesos de fotodegradación; por ello es preciso medir, aislar y sustraer su aporte del resultado final.

Adsorción sobre el Catalizador. Este proceso se lleva a cabo, previo al comienzo de la irradiación, sobre las mismas mezclas usadas para la determinación de la actividad fotocatalítica; el monitoreo se hace tomando una alícuota de 700 μ L, cada 30 minutos, y centrifugándola a 10000 rpm, durante 10 minutos, para separar el catalizador y poder extraer el sobrenadante que es pasado por un espectrómetro UV-VIS. Este proceso se realiza hasta que no se detecte cambio significativo en la intensidad del espectro; para este trabajo se ha fijado un tiempo de 2 horas, que va mucho más allá del necesario para que se alcance el equilibrio, como se puede apreciar en la sección de resultados.

Fotólisis. Las curvas de fotólisis han sido usadas como los blancos o referencias para las medidas de degradación fotocatalítica; estas se han construido bajo las mismas condiciones que para los experimentos de degradación fotocatalítica, en ausencia de catalizador y preparando soluciones de cada fenol, a las concentraciones del diseño experimental, desde las que se han extraído alícuotas de 700 μ L, cada 30 minutos y seguidas por espectroscopia UV-VIS, hasta transcurrir 210 minutos desde el encendido de la lámpara de irradiación.

Degradación Fotocatalítica. Esta medición se ha efectuado sobre las preparaciones definidas por el diseño experimental; así, para cada prueba y luego de que los fotocatalizadores alcanzan el equilibrio de adsorción con cada fenol, se activa la irradiación y se extraen alícuotas de 700 μ L, cada 30 minutos y durante 210 minutos, que deben ser centrifugadas por 10 minutos a 10000 rpm para separar el catalizador y ser escaneadas por espectroscopia UV-VIS para construir las curvas de decaimiento, desde las que se determinan las cinéticas de reacción.

3.4.4. *Análisis de los espectros UV-VIS*

Los espectros de las alícuotas tomadas durante los procesos de fotólisis, absorción y degradación son proyectados, vectorialmente, sobre el espectro normalizado de su correspondiente fenol puro, o referencia, con el objetivo de obtener una medida de la porción que este último ocupa dentro de los primeros; los valores obtenidos de dicho producto vectorial son usados para amplificar el espectro de referencia, a la magnitud en que debería encontrarse dentro del espectro de cada alícuota, y se selecciona la absorción en 254 nm para evaluar la extinción del perfil de dicho fenol (Juretic et al., 2013); este proceso ha sido necesario debido a que, durante los experimentos de fotólisis y degradación, los espectros de las alícuotas han mostrado señales, de los productos de la degradación, sobrepuestas con las del fenol en cuestión. La ecuación que sigue, representa el proceso matricial al que se someten los espectros de las alícuotas:

$$[p_n] * [E] = [c]; p_n = \frac{p}{\|p\|};$$

Donde p es un vector fila que representa al espectro de referencia de cada uno de los fenoles; p_n es el espectro, de cada uno de los fenoles, normalizado; $\|p\|$ es la norma de dichos espectros; E es la matriz de columnas de los espectros de las alícuotas; y c es el vector fila que contiene los coeficientes de multiplicación, relacionados con la proporción con que la referencia de cada fenol se encuentra en los espectros de las alícuotas contenidas en la matriz E .

3.4.5. *Determinación de la Constante Cinética de Degradación*

El modelamiento de esta situación ya ha sido abordado en otros trabajos de investigación y, en todos ellos, los datos se han podido ajustar a una cinética de primer orden (Malekshoar et al., 2014) que se representa por la siguiente ecuación:

$$C = C_0 e^{-k*t}; k * t = -\ln\left(\frac{C}{C_0}\right);$$

donde k, la constante de degradación dada en minutos⁻¹, es la pendiente de la recta que resulta de graficar t vs. -Ln(C/C₀), y donde C y C₀ representan la concentración molar de cada fenol para el instante t e inicial respectivamente, dados en minutos.

El porcentaje de degradación (%D) y de fotólisis (%F), para cada uno de los fenoles y en cada uno de los experimentos, se han calculado reemplazando los parámetros en la siguiente ecuación:

$$\% = \frac{C_0 - C}{C_0} * 100\%;$$

3.5. Protocolos de Síntesis

De la Figura 14 a la Figura 15 se muestran los protocolos de síntesis, mostrados como diagramas, donde las cajas indican las formas a las que evolucionan los precursores, tras cada paso durante el proceso, hasta alcanzar la forma final de los productos deseados; también se muestran, acompañando las flechas que señalan la dirección en que ocurren los eventos, las condiciones que conducen a cada conversión con números que revelan el orden en que estas se aplican.

Desde los mencionados protocolos, los derivados de grafeno se han preparado a partir del grafito que ha logrado pasar a través de un tamiz de 38 μm; esto es debido a que el óxido de grafito de tamaño superior es difícil de exfoliar y puede ser fácilmente descartado durante el proceso de purificado.

Los protocolos de la Figura 13 y la Figura 14 muestran los procesos para obtener dispersiones acuosas de GO y EGO respectivamente; sin embargo, ambos procesos pueden ser

extendidos, incluyendo un proceso de 72 horas de liofilizado a dichas suspensiones, para obtener estos materiales en forma de polvos que deben ser guardados, en desecadores, para inhibir su hidratación. En estos diagramas también puede ser apreciado que, posterior a la adición del H_2O_2 , el agua debe estar a una temperatura “T1” suficientemente baja ($\sim 10\text{ }^\circ\text{C}$) para amortiguar el calentamiento generado por su incorporación a la mezcla reaccionante.

Para la síntesis de los compositos se ha usado el mismo método que para la obtención del ZnO puro; para ello, el material grafénico ha sido disperso en agua y mezclado con una disolución acuosa del precursor del óxido metálico, hasta alcanzar la condición de equilibrio de adsorción de Zn^{2+} sobre derivado grafénico, formando la mezcla a partir de la cual se aplica el mismo protocolo que para el ZnO puro.

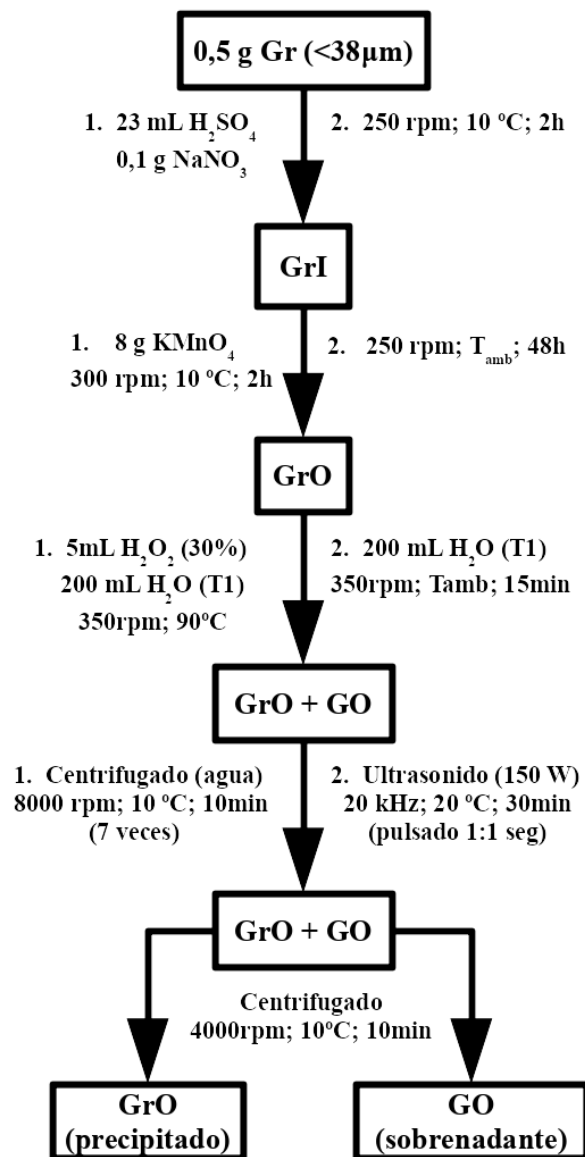
Con el fin de obtener mayor claridad sobre la interacción de los precursores, en la preparación de los compositos, se han establecido unas condiciones estándar; por un lado, se ha observado que las dispersiones acuosas tanto de EGO como de GO a 1 mg/mL se mantienen suficientemente estables y concentradas para ser usadas como punto de partida para los procesos de síntesis de los materiales compuestos; y por otro lado, se ha optado por preparar los compositos sin modificar la concentración del acetato de zinc, en el volumen final de la mezcla reaccionante, que ha sido usada para la preparación de las partículas de ZnO. Así, en concordancia con lo mencionado anteriormente, se han preparado dispersiones acuosas del derivado de grafeno, a dicha concentración y ajustadas a pH 6.5, sobre las que es vertida una disolución acuosa del acetato de zinc al mismo pH, de manera que este último tenga una concentración de 0.1 M y conserve la relación porcentual deseada respecto del EGO o el GO, según sea al caso, en el volumen final de reacción.

3.5.1. Síntesis de GO

En la síntesis de óxido de grafeno (GO), el grafito (Gr) es inicialmente intercalado (GrI) y luego transformado en óxido de grafito (GrO) que es finalmente exfoliado para dar el material deseado; los detalles de este proceso han sido plasmados en la Figura 13.

Figura 13.

Protocolo de Síntesis del GO.

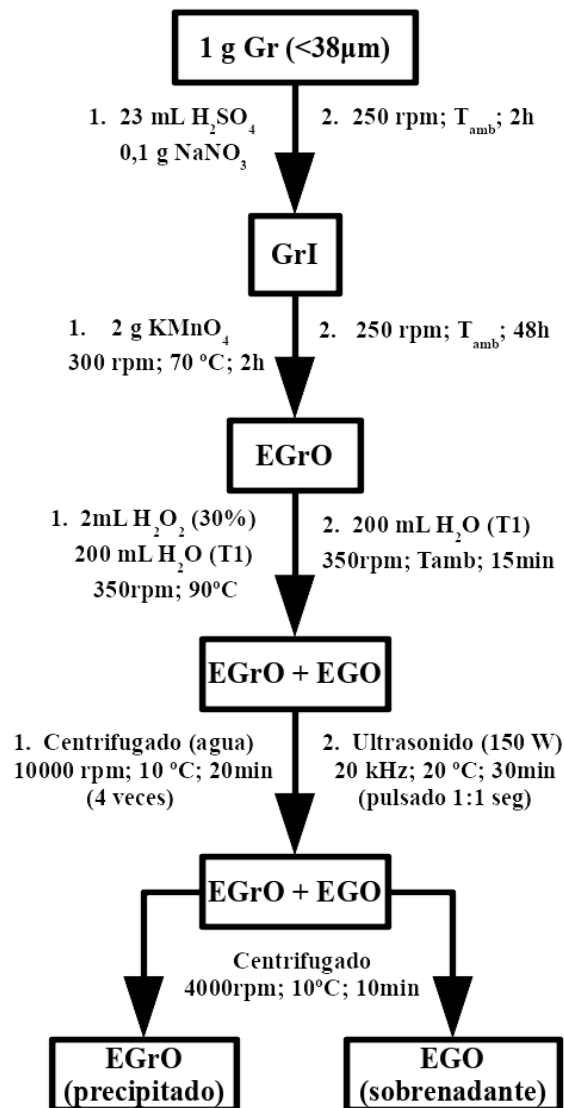


3.5.2. Síntesis de EGO

La Figura 14 muestra la magnitud y dirección en que se deben modificar, respecto del proceso de la Figura 13, las proporciones de los precursores, el tiempo de reacción y la temperatura para conducir a la formación de un grafeno oxidado preferentemente en los bordes.

Figura 14.

Protocolo de Síntesis de EGO.

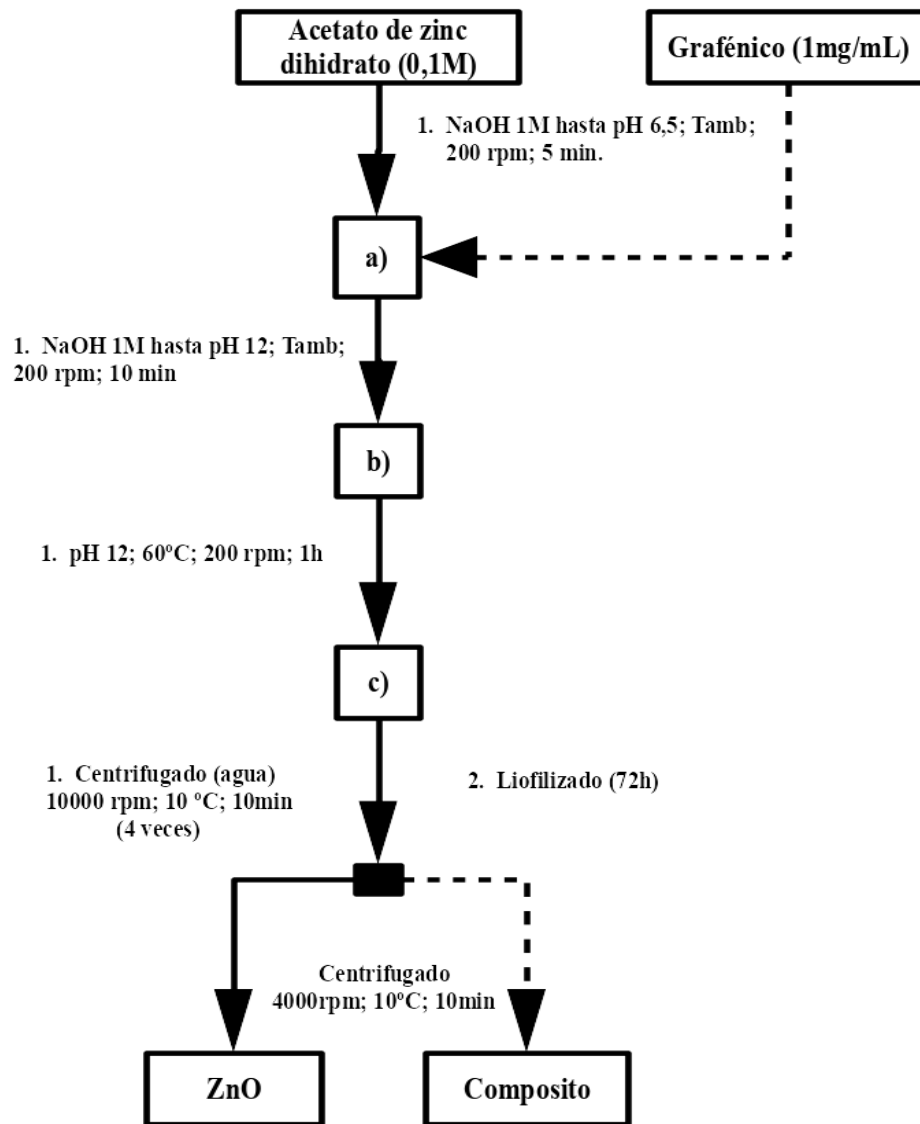


3.5.3. Síntesis de ZnO Particulado y Compositos con GO y EGO

En la Figura 15 se ha plasmado el proceso usado para la síntesis de las partículas de ZnO puro y, en líneas discontinuas, los pasos adicionales para obtener los materiales compuestos con los derivados de grafeno al 0.5%, 1.0%, 5.0% y 20.0% en masa.

Figura 15.

Protocolo de Síntesis de ZnO y Compositos.



De manera general, a) corresponde a una solución acuosa de acetato de zinc dihidrato o una mezcla acuosa de este con los derivados de grafeno, ajustadas a pH 6.5, según se trate de la síntesis del ZnO o de un composito respectivamente; b) es el resultado de llevar la mezcla anterior hasta pH 12 y mantenerla en agitación magnética de 200 rpm, durante 10 minutos, a temperatura de 25°C; c) es el resultado de continuar con la agitación sobre la mezcla de este último paso, durante 1 hora, pero a una temperatura de 60°C.

4. Análisis de Resultados

En este documento se ha reportado, únicamente y antes de la presentación de los resultados de degradación, la caracterización de los materiales compuestos que han presentado la mayor degradación de los fenoles en medio acuoso; esto obedece a que el desarrollo experimental se ha hecho considerando un uso racional de los recursos que se han puesto a disposición de este trabajo de investigación.

Inicialmente se han sintetizado 9 materiales donde uno corresponde al ZnO puro, cuatro a compositos del óxido metálico con distintas cargas de GO y otros cuatro con distintas cargas de EGO; tres de estos materiales, el ZnO puro y un composito con GO y otro con EGO que han presentado mayor constante de degradación, han sido seleccionados para hacer el proceso de caracterización.

4.1. Caracterización de los Materiales

En este apartado se compila la evidencia experimental que prueba la identidad de los materiales sintetizados en este trabajo de investigación.

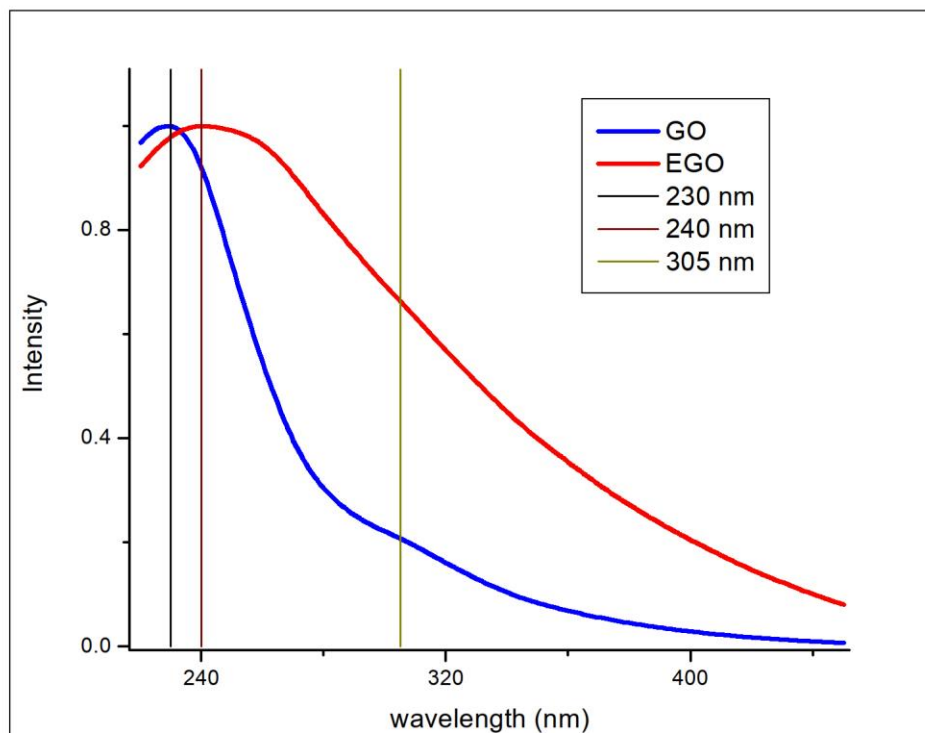
4.1.1. GO y EGO

Los derivados de grafeno han sido ampliamente abordados en la literatura y sus características morfológicas como funcionales se tienen identificadas por técnicas como las que siguen:

UV-VIS.

Figura 16.

Absorción UV-VIS: GO y EGO.



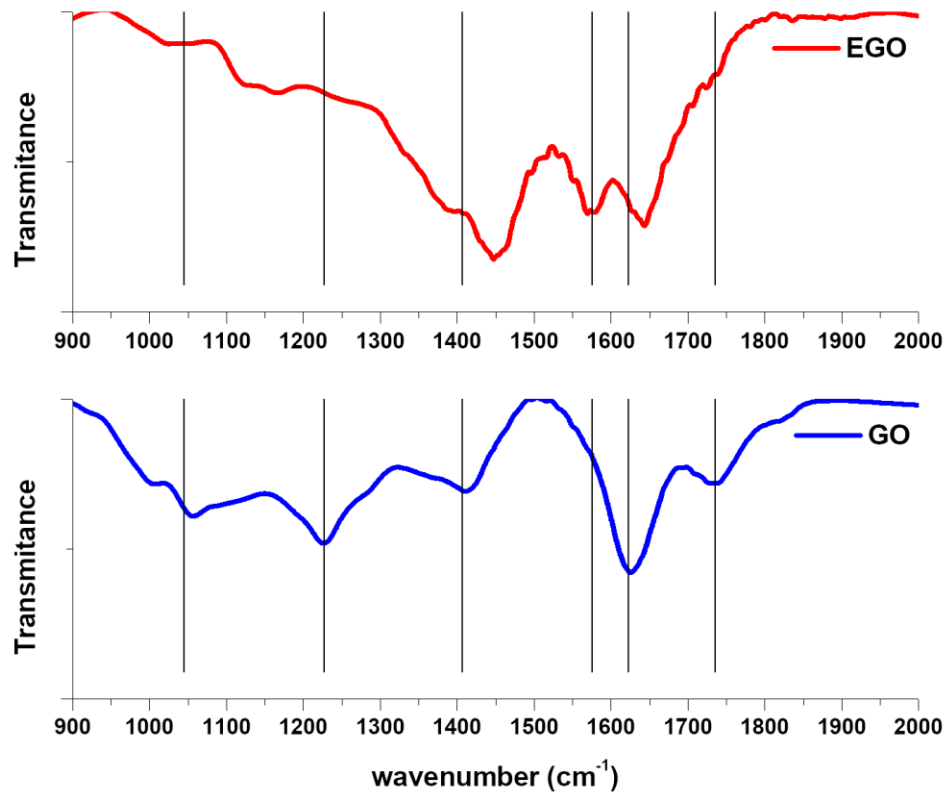
En virtud de los dos tipos de transiciones mencionadas en la sección 3.1.7 y claramente apreciables desde los espectros de absorción UV-VIS, normalizados al máximo valor, de la Figura 16, se puede inferir que el aporte de los carbonilos y carboxilos, relativo al aporte de la

red de carbonos sp^2 , es mayor en EGO que en GO (Li et al., 2012); esto indica que la mayor parte del contenido de oxígeno, en el primero respectivamente, está involucrado en los grupos funcionales asociados a la periferia de la hoja de grafeno.

También se ha observado que el máximo del GO, respecto del máximo del EGO, está desplazado hacia el azul; este corrimiento puede ser asociado a una menor población de OH, que implica que el contenido de oxígeno del GO se debe principalmente a la existencia de grupos epoxi en el plano basal de la lámina de grafeno, o simplemente al menor aporte de la señal en 305 nm en su perfil de absorción.

FTIR. A la vista de los registros obtenidos por esta técnica, mostrados en la Figura 17, se puede apreciar que GO y EGO difieren en las proporciones relativas de los grupos funcionales que, según los modelos, aparecen con mayor frecuencia en la estructura y configuran las diferencias en comportamiento químico y físico de estos materiales.

Se ha identificado que la banda en 1045 cm^{-1} , correspondiente al grupo epoxi, ha sido fácilmente apreciable o resuelta en el espectro del GO, distinto a lo observado en el espectro del EGO, indicando que en su estructura existe una mayor proporción de este tipo de enlaces y dando coherencia a lo observado por espectroscopia de absorción UV-VIS; misma situación se puede apreciar en los 1227 cm^{-1} pues la banda de los OH no es apreciable en EGO pero visible en GO, reforzando la idea de que este último posee el plano basal más oxidado respecto del primero.

Figura 17.*FTIR: GO y EGO.*

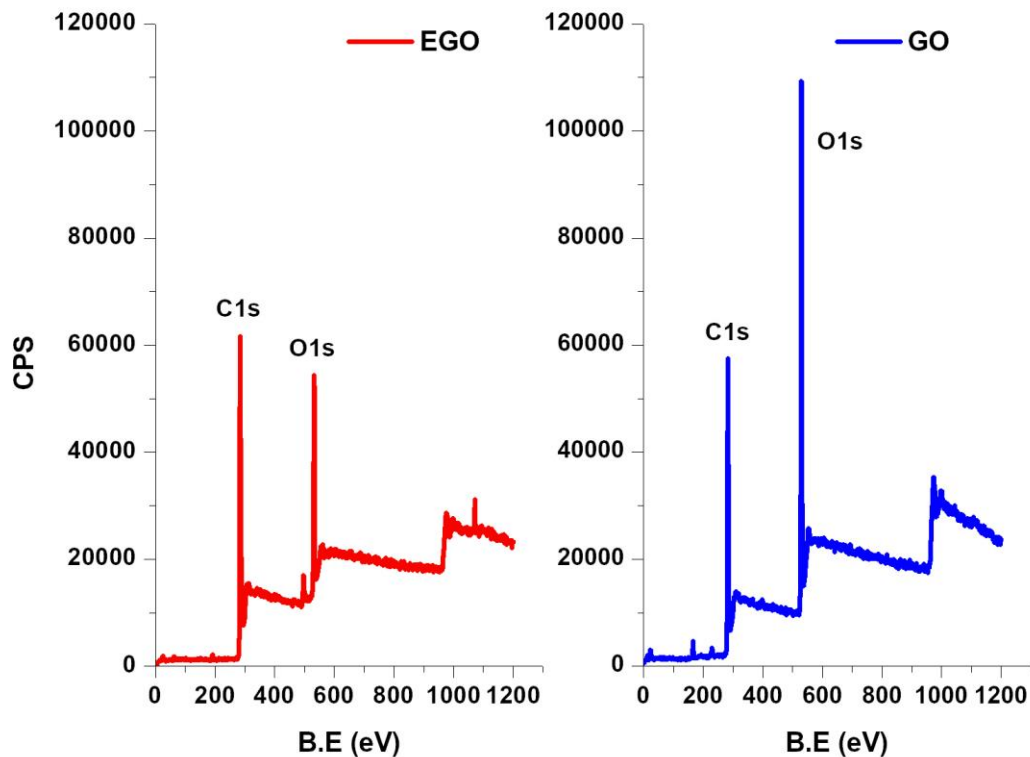
Las señales en 1623 cm^{-1} y 1576 cm^{-1} del dominio sp^2 son apreciables en ambos espectros, sin embargo, la segunda se puede apreciar notablemente menos intensa, respecto de la primera, en el GO, implicando que la oxidación que da origen a este material conduce a una mayor perturbación de la aromaticidad de la red de carbonos.

Las señales en 1407 cm^{-1} y 1736 cm^{-1} típicas de los carboxilos y carbonilos, mejor resueltas y con la banda de los carboxilos más intensa en el primero; esto implica que la oxidación se ha dado preferencialmente en los bordes de las hojuelas del grafito para dar el EGO.

XPS. Tanto la Tabla 14 como los espectros XPS de la Figura 18 muestran que la relación C/O es menor para el GO que para el EGO; esto es porque en el proceso de síntesis de EGO la oxidación es menos fuerte y solo se logra acceder a los carbonos más inestables en la periferia o bordes de las hojas de grafeno.

Figura 18.

XPS full-scan: GO y EGO.



La descomposición de la señal C1s, en sus componentes gaussianas y usando el software CasaXPS como se muestra en las figuras Figura 20 y Figura 19, da las aportaciones a la señal total, en términos del área bajo la curva, que han sido consignadas en la Tabla 15; esta evidencia indica que tanto la relación carbono sp^3 vs carbonos sp^2 como la proporción de carbonos

involucrados en grupos funcionales oxigenados son menores para el EGO, en coherencia con la relación C/O observada en los espectros en full-scan.

Tabla 14.

Porcentaje de las Señales C1s y O1s de EGO y GO.

Especie	C (%)	O (%)
EGO	80.84	19.16
GO	61.44	38.56

Desde los valores consignados en la Tabla 15 se ha determinado que la relación porcentual entre los carbonos que exclusivamente hacen parte de los grupos funcionales epoxy, hidroxi, y carbonilos/carboxilos, corresponden a 42%, 44% y 14% para el GO y a 44%, 47% y 9% para el EGO, respectivamente, lo que indica que la oxidación evoluciona incorporando la misma proporción de grupos funcionales y desde el borde hacia el interior de la lámina.

Tabla 15.

Descomposición de la Señal C1s de GO y EGO.

Señal	Abundancia (%)	
	GO	EGO
Csp ²	14,11	51,62
Csp ³	22,47	25,02
C – OH	28,01	11,08
C – O – C	26,31	10,16
C = O	09,10	02,12

Figura 20.

XPS: señal C1s del GO.

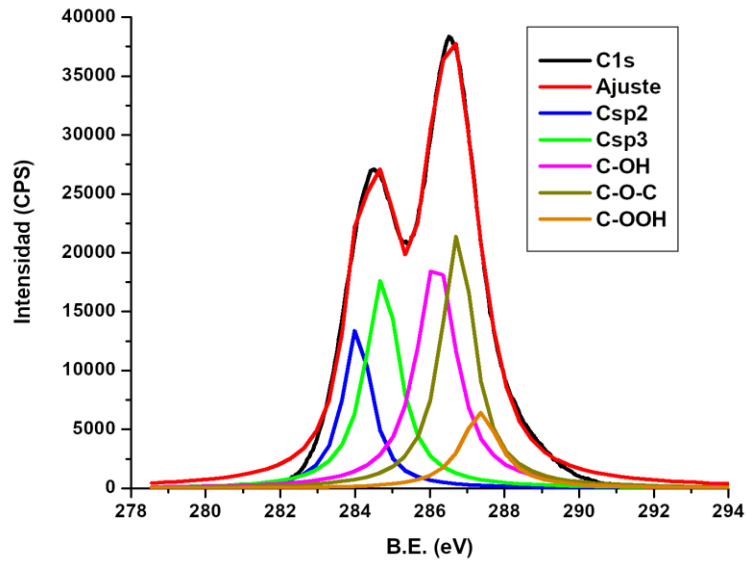
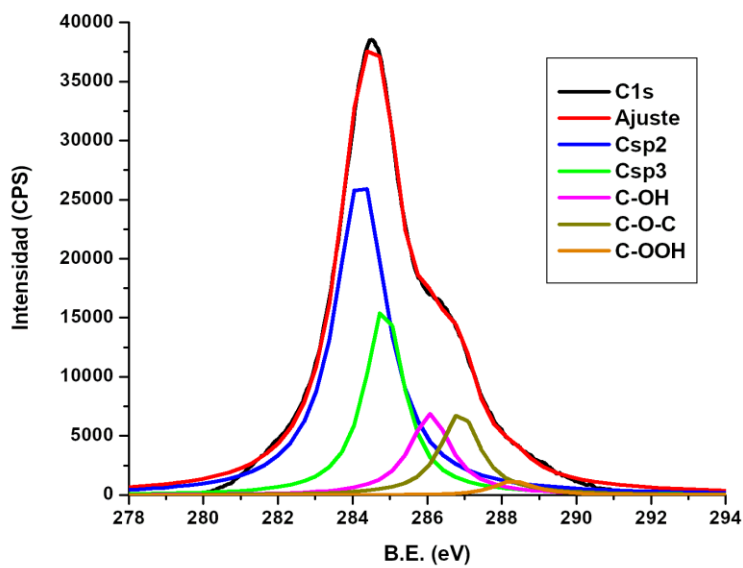


Figura 19.

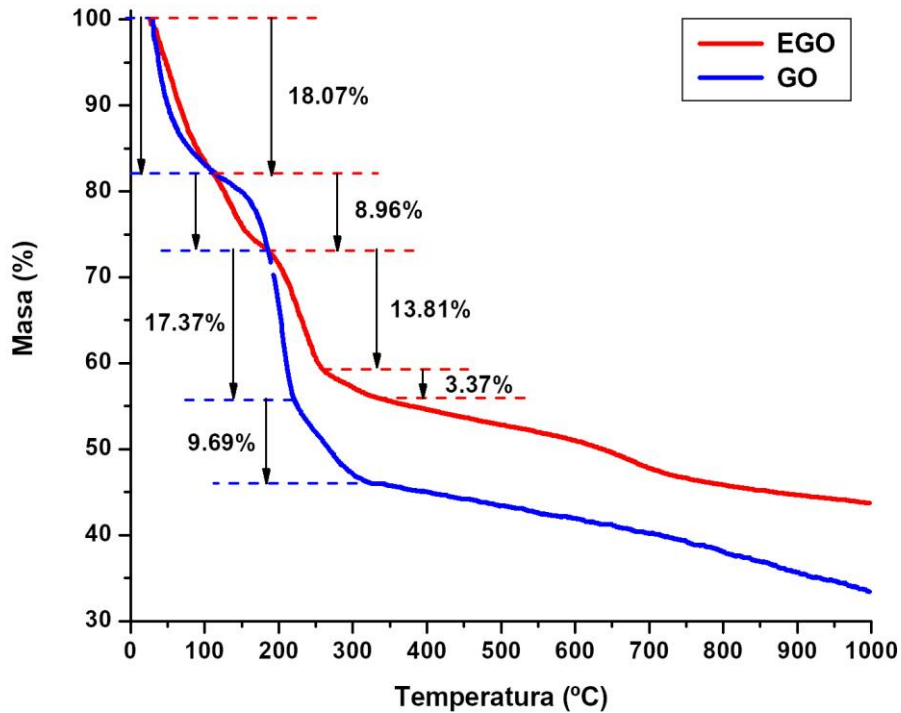
XPS: Señal C1s del EGO.



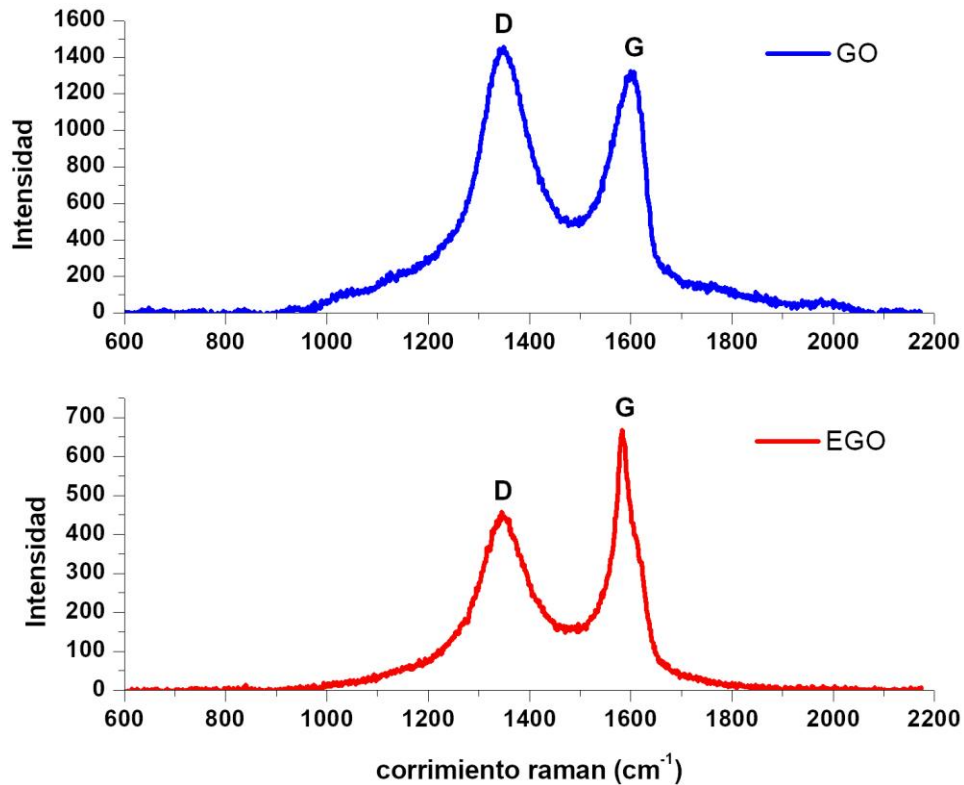
TGA. El comportamiento de los derivados de grafeno, GO y EGO, sometidos a una rampa de calentamiento de 5°C/min y atmósfera controlados, ha quedado plasmado en la Figura 21. Las termogravimetrías de estos materiales difieren en el intervalo de 150 – 170 °C donde EGO experimenta una pérdida rápida de masa, al inicio de este rango, asociada a su mayor población de grupos térmicamente más inestables como los carboxilos, anhídridos y lactonas, desorbidos en forma de CO₂, mientras que GO experimenta una rápida pérdida de masa, al final de dicho rango, asociado a los grupos carbonilos, fenoles y éter desorbidos en forma de CO; sin embargo, coinciden en que exhiben una pérdida de masa por desorción de agua superficial y otra que involucra tanto la liberación del agua interlaminar como la descomposición de grupos epoxi y organosulfatos, que ocurre a mayor velocidad y extensión para el GO en los rangos de 30 – 125 °C y de 250 – 300 °C respectivamente. Finalmente, ambos derivados del grafeno han exhibido, por encima de los 300°C, una constante pérdida de masa que además de estar asociada a la salida del ácido sulfúrico interplanar y la descomposición gradual de las hojas de grafeno se presenta ligeramente más rápida y extensa en el GO. Este comportamiento muestra que EGO presenta, respecto del GO, un menor contenido de agua interplanar coherente con la menor población de grupos funcionales oxigenados asociados a su plano basal, sin embargo, la cantidad de agua adsorbida sobre la superficie del material es igual; esto implica que existe una verificación, desde los perfiles termogravimétricos, de que EGO corresponde estructuralmente a hojas de grafeno con grupos funcionales relacionados a su periferia, según los modelos adoptados sobre el óxido de grafeno.

Figura 21.

TGA: GO y EGO.

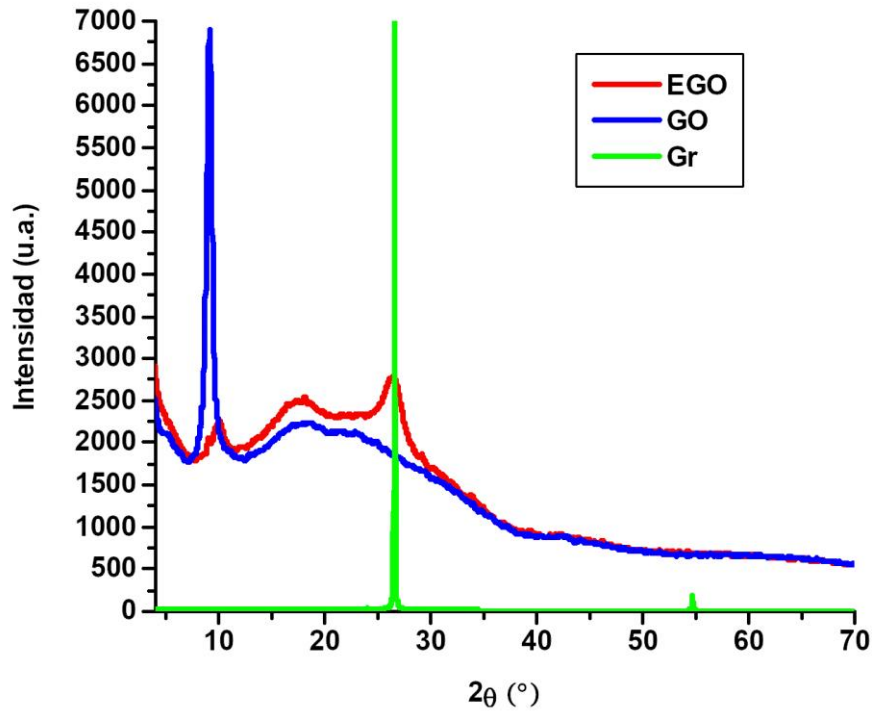


Raman. La Figura 22 muestra que EGO tiene un dominio sp^2 menos perturbado que GO; esto se ha deducido de la relación entre la intensidad de la banda D (1350 cm^{-1}) asociada al desorden introducido en la estructura aromática del grafeno, y la banda G (1580 cm^{-1}) asociada con las vibraciones de los pares de átomos de carbono sp^2 tanto del plano como de las cadenas unidas a este, la cual resulta ser menor para el EGO; también se ha observado que este último mantiene una red carbonada más regular debido a que el ancho de la banda G es menor que para el GO.

Figura 22.*Raman: GO y EGO.*

DRX. La Figura 23 muestra los difractogramas de los derivados de grafeno y del grafito.

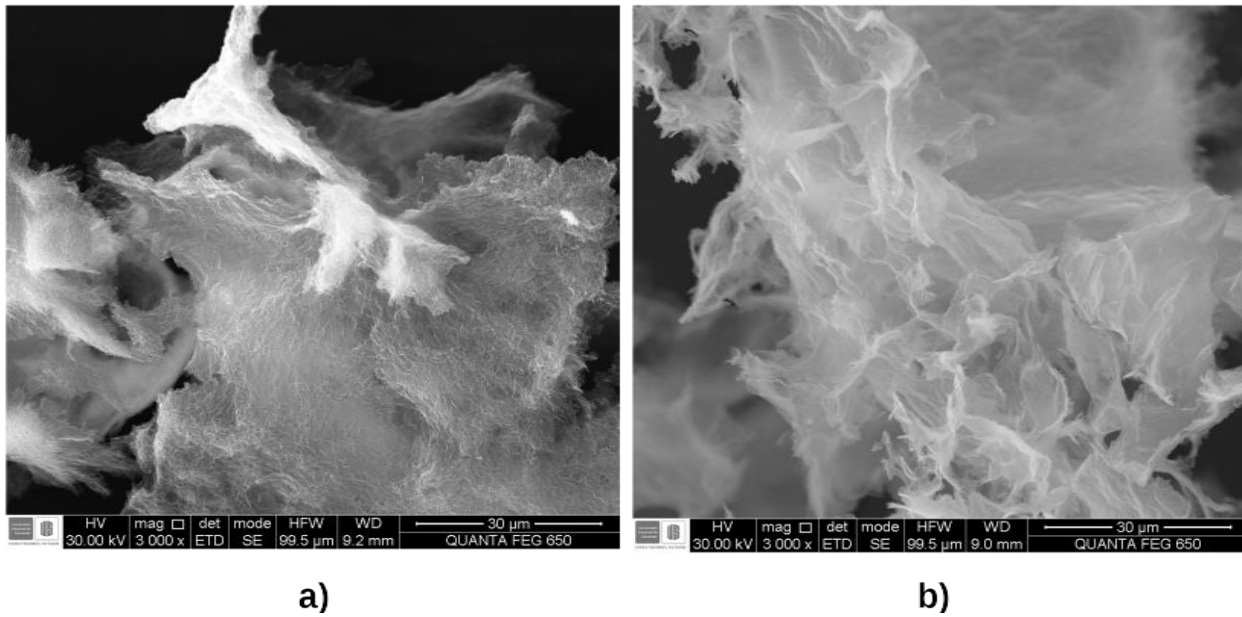
Se ha visto que EGO no solo logra exhibir la señal sobre 26°, típica del grafito, sino que también conserva la señal en 9° así como el fondo típico del GO, dejando claro que EGO exhibe características de los otros dos materiales. También se puede notar que los derivados de grafeno, GO y EGO, presentan señales más anchas que el grafito indicando que con la oxidación se pierde cristalinidad característica del grafito.

Figura 23.*DRX: GO, EGO y Gr.*

SEM. Las imágenes de la Figura 24 han mostrado que GO, a diferencia de EGO, presenta una apariencia corrugada; esto podría ser una consecuencia de las fuerzas que se generan entre los grupos funcionales oxigenados cercanos y, según el modelo, dispersos sobre toda su superficie, distinto a EGO donde los grupos funcionales han sido selectivamente introducidos en los bordes del grafeno.

Figura 24.

SEM: a) GO y b) EGO.



4.1.2.ZnO

En este apartado se presenta la evidencia experimental que ha demostrado la identidad del ZnO obtenido por el método sol-gel.

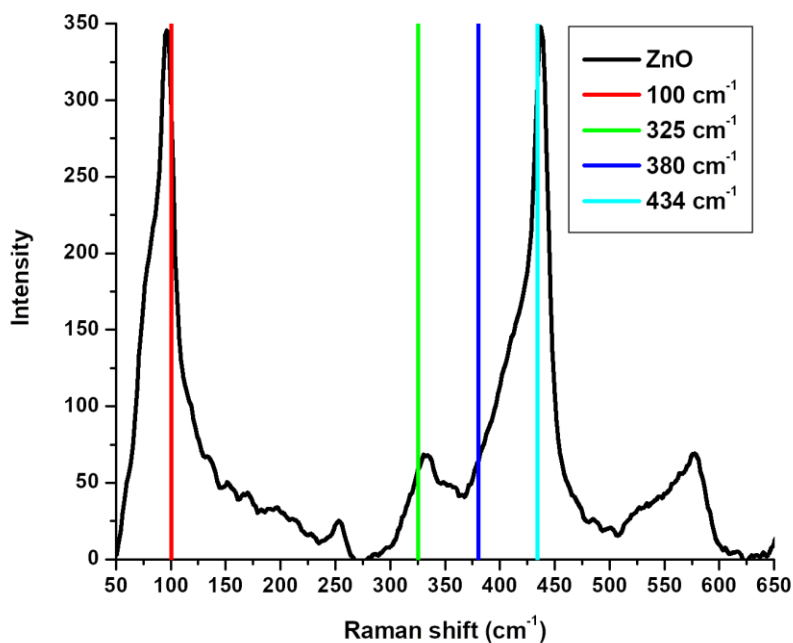
Previo a la síntesis se ha demostrado que, bajo las condiciones del protocolo establecido, se forma el complejo tetrahidroxocincato, precursor de la estructura del ZnO, como la especie de Zn^{2+} más abundante a pH superior de 11 (ver **Apéndice A**).

También se ha seguido la reacción, usando espectroscopia UV, y se ha podido establecer que la estructura del óxido metálico se ha hecho claramente evidente después de llevar el medio de reacción a pH 10 y dejar reaccionar a temperatura de 60°C por una hora (ver **Apéndice B**).

Raman. El conjunto de señales que, en el espectro de la Figura 25, se ha resaltado con líneas de colores, han coincidido con aquellas que caracterizan la estructura wurtzita del ZnO compiladas en la sección 3.1.2.

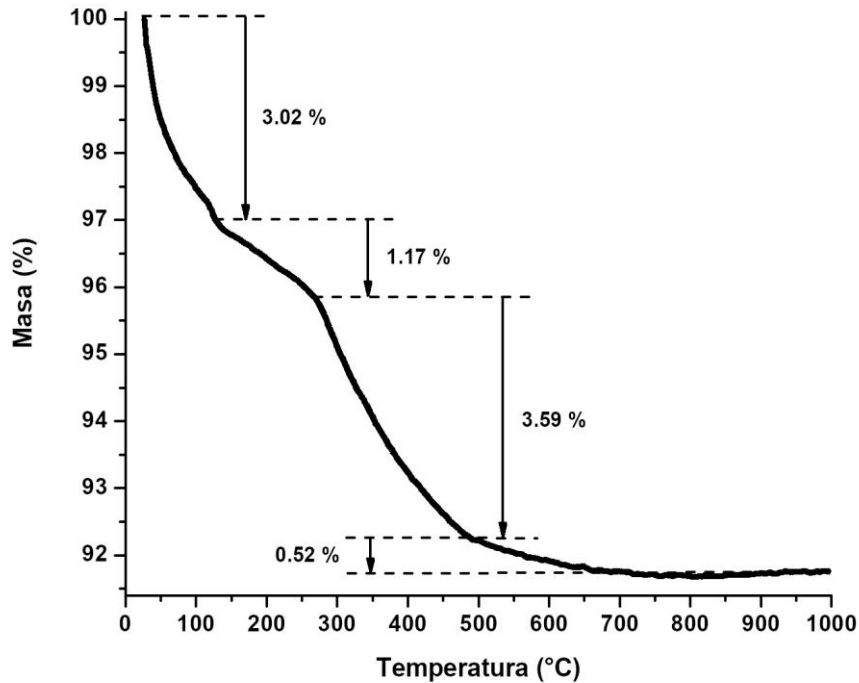
Figura 25.

Raman: ZnO.



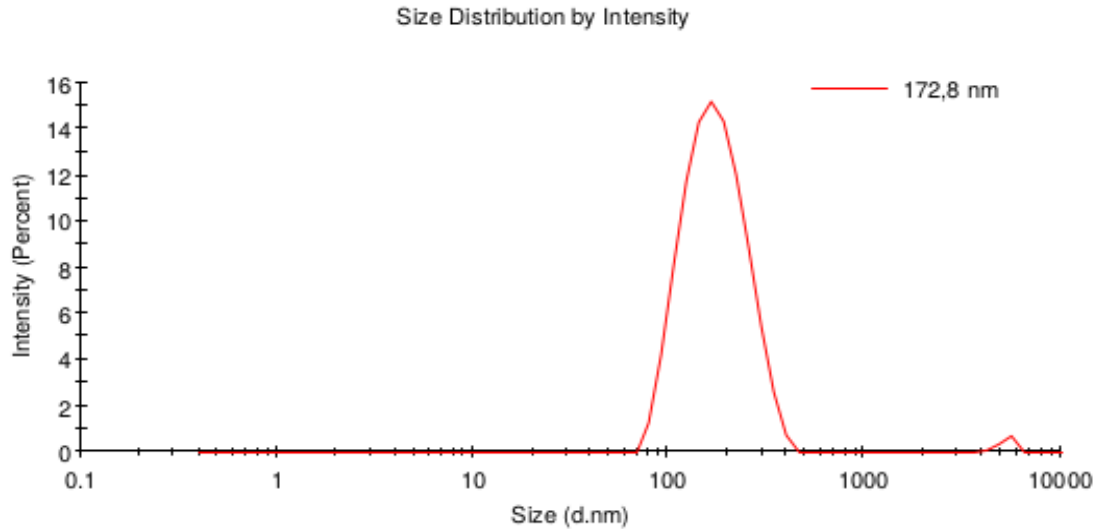
También se debe anotar que el perfil afilado de dichas señales es índice de una buena cristalinidad en el óxido metálico sintetizado.

TGA. Cuando el ZnO sintetizado es sometido a un aumento de temperatura, desde los 30 a 1000 °C, con una rampa de calentamiento constante, de 5°C/min, experimenta una pérdida de masa como la que se muestra en la termogravimetría de la Figura 26.

Figura 26.*TGA: ZnO.*

Se puede apreciar que, al final del protocolo de calentamiento, el material sintetizado ha perdido un 8.30% de su masa inicial, distribuida en un 3.02% de agua adsorbida superficialmente, un 1.17% en la descomposición de los subproductos de la reacción de síntesis, un 3.59% de la desorción de agua intersticial y un 0.52% en otras reacciones de descomposición. Estos resultados defienden que el proceso de síntesis ha llevado a una buena conversión de los precursores al material deseado.

DLS. La distribución de tamaños de partícula, mostrada en la Figura 27, se ha obtenido a partir de medidas de la dispersión dinámica de luz realizada en una suspensión acuosa del ZnO sintetizado.

Figura 27.*DLS: ZnO.*

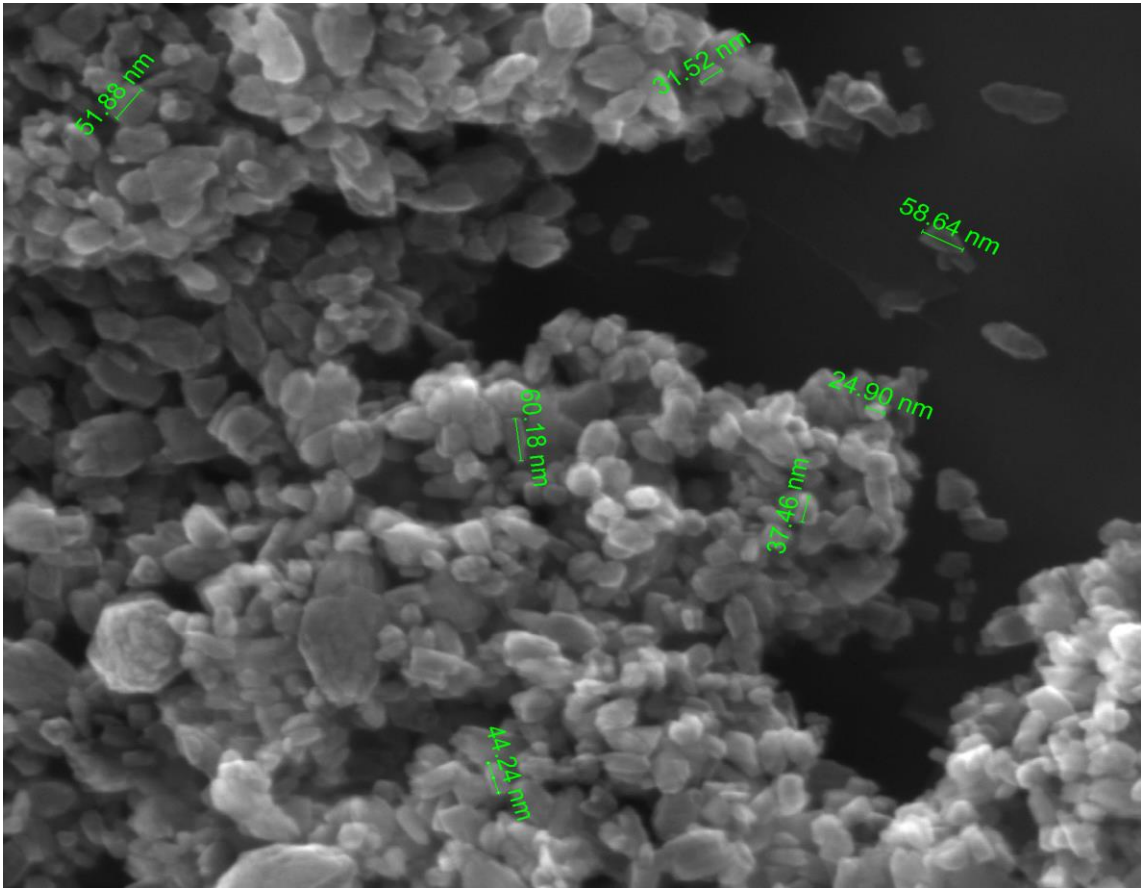
El gráfico de distribución de tamaños muestra un tamaño promedio de 172.8 nm, sin embargo, se debe tener en cuenta que, durante las mediciones, dicho máximo registra inicialmente en valores menores y, conforme evoluciona la acumulación de las lecturas, este va virando hacia dicho valor final; este comportamiento sugiere que las partículas son muy susceptibles de aglomeración.

SEM. La microscopia, en la Figura 28, muestra que las partículas de ZnO han adoptado una morfología laminar y, a pesar de que la finalidad de SEM es la determinación de características morfológicas, ha sido posible notar una amplia dispersión de tamaños donde dominan aquellas con dimensiones inferiores a la medida promedio conseguida por la técnica DLS; este resultado supone que dichas partículas presentan una alta tendencia a la aglomeración,

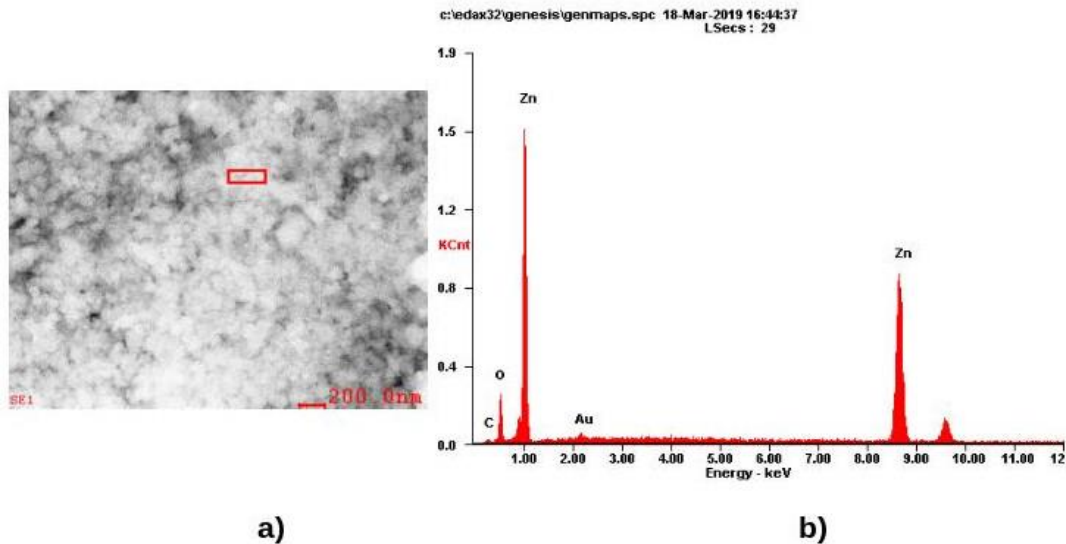
aspecto que también ha sido probado en la dificultad que se presenta al tratar de redispersar el material una vez se ha purificado y secado.

Figura 28.

SEM: ZnO.



EDS. A través de esta técnica se ha podido descartar la presencia de Na y C, asociados con los precursores NaOH y $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{-COO})_2$ respectivamente para la síntesis del ZnO, lo que prueba que el protocolo de purificación o limpieza de las partículas y, por ende, de los compositos ha sido efectivo.

Figura 29.*EDS: ZnO.*

La Tabla 16, resumiendo los resultados relacionados a la Figura 29, muestra que el material obtenido exhibe una relación atómica cercana al 1:1, entre el zinc y el oxígeno, que se esperaría para la fórmula ZnO del material; la proporción de Zn, ligeramente superior, estaría relacionado con las vacancias de oxígeno.

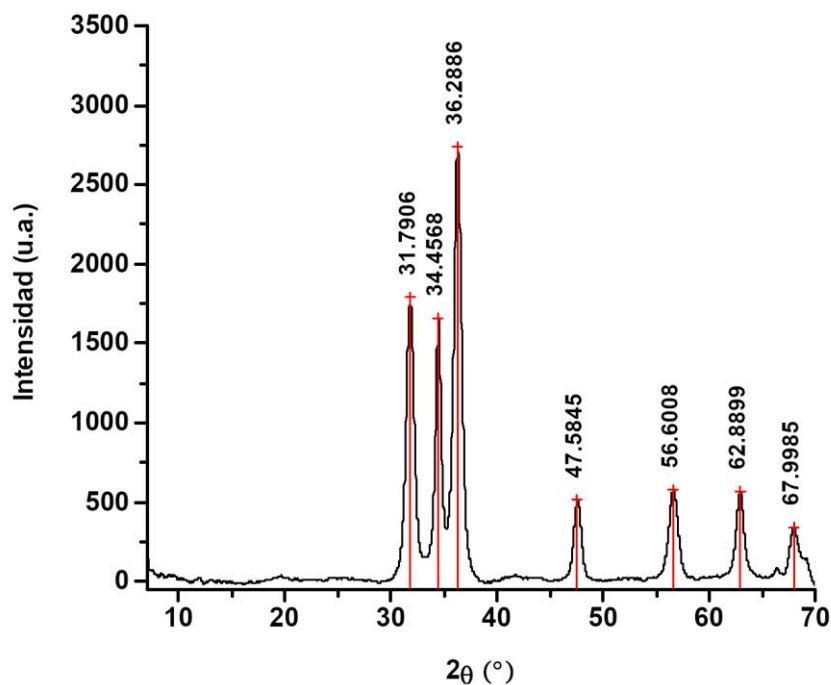
Tabla 16.*Análisis Elemental por EDS del ZnO.*

Elemento	Wt (%)	At (%)
CK	2,84	9,65
OK	16,2	41,2
AuM	3,40	0,70
ZnK	77,6	48,4

DRX. Se ha podido comprobar que las señales registradas en el difractograma del ZnO sintetizado, apreciado en la Figura 30, se corresponden con las señales típicas de la fase wurtzita del ZnO, identificada y cuantizada al 100% con ayuda del software QuadX (ver **Apéndice E**).

Figura 30.

DRX: ZnO.

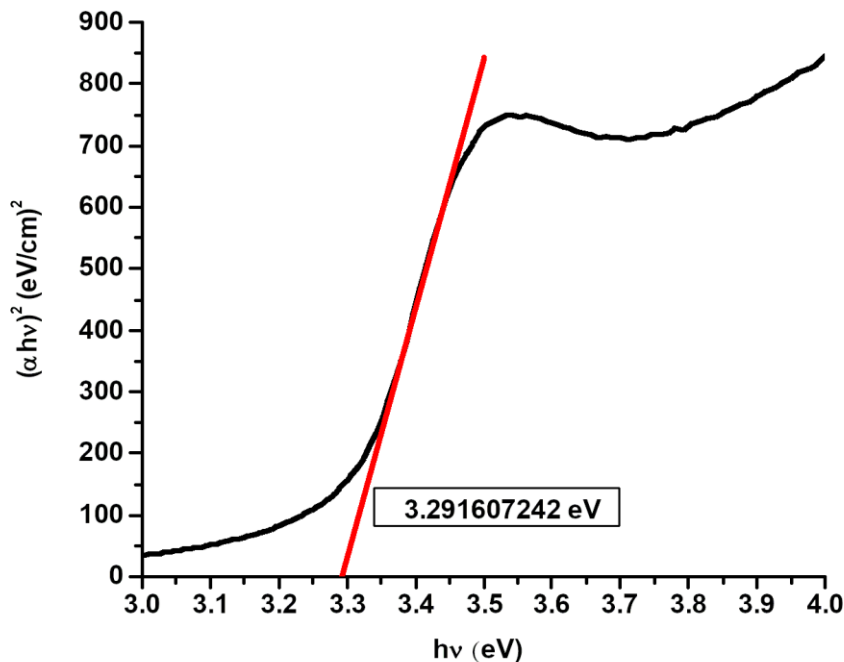


A partir de las señales indicadas en la Figura 30 y la ecuación del numeral 3.1.5 ha sido posible determinar que los cristales presentan tamaños de 5.93 ± 0.31 nm, sin embargo, este valor dista del obtenido por la técnica DLS implicando que el material sintetizado es policristalino, es decir, que las partículas están formadas por pequeños cristales (Bhatia & Verma, 2017).

UV-VIS. A partir del espectro de absorción UV-VIS del ZnO y de la ecuación de Kubelka-Munk ha sido posible obtener el gráfico de la Figura 31, desde el que se ha podido calcular el valor de 3.29 eV para la bandgap de dicho material; este parámetro ha resultado casi igual al valor de 3.27 eV reportado en la literatura, de manera que el material sintetizado requiere una energía de excitación similar a la obtenida en otros trabajos.

Figura 31.

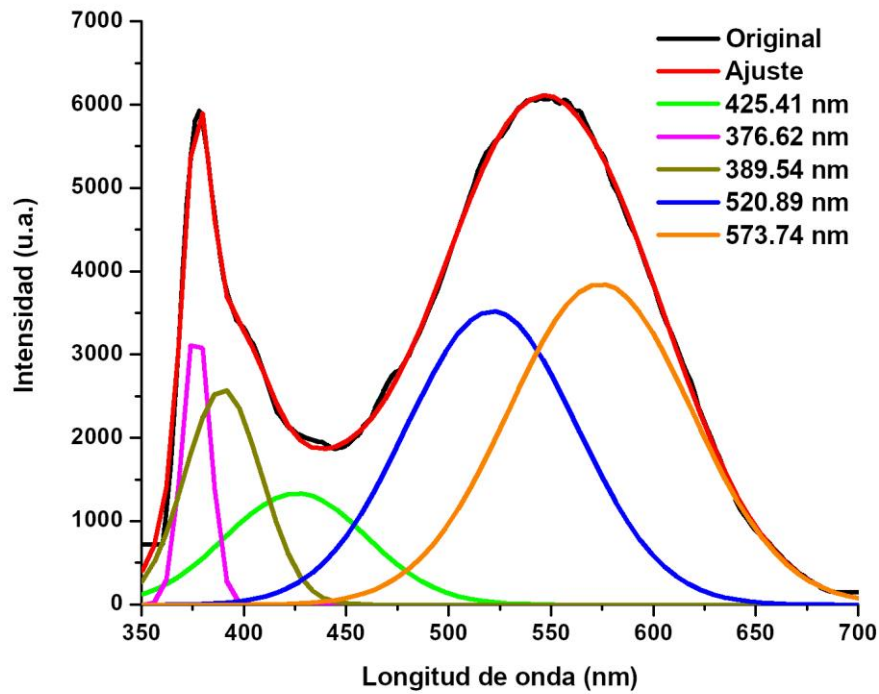
Absorción UV-VIS: bandgap del ZnO.



Fluorescencia. La descomposición del espectro de emisión ha revelado el tipo de defectos en los cristales del ZnO sintetizado, como es apreciado en la Figura 32, y su aporte en relaciones porcentuales de áreas bajo la curva, como han quedado consignados en la Tabla 19.

Figura 32.

Fluorescencia: Emisión del ZnO con Excitación a 340nm.

**Tabla 17.**

Porcentaje de Defectos Superficiales en el ZnO.

Posición Espectral (nm)	Aporte (%)
376,62	5,22
389,54	11,07
425,41	10,62
520,89	33,67
573,74	39,42

Las dos bandas centradas cerca de 520 nm y 580 nm, ambas en el rango visible y relacionadas a estados vacantes de oxígeno simple y doblemente cargadas (V_o^+ y V_o^{++}) respectivamente, comprenden el mayor aporte a la señal total.

4.1.3. Compositos

A continuación, se presenta la caracterización de los materiales compuestos que han presentado la mayor actividad, denominados como ZnO@GO (1%) y ZnO@EGO (0,5%) y que, de ahora en adelante, se les etiquetara simplemente como ZnO@GO y ZnO@EGO respectivamente.

La síntesis de los compositos requiere que la suspensión de material grafénico y la solución del precursor de Zn^{2+} , ajustadas a pH 6.5, sean mezcladas hasta alcanzar el equilibrio; a esta condición se llega después de agitar la mezcla anterior, durante 20 minutos y en donde se ha determinado que cada gramo de EGO adsorbe 217 mg del catión divalente, comparado con los 354 mg del ion por cada gramo de GO (Kabiri et al., 2017). (ver **Apéndice C**).

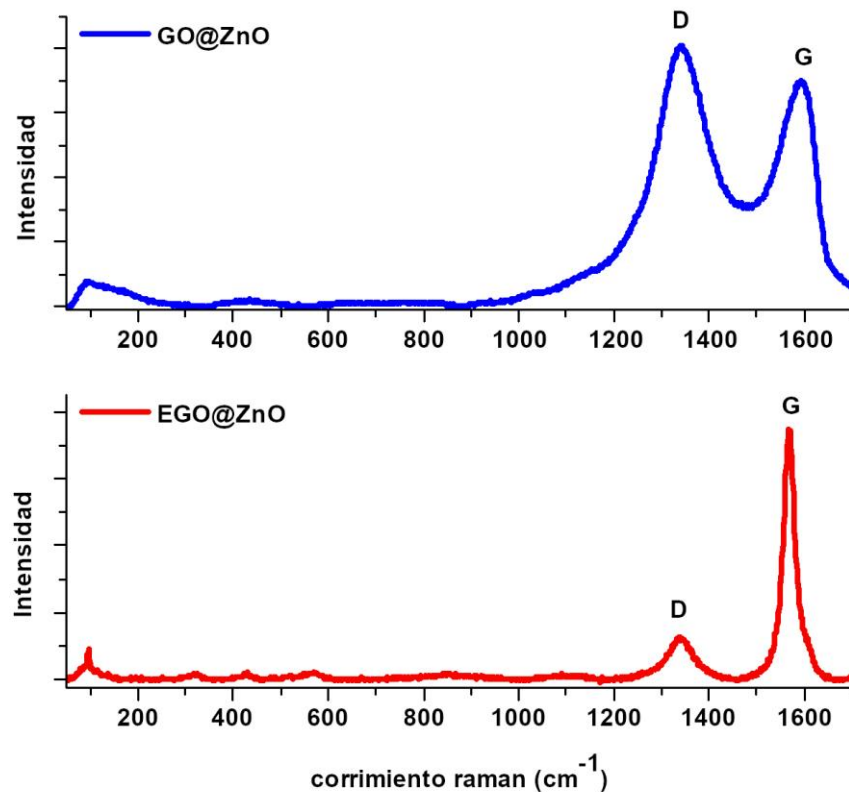
La preparación de compositos con cargas de material grafénico superiores al 20% no fue exitosa, pues bajo estas condiciones se presenta una alta tendencia al desprendimiento de las partículas de ZnO dando materiales con una apariencia heterogénea (ver **Apéndice D**).

Raman. La Figura 33 muestra que el espectro raman de ZnO@EGO, respecto del espectro raman de EGO en la Figura 22, presenta su banda D notablemente menos intensa que la banda G, sin embargo, este comportamiento no se aprecia o es insignificante cuando se comparan los espectros raman del composito ZnO@GO de la Figura 33 y del GO en la Figura 22; esto indica que, durante la formación del composito, el derivado de grafeno sufre una

reducción química que no conduce a la regeneración de la estructura sino a una inhibición de la perturbación, sobre la red carbonada, cuando los grupos funcionales oxigenados son retirados por desoxigenación, pues la síntesis de GO introduce huecos considerados no regenerables y cuyo efecto, sobre la regularidad de la red carbonada, no desaparece por reducción química quedando la banda D inalterada.

Figura 33.

Raman: Compositos de ZnO con GO (arriba) y EGO (abajo).

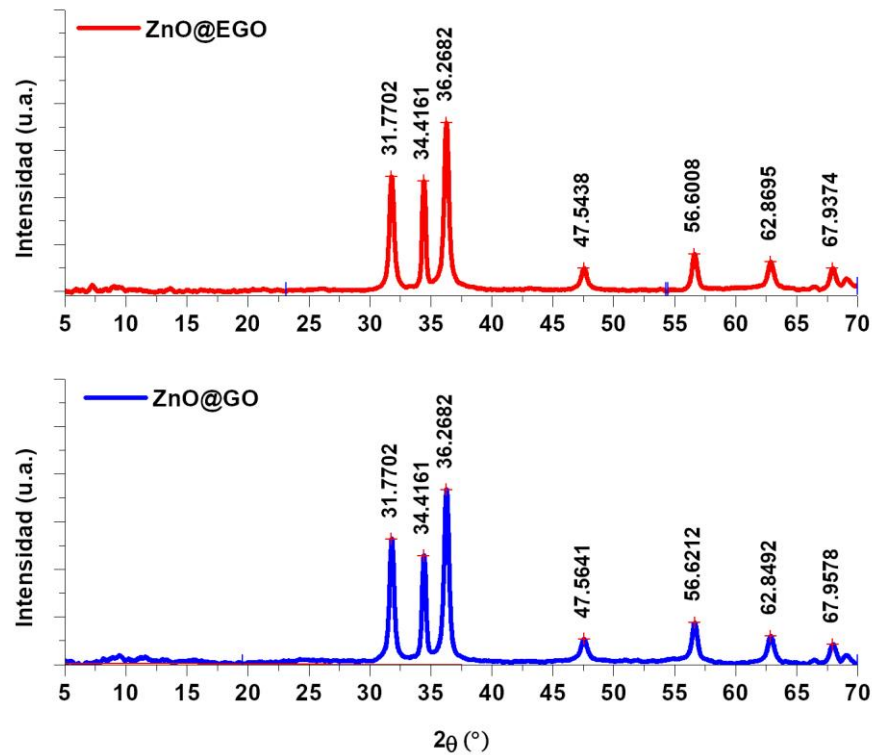


También se ha observado que el espectro del composito a base de EGO presenta las señales cercanas a 100 cm⁻¹ más afiladas, indicando que el ZnO que hace parte de dicho material es de mayor cristalinidad que aquel en su homologo a base de GO.

DRX. La Figura 34 muestra que la estructura wurtzita del ZnO se sigue formando incluso cuando en el medio de reacción, durante el proceso de síntesis de los materiales compuestos, está disperso el derivado de grafeno, sea GO o EGO.

Figura 34.

DRX: Compositos de ZnO con EGO (arriba) y GO (abajo).



Las señales del componente gráfénico no se ven con claridad, posiblemente debido a que el porcentaje en masa de estos, dentro de la fórmula de los compositos, es muy baja; también podría ser debido a que el ZnO se ubica cubriendo toda la superficie de la red gráfénica como se

puede ver en las imágenes SEM (Figura 38); o finalmente es debido a que los derivados de grafeno presentan una baja cristalinidad.

La técnica de difracción de rayos X, junto con el uso de la ecuación de Debye-Scherrer, ha permitido el cálculo del tamaño de los cristales de ZnO; los resultados para el óxido metálico puro y en los compositos se resume en la Tabla 18.

Tabla 18.

Tamaño de Cristal del ZnO a partir de Medidas de DRX.

Material	Tamaño del ZnO (nm)
ZnO	$5,93 \pm 0,31$
ZnO@EGO	$7,55 \pm 0,78$
ZnO@GO	$6,79 \pm 1,44$

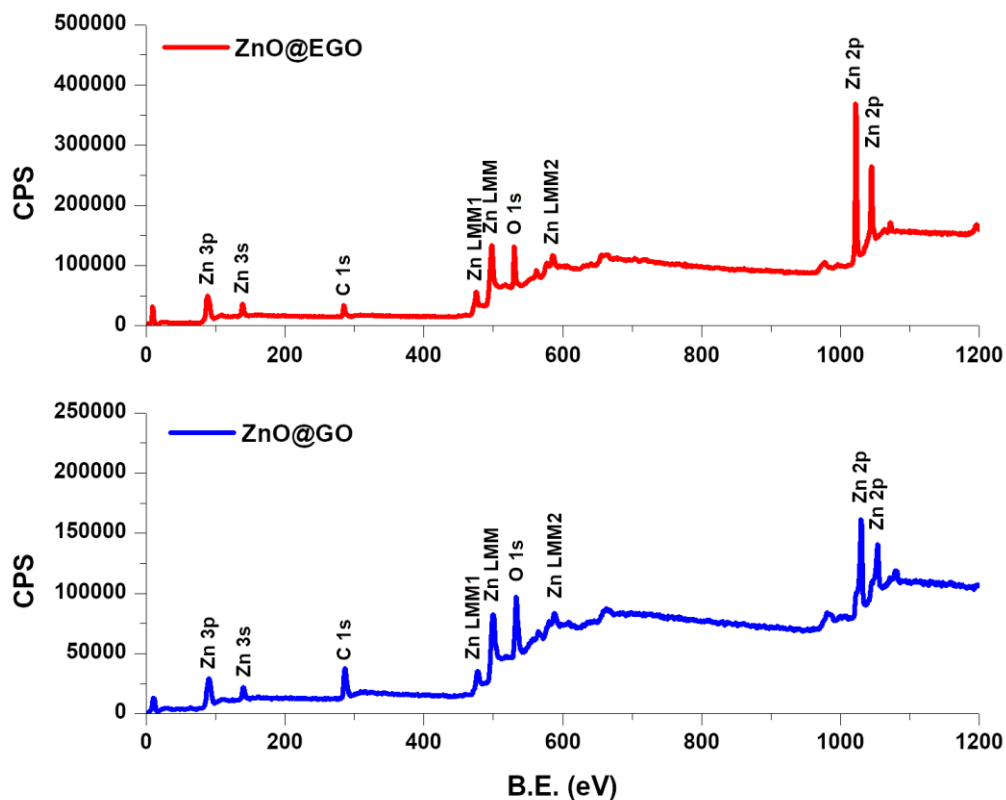
La Tabla 18 muestra que la presencia del material grafénico, en el medio de formación de las partículas de ZnO y durante el proceso de síntesis, conduce al crecimiento de cristales con valores de tamaño promedio ligeramente más grandes que en caso del óxido de cinc puro, pero mucho más pequeñas que las partículas en los compositos también un material policristalino.

XPS. En la Figura 35 se han registrado los perfiles XPS de los compositos de ZnO con derivados de grafeno, en full-scan, que han exhibido mayor actividad hacia la degradación fotocatalítica del fenol, 2-nitrofenol y 2-clorofenol en agua; en estos se ha podido apreciar que ambos compositos exhiben las mismas señales relacionadas al Zn, O y C pero con intensidades relativas distintas originadas en las diferencias en la proporción y tipo de derivado grafénico en los compositos.

XPS permite, en su modo de alta resolución, la posibilidad de observar las señales independientes de cada elemento; para el caso de este trabajo de investigación interesa la señal Zn2p cuyo perfil aparece, en la Figura 36, como un doblete tanto en el ZnO puro como en los materiales compuestos.

Figura 35.

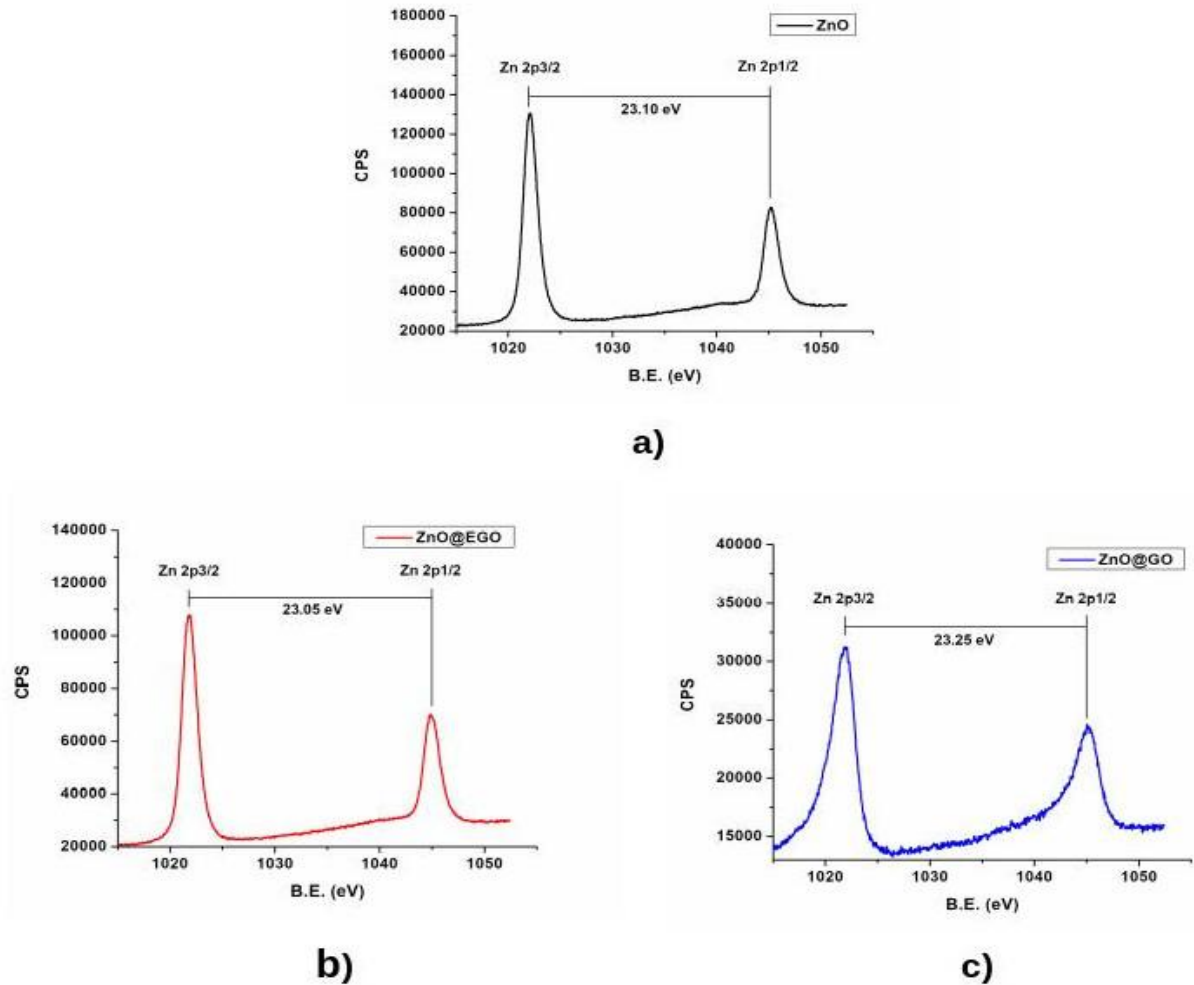
XPS full-scan: Composito de ZnO con EGO (arriba) y GO (abajo).



Los resultados mostrados en la Figura 36 indican que las dos bandas de la señal Zn2p están separadas por una brecha energética cercana a los 23 eV que, según (Demirci et al., 2019), corresponden al Zn^{2+} involucrado en el enlace Zn – O de la estructura del ZnO, visibles en los tres materiales referenciados.

Figura 36.

XPS: Señal Zn2p de a) ZnO y los Compositos de b) EGO y c) GO.



Las posiciones espectrales en la Tabla 19 revelan que las señales Zn2p de los compositos, respecto del ZnO puro, presentan corrimientos hacia valores de energía mayor cuyo origen se ha explicado como una transferencia de electrones desde la banda de conducción del ZnO hacia los derivados del grafeno, resultando en una disminución de la densidad electrónica del ion Zn^{2+} e indicando una gran interacción entre el óxido metálico y el material grafénico (Wu et al., 2015).

Tabla 19.*Posición de las Señales Zn2p en el ZnO y Compositos.*

Composito	Zn 2p3/2 (eV)	Zn 2p1/2 (eV)
ZnO	1021,85	1044,90
ZnO@EGO	1023,21	1046,26
ZnO@GO	1022,05	1045,15

Fluorescencia. En la Figura 37 se puede apreciar que los compositos, luego de ser excitados con radiación a 340 nm y respecto del ZnO bajo estas mismas condiciones, presentan perfiles de emisión con intensidades menores, en todo el rango de observación, indicando que se ha afectado la desexcitación radiativa del ZnO, sin embargo, esto ha ocurrido principalmente sobre las bandas centradas en 520 nm y 573 nm, que han pasado de ser las de mayor proporción en el ZnO puro a ser las de menor proporción en los compositos, indicando que los materiales grafénicos actúan con mayor eficiencia sobre las vacancias de oxígeno (ver sección 3.1.8).

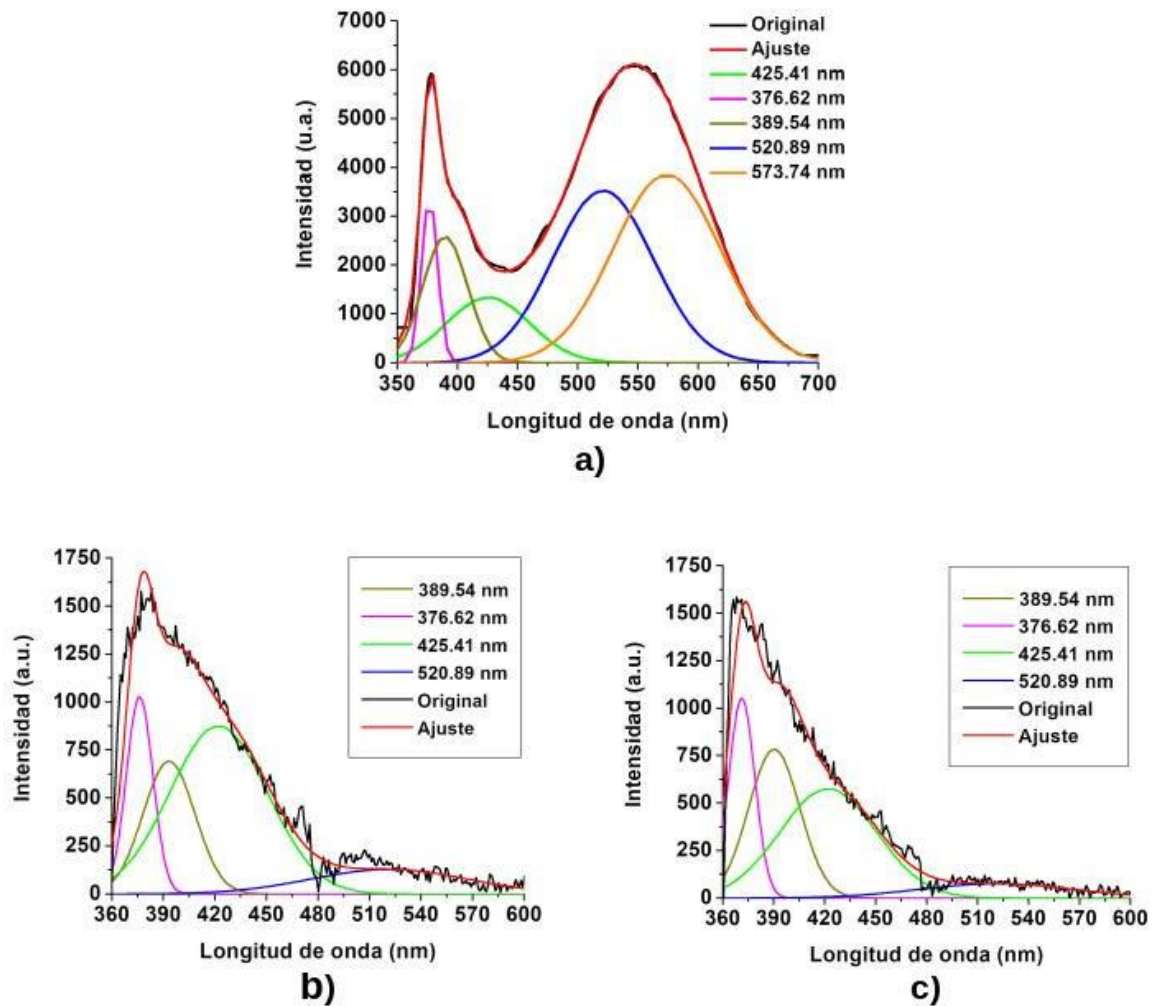
La Tabla 20 resume el aporte de las emisiones, asociadas a cada defecto, dentro de los perfiles de fluorescencia del ZnO y de los materiales compuestos con derivados del grafeno.

Tabla 20.*Porcentajes de Defectos Superficiales en ZnO y Compositos.*

Centro de Emisión	ZnO	ZnO@EGO	ZnO@GO
394	8,34	21,39	29,81
376	7,12	16,3	20,53
422	9,03	50,81	41,25
520	37,32	11,5	8,42
572	38,18	0	0

Figura 37.

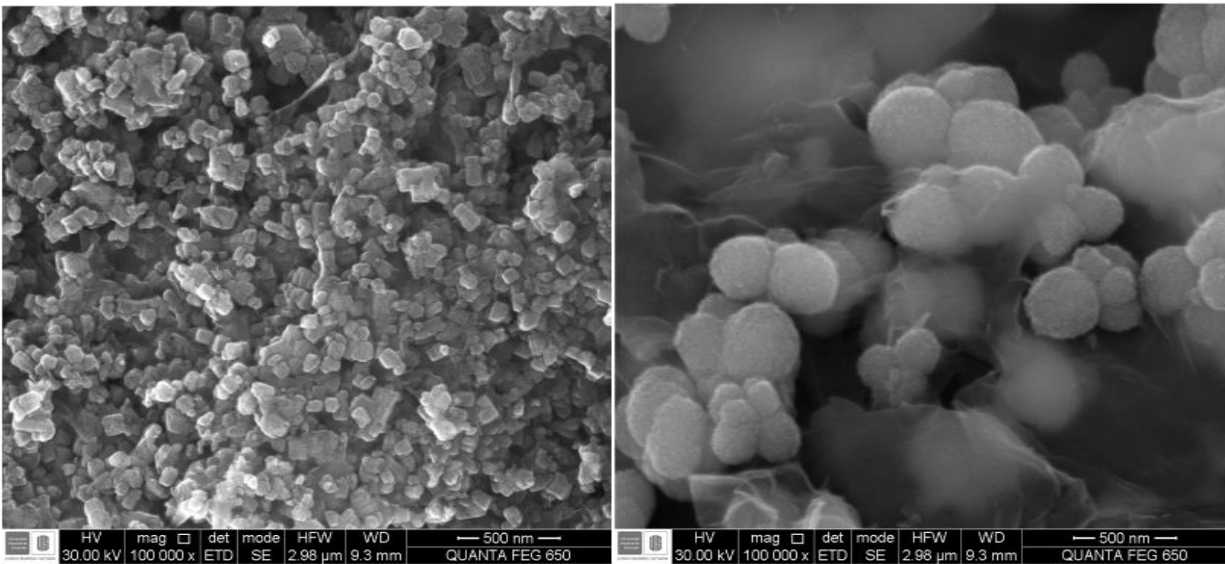
Fluorescencia: Emisión de a) ZnO y Compositos con b) EGO y c) GO.



SEM. Se ha podido observar que la presencia de los materiales gráfenicos, dentro del medio de formación de las partículas del oxido metálico, interfieren de tal manera que las partículas de ZnO adoptan una morfología distinta, según sea GO o EGO, respecto del ZnO puro.

Figura 38.

SEM: Compositos de ZnO con a) GO y b) EGO.



a)

b)

En el caso del composito que tiene GO en su fórmula, el ZnO se percibe como granos de forma cubica, de barra hexagonal o de disco hexagonal; cuando el material grafénico es el EGO, la forma del ZnO particulado es de esferas conformadas por partículas más pequeñas.

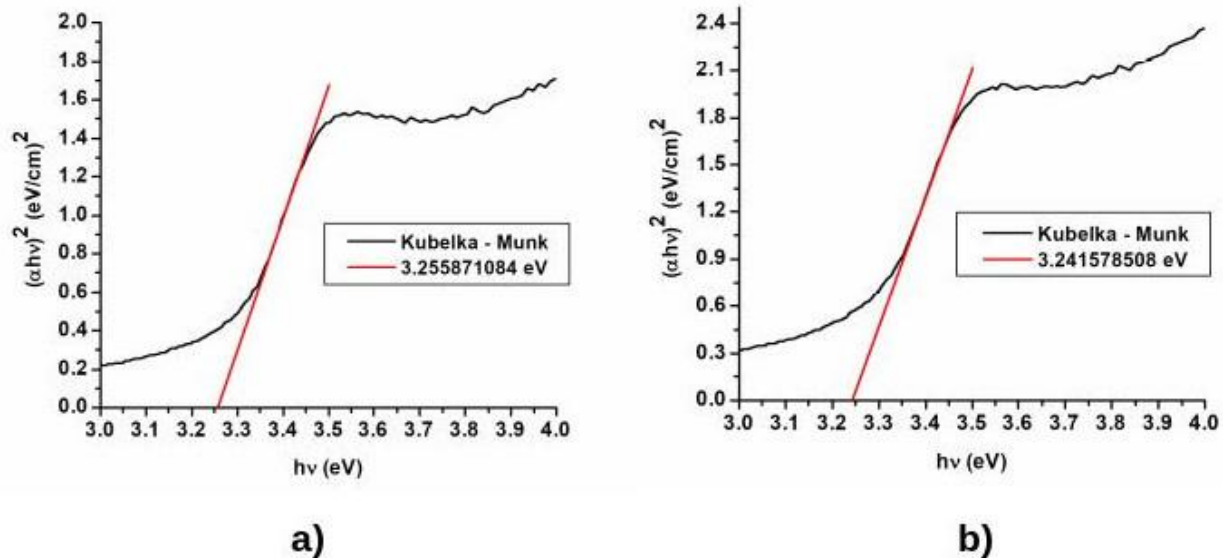
Se puede apreciar que las dos microscopias de la figura anterior, tomadas a la misma escala, las partículas del ZnO asumen un tamaño mucho menor en el composito a base de GO que en aquel a base de EGO.

Adicional a lo mencionado, las partículas del oxido metálico se ubican uniformemente dispersas sobre la superficie del GO y dejando amplias zonas despejadas en el EGO; este comportamiento se corresponde con la forma en que se disponen los grupos funcionales oxigenados en dichos derivados de grafeno, por lo que las fuerzas que mantienen unidas las partículas de ZnO a los materiales grafénicos están directamente relacionados a estos.

UV-VIS. Teniendo en cuenta que el ZnO posee un gap de 3.27eV, se ha procedido a calcular el gap para los compositos de mayor actividad.

Figura 39.

Fluorescencia: Bandgap de Compositos de ZnO con a) EGO y b) GO.



Las curvas de Kubelka-Munk, que se muestran en la Figura 39 y que han sido calculadas a partir de los espectros UV-VIS de los catalizadores con mayor actividad, revelan que la vinculación de los materiales grafénicos, dentro de la formulación de los fotocatalizadores, no modifica significativamente la brecha energética entre la banda de conducción y la banda de valencia. Esto quiere decir que los materiales compuestos con GO y EGO requieren de requisitos de excitación electrónica similar a la del ZnO puro.

4.2. Actividad Fotocatalítica.

El montaje usado en cada uno de los experimentos, para la evaluación de la actividad fotocatalítica, se ha definido en la sección 3.3; cada prueba se ha realizado por triplicado y se ha permitido que el catalizador alcance el equilibrio de adsorción antes de la irradiación.

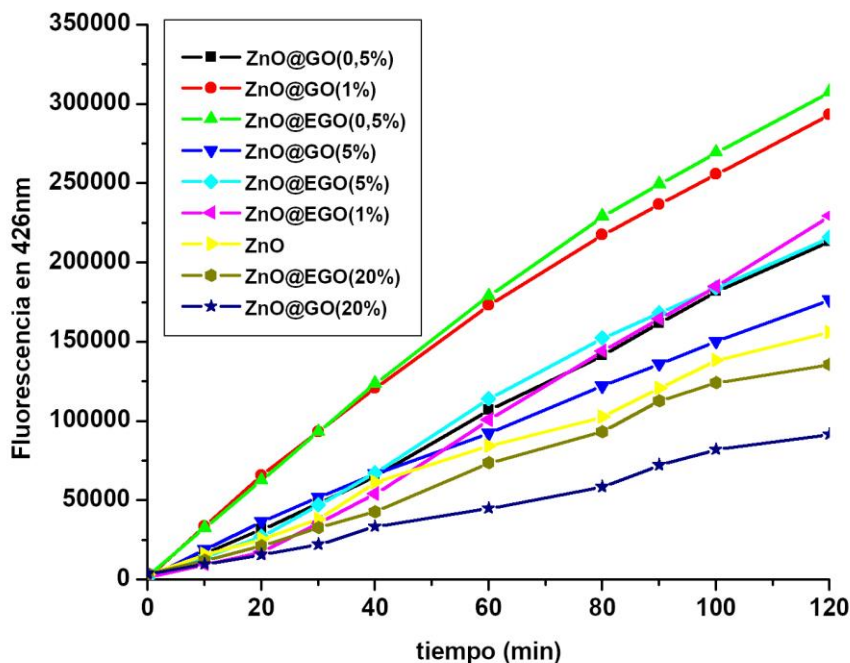
4.2.1. Generación de radical hidroxilo

Con el ánimo de explorar la capacidad que tienen los compositos y el ZnO para generar el radical hidroxilo, se ha puesto ácido tereftálico en una suspensión acuosa de los materiales sintetizados y se ha seguido la reacción por fluorescencia mientras dicha mezcla es irradiada con luz UV.

Las curvas obtenidas, mostradas en la Figura 40, ponen en evidencia que la capacidad para generar radicales hidroxilo es sensible a la proporción que el derivado de grafeno ocupa dentro de la formulación de los compositos, pues existe algún valor, entre 5% y 20%, donde estos empiezan a experimentar un efecto negativo, respecto del resultado observado para el ZnO, mientras que el uso de 0.5% en EGO o 1% en GO ha llevado al mayor rendimiento, indicando que los contenidos bajos en material grafénico han intensificado la producción de radical hidroxilo y viceversa; también se ha observado que los resultados también son sensibles al tipo de derivado grafénico ya que uno a uno, con excepción de aquellos que involucran 1% de material grafénico, los compositos de GO han sido superados por sus homólogos con el mismo porcentaje de EGO.

Figura 40.

Emisión del 2-hidroxi-tereftalato en 426nm con Excitación en 312nm.



4.2.2. Generación de anión radical superóxido

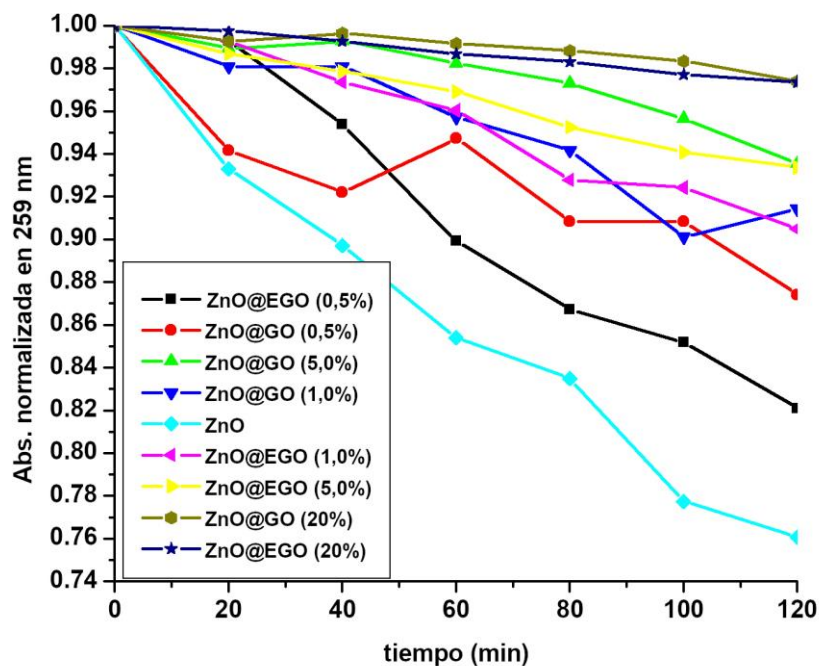
También ha sido importante explorar la capacidad que tienen los compositos y el ZnO para la generación del anión radical superóxido; para ello, se ha puesto NBT en dispersiones acuosas de dichos materiales y se ha seguido la reacción, por espectroscopia de absorción UV-VIS, mientras esta mezcla es irradiada con luz UV. Las tendencias obtenidas son mostradas en la Figura 41.

Este experimento ha mostrado que la presencia de derivados de grafeno en los compositos, dentro del rango de proporciones probadas, inhibe la generación del anión radical superóxido de manera que cuan mayor es la proporción de material grafénico menor es la producción de dicha especie; también ha sido observado que los compositos de EGO presentan

una menor capacidad para inhibir la producción de anión radical superóxido que los compositos con la misma proporción porcentual de GO. Esto indica que a pesar de que los derivados de grafeno interfieren en la generación del anión radical superóxido, EGO lo hace en un menor grado.

Figura 41.

Absorción de la Radiación de 259nm por el NBT.



Imágenes del catalizador, después de terminada la reacción, muestran una superficie teñida de un tono azul, típico del formazan, que se produce a partir de la reacción de estos radicales con el NBT (ver **Apéndice F**); también se ha probado que una dispersión acuosa de catalizador, en ausencia de los fenoles, luego de ser irradiada durante 30 minutos y extraído el óxido metálico, se tiñe de azul al adicionar una solución de NBT (ver **Apéndice G**). Este

comportamiento sugiere que la reacción con el indicador ocurre tanto en la superficie del fotocatalizador como en la solución.

A la luz de los resultados de las pruebas sobre producción de radicales libres, tanto el composito ZnO@GO (20%) como el composito ZnO@EGO (20%) han sido descartados para los estudios de degradación por tener una baja capacidad para generar estas especies.

4.2.3. Degradación de fenoles usando ZnO puro

Se ha planteado una serie de diez experimentos, realizados por triplicado y cuyas condiciones se han especificado en la Tabla 12 y la Tabla 13, con el objetivo de establecer una referencia para la evaluación de los materiales compuestos en la degradación de cada fenol.

Tabla 21.

Constante de Fotodegradación de Fenol y 2-Clorofenol con ZnO.

Experimento	Fenol (mg/L)	Catalizador (g/L)	Bloque	$k \times 10^{-3} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	
				P	2CP
1	10	0,2	1	11,0	8,34
2	40	0,2	1	6,63	4,69
3	10	1	1	14,6	10,4
4	40	1	1	9,78	7,79
5	25	0,6	1	10,0	7,02
6	25	1,17	2	10,3	8,08
7	3,79	0,6	2	4,58	12,9
8	46,2	0,6	2	4,60	6,59
9	25	0,6	2	8,91	9,23
10	25	0,0343	2	2,36	6,28

De la Figura 42 a la Figura 44 se muestran las curvas de decaimiento, en términos de la concentración normalizada, para cada fenol expuesto a la acción fotodegradativa del ZnO sintetizado; esta normalización se ha hecho respecto de la concentración inicial, es decir, la concentración de cada fenol en el instante en que se da encendido a la lampara UV. Estas curvas, para todos los experimentos y cada fenol, coinciden en que los valores promedio de los triplicados siguen tendencias bien definidas y ajustables a cinéticas de primer orden, cuyas constantes de reacción han tomado los valores que aparecen en la Tabla 21 y en la Tabla 22; también comparten que la mayor eficiencia es obtenida a las condiciones del experimento 3 (E03), sin embargo, del grupo de curvas del 2-clorofenol se ha observado un máximo adicional a las condiciones definidas por el experimento 7 (E07).

Figura 42.

Degradación de Fenol con ZnO.

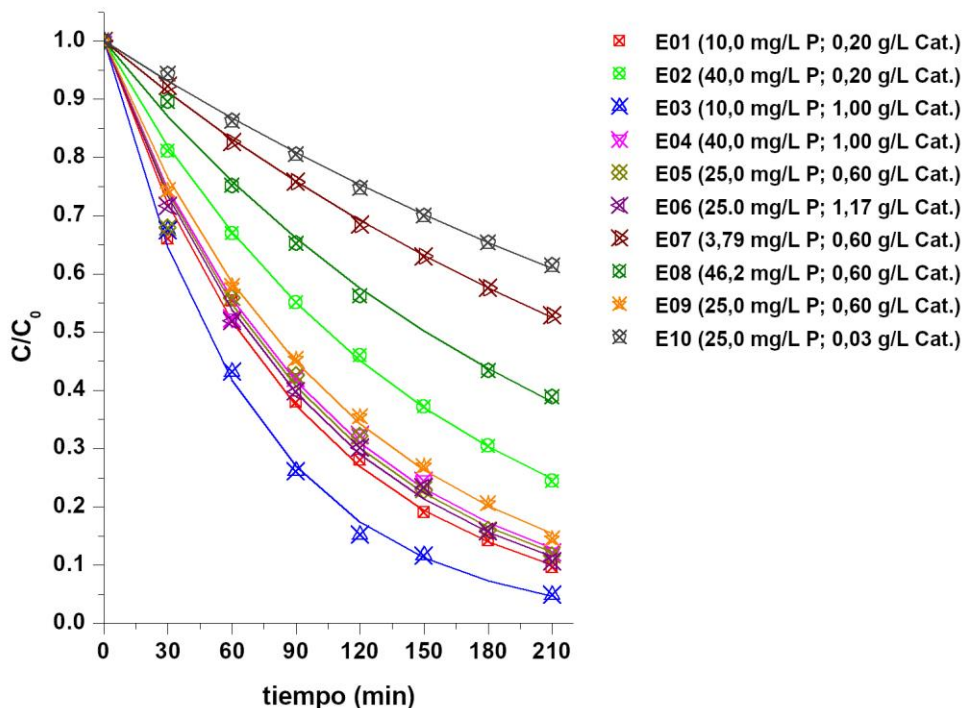
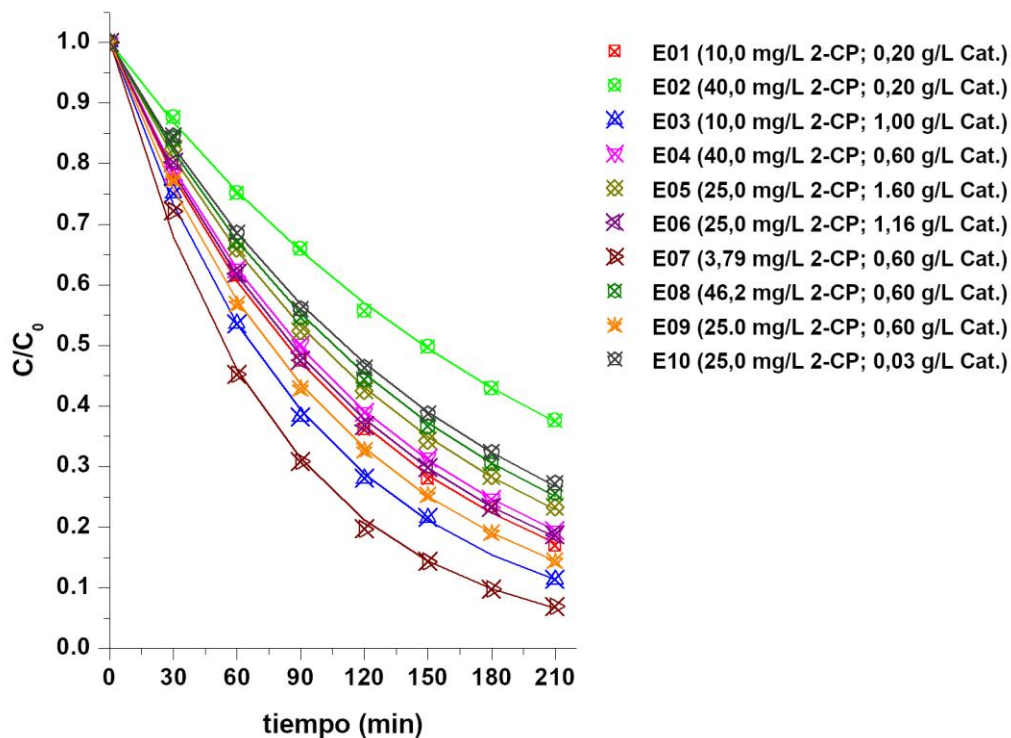


Figura 43.*Degradación de 2-Clorofenol con ZnO.*

Las curvas originales sin normalizar, que se corresponden con las curvas de fotodegradación de cada fenol por acción del ZnO y que incluyen el proceso de equilibrio con el catalizador previo a la irradiación, son mostradas del **Apéndice H** al **Apéndice J**.

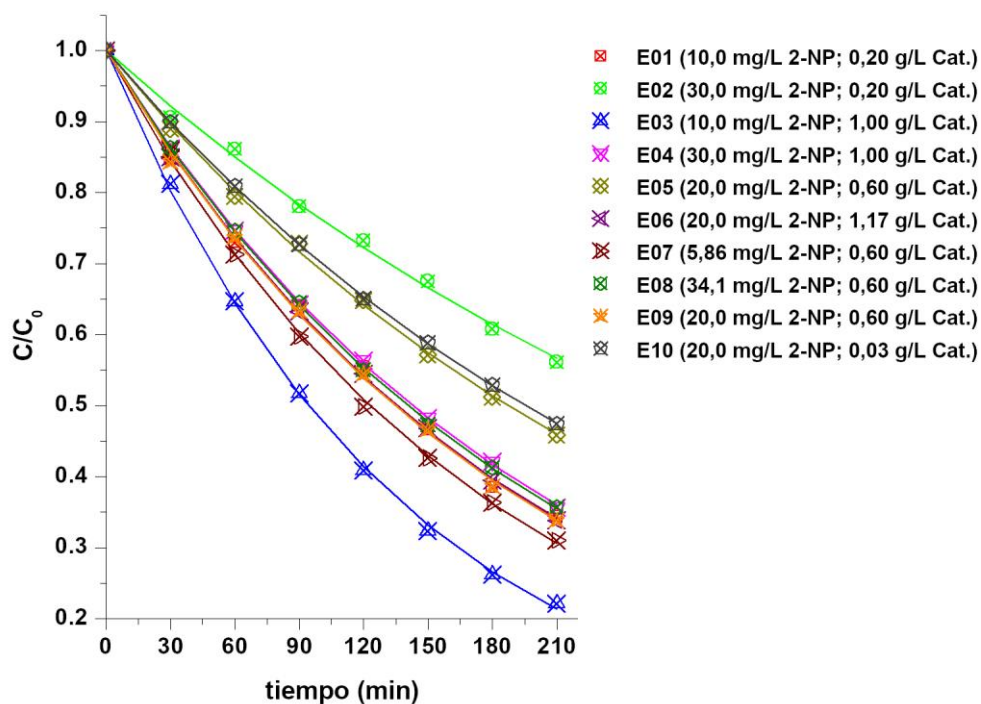
Tabla 22.*Constantes de Fotodegradación de 2-Nitrofenol con ZnO.*

Experimento	Fenol (mg/L)	Catalizador (g/L)	Bloque	$k \times 10^{-3} (\text{min}^{-1})$
				2NP
1	10	0,2	1	5,12
2	30	0,2	1	2,71

3	10	1	1	7,35
4	30	1	1	4,86
5	20	0,6	1	3,70
6	20	1,17	2	5,13
7	5,86	0,6	2	5,64
8	34,1	0,6	2	4,93
9	20	0,6	2	5,16
10	20	0,0343	2	3,55

Figura 44.

Degradación de 2-Nitrofenol con ZnO.



Para todos los experimentos, la Tabla 23 muestra que el porcentaje de eliminación, por efecto de la fotólisis, varía entre el 3% y el 7.6%; incluso para el caso del 2-nitrofenol que se encuentra a concentración más baja que los demás. También se muestra que la eliminación, por

efecto fotocatalítico y para todos los fenoles, vira entre el 40% y el 95%; de hecho, existe una correlación directa entre dichos valores y las constantes cinéticas debido a que, ambos parámetros, han sido calculados a partir de las curvas de decaimiento de los fenoles que se han mostrado en la Figura 42 – Figura 44.

Tabla 23.

Porcentajes de Fotólisis, Adsorción y Degradación para el ZnO.

Exp.	Fenol		2-Nitrofenol		2-Clorofenol	
	F (%)	D (%)	F (%)	D (%)	F (%)	D (%)
1	5,66	89,8	4,02	62,8	4,81	86,3
2	5,99	72,0	5,43	44,5	6,08	60,5
3	5,66	94,2	4,02	71,6	4,81	88,1
4	5,99	87,8	5,43	65,1	6,08	77,4
5	4,90	87,0	7,65	55,5	5,58	77,9
6	4,90	89,8	7,65	65,2	5,58	81,0
7	3,06	48,9	3,95	69,5	3,51	93,5
8	6,86	62,7	7,24	63,8	7,25	74,4
9	4,90	87,5	7,65	65,6	5,58	85,7
10	4,90	40,4	7,65	52,5	5,58	73,1

F (Fotólisis); D (Degradación).

Con el objeto de identificar un punto de alta eficiencia para que sirva como referencia, se ha encontrado que los valores de la constante cinética de cada fenol, en función de su concentración y la del ZnO, se ajustan con mayor éxito a superficies polinomiales de primer orden, es decir planos, descritos por $k = 0,0094722 - 0,0056469*[P] + 0,0036378*[ZnO]$, $k = 0,0048017 - 0,0025343*[2-NP] + 0,0023381*[ZnO]$ y $k = 0,007601 - 0,003192*[2-CP] + 0,002713$ para el fenol, 2-nitrofenol y 2-clorofenol respectivamente, llevando a que se presente

un máximo en los extremos del bloque estrella del diseño cuando $[2\text{-NP}] = 5.86 \text{ mg/L}$ o $[P] = [2\text{-CP}] = 3.79 \text{ mg/L}$ y $[\text{ZnO}] = 1.17 \text{ g/L}$ o un máximo en los valores extremos del bloque cubo del diseño cuando $[2\text{-NP}] = [P] = [2\text{-CP}] = 10 \text{ mg/L}$ y $[\text{ZnO}] = 1 \text{ g/L}$.

Para conseguir los ajustes mencionados anteriormente se ha requerido de la omisión de las pruebas 7 y 10 del experimento con fenol, la prueba 8 del experimento con 2-nitrofenol y la prueba 7 del experimento con 2-clorofenol; no obstante, estas pruebas están asociados a valores extremos del bloque estrella lo que indica que el modelo no es confiable en estos puntos. Así las cosas, se han definido las condiciones del experimento 3 como referencia para la evaluación fotocatalítica de los compositos en la degradación de cada fenol.

4.2.4. Degradación de fenoles usando compositos de GO y EGO con ZnO

Al igual que en el caso de los experimentos con ZnO puro, las curvas de la Figura 45 – Figura 47 muestran que la degradación fotocatalítica de cada fenol, por la acción de los compositos y a las condiciones del experimento 3, siguen una cinética de primer orden, así que la linealización de estas ha permitido la determinación de los valores de las constantes cinéticas que se han reportado en la Tabla 24. Además, en dichas figuras se ha incluido, para efectos de comparación, la curva generada por la degradación fotocatalítica del ZnO y la curva de fotólisis etiquetada en las figuras como blanco.

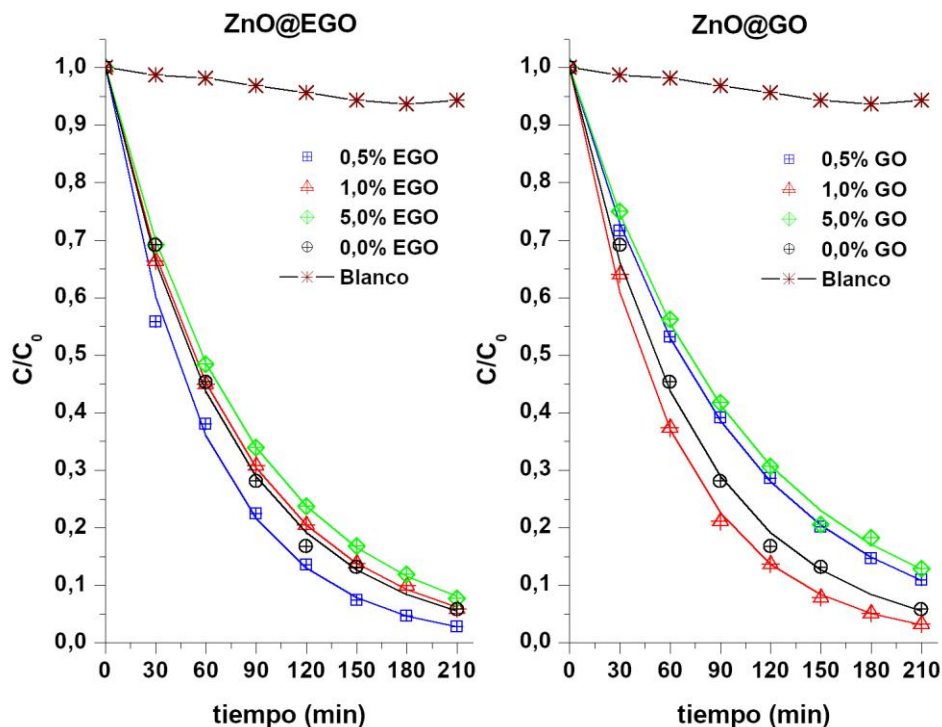
La Tabla 24 muestra que dentro del grupo de compositos etiquetados como ZnO@EGO, el que tiene 0,5% en masa de material grafénico presenta la mayor actividad ante la degradación fotocatalítica de los tres fenoles; procediendo de la misma manera se ha observado que dentro del grupo de compositos marcados como ZnO@GO, el que tiene una carga de 1% en masa de GO presenta la mayor actividad fotocatalítica para cada uno de los tres fenoles; esta tendencia

coincide con los resultados obtenidos en la sección 3.4.1 ya que los compositos de mayor actividad se corresponden con aquellos donde se intensifica más la generación de radicales hidroxilo y se inhibe menos la producción del radicales anión superóxido. También se ha encontrado que el orden de reactividad $P > 2\text{-CP} > 2\text{-NP}$, inicialmente conseguido mediante el uso de ZnO, se corresponde con el esperado para un ataque electrofílico pues el $-\text{Cl}$ es un desactivante débil y el $-\text{NO}_2$ es un desactivante fuerte, del anillo aromático del fenol, hacia el ataque de especies de esta naturaleza como los radicales hidroxilo y anión superóxido; sin embargo, este orden cambió a $2\text{-CP} > P > 2\text{-NP}$ cuando fueron usados los compositos de mayor actividad indicando que podrían haberse presentado cambios en el mecanismo, y por ende en las velocidades relativas, de la reacción de degradación que estarían relacionados, posiblemente y probablemente, a la interacción directa de los compuestos fenólicos con la porción de material grafénico dentro de la estructura de los compositos.

Tabla 24.

Degradación de Fenoles Mediante Compositos de ZnO con GO y EGO.

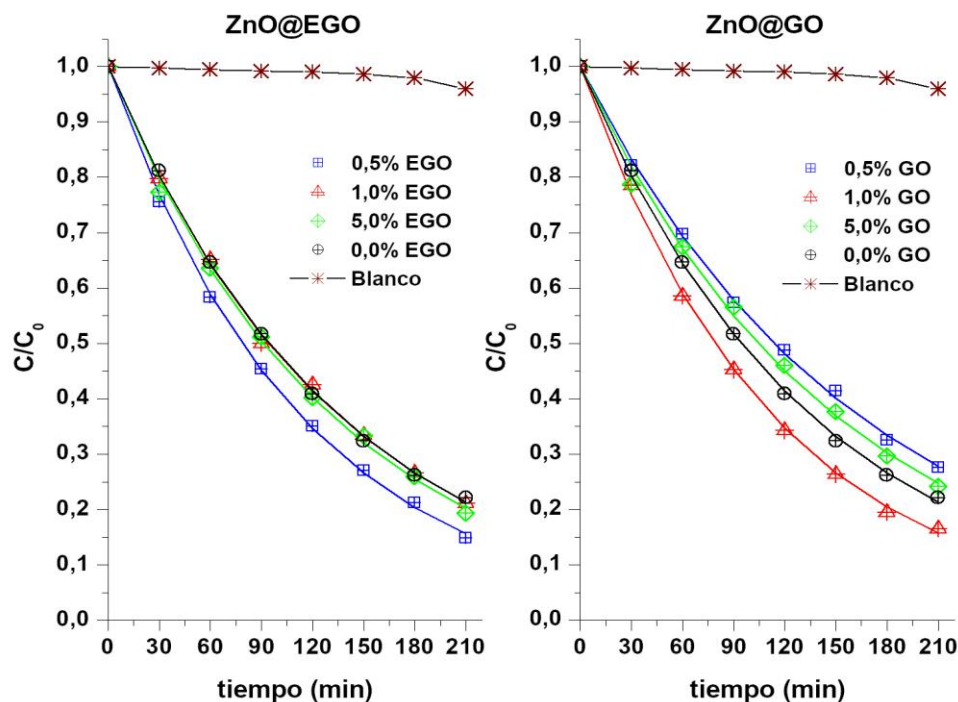
Composito	Grafénico (%)	$k \times 10^{-3} (\text{min}^{-1})$		
		Fenol	2-Nitrofenol	2-Clorofenol
ZnO@EGO	0,5	17,0	8,84	19,6
	1,0	13,2	7,36	17,3
	5,0	12,0	7,60	16,6
ZnO@GO	0,5	10,6	6,10	15,3
	1,0	16,6	8,82	19,5
	5,0	9,82	6,65	15,1
ZnO	0,0	13,8	7,35	10,4

Figura 45.*Degradación de Fenol con Materiales Compuestos.*

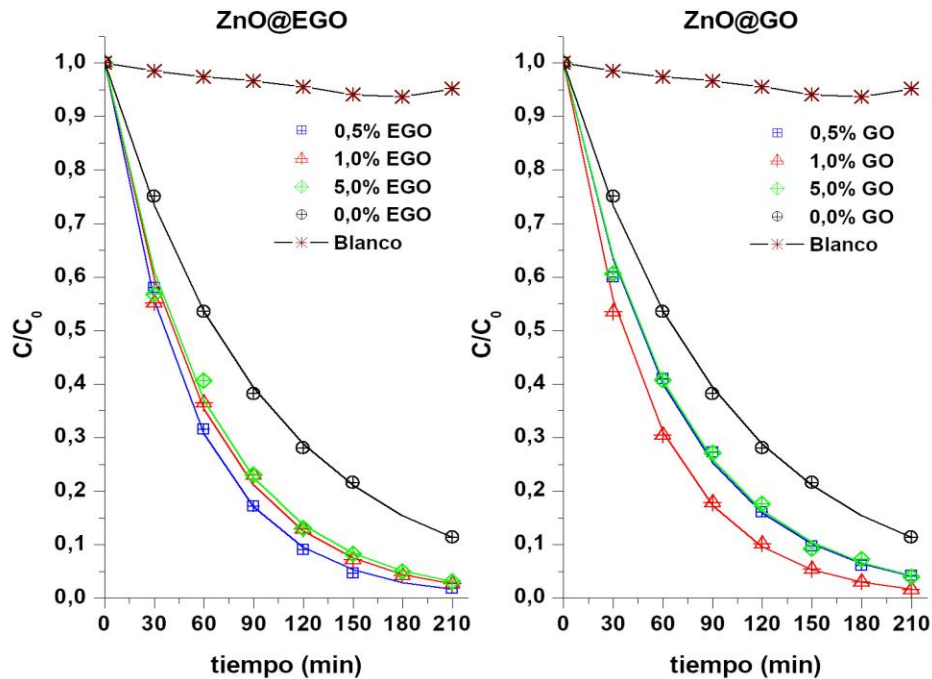
La Figura 45 muestra que EGO, en proporciones de 1% y 5% disminuye la actividad del ZnO, mientras que GO, en proporciones del 0,5% y 5% experimenta un comportamiento similar.

La Figura 46 muestra que, en la degradación de 2-nitrofenol, las proporciones de 1% y 5% de EGO compensan respectivamente la actividad que debería generar el 1% y 5% de ZnO menos que hay en el compuesto. La serie ZnO@GO se ha comportado de manera similar a como se ha visto para la degradación del fenol.

En la degradación del 2-clorofenol, mostrado en la Figura 47, ambas series de compositos han superado la actividad del ZnO.

Figura 46.*Degradación de 2-Nitrofenol con Materiales Compuestos.*

Tomando como referencia la actividad del ZnO puro, se han medido incrementos de 23.5395%, 20.2843% y 89.1627% en la degradación de fenol, 2-nitrofenol y 2-clorofenol respectivamente cuando se usa el ZnO@EGO (0,5%), y se han medido incrementos de 20.3234%, 19.9837% y 88.1922% para la degradación de fenol, 2-nitrofenol y 2-clorofenol respectivamente cuando se usa el ZnO@GO (1%); estos resultados indican que el efecto de un 0,5% de EGO es similar al de poner un 1% de GO dentro de la formulación de un compuesto con ZnO. Además, únicamente los compuestos de ZnO y EGO, para las condiciones evaluadas, registran constantes de actividad superiores o virtualmente iguales a las del ZnO puro.

Figura 47.*Degradación de 2-Clorofenol con Materiales Compuestos.*

5. Conclusiones

Se ha conseguido la síntesis de EGO (Edge Graphene Oxide) y GO (Graphene Oxide) con las características esperadas y se ha logrado que estos se combinen con ZnO, mediante un proceso sol-gel, para dar origen a materiales compuestos, sin embargo, el protocolo de síntesis ha sido exitoso para obtener compositos con cargas iguales o inferiores al 20% en masa de derivados grafénicos.

La capacidad para la producción de los radicales hidroxilos ha sido sensible a la proporción y tipo de material grafénico en el compuesto; así, existe un punto entre el 5% y el

20% debajo del cual EGO intensifica la generación de esta especie con mayor eficiencia que GO y sobre el cual ambos generan un efecto negativo respecto del rendimiento del ZnO.

Al igual que en el caso de la producción del radical hidroxilo, la generación del radical superóxido es sensible a la proporción de material grafénico en el composito, sin embargo, este tiene un efecto inhibitorio ya que cuanto mayor es el contenido de estos, mayor es la inhibición sobre la producción de esta especie radicalaria; no obstante, el efecto inhibitorio de el EGO es menor que el del GO.

La evidencia muestra que el incremento en la actividad de los compositos es debido a que los derivados del grafeno inhiben la recombinación del par electrón/hueco fotoinducido, sobre el ZnO, debido a la transferencia de los electrones fotoinducidos hacia el material grafénico; este fenómeno se ha medido y ha resultado ser de mayor intensidad en el composito que contiene EGO.

A las condiciones del experimento donde el ZnO exhibió mayor actividad fotocatalítica, se encontró un composito de EGO y otro de GO que no solo superaron los resultados del óxido metálico sino del resto de compositos evaluados. Dichos compositos exhibieron resultados similares para la degradación de fenol, 2-nitrofenol y 2-clorofenol, sin embargo, el composito con 0.5% de EGO, de un 50% menos de contenido grafénico, igualó el efecto del mencionado composito de 1% de GO, mostrando que el EGO es un intensificador más eficiente que el GO.

El composito presenta una ventaja operativa, respecto de la manipulación y en comparación al ZnO puro, ya que estos se pueden separar fácilmente del medio de reacción por centrifugado o por decantación.

Un composito exhibe características propias de los materiales que lo componen, así como otras que se originan de la interacción entre estos; así, la magnitud en que estas características

aparecen dependerá de su composición. Esta observación es apreciable en las series de compositos evaluados pues el aumento de la carga de material grafénico, por encima del 5% en masa, hace que sus propiedades dominen sobre las características individuales del ZnO y se modifique la proporción de las interacciones que se generan entre estos materiales.

El orden de reacción de los fenoles, cuando se usa el ZnO como fotocatalizador, coincide con el del ataque electrofílico sobre el anillo aromático, sin embargo, los compositos de mayor desempeño, ZnO@EGO(0.5%) y ZnO@GO(1%), han modificado este orden.

6. Recomendaciones

Los valores de carga de materiales grafénicos usados en este trabajo son muy espaciados y esto no permite identificar si, ligado a este parámetro, existen máximos de actividad entre los valores explorados. Aunque la idea de la superficie de respuesta, en principio era identificar puntos críticos, es preciso hacer un barrido experimental con pasos de variación más pequeños e incluir la carga de material grafénico, como variable, en la construcción de la superficie de respuesta.

El montaje experimental, usado en las pruebas de degradación, debe ser mejorado para optimizar la irradiación sobre el fotocatalizador pues las partículas de este, en suspensión, y las moléculas presentes en la mezcla de reacción generan un apantallamiento que hace la irradiación ineficiente.

Se sabe que el pH es un factor que influye en la facilidad con que los fenoles son degradados por acción de especies radicalarias, hidroxilo o superóxido, o por acción oxidoreductiva directa del par hueco-electrón fotoinducido; así las cosas, se recomienda incluir este parámetro como una de las variables en futuros experimentos.

Del **Apéndice K** hasta el **Apéndice M** se muestra que la intensidad y el perfil de los espectros UV-VIS, de cada fenol expuesto a la acción de cada fotocatalizador (ZnO y compositos de EGO y GO), van cambiando mientras evolucionan los procesos de fotodegradación; en principio, esta observación motivó a llevar a cabo, sobre todos los espectros, la estrategia de proyección vectorial, sin embargo, se recomienda seguir los procesos de degradación por cromatografía ya que la identificación y la cuantificación de los productos, que se van generando durante los experimentos, permite tener mayor claridad sobre los mecanismos de reacción.

Referencias Bibliográficas

- Alnaizy, R., & Akgerman, A. (2000). Advanced oxidation of phenolic compounds. *Advances in Environmental Research*, 4, 233-244. [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(00\)00024-1](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(00)00024-1)
- Astinchap, B., Moradian, R., & Tekyeh, M. N. (2016). Investigating the optical properties of synthesized ZnO nanostructures by sol-gel: The role of zinc precursors and annealing time. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 20(127), 9871-9877. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.07.067>
- Bai, M., Chen, J., Wu, W., Zeng, X., Wang, J., & Zou, H. (2016). Preparation of stable aqueous dispersion of edge-oxidized graphene and its transparent conductive films. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 490, 59-66. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.11.033>
- Bandosz, T. J., Jagiello, J., Contescu, C., & Schwarz, J. A. (1993). Characterization of the surfaces of activated carbons in terms of their acidity constant distributions. *Carbon*, 31(7), 1193-1202. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(93\)90072-I](https://doi.org/10.1016/0008-6223(93)90072-I)
- Bekkari, R., Iââab, L., Boyer, D., Mahiou, R., & Jaber, B. (2017). Influence of the sol gel synthesis parameters on the photoluminescence properties of ZnO nanoparticles. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 71, 181-187. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.07.027>
- Bhatia, S., & Verma, N. (2017). Photocatalytic activity of ZnO nanoparticles with optimization of defects. *Materials Research Bulletin*, 95, 468-476. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.08.019>

- Briceño, N. O., Guzman, M. Y., & Díaz, J. de J. (2007). GRUPOS SUPERFICIALES EN MATERIALES CARBONOSOS. CARACTERIZACIÓN POR DIFERENTES TÉCNICAS. *Revista Colombiana de Química*, 36(1), 121-130.
- Callister, W. D. (2001). *Fundamentals of materials science and engineering: an interactive e.text*. Wiley.
- Chen, Y.-C., Katsumata, K., Chiu, Y.-H., Okada, K., Matsushita, N., & Hsu, Y.-J. (2015). ZnO–graphene composites as practical photocatalysts for gaseous acetaldehyde degradation and electrolytic water oxidation. *Applied Catalysis A: General*, 490, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.10.055>
- Cheng, I. F., Xie, Y., Allen Gonzales, R., Brejna, P. R., Sundararajan, J. P., Fouetio Kengne, B. A., Eric Aston, D., McIlroy, D. N., Foutch, J. D., & Griffiths, P. R. (2011). Synthesis of graphene paper from pyrolyzed asphalt. *Carbon*, 49(8), 2852-2861. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.03.020>
- Czaplicka, M. (2006). Photo-degradation of chlorophenols in the aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 134(1), 45-59. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.10.039>
- de la Luz-Asunción, M., Sánchez-Mendieta, V., Martínez-Hernández, A. L., Castaño, V. M., & Velasco-Santos, C. (2015). Adsorption of Phenol from Aqueous Solutions by Carbon Nanomaterials of One and Two Dimensions: Kinetic and Equilibrium Studies. *Journal of Nanomaterials*, 2015, 1-14. <https://doi.org/10.1155/2015/405036>
- Demazeau, G. (2010). Review. Solvothermal Processes: Definition, Key Factors Governing the Involved Chemical Reactions and New Trends. *Zeitschrift Für Naturforschung B*, 65(8), 999-1006. <https://doi.org/10.1515/znb-2010-0805>

- Demirci, S., Dikici, T., Masum Tünçay, M., & Kaya, N. (2019). A study of heating rate effect on the photocatalytic performances of ZnO powders prepared by sol-gel route: Their kinetic and thermodynamic studies. *Applied Surface Science*, 145083. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.145083>
- Di Mauro, A., Fragalà, M. E., Privitera, V., & Impellizzeri, G. (2017). ZnO for application in photocatalysis: From thin films to nanostructures. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 69, 44-51. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.03.029>
- Di Paola, A., Augugliaro, V., Palmisano, L., Pantaleo, G., & Savinov, E. (2003). Heterogeneous photocatalytic degradation of nitrophenols. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 155(1), 207-214. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(02\)00390-8](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(02)00390-8)
- Dimiev, A. M., & Tour, J. M. (2014). Mechanism of Graphene Oxide Formation. *ACS Nano*, 8(3), 3060-3068. <https://doi.org/10.1021/nn500606a>
- Dinesh, V., Biji, P., Ashok, A., Dhara, S. K., Kamaruddin, M., Tyagi, A. K., & Raj, B. A. (2014). *Plasmon-Mediated Highly Enhanced Photocatalytic Degradation of Industrial Textile Effluent Dyes using Hybrid ZnO @ Ag Core-shell Nanorods*.
- Feicht, P., Siegel, R., Thurn, H., Neubauer, J. W., Seuss, M., Szabó, T., Talyzin, A. V., Halbig, C. E., Eigler, S., Kunz, D. A., Fery, A., Papastavrou, G., Senker, J., & Breu, J. (2017). Systematic evaluation of different types of graphene oxide in respect to variations in their in-plane modulus. *Carbon*, 114, 700-705. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.12.065>
- Forero, J.-E., & Ortiz, O.-P. (2005). *Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería*. 3, 14.
- Gaya, U. I., Abdullah, A. H., Zainal, Z., & Hussein, M. Z. (2009). Photocatalytic treatment of 4-chlorophenol in aqueous ZnO suspensions: Intermediates, influence of dosage and

inorganic anions. *Journal of Hazardous Materials*, 168(1), 57-63.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.130>

Gómez Núñez, A. (2018). *On the experimental and theoretical studies of ZnO precursors: towards Green Chemistry* [Ph.D. Thesis, Universitat de Barcelona].
<http://www.tdx.cat/handle/10803/481979>

Gong, X., Liu, G., Li, Y., Yu, D. Y. W., & Teoh, W. Y. (2016). Functionalized-Graphene Composites: Fabrication and Applications in Sustainable Energy and Environment. *Chemistry of Materials*, 28(22), 8082-8118.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01447>

Goto, H., Hanada, Y., Ohno, T., & Matsumura, M. (2004). Quantitative analysis of superoxide ion and hydrogen peroxide produced from molecular oxygen on photoirradiated TiO₂ particles. *Journal of Catalysis*, 225(1), 223-229. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.04.001>

Guo, L., Yin, X., Wu, W., & Meng, H. (2017). Preparation of graphene via liquid-phase exfoliation with high gravity technology from edge-oxidized graphite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 531, 25-31.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.07.074>

Hasnidawani, J. N., Azlina, H. N., Norita, H., Bonnia, N. N., Ratim, S., & Ali, E. S. (2016). Synthesis of ZnO Nanostructures Using Sol-Gel Method. *Procedia Chemistry*, 19, 211-216.
<https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.095>

Hernández-Ramírez, A., & Medina-Ramírez, I. (Eds.). (2015). *Photocatalytic Semiconductors: Synthesis, Characterization, and Environmental Applications*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-10999-2>

- Illakkiya, J. T., Rajalakshmi, P. U., & Oommen, R. (2016). Nebulized spray pyrolysis: a new method for synthesis of graphene film and their characteristics. *Surface and Coatings Technology*, 307, 65-72. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.08.051>
- Jacobberger, R. M., Machhi, R., Wroblewski, J., Taylor, B., Gillian-Daniel, A. L., & Arnold, M. S. (2015). Simple Graphene Synthesis via Chemical Vapor Deposition. *Journal of Chemical Education*, 92(11), 1903-1907. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.5b00126>
- Jiang, X. B., Sheng, H. C., Gu, X. Y., & Shi, M. X. (2015). Competition effects among size, dimensionality and pressure on modulating bandgap of CdSe and ZnO nanocrystals. *Physica B: Condensed Matter*, 479, 54-57. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2015.09.038>
- Jiménez, A. C. C. (s. f.). *PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA APLICADOS EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS DE LA INDUSTRIA DEL PETRÓLEO*. 47.
- Juretic, D., Kusic, H., Dionysiou, D. D., & Bozic, A. L. (2013). Environmental aspects of photooxidative treatment of phenolic compounds. *Journal of Hazardous Materials*, 262, 377-386. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.08.060>
- Kabiri, S., Degryse, F., Tran, D. N. H., da Silva, R. C., McLaughlin, M. J., & Losic, D. (2017). Graphene Oxide: A New Carrier for Slow Release of Plant Micronutrients. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(49), 43325-43335. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b07890>
- Konkena, B., & Vasudevan, S. (2012). Understanding Aqueous Dispersibility of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide through pKa Measurements. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(7), 867-872. <https://doi.org/10.1021/jz300236w>
- Kuila, T., Bose, S., Mishra, A. K., Khanra, P., Kim, N. H., & Lee, J. H. (2012). Chemical functionalization of graphene and its applications. *Progress in Materials Science*, 57(7), 1061-1105. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.03.002>

- Kumaresan, N., Ramamurthi, K., Ramesh Babu, R., Sethuraman, K., & Moorthy Babu, S. (2017). Hydrothermally grown ZnO nanoparticles for effective photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, 418, 138-146. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.12.231>
- LEAM. (s. f.). Recuperado 29 de enero de 2020, de <http://tux.uis.edu.co/~leam/laboratorio.html>
- Li, M., Cushing, S. K., Zhou, X., Guo, S., & Wu, N. (2012). Fingerprinting photoluminescence of functional groups in graphene oxide. *Journal of Materials Chemistry*, 22(44), 23374-23379. <https://doi.org/10.1039/C2JM35417A>
- Liotta, L. F., Gruttadauria, M., Di Carlo, G., Perrini, G., & Librando, V. (2009). Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: Catalysts activity. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2), 588-606. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.115>
- Mahdavi, R., & Ashraf Talesh, S. S. (2017). The effect of ultrasonic irradiation on the structure, morphology and photocatalytic performance of ZnO nanoparticles by sol-gel method. *Ultrasonics Sonochemistry*, 39, 504-510. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.05.012>
- Malekshoar, G., Pal, K., He, Q., Yu, A., & Ray, A. K. (2014). Enhanced Solar Photocatalytic Degradation of Phenol with Coupled Graphene-Based Titanium Dioxide and Zinc Oxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(49), 18824-18832. <https://doi.org/10.1021/ie501673v>
- Mansurov, Z. (2014). Soot and Nanomaterials Synthesis in the Flame. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 2(1), 1-6. <https://doi.org/10.4236/msce.2014.21001>
- Marquina, J., Power, C., & González, J. (2010). Espectroscopía Raman del grafeno monocapa y el grafito: acoplamiento electrón fonón y efectos no adiabáticos. *Tumbaga*, 1(5), 183-194.
- Minambiente presenta nueva Norma de Vertimientos que permitirá mejorar la calidad agua del país | Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. (s. f.). Recuperado 31 de octubre de

2019, de <http://www.minambiente.gov.co/index.php/noticias/1700-minambiente-presenta-nueva-norma-de-vertimientos-que-permitira-mejorar-la-calidad-agua-del-pais>

Moharram, A. H., Mansour, S. A., Hussein, M. A., & Rashad, M. (2014). *Direct Precipitation and Characterization of ZnO Nanoparticles* [Research article]. *Journal of Nanomaterials*. <https://doi.org/10.1155/2014/716210>

Moussa, H., Girot, E., Mozet, K., Alem, H., Medjahdi, G., & Schneider, R. (2016). ZnO rods/reduced graphene oxide composites prepared via a solvothermal reaction for efficient sunlight-driven photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 185, 11-21. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.12.007>

Nacken, T. J., Halbig, C. E., Wawra, S. E., Damm, C., Romeis, S., Walter, J., Tehrani, M. J., Hu, Y., Ishii, Y., Eigler, S., & Peukert, W. (2017). Structural factors controlling size reduction of graphene oxide in liquid processing. *Carbon*, 125, 360-369. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.09.066>

Nguyen, A. T., Hsieh, C.-T., & Juang, R.-S. (2016). Substituent effects on photodegradation of phenols in binary mixtures by hybrid H₂O₂ and TiO₂ suspensions under UV irradiation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 62, 68-75. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.01.012>

Nimse, S. B., & Pal, D. (2015). Free radicals, natural antioxidants, and their reaction mechanisms. *RSC Advances*, 5(35), 27986-28006. <https://doi.org/10.1039/C4RA13315C>

Oh, Y.-C. (s. f.). *Photocatalytic degradation of organic contaminants in water*. 182.

Oliva, A. I., Martín-Varguez, P. E., González-Panzo, I. J., & González-Chan, I. J. (2016). *ROLE OF THE SPECIES DISTRIBUTION DIAGRAM IN THE THIN*. 15(1), 13.

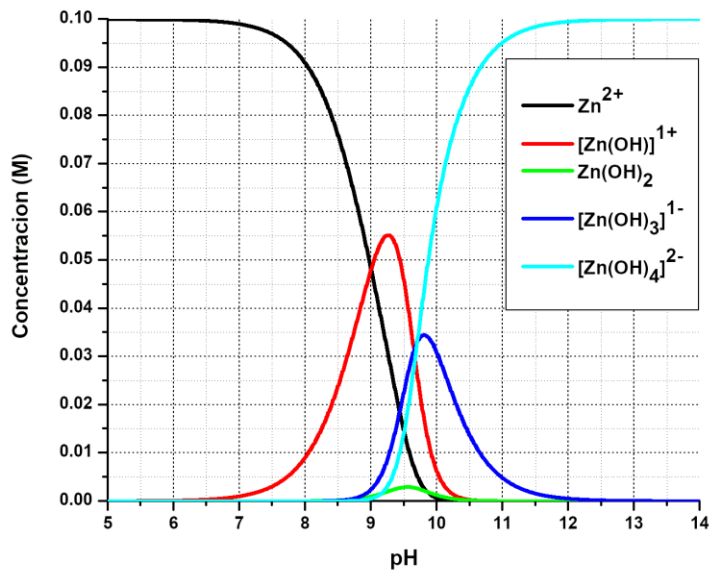
- Orth, E. S., Ferreira, J. G. L., Fonsaca, J. E. S., Blaskiewicz, S. F., Domingues, S. H., Dasgupta, A., Terrones, M., & Zarbin, A. J. G. (2016). pKa determination of graphene-like materials: Validating chemical functionalization. *Journal of Colloid and Interface Science*, *467*, 239-244. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.01.013>
- Park, S., & Ruoff, R. S. (2015). Synthesis and characterization of chemically modified graphenes. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, *20*(5), 322-328. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2015.10.006>
- Parvez, K., Yang, S., Feng, X., & Müllen, K. (2015). Exfoliation of graphene via wet chemical routes. *Synthetic Metals*, *210*, 123-132. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.07.014>
- Peng, Q., Dearden, A. K., Crean, J., Han, L., Liu, S., Wen, X., & De, S. (2014, abril 10). *New materials graphyne, graphdiyne, graphone, and graphane: review of properties, synthesis, and application in nanotechnology*. Nanotechnology, Science and Applications. <https://doi.org/10.2147/NSA.S40324>
- Qi, K., Cheng, B., Yu, J., & Ho, W. (2017). Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO. *Journal of Alloys and Compounds*, *727*, 792-820. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.142>
- Rana, A. ul H. S., Chang, S.-B., Chae, H. U., & Kim, H.-S. (2017). Structural, optical, electrical and morphological properties of different concentration sol-gel ZnO seeds and consanguineous ZnO nanostructured growth dependence on seeds. *Journal of Alloys and Compounds*, *729*, 571-582. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.231>
- Ranjith, K. S., Manivel, P., Rajendrakumar, R. T., & Uyar, T. (2017). Multifunctional ZnO nanorod-reduced graphene oxide hybrids nanocomposites for effective water remediation:

- Effective sunlight driven degradation of organic dyes and rapid heavy metal adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 325, 588-600. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.105>
- Redel, E., Mirtchev, P., Huai, C., Petrov, S., & Ozin, G. A. (2011). Nanoparticle Films and Photonic Crystal Multilayers from Colloidally Stable, Size-Controllable Zinc and Iron Oxide Nanoparticles. *ACS Nano*, 5(4), 2861-2869. <https://doi.org/10.1021/nn103464r>
- Rodríguez-Manzo, J. A., Pham-Huu, C., & Banhart, F. (2011). Graphene Growth by a Metal-Catalyzed Solid-State Transformation of Amorphous Carbon. *ACS Nano*, 5(2), 1529-1534. <https://doi.org/10.1021/nn103456z>
- Romero, A., Lavin-Lopez, M. P., Sanchez-Silva, L., Valverde, J. L., & Paton-Carrero, A. (2018). Comparative study of different scalable routes to synthesize graphene oxide and reduced graphene oxide. *Materials Chemistry and Physics*, 203, 284-292. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.10.013>
- S, S., Akl, S., & A, I. (2016). Modifications in development of graphene oxide synthetic routes. *Chemical Engineering Journal*, 294, 458-477.
- Sampaio, M. J., Bacsa, R. R., Benyounes, A., Axet, R., Serp, P., Silva, C. G., Silva, A. M. T., & Faria, J. L. (2015). Synergistic effect between carbon nanomaterials and ZnO for photocatalytic water decontamination. *Journal of Catalysis*, 331, 172-180. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.08.011>
- Seung Kim, Y., & Rae Park, C. (2016). Chapter 13 - Titration Method for the Identification of Surface Functional Groups. En M. Inagaki & F. Kang (Eds.), *Materials Science and Engineering of Carbon* (pp. 273-286). Butterworth-Heinemann. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805256-3.00013-1>

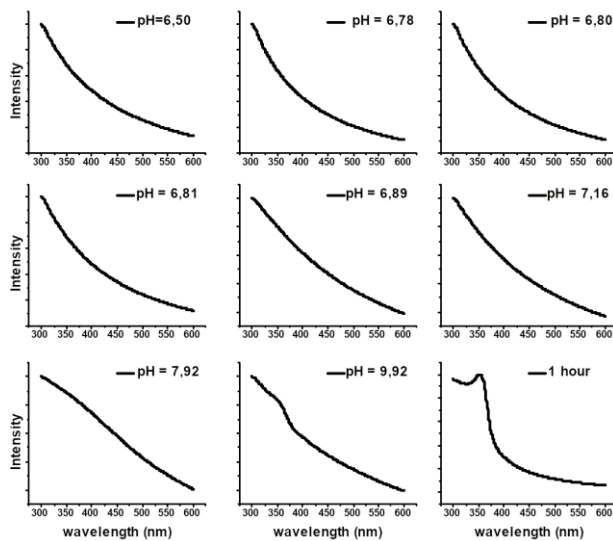
- Sierra, U., Álvarez, P., Blanco, C., Granda, M., Santamaría, R., & Menéndez, R. (2016). Cokes of different origin as precursors of graphene oxide. *Fuel*, *166*, 400-403. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.112>
- Soltani, T., & Lee, B.-K. (2017). Low intensity-ultrasonic irradiation for highly efficient, eco-friendly and fast synthesis of graphene oxide. *Ultrasonics Sonochemistry*, *38*, 693-703. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.08.010>
- Stobinski, L., Lesiak, B., Malolepszy, A., Mazurkiewicz, M., Mierzwa, B., Zemek, J., Jiricek, P., & Bieloshapka, I. (2014). Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, *195*, 145-154. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2014.07.003>
- Su, C., & Loh, K. P. (2013). Carbocatalysts: Graphene Oxide and Its Derivatives. *Accounts of Chemical Research*, *46*(10), 2275-2285. <https://doi.org/10.1021/ar300118v>
- Sun, Z., James, D. K., & Tour, J. M. (2011). Graphene Chemistry: Synthesis and Manipulation. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, *2*(19), 2425-2432. <https://doi.org/10.1021/jz201000a>
- Tadjarodi, A., & Ferdowsi, S. M. (2016). The novel synthesis of highly water-soluble few-layer graphene nanosheets by a simple one-pot chemical route and without any modification. *Materials Chemistry and Physics*, *183*, 297-305. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.08.030>
- Ultraviolet Radiation: How It Affects Life on Earth*. (2001, septiembre 6). [Text.Article]. <https://earthobservatory.nasa.gov/features/UVB>

- V., L. P., & Vijayaraghavan, R. (2017). Chemical manipulation of oxygen vacancy and antibacterial activity in ZnO. *Materials Science and Engineering: C*, 77, 1027-1034. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.03.280>
- Vander Wal, R. L., & Tomasek, A. J. (2004). Soot nanostructure: dependence upon synthesis conditions. *Combustion and Flame*, 136(1), 129-140. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2003.09.008>
- Whitener, K. E., & Sheehan, P. E. (2014). Graphene synthesis. *Diamond and Related Materials*, 46, 25-34. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2014.04.006>
- Wu, X., Wen, L., Lv, K., Deng, K., Tang, D., Ye, H., Du, D., Liu, S., & Li, M. (2015). Fabrication of ZnO/graphene flake-like photocatalyst with enhanced photoreactivity. *Applied Surface Science*, 358, 130-136. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.061>
- Yedurkar, S., Maurya, C., & Mahanwar, P. (2016). Biosynthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Using *Ixora Coccinea* Leaf Extract—A Green Approach. *Open Journal of Synthesis Theory and Applications*, 5(1), 1-14. <https://doi.org/10.4236/ojsta.2016.51001>
- Yu, P., Lowe, S. E., Simon, G. P., & Zhong, Y. L. (2015). Electrochemical exfoliation of graphite and production of functional graphene. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 20(5), 329-338. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2015.10.007>
- Yuan, R., Yuan, J., Wu, Y., Chen, L., Zhou, H., & Chen, J. (2017). Efficient synthesis of graphene oxide and the mechanisms of oxidation and exfoliation. *Applied Surface Science*, 416, 868-877. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.181>
- Zaaba, N. I., Foo, K. L., Hashim, U., Tan, S. J., Liu, W.-W., & Voon, C. H. (2017). Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence. *Procedia Engineering*, 184, 469-477. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.04.118>

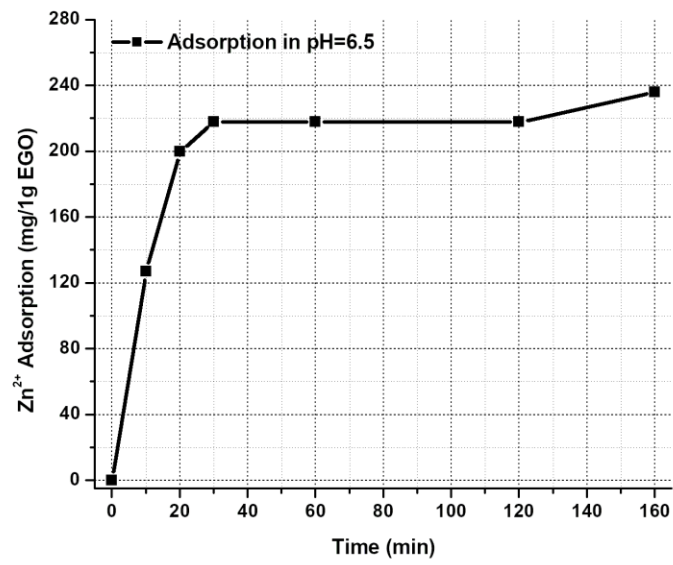
Apéndices



Apéndice A. Distribución de Especies de Zn^{2+} a pH 6.5.



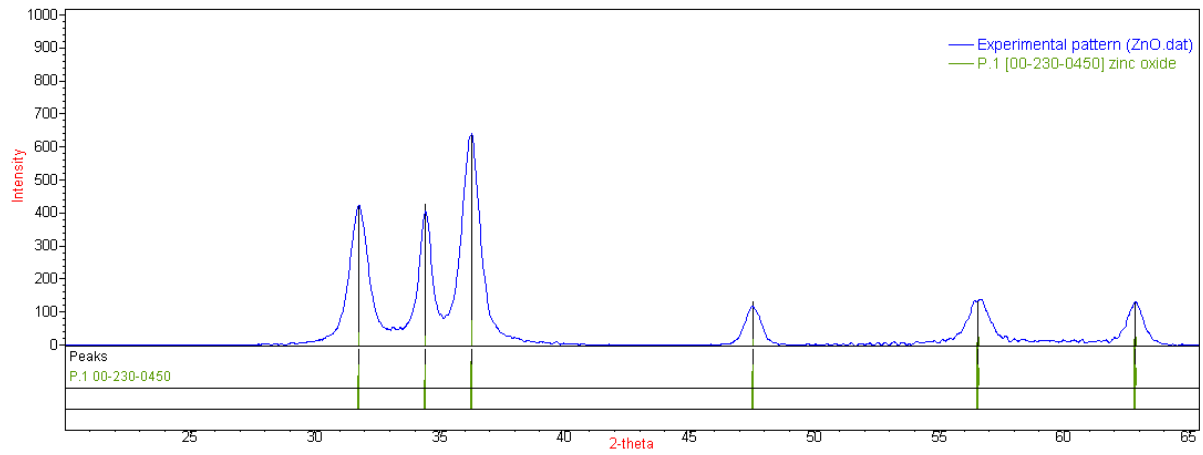
Apéndice B. Seguimiento de la Reacción Sol-gel.



Apéndice C. *Adsorción de Zn²⁺ sobre EGO.*



Apéndice D. *Fallas en la Síntesis de Compositos.*



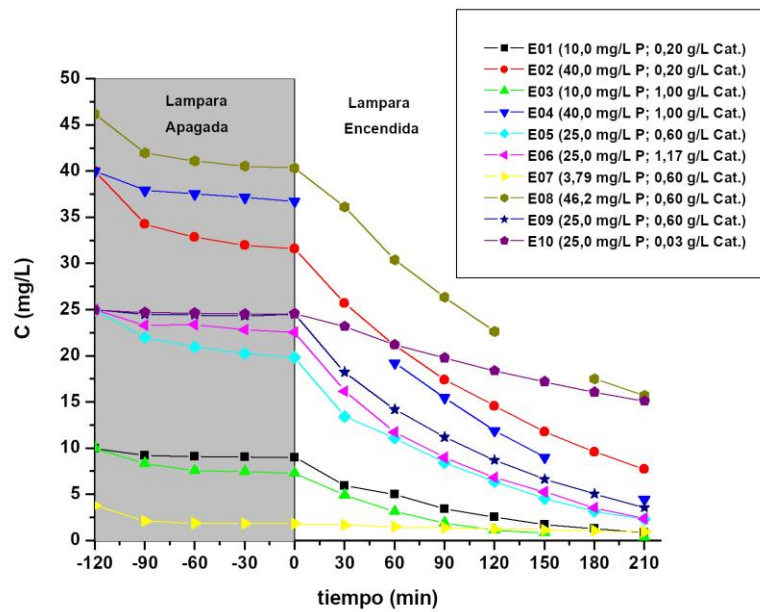
Apéndice E. *Identificación y Cuantificación de Fases en el ZnO.*



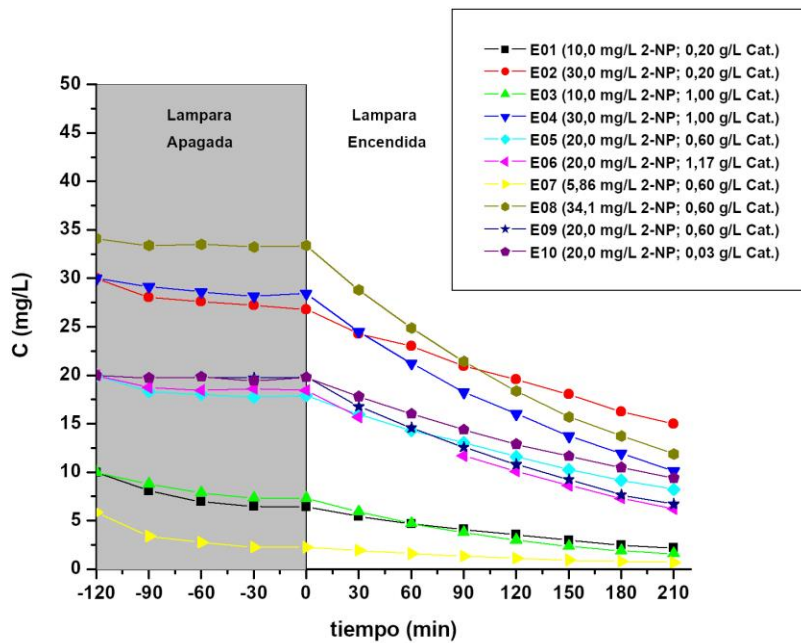
Apéndice F. *ZnO: Izquierda) Usado; Derecha) Limpio.*



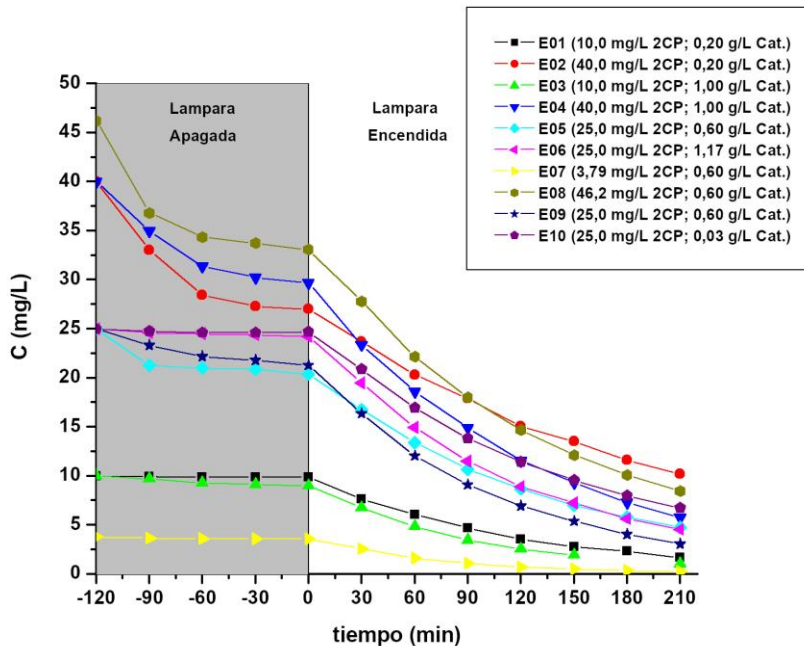
Apéndice G. Formazan en la Mezcla de Reacción.



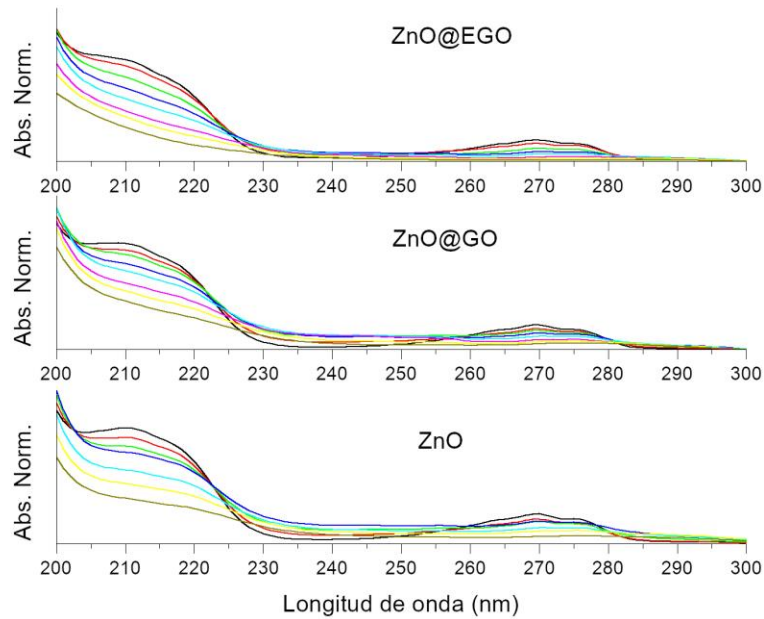
Apéndice H. Comportamiento del Fenol en Presencia de ZnO.



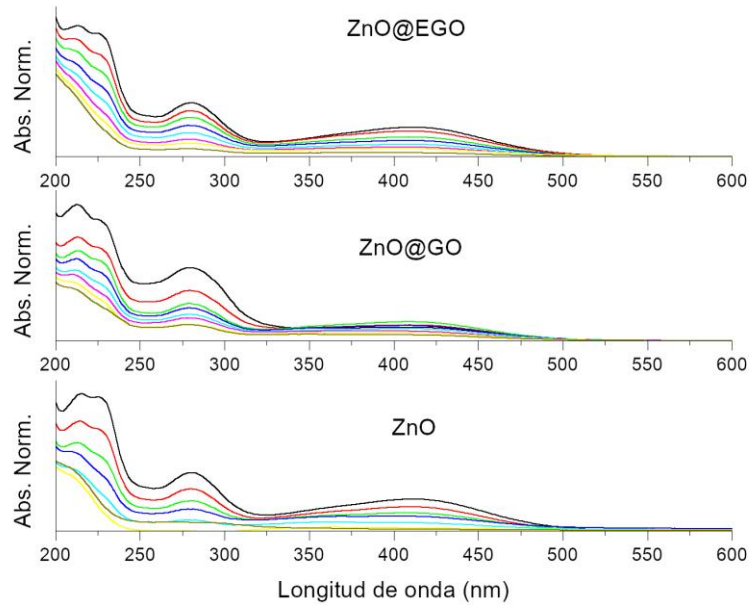
Apéndice I. Comportamiento del 2-Nitrofenol en Presencia de ZnO.



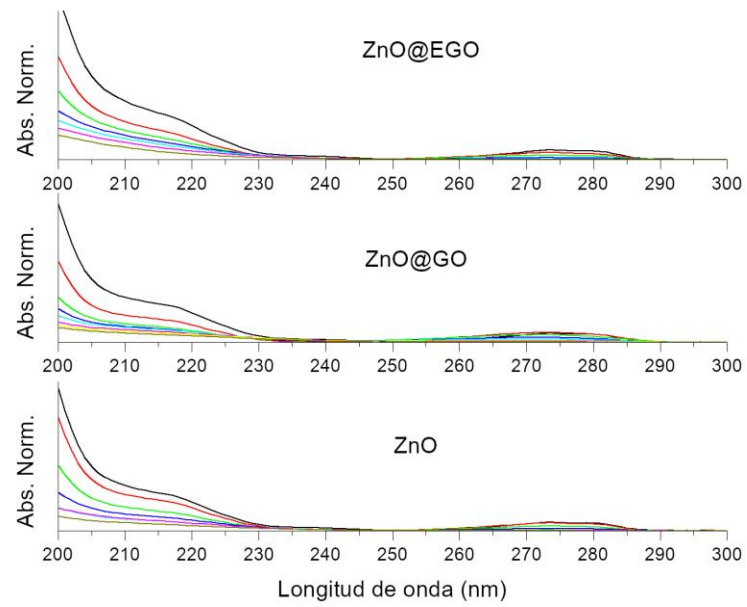
Apéndice J. Comportamiento del 2-Clorofenol en Presencia de ZnO.



Apéndice K. *Condiciones de E03: Degradación de Fenol.*



Apéndice L. *Condiciones de E03: Degradación de 2-Nitrofenol.*



Apéndice M. *Condiciones de E03: Degradación de 2-Clorofenol.*