

UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO



DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BÁSICAS



Evaluación de las propiedades de materiales compuestos a base de TiO_2 , Al_2O_3 y GnP para su aplicación como fotocatalizadores

TESIS

Para obtener el grado de

Maestro en Ciencias en Química Aplicada

Presenta

Alina de Jesús Zurita Yduarte

Director de tesis

Dra. Claudia Guadalupe Espinosa González
Investigadora por México-DACB-UJAT

Codirector de tesis

Dr. Adrián Cervantes Uribe
Profesor Investigador DACB-UJAT

Junio, 2022



UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División
Académica
de Ciencias
Básicas



2022 Flores
Año de Magón

DIRECCIÓN

31 de mayo de 2022

ING. ALINA DE JESÚS ZURITA YDUARTE
ESTUDIANTE DE LA MAESTRÍA EN CIENCIAS EN QUÍMICA APLICADA
PRESENTE.

Por medio de la presente y de la manera más atenta, me dirijo a Usted para hacer de su conocimiento que proceda a la impresión del trabajo titulado "**Evaluación de las propiedades de materiales compuestos a base de TiO_2 , Al_2O_3 y GnP**s para su aplicación como fotocatalizadores" en virtud de que reúne los requisitos para el EXAMEN PROFESIONAL para obtener el grado de Maestro en Ciencias en Química Aplicada.

Sin otro particular, reciba un cordial saludo.

ATENTAMENTE

DR. GERARDO DELGADILLO PIÑÓN
DIRECTOR



DIVISION ACADÉMICA DE
CIENCIAS BÁSICAS

C.c.p.- Archivo.

CARTA DE AUTORIZACIÓN

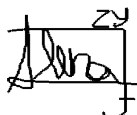
El que suscribe, autoriza por medio del presente escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente la tesis de grado denominada “EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE MATERIALES COMPUESTOS A BASE DE TIO_2 , AL_2O_3 Y GNPS PARA SU APLICACIÓN COMO FOTOCATALIZADORES” de la cual soy autor y titular de los Derechos de Autor.

La finalidad del uso por parte de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de la tesis antes mencionada, será única y exclusivamente para difusión, educación y sin fines de lucro; autorización que se hace de manera enunciativa más no limitativa para subirla a la Red Abierta de Bibliotecas Digitales (RABID) y a cualquier otra red académica con las que la Universidad tenga relación institucional.

Por lo antes manifestado, libero a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de cualquier reclamación legal que pudiera ejercer respecto al uso y manipulación de la tesis mencionada y para los fines estipulados en este documento.

Se firma la presente autorización en la ciudad de Cunduacán, Tabasco a los 02 días del mes de Junio de 2022.

ATENTAMENTE



Alina de Jesús Zurita Yduarte
Pasante de la Maestría en Ciencias
en Química Aplicada
Matrícula: 192A27011

ÍNDICE

RESUMEN.....	VII
DEDICATORIAS	VIII
CRÉDITOS	IX
INTRODUCCIÓN.....	XI
Capítulo 1: Nanomateriales.....	1
1.1 Teoría de bandas	2
1.1.1 Materiales aislantes	3
1.1.2 Materiales semiconductores	5
1.1.3 Conductores.....	6
1.2 Materiales de carbono nanoestructurados	7
1.2.1 Grafeno.....	8
1.2.2 Nanotubos de carbono	9
1.2.3 Óxido de grafeno.....	9
1.2.4 Nanoplaquetas de grafeno.....	10
1.3 Materiales compuestos nanoestructurados	11
1.4 Nuevas tecnologías a favor del medio ambiente	12
1.4.1 Fotocatálisis heterogénea	13
1.4.2 Diuron	14
1.5 Aplicación TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ en fotocatalisis	15
1.6 Aplicación de materiales de carbono en la fotocatalisis.....	17
Capítulo 2: Objetivos, hipótesis y justificación.....	19
2.1 Objetivo general	20
2.2 Objetivos específicos.....	20
2.3 Hipótesis.....	21
2.4 Justificación.....	21
Capítulo 3: Experimentación.....	23
3.1 Método de síntesis sol-gel.....	25
3.1 Técnicas de caracterización.....	28
3.1.1 Difracción de rayos X	28
3.1.2 Fisisorción de nitrógeno	28
3.1.3 Espectroscopía UV-Vis de sólidos	28
3.1.4 Análisis termogravimétrico	29

3.1.5 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier	29
3.1.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	29
3.1.7 Microscopía electrónica de barrido	29
3.1.8 Microscopía electrónica de transmisión	30
3.2 Evaluación fotocatalítica	30
Capítulo 4: Resultados y Discusiones	31
4.1 Identificación de fases cristalinas por difracción de rayos X	32
4.2 Propiedades texturales por fisisorción de nitrógeno.....	35
4.3 Propiedades ópticas por Espectroscopía UV-Vis de sólidos.....	41
4.4 Resultados del análisis termogravimétrico.....	44
4.5 Identificación de grupos funcionales por ATR-FTIR	48
4.6 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X	50
4.7 Propiedades morfológicas por Microscopía Electrónica de Barrido.....	55
4.8 Propiedades morfológicas por Microscopía Electrónica de Transmisión	65
4.9 Evaluación de la actividad fotocatalítica.....	74
Conclusiones	78
REFERENCIAS	81
Anexos.....	90
Anexo 1: Técnicas de caracterización.....	91
Difracción de rayos x	91
Fisisorción de nitrógeno	91
Espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis).....	91
Análisis termogravimétrico	91
Espectroscopía infrarroja transformada de Fourier	92
Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X	92
Microscopía electrónica de barrido	92
Microscopía electrónica de transmisión	92
Anexo 2: Ficha técnica GnPs	93
Anexo 3: Deconvolución de picos de XPS	100
♦ Ti	100
♦ Al.....	101
♦ GnPs	102
♦ TiAl	103
♦ TAG-0.05	104

◆ TAG-0.10	105
◆ TAG-0.25	106
◆ TAG-0.50	107
◆ TAG-1	108
◆ Proporción elemental obtenida para cada especie.....	109
Anexo 4: EDS obtenidos por SEM	112
◆ Materiales de referencia	112
◆ Materiales ternarios.....	113
Anexo 5: Fotodegradación en luz solar.....	114

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Clasificación de materiales de acuerdo con la teoría de bandas.	3
Figura 2. a) Semiconductor tipo <i>n</i> e b) Semiconductor tipo <i>p</i>	5
Figura 3. Clasificación de nanomateriales de carbono.	8
Figura 4. Composición de GnPs.	11
Figura 5. Mecanismo de fotocatalisis heterogénea. Imagen modificada de [39].	14
Figura 6. Diagrama general de la metodología.	24
Figura 7. Diagrama de síntesis de materiales ternarios.	27
Figura 8. Difractograma de los materiales de referencia.	32
Figura 9. Difractogramas de materiales compuestos TAG y TiAl.	34
Figura 10. Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno de los materiales de referencia Ti, Al, TiAl, GnPs.	36
Figura 11. Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno de los materiales compuestos TAG.	37
Figura 12. Distribución del tamaño de poro para materiales de referencia.	39
Figura 13. Distribución del tamaño de poro para materiales compuestos TAG y TiAl.	40
Figura 14. Espectro UV-Vis para los materiales de referencia.	41
Figura 15. Espectros UV-Vis correspondientes a los materiales compuestos TAG y TiAl.	42
Figura 16. Termogramas TGA-DTG de los materiales Ti, Al y TiAl.	45
Figura 17. Termogramas TGA-DTG de los materiales compuestos.	47
Figura 18. FTIR – ATR obtenido para los materiales de referencia.	48
Figura 19. FT-IR-ATR obtenido para los materiales compuestos TAG y TiAl.	49
Figura 20. Espectro general del material TAG-0.75.	50
Figura 21. Espectros deconvolucionados del material TAG-0.75.	53
Figura 22. Micrografías de MEB a diferentes escalas correspondientes a la muestra Ti.	56
Figura 23. Micrografías de MEB a diferentes magnificaciones correspondientes al material Al.	56
Figura 24. Micrografías de MEB correspondientes a GnPs.	57
Figura 25. Micrografías de MEB correspondientes a TiAl.	57
Figura 26. Micrografías de MEB correspondientes a TAG-0.05.	59
Figura 27. Micrografías de MEB correspondientes a TAG-0.10.	60
Figura 28. Micrografías de MEB correspondientes a TAG-0.25.	61
Figura 29. Micrografías de MEB correspondientes a TAG-0.50.	61
Figura 30. Micrografías de MEB correspondientes a TAG-0.75.	62
Figura 31. Micrografías de MEB correspondientes a TAG-1.	63
Figura 32. Micrografía de MEB con presencia de GnPs correspondientes al material TAG-0.75.	64
Figura 33. Micrografías de MET obtenidas para Ti.	65
Figura 34. Micrografías de MET obtenidas para Al.	66
Figura 35. Micrografías de MET obtenidas para TiAl.	67
Figura 36. Micrografías de MET obtenidas para TAG-0.05.	68
Figura 37. Micrografías de MET obtenidas para TAG-0.10.	69
Figura 38. Micrografías de MET obtenidas para TAG-0.25.	70
Figura 39. Micrografías de MET obtenidas para TAG-0.50.	71
Figura 40. Micrografías de MET obtenidas para TAG-0.75.	72
Figura 41. Micrografías de MET obtenidas para TAG-1.	73
Figura 42. Degradación de diuron en función del tiempo de los materiales de referencia en irradiación UV.	74

Figura 43. Degradación de diuron en función del tiempo de los materiales compuestos en irradiación UV..... 75

Figura 44. Mecanismo de degradación propuesto..... 77

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Materiales considerados aislantes.	4
Tabla 2. Ejemplos de materiales compuestos nanoestructurados.	12
Tabla 3. Estructura molecular de Diuron; DL ₅₀ (mg/kg) y CL ₅₀ mg/L) para algunas especies.	15
Tabla 4. Superficie específica de TiO ₂ impregnado con Al ₂ O ₃ y Ti/P-25.	16
Tabla 5. Materiales sintetizados.	26
Tabla 6. Superficie específica, volumen de poro y diámetro de poro promedio de los materiales sintetizados.	38
Tabla 7. Ancho de banda prohibida de los materiales fotocatalíticos.	43
Tabla 8. Proporción elemental obtenida para cada especie en TAG-0.75.	54
Tabla 9. Resultados de la degradación del diuron con los materiales sintetizados.	76

Universidad Juárez
México.

Autónoma de Tabasco.

RESUMEN

Con el propósito de formar parte de la labor en la que se encuentra la ciencia, de desarrollar nuevas tecnologías a favor del medio ambiente para combatir el incremento de la contaminación, en el presente trabajo, se sintetizaron nuevos materiales compuestos por el método sol-gel, a base de TiO_2 , Al_2O_3 y nanoplaquetas de grafeno (GnPs), para el estudio de sus propiedades y evaluación en la degradación de un contaminante orgánico. El óxido mixto, $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ es un material compuesto altamente reportado con éxito como fotocatalizador de contaminantes (colorantes, pesticidas y/o fármacos) en medio acuoso. El éxito del material $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ se debe a la propiedad semiconductor del TiO_2 que se ve favorecida por la superficie específica que le aporta el Al_2O_3 , mejorando de esta forma la eficiencia del material; sin embargo, este tipo de materiales aún presentan problemas de recombinación. Se conoce que la mayoría de los materiales de carbono son conductores, por lo que su presencia en materiales compuestos retarda la recombinación y mejoran el flujo de electrones (e^-) durante la actividad fotocatalítica. Dicho lo anterior, se realizó el estudio de un material ternario $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GnPs}$, con concentraciones de GnPs menores al 1 % en peso, el cual fue sintetizado por el método sol-gel modificado, esto desde una perspectiva amigable con el medio ambiente.

Los materiales fueron caracterizados por Difracción de Rayos X (DRX), Fisisorción de Nitrógeno, Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis), Análisis Termogravimétrico (TGA-DTG), Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier por Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR), Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET). Posterior a ello, se evaluó la actividad fotocatalítica del material para la degradación del diuron en irradiación de luz UV por 240 min. La reacción fotocatalítica fue monitoreada por espectroscopía ultravioleta-visible y Carbono Orgánico Total (COT). La presencia de las GnPs reduce la energía necesaria para la transferencia de electrones entre bandas, por lo tanto, mejoró la conversión fotocatalítica, redujo la vida media y aumentó la eficiencia del material en la degradación del diuron.

DEDICATORIAS

A mis padres: Norma Yduarte y Rodolfo Zurita por querer siempre lo mejor para mí, por ser los pilares de mi formación académica y personal, por trabajar duro día con día para juntos ver reflejado ese esfuerzo en cada uno de mis logros

A mis hermanos: Por su cariño y apoyo en este camino.

A mi abuelita: Consuelo Hernández por mantenerme siempre en sus oraciones, las cuales me llevan con bien a donde quiera que vaya, y así mismos por sus consejos.

A la memoria de mi abuelita Adela Reyes por ser un gran ejemplo de constancia y persistencia en mi vida; y mi abuelito Plinio Zurita por fomentar e inspirar en mí, desde mi niñez a seguir creciendo y aspirar grandes logros.

CRÉDITOS

Este trabajo de tesis se llevó a cabo en el Laboratorio de Catálisis y Laboratorio de Nanomateriales Catalíticos Aplicados al Desarrollo de Fuentes de Energía y Remediación Ambiental, pertenecientes al Centro de Investigación en Ciencia y Tecnología Aplicada de Tabasco (CICTAT) de la UJAT, en Cunduacán Tabasco. La investigación se realizó gracias al soporte por manutención (AJZY 192A27011) de la beca nacional CONACYT con duración de 24 meses, al financiamiento de los proyectos LNMG 2021 y Cátedras CONACYT No. 1024.

Agradecemos a la Unidad de Materiales del Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY) y reconocemos a la empresa XG Sciences Inc., en Míchigan USA, que a través del Dr. Pedro J. Herrera Franco proporcionaron las Nanoplaquetas de Grafeno para esta investigación.

Muy agradecidos con el Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT) y con la Dra. Gladis Judith Labrada Delgado por la valiosa colaboración en la adquisición de imágenes de microscopía electrónico de barrido.

Agradecidos estamos también con el Dr. Salvador Fernández Tavizón y Dr. Uriel Sierra, del Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos (LNMG) del Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) por la invaluable aportación en la caracterización de materiales y discusión.

Mucho agradecemos la colaboración de la Dra. Patricia Quintana y del Ing. William Cauich del Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales (LANNBIO) del CINVESTAV Mérida, por la adquisición de los espectros de XPS.

Gracias al Dr. David S. García Zaleta por la colaboración y las facilidades en las mediciones de Difracción Rayos X que fueron realizadas en el Laboratorio de Física Aplicada de la División Académica Multidisciplinaria de Jalpa de Méndez (DAMJM).



Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años la contaminación y los requerimientos energéticos a nivel mundial se han incrementado de manera significativa, razón por la cual la ciencia se encuentra en la ardua labor de encontrar nuevas tecnologías que aporten una alternativa a esta problemática, manteniendo una relación óptima costo-eficiencia [1]. Una de las alternativas actuales es la síntesis de nuevos materiales para aplicaciones en almacenamiento de energía, fotodegradación con ayuda de la luz solar, desarrollo de biocombustibles, entre otras; en esta iniciativa se ha encontrado que algunos nanomateriales son adecuados, económicos y con grandes oportunidades de uso gracias a sus propiedades [2].

Uno de los materiales más estudiados es el grafeno, un nanomaterial que, debido a sus propiedades excepcionales y únicas, ha revolucionado la ciencia y el uso de nanomateriales, este se conoce como una lámina bidimensional de un solo átomo de espesor en una estructura hexagonal que en conjunto asemejan una red similar a un panal de abejas pero debido a la falta de un método económico para producirlo puro, la ciencia ha optado por trabajar con alotropos de grafeno u otros materiales de carbono, tales como: Fullerenos, nanotubos de carbono, óxido de grafeno y nanoplaquetas de grafeno, los cuales se han combinado con diversos materiales como polímeros, metales, cerámicos, entre otros, esto en busca del aprovechamiento de sus propiedades [3]; el trabajo a continuación propone, el estudio de nanoplaquetas de grafeno (GnPs) en concentraciones menores al 1% en peso en un óxido mixto $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, sintetizado mediante el método sol-gel para su aplicación como fotocatalizadores.

Las GnPs son una mezcla de grafeno multicapas con nanoestructuras de grafito con alta integridad cristalina que se producen de manera industrial a bajo costo con propiedades intrínsecas notables como alta conductividad eléctrica y térmica [4]. Las GnPs suponen cierta facilidad de combinación con otros materiales gracias a grupos funcionales oxidados disponibles en los bordes [3].

Por otro lado, desde hace algunos años se utiliza el dióxido de titanio (TiO_2) para degradación de contaminantes en medio acuoso puesto que el uso incorrecto de herbicidas utilizados en la agricultura daña y contamina el medio ambiente ocasionando entre otras consecuencias problemas de salud y economía. En la actualidad, el TiO_2 se combina con materiales de carbono tales como el óxido de grafeno (GO) o materiales cerámicos (Al_2O_3) para mejorar su actividad fotocatalítica [5].

La síntesis por sol-gel es de los métodos químicos usados para la creación de este tipo de nuevos materiales compuestos, que tiene como ventajas el costo-efectivo en comparación con otros métodos, además de ser relativamente sencillo de llevar a cabo, permite fabricar materiales con cualidades específicas en composición y propiedades, ya sean amorfos, cristalinos o policristalinos [6].

El diuron (N' -(3,4-dichlorophenyl)-N, N-dimethylurea) es uno de los herbicidas más utilizados en actividades de agricultura para controlar malezas, y es altamente tóxico si se aplica en altas dosis [7]; previamente en nuestro grupo de trabajo se ha comprobado que el sistema GnPs- TiO_2 - Al_2O_3 tiene resultados favorables en la degradación de la molécula del diuron, por lo que ahora se busca optimizar el proceso de preparación del material, incorporando GnPs en concentraciones menores a las utilizadas previamente [8].

En este contexto, la propuesta presentada contribuirá al desarrollo de nuevos materiales y al conocimiento de sus propiedades, aportando así nuevas alternativas a favor del medio ambiente que inspirarán futuras investigaciones.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Capítulo 1: Nanomateriales

1.1 Teoría de bandas

Desde el punto de vista de la conductividad eléctrica, se pueden clasificar los materiales sólidos en conductores, semiconductores y aislantes, esto de acuerdo con los fenómenos explicados en la *teoría de bandas*.

En la *teoría de orbitales moleculares* se menciona que al enlazar un átomo con otro se forma un nuevo orbital denominado orbital molecular que es ocupado por electrones de valencia que corresponden a las especies que conforma la molécula, son distribuidos de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli, ocupan la zona de menor energía (HOMO) y dejan disponible la zona de mayor energía (LUMO).

La *teoría de bandas* es una extensión de la *teoría de orbitales moleculares*, de acuerdo a ella, las bandas de electrones son una enorme cantidad de niveles de energía muy próximos, que son producto de la combinación lineal, de niveles de energía de electrones de valencia, de los átomos individuales [9].

Las bandas de energía formadas son la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC). La BV comprende la distribución de mínima energía (HOMO), es decir, que concentra todos los electrones de la molécula en sus orbitales y la BC contiene los niveles energéticos más altos permitidos (LUMO). Entre los diferentes tipos de materiales, los semiconductores y aislantes poseen intervalos de energía, entre las bandas valencia y conducción, en los que no existen niveles definidos o estados permitidos que puedan describir el comportamiento de un electrón, estos intervalos son conocidos como *banda prohibida* [10].

Los electrones de la BV se desplazan a los niveles próximos vacíos (banda de conducción), siempre y cuando se suministre la energía necesaria para excitarlos, entre mayor sea el potencial (banda prohibida) entre ambas bandas, menor será la conductividad en el material [11] y por lo tanto, se requerirán fotones de mayor energía y longitud de onda más corta. Es así como se llega a la clasificación de materiales en: conductores, semiconductores y aislantes (Figura 1).

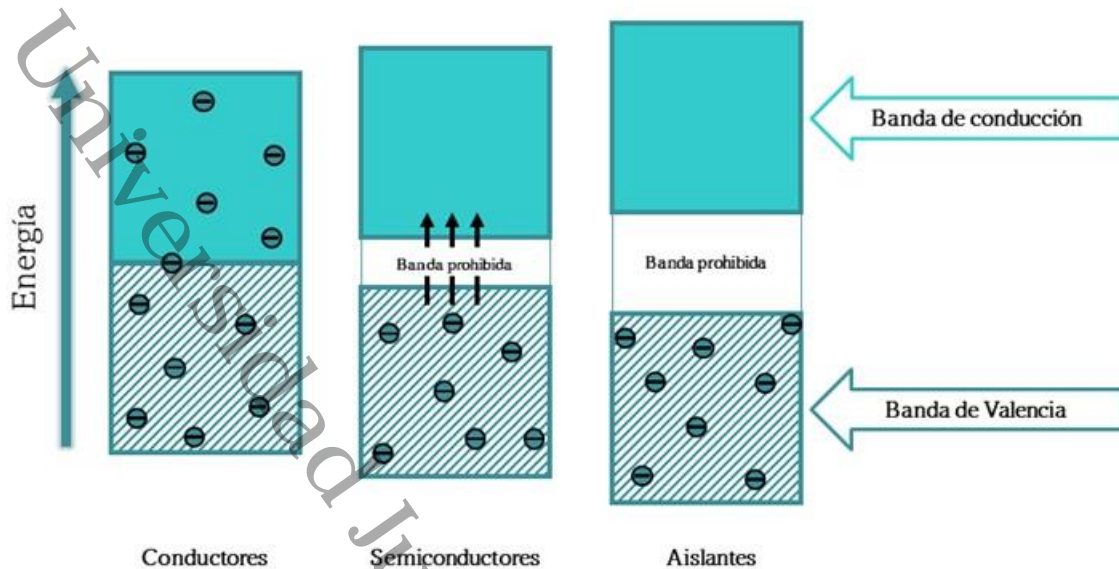


Figura 1. Clasificación de materiales de acuerdo con la teoría de bandas.

1.1.1 Materiales aislantes

La transferencia de electrones en los materiales depende del estado de ocupación de las bandas de energía [12]; en un material aislante, la *banda prohibida* entre las BV y BC es amplia, de hasta 10 eV, de tal forma que es poco probable la transferencia de cargas entre las bandas electrónicas por fotoexcitación.

En un aislante modelo, cada uno de los niveles de la BV están ocupados por electrones, que de esta forma mantienen la banda llena, mientras la BC se encuentra vacía, sin embargo, si se aplica energía suficiente para excitar algunos electrones para que estos pasen de la BV a la BC, el material aislante deja de comportarse como ideal [11].

En la [Tabla 1](#) se muestran algunos ejemplos de materiales aislantes conocidos, sus aplicaciones y *banda prohibida*.

Tabla 1. Materiales considerados aislantes.

Material	Banda prohibida (eV)	Aplicación	Ref.
<i>Diamante</i>	6	<ul style="list-style-type: none">◆ Herramienta de corte◆ Joyería◆ Abrasivo	[13]
<i>Nitruro de aluminio</i>	6.2	<ul style="list-style-type: none">◆ LED's◆ Detectores en el azul y ultravioleta◆ Dispositivos óptico-acústicos	[14]
<i>Magnesia</i>	7.7	<ul style="list-style-type: none">◆ Fertilizante◆ Material refractario	[15] [16]
<i>Alúmina</i>	8.8	<ul style="list-style-type: none">◆ Piezas a prueba de fuego◆ Aislamiento de bujías◆ Biomateriales◆ Catalizador◆ Transistores	[17] [18]

Un ejemplo muy común de un material aislante es el óxido de aluminio, también conocido como alúmina (Al_2O_3), el cual es considerado un material cerámico muy versátil, dado que es idóneo para aplicaciones en las que la temperatura es un factor crítico, así mismo, es relativamente fácil adaptarlo a diversos trabajos y usos, todo gracias a sus propiedades. Se encuentra de forma natural en forma de corindón (mineral), el cual es muy empleado para la fabricación de aluminio, como aislante eléctrico y como material cerámico.

La superficie específica y la propiedad aislante de Al_2O_3 pueden ser aprovechadas para la fabricación de electrodos, para incrementar así, la superficie específica sin dañar las propiedades eléctricas del material [19].

De las diferentes fases cristalográficas de la alúmina, la Gama Alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) es una especie cristalina intermedia del óxido que comúnmente se utiliza en la fabricación de materiales compuestos para fotocatalisis. La presencia de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en un material compuesto puede variar o mejorar su función como catalizador, dado que por sí solo su actividad catalítica es baja o nula, por lo cual es importante determinar la cantidad a utilizar, considerando su actividad y estabilidad [20].

1.1.2 Materiales semiconductores

En 1833, el físico Michael Faraday hizo la primera observación importante en cuanto a los materiales semiconductores, notando que la resistividad eléctrica del sulfato de plata disminuía con la temperatura, pero no fue sino hasta años después, a partir de 1948, que se inició un acelerado estudio sobre estos materiales [21].

Los semiconductores se encuentran situados en términos de conductividad eléctrica, entre los conductores y los aislantes; en la actualidad se sabe que a condiciones normales, los semiconductores pueden presentar un comportamiento similar a un aislante, pero si se aplica algún tipo de energía, aumento de temperatura o se someten a un campo eléctrico externo, los electrones empiezan a desplazarse entre las bandas electrónicas, imitando así el comportamiento de los conductores [13,22]; cuando ello sucede, los electrones de la BV dejan huecos en dicha banda, los cuales también contribuyen al proceso de conducción [11].

La *banda prohibida* de los materiales semiconductores se puede modificar integrando impurezas al material, las que proporcionan electrones adicionales que no se pueden acomodar en la BV de la red original para ocupar niveles discretos de energía, debido a que el número de electrones que son fácilmente excitados a la BC es mayor al número de huecos; las especies que proporcionan impurezas se denominan donadores de electrones y se conoce a este material como un semiconductor tipo *n*, mostrado en el a) de la [Figura 2](#).

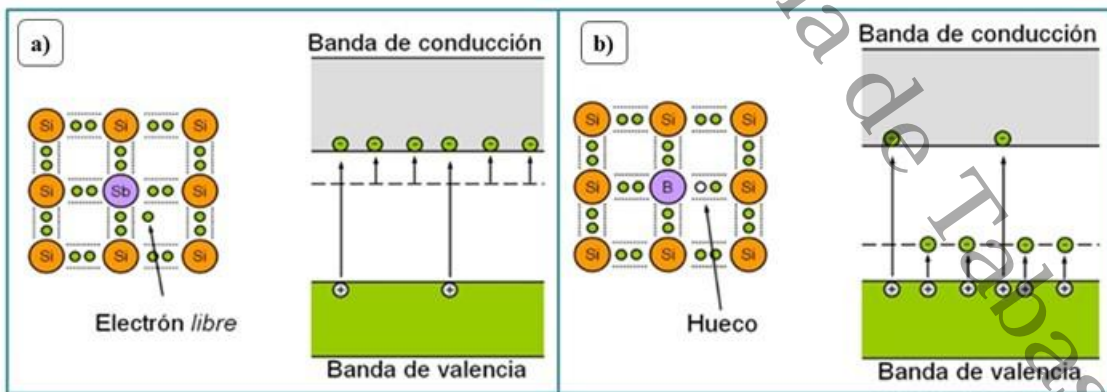


Figura 2. a) Semiconductor tipo *n* e b) Semiconductor tipo *p*.

Otro tipo de impurezas consiste en átomos que tienen mayor número de huecos disponibles por sobre el número de electrones en el semiconductor, tales semiconductores con este tipo de impurezas se denominan aceptores y el material se denomina semiconductor tipo p como se muestra en el b) de la [Figura 2](#) [21].

El titanio, es un metal de transición que se encuentra en un 0.6 % en peso en la corteza terrestre, una cifra considerada relativamente alta, por lo que ocupa el noveno lugar entre los elementos químicos más abundantes en la corteza terrestre, de forma natural interactúa con el oxígeno para formar óxido de titanio (TiO_2), que se encuentra comúnmente en los minerales, rocas, arenas de playa y suelos en su fase cristalina rutilo [23].

El TiO_2 es uno de los materiales semiconductores más relevantes en la actualidad y prometedor en aplicaciones fotoquímicas debido a su excelente funcionalidad y nula toxicidad [24]. En su estado puro se presenta como un polvo fino, blanco y brillante, el cual posee propiedades ópticas, catalíticas y dieléctricas atrayentes [25], en la naturaleza se presenta en tres fases mayoritarias: anatasa, rutilo y brookita.

El TiO_2 nanoestructurado en su fase anatasa presenta una *banda prohibida* de 3.21 eV y es el material más comúnmente usado en fotocatalisis como precursor común en la preparación de catalizadores soportados [26] por su alta estabilidad termoquímica, propiedades ópticas y electrónicas [27] además es un material de bajo costo que respeta al medio ambiente [28].

El TiO_2 un semiconductor intrínseco tipo n con mayor densidad de carga en la superficie producida por la presencia de vacancias de Oxígeno [29].

1.1.3 Conductores

De acuerdo con la teoría de bandas en el caso de los materiales conductores (generalmente metales) la BV y la BC se encuentran solapadas, muy próximas entre sí o bien, existe una banda medio llena de electrones, por lo que se presentan muchos niveles energéticos disponibles a una gran cantidad de electrones que se desplazan libremente de una banda a otra, moviéndose así por toda la estructura del material [11]. Esta libertad de movimiento explica el hecho de que estos materiales sean capaces de conducir la corriente eléctrica [12].

La estructura electrónica de los materiales conductores permite el flujo de electrones entre sus bandas energéticas a temperatura ambiente; los electrones que se encuentran en la BV en un átomo son los que se encuentran en el nivel energético más externo ocupado, estos forman los enlaces interatómicos en todos los compuestos. Por otro lado, la BC puede llegar a ser ocupada por electrones excitados, que subsecuentemente pueden llegar a migrar a los niveles energéticos que se encuentran vacíos, generando de esta forma corriente eléctrica [13,22].

La mayoría de los materiales de carbono son buenos conductores de electricidad, las GnP's y el grafeno por mencionar algunos y es por eso por lo que, en el siguiente apartado se presenta información particular de estos interesantes materiales.

1.2 Materiales de carbono nanoestructurados

Los materiales de carbono no han dejado de evolucionar desde su conocimiento en épocas prehistóricas, esto para adaptarse y dar soluciones a las necesidades tecnológicas del ser humano, tanto que el 40% del carbono producido se utiliza para generar energía [30].

Los materiales de carbono son sólidos, ligeros y con nula reactividad química, excepto con el oxígeno a alta temperatura, en presencia del cual se combustionan [31]. Estos materiales son altamente versátiles en cuanto a su estructura, esto se debe a las diversas fuentes de donde se pueden obtener y los diferentes procesos por los cuales se pueden sintetizar.

Los materiales de carbono presentan formas alotrópicas como el diamante, grafito, grafeno, fullereno (o bien fullerenos) etc.; altamente cristalinos o con estructuras desordenadas como es el caso del óxido de grafeno.

Algunas de las formas alotropas se encuentran conformadas en estructuras nanométricas. Una manera de clasificarlas es con respecto a las dimensiones que adquieren dichas nanoestructuras (como se muestra en la [Figura 3](#)), es decir según su relación de aspecto; por ejemplo, los nanotubos de carbono; otro ejemplo también destacable es el caso del grafeno, que es un material de nanoestructura bidimensional (2D) y de espesor monoatómico.

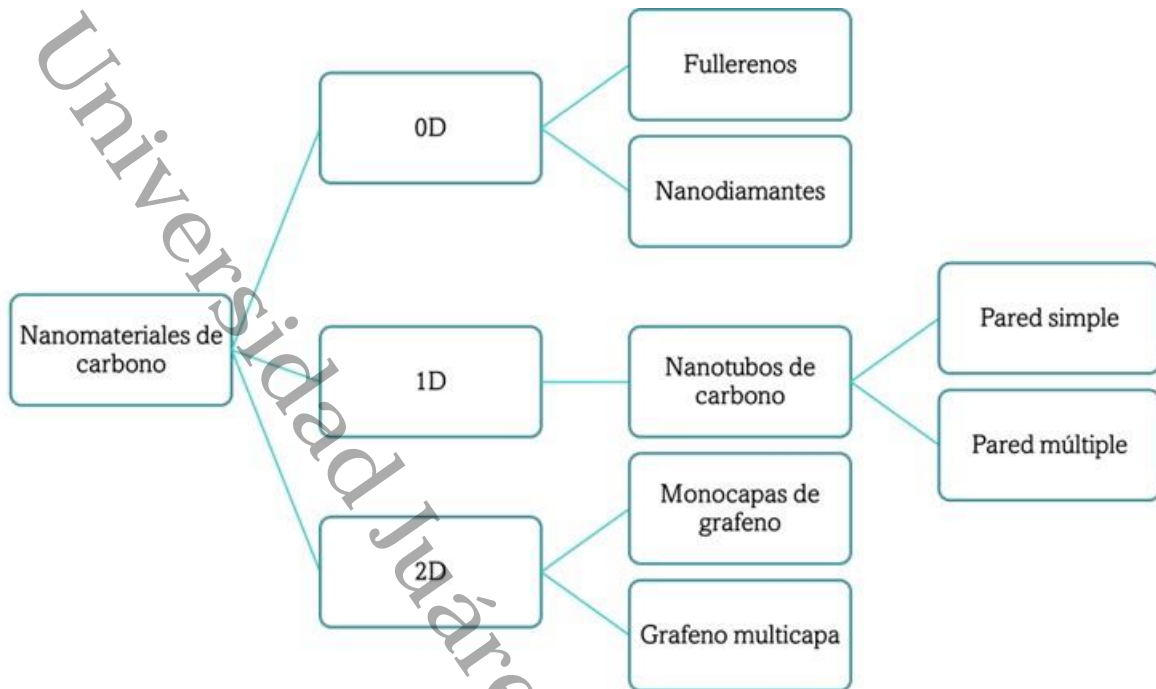


Figura 3. Clasificación de nanomateriales de carbono.

1.2.1 Grafeno

Geim y Novoselov ganaron en el 2010 el premio Nobel de Física como descubridores del grafeno (en 2004) [32].

El grafeno es una estructura en forma de red de átomos de carbono con hibridación sp^2 , ordenados hexagonalmente, densamente compacta y de un solo átomo de espesor; su estructura lo convierte en el material más delgado y resistente reportado hasta el momento, lo que le otorga propiedades químicas y físicas únicas como:

- Alta conductividad térmica (5000 W/mk)
- Alta transparencia (97.7 %)
- Buena conductividad eléctrica (2000 S/m)
- Superficie específica (2690 m²/g)
- Alta resistencia mecánica
- Excelente compatibilidad ambiental

Desde el 2004 se había convertido en un material prometedor [2], hasta que la falta de un método efectivo y económico para producirlo puro, hizo a la ciencia trabajar con sus alótropos u otros materiales de carbono, los cuales no presentan la mayoría de sus cualidades pero si su notable superficie específica [3].

1.2.2 Nanotubos de carbono

En la actualidad, de entre los alótropos del carbono regularmente los más utilizados son los nanotubos de carbono que son estructuras cilíndricas huecas, estas pueden ser de pared simple compuesta por una capa de grafeno y de pared múltiple formada por varias capas de grafeno.

Las propiedades más destacadas de este material le permiten aplicaciones en sectores de electrónica, catálisis, fotónica, biotecnología, sensores, mecánica, química, energía, instrumentación científica, nanomateriales, etc. [32], en las que se pueden aprovechar sus propiedades ópticas, mecánicas, eléctricas, térmicas y químicas. Sin embargo, se ha reportado que podrían llegar a ser tóxicos en su estado prístino para varios organismos vivos, además de que presentan baja solubilidad en agua [33].

1.2.3 Óxido de grafeno

El óxido de grafeno (GO) es otro material de carbono, que se utiliza ampliamente en distintas áreas y que suele confundirse con un alótropo de carbono, sin embargo, aun cuando este material comparte la estructura en dos dimensiones del grafeno, el GO incluye un alto contenido de grupos funcionales que contienen oxígeno, distribuidos de forma aleatoria en la superficie y bordes de la capa de grafeno. Las propiedades y aplicaciones de este material dependerán del grado de oxidación que esté presente [34].

El GO es un material hidrofílico (soluble en agua) y soluble en otros solventes orgánicos, además presenta una amplia superficie específica, propiedad característica de los materiales de carbono, sin embargo, se distingue por ser un aislante, razón por la cual no debe ser comparado con los alótropos cristalinos del carbono. El GO es un material funcional que puede encontrarse en materiales compuestos, esto es por la presencia de los grupos funcionales que tiene en sus bordes y superficie [35].

1.2.4 Nanoplaquetas de grafeno

Nanoplaquetas de grafeno (GnPs) es un material constituido por monocapas simples de grafeno, unas pocas capas de grafeno superpuestas y nanoestructuras de grafito grueso como se esquematiza en la [Figura 4](#). Dado que son poco conocidas, sus estudios son relativamente nuevos; presentan propiedades intrínsecas notables y combinadas con una cantidad mínima de grupos oxidados que le permiten unirse fácilmente con otros materiales, son opciones atractivas para sustituir a los alótropos de grafeno, además presentan una relación costo-efectividad aceptable, ya que se pueden sintetizar a gran escala y bajo costo [3].

Algunas de sus cualidades se presentan a continuación:

- Alta conductividad eléctrica (1460 S/m) [4]
- Peso ligero
- Alta relación de aspecto
- Tenacidad mecánica
- Estructura plana

La naturaleza de aglomeración de estos materiales, debido a la interacción interplanar π - π se ha considerado una desventaja en su uso, ya que dificultan su manipulación en síntesis o su interacción con otras especies, sin embargo, se ha reportado con éxito en diversas aplicaciones, conservando sus notables propiedades intrínsecas aun a bajas concentraciones [3, 36, 37]. En los últimos años, se han reportado en el área biomédica para el uso de biosensores sensibles para el control de cortisona [38] o como aditivo para nanolubricantes [39], en electroquímica para electrodos con aplicaciones de supercapacitores [40] y en electrónica para uso en sensores y transmisor, además de utilizarse para fabricar polímeros conductores [3].



Figura 4. Composición de GnPs.

1.3 Materiales compuestos nanoestructurados

Un material compuesto se obtiene por la combinación de dos o más diferentes tipos de materiales con el objetivo de potencializar sus propiedades y que éstas sean distintas a los materiales originales; la síntesis de estos materiales puede llevarse a cabo por diferentes métodos, por ejemplo para sintetizar materiales nanoestructurados como sol-gel, hidrotérmico, microondas, foto-deposición, entre otros [41]. Los materiales compuestos se conforman por una matriz que es el componente de mayor proporción y una fase dispersa, de menor proporción. La matriz puede ser un material cerámico o polimérico y puede tener la función de soporte. Por su parte la fase dispersa tiene como función mejorar las propiedades de la matriz o sistema. Por ejemplo, un sistema nanoestructurado puede lograrse mediante el

agregado de GnPs en $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, para obtener un material compuesto de alta superficie específica y de alta capacidad de absorción de luz, que requerirá una energía mínima necesaria para la transferencia de electrones entre bandas energéticas.

Algunos ejemplos de materiales compuestos nanoestructurados y sus aplicaciones se muestran a continuación en la [Tabla 2](#).

Tabla 2. Ejemplos de materiales compuestos nanoestructurados.

Material compuesto nanoestructurado	Aplicación	Referencia
<i>Polímero/grafeno</i>	Resinas epóxicas Electrónicos flexibles Supercapacitores flexibles Materiales eléctricos en baterías Industria aeroespacial y automotriz	[4]
<i>RuO₂-TiO₂</i>	Supercapacitores	[32]
<i>Nano C-policarbonatos o Nano-C</i>	Capacitor eléctrico doble capa	
<i>CNT/polímero (polianilina, polipirrol, derivados de politiofeno)</i>	Capacitor eléctrico doble capa	
<i>PbO₂/α-Al₂O₃</i>	Degradación electroquímica	[42]
<i>TiO₂-Al₂O₃</i>	Degradación fotocatalítica	

1.4 Nuevas tecnologías a favor del medio ambiente

La actividad humana en busca de mejorar la calidad de vida ha provocado estragos en el medio ambiente como la contaminación acuosa por el uso excesivo de herbicidas, pesticidas, fármacos y/o combustibles fósiles, provocando al calentamiento global. En la actualidad muchos países tienen como objetivo disminuir y remediar de alguna forma el daño causado en la tierra mediante tratados como el Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes en el 2004 y el Acuerdo de París (De la Convención Marco sobre el Cambio Climático) que entró en vigor en el 2020, entre otros.

Echando mano de la ciencia se han desarrollado nuevas tecnologías para lograr disminuir y remediar el daño sobre el medio ambiente; entre las nuevas tecnologías se encuentra la fotocatalisis heterogénea y el uso de materiales compuestos nanoestructurados para la remediación de suelos y aguas.

1.4.1 Fotocatálisis heterogénea

El proceso de fotocatalisis heterogénea está basado en la excitación de un sólido semiconductor de banda ancha (fotocatalizador) con energía luminosa. El mecanismo implica la transferencia de cargas a través de la interfaz formada entre el semiconductor y una solución acuosa. La fotoexcitación del semiconductor es requerida para la formación de radicales en la superficie. Una amplia gama de materiales entran en este tipo de semiconductores cuya conductividad eléctrica aumenta con la temperatura y otras fuentes de energía [10].

Durante el proceso, el fotocatalizador deberá ser irradiado con una fuente emisora de luz, esta debe ser de energía superior o igual a la del potencial de band-gap del material para poder llevar a cabo la promoción de electrones (e^-) de la BV a la BC. Esto permite también la formación de huecos (h^+) en los espacios desocupados por los electrones promovidos. Este par de cargas fotogeneradas (e^-/h^+) tiende a migrar a la superficie del catalizador y reaccionar con las especies químicas adsorbidas que interactúan con la superficie del material. Los h^+ formados en la banda de valencia del semiconductor, pueden reaccionar con especies donadoras de e^- , tal es el caso de la molécula de agua presente en el medio, que genera radicales hidroxilos (HO^\bullet) de alta reactividad, capaces de degradar la materia orgánica. Este mecanismo (esquemático en la [Figura 5](#)) se cumple siempre y cuando los e^- puedan reaccionar con especiesceptoras de electrones [37, 38].

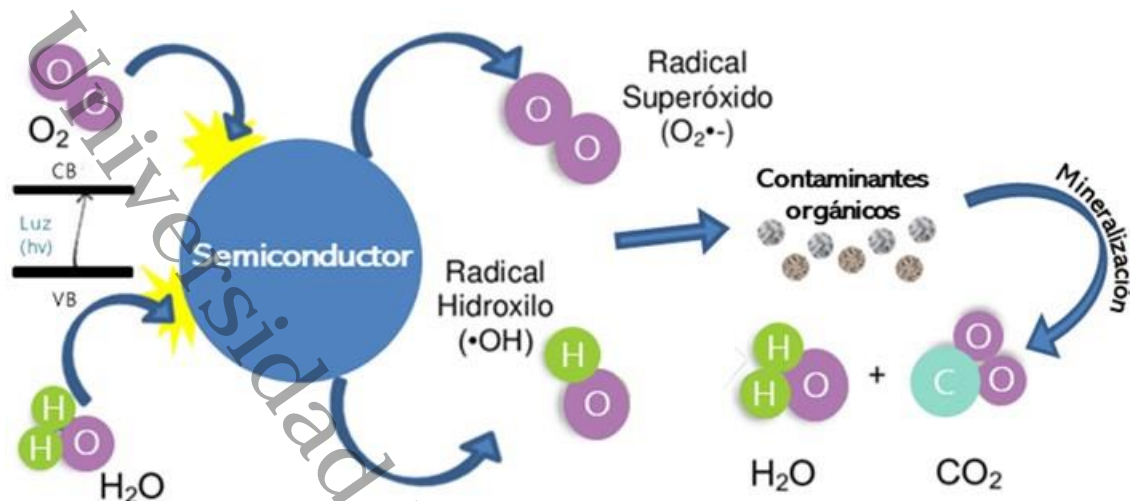


Figura 5. Mecanismo de fotocatalisis heterogenea. Imagen modificada de [44].

1.4.2 Diuron

La fotocatalisis heterogenea es una de las alternativas que se pueden utilizar para la degradación de contaminantes provenientes de efluentes agrícolas como los herbicidas o pesticidas.

Los herbicidas son compuestos orgánicos que se utilizan en los cultivos agrícolas para eliminar las hierbas nocivas de los campos. El diuron por ejemplo, se usa ampliamente en cultivos de caña de azúcar, café, algodón, banano y piña. Aun cuando se encuentra en bajas concentraciones en este tipo de cultivos, es marcadamente tóxico. Las bajas concentraciones de diuron en el agua contaminada significan que la transferencia de masa limita cualquier proceso de tratamiento [45].

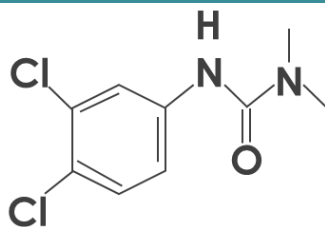
El diuron (N-(3,4-dichlorophenil)-N,Ndimetil-urea) es un contaminante con una solubilidad de 42 ppm en agua a 25 °C, absorbe a una longitud de onda de 254 nm, tiene un punto de fusión de 158°C, por lo tanto se mantiene sólido a temperatura ambiente.

El diuron tiene una persistencia de moderada a alta; tiene una vida media de alrededor de 300 días en el suelo a dosis altas [46]; se puede encontrar en suelos, en sedimentos y en aguas; con un gran potencial de exposición humana, flora y fauna [47].

En la [Tabla 3](#) se muestran la dosis letal (DL₅₀ en mg/kg) y concentración letal (CL₅₀ en mg/L) de diuron en algunas especies [48].

Tabla 3. Estructura molecular de Diuron; DL₅₀ (mg/kg) y CL₅₀ mg/L) para algunas especies.

Especie	DL ₅₀ y CL ₅₀
<i>Ratas</i>	3400 mg/kg
<i>Codorniz</i>	1730 mg/L
<i>Peces</i>	4.3 – 42 mg/L
<i>Invertebrados acuáticos</i>	1 – 2.5 mg/L



1.5 Aplicación TiO₂ y TiO₂-Al₂O₃ en fotocatalisis

La fotocatalisis es considerada una técnica respetuosa y amigable con el medio ambiente para la eliminación de contaminantes en medio acuoso provenientes de efluentes agrícolas e industrias farmacéuticas o textiles[43]. El TiO₂ es el material más comúnmente utilizado como fotocatalizador habiendo referencias desde los años 90's. En 1996 se preparó una película de TiO₂ con soporte de vidrio, evaluando su capacidad fotocatalítica en luz UV, obteniendo resultados altamente favorables, con mayor actividad que Degussa P-25, material comúnmente utilizado en esos años [49].

En la misma época se empezaron a sintetizar materiales compuestos de TiO₂ con otros óxidos o materiales demostrando un aumento en la actividad fotocatalítica en comparación con la actividad que demuestra el TiO₂ trabajando por sí solo.

Posteriormente se realizaron trabajos con el TiO₂ donde fue impregnado de Al₂O₃ y resultó con mayor superficie específica con respecto al óxido de titanio comercial Degussa P-25 (Ti/P-25). Aun cuando la superficie específica disminuyó en el mayor número de impregnaciones de alúmina, ésta siguió siendo notablemente mayor que la del Ti/P-25; Los resultados que se obtuvieron fueron enlistados en la [Tabla 4](#) [50].

Tabla 4. Superficie específica de TiO₂ impregnado con Al₂O₃ y Ti/P-25.

Muestra	Superficie Específica (m ² /g)
Ti/P-25	50
Al ₂ O ₃	178
Ti/Al1	154
Ti/Al2	141
Ti/Al3	126
Ti/Al4	92
Ti/Al5	76

En otro trabajo, la actividad fotocatalítica de compuestos de TiO₂-P25, TiO₂-Al₂O₃ y TiO₂ (rutilo-anatasa) fue comparada entre sí, en la degradación de 1,4-Nitrophenol. El material compuesto TiO₂-Al₂O₃ demostró tener mejores propiedades degradativas que TiO₂-P25 [51].

De los reportes en los últimos veinte años acerca de materiales compuestos de TiO₂ muy pocos reportan compuestos a base de TiO₂-Al₂O₃ sintetizados por el método sol-gel para aplicación fotocatalítica; la mayoría de las publicaciones se limitan a informar de la preparación de materiales compuestos con óxidos, materiales de carbono, polímeros, metales, etc.

Para el año 2015 se iniciaron interesantes estudios acerca de compuestos TiO₂-Al₂O₃ preparados por el método sol-gel, para determinar el efecto de la variación en relación molar de TiO₂/Al₂O₃ sobre la estructura y la actividad fotocatalítica del compuesto. La relación molar TiO₂/Al₂O₃ tuvo poco efecto sobre el tamaño de cristal y morfología. La superficie específica de TiO₂-Al₂O₃ aumentó hasta 86 m²/g con el más alto contenido de Al₂O₃. La relación molar tuvo un efecto positivo importante sobre la capacidad de adsorción fotónica y la actividad catalítica del material, éste mejoramiento de las propiedades fueron asociadas a la superficie específica lograda. Los resultados de adsorción fotónica y fotocatalisis optimizados se obtuvieron cuando la relación molar TiO₂/Al₂O₃ fue igual a 12 [20].

En un material fotocatalítico la mesoporosidad y cristalinidad son propiedades de suma importancia para asegurar la accesibilidad a moléculas, estas características pueden ser obtenidas sintetizando fotocatalizadores por el método sol-gel, sin embargo, hay variables a considerar como el alto contenido de Al₂O₃ en el sistema TiO₂-Al₂O₃ que de acuerdo a lo reportado por Ismail y col., a mayor contenido de Al₂O₃, un material amorfo es el resultante,

caso contrario si la Al_2O_3 se encuentra en cantidades de 2% en peso, el material resultante será cristalino [52]. El uso del método sol-gel también permite diseñar la morfología y propiedades de gránulos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, mediante la manipulación de la solución precursora y la temperatura de calcinación, de acuerdo a Choi y col. [53].

En estudios más sofisticados y sistematizados se ha probado la capacidad fotodegradativa de TiO_2 platinizado [7] y dopado con Sm^{+3} [54]. Éstos compuestos degradan con mayor éxito que P-25, tanto en luz visible como en radiación UV, la molécula del diuron. Dicha molécula debido a su uso incorrecto como herbicida, se encuentra como contaminante acuoso. Estos materiales avanzados están siendo fuertemente estudiados con la finalidad de desarrollar nuevas tecnologías para el tratamiento de aguas.

1.6 Aplicación de materiales de carbono en la fotocatalisis

Debido a sus características ópticas, eléctricas y propiedades fisicoquímicas, varios compuestos semiconductores se han soportados sobre nanoláminas de grafeno 2D y aplicado en diferentes campos fotocatalíticos como degradación de moléculas contaminantes en agua, reducción de CO_2 y desdoblamiento de la molécula del agua para producción de H_2 [2].

La estructura plana bidimensional del grafeno facilita la adsorción de colorantes y mejora el transporte de cargas, de acuerdo a Zhang y col., quienes en 2009 sintetizaron por el método hidrotérmico de un solo paso, un material de P25-Grafeno, el cual mostró una mejora en la actividad fotocatalítica con respecto al P25 puro y P25-CNTs para la degradación de azul de metileno bajo luz visible y UV [55].

También, los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT's) mejoran la eficiencia de degradación en los sistemas de plasma de descarga pulsada, debido al efecto ventajoso de los MWCNT's de aumentar la adsorción de los contaminantes, mejorando así el contacto con $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y la producción de HO^\cdot [29]. Se ha reportado que MWCNT's también mejoran la actividad fotocatalítica del TiO_2 bajo radiación ultravioleta y luz solar mejorando significativamente la velocidad de reacción [56]. En general la presencia de alótropos de carbono en TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ mejora la degradación de colorantes en aguas residuales.

Los materiales de carbono, además de combinarse con óxidos, también se han combinado con otros materiales semiconductores para producir hidrógeno mediante fotocatalisis, tal es el caso del grafeno que se utilizó para preparar el compuesto grafeno/g-C₃N₄. La presencia del grafeno influye en las propiedades texturales (superficie específica) y características ópticas (absorción visible) del g-C₃N₄, mejorando así, la actividad fotocatalítica para la producción de H₂ bajo luz visible, como fuente de energía [57].

Aun cuando el óxido de grafeno (GO) no es un alótropo de carbono y como consecuencia de ello es aislante, es un material altamente utilizado por la facilidad de ser combinado gracias a que presenta una gran cantidad de grupos oxidados en sus bordes y superficie. El TiO₂ en combinación del GO preparado por el método sol-gel supera la actividad fotocatalítica del TiO₂ en fase anatasa pura [58]; preparado por el método de deposición TiO₂-GO muestra mejores rendimientos en la fotodegradación de pesticidas que el TiO₂ puro [5] y preparado por un método asistido por microondas puede ser utilizado en fabricación de electrodos con capacidades mejoradas [28]. La alta superficie específica del GO que es característica de la mayoría de los alótropos de grafeno, permite la dispersión homogénea del TiO₂ sobre las láminas de GO en cada uno de los métodos.

Por su parte, las GnPs tienen a la fecha un amplio campo de estudio para lograr el aprovechamiento de sus propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas, en vista de que ya existen resultados favorables en su combinación con otros materiales donde las GnPs han podido aumentar las propiedades mecánicas de ciertos óxidos metálicos [59], propiciar la degradación de antibióticos [60], favorecer la fabricación de tecnologías de purificación de agua y nanodispositivos de energía electroquímica [36,61–63] al mismo tiempo que mantiene una relación costo-eficiencia por su síntesis económica a nivel industrial.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

Capítulo 2: Objetivos, hipótesis y justificación

2.1 Objetivo general

Determinar las características de los materiales compuestos a base de TiO_2 , Al_2O_3 y GnP_s para su aplicación como fotocatalizadores.

2.2 Objetivos específicos

- I. Sintetizar los materiales compuestos a base de TiO_2 , Al_2O_3 y GnP_s por el método sol-gel.
- II. Caracterizar los materiales compuestos por Difracción de Rayos X (DRX), Fisisorción de Nitrógeno, Espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis), Análisis Termogravimétrico (TGA-DTG), Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).
- III. Evaluar el sistema GnP_s- TiO_2 - Al_2O_3 en la fotodegradación de un contaminante en medio acuoso.
- IV. Analizar el efecto de la proporción de GnP_s en las propiedades del material compuesto.

2.3 Hipótesis

Las nanoplaquetas de grafeno en un óxido mixto favorecen el transporte de electrones y benefician la absorción de luz, que se traducirán en una evidente y mejorada capacidad de fotodegradación de contaminantes en medio acuoso.

2.4 Justificación

La síntesis de nuevos materiales como producto de la química y física aplicada, así como de la ciencia de los materiales, son el resultado de las necesidades humanas que demandan un mejoramiento de la calidad de vida y del medio ambiente.

En busca de materiales con costos inferiores, tanto de materia prima como de producción, se desarrollan los nanomateriales con nuevas propiedades para amplios y variantes usos.

Debido a sus propiedades únicas, el grafeno ha revolucionado la ciencia de los materiales, pero la falta de un método conveniente para producirlo a gran escala, sin defectos y conservando sus propiedades, se sintetizaron las nanoplaquetas de grafeno (GnPs), las cuales representan una mezcla de grafeno monocapa y nanoestructuras multicapas de grafito, con alta integridad cristalina. Son producidas a gran escala y bajo coste con propiedades intrínsecas notables.

Los alotropos de grafeno, se han combinado con diversos materiales, en busca del aprovechamiento de sus propiedades. Existen pocos trabajos relacionados con un óxido mixto $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ que contengan GnPs en la superficie o incorporadas en la red gráfica; se ha encontrado que la mayor parte de los trabajos se dedican al estudio de las interacciones con óxido de grafeno (GO). Desafortunadamente el GO (alótropo modificado) no es estrictamente un alótropo de grafeno y en consecuencia tiene distintas propiedades físicas y químicas, por lo que se propone la evaluación de materiales compuestos a base de GnPs, TiO_2 y Al_2O_3 .

La falta de conciencia ambiental por parte del sector industrial y del ser humano ha generado la contaminación de mantos acuíferos teniendo como consecuencia daño a la salud humana y el deterioro ambiental. Motivos por los cuales la ciencia está en busca de la síntesis de fotocatalizadores capaces de degradar contaminantes acuosos.

Previamente el grupo de trabajo estudió el efecto de las GnPs en el sistema $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ empleando concentraciones de 1 y 5 % en peso de GnPs, bajo estas condiciones la síntesis del material $\text{GnPs-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ fue complicada y difícil de manipular dando como resultado un material de cúmulos de GnPs cubiertas de nanopartículas semiesféricas de TiO_2 con mayor actividad fotocatalítica en concentraciones de 1 % en peso. Con base a esto y a fin de optimizar el método ahora, se busca evaluar el rol de las GnPs en el sistema $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ a concentraciones menores del 1% en peso.

Dicho lo anterior nos propusimos a contribuir en el desarrollo de los mencionados materiales con el conocimiento de sus propiedades, que sin duda inspirarán futuras investigaciones.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Capítulo 3: Experimentación

A continuación, se describe la estrategia empleada para el desarrollo experimental del proyecto, esto incluye la síntesis de los materiales puros de referencia como TiO_2 y Al_2O_3 , $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y los materiales ternarios $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GnPs}$ a diferentes concentraciones de GnPs, las caracterizaciones (Anexo 1) que se llevaron a cabo para conocer las propiedades de los materiales y finalmente la evaluación fotocatalítica.

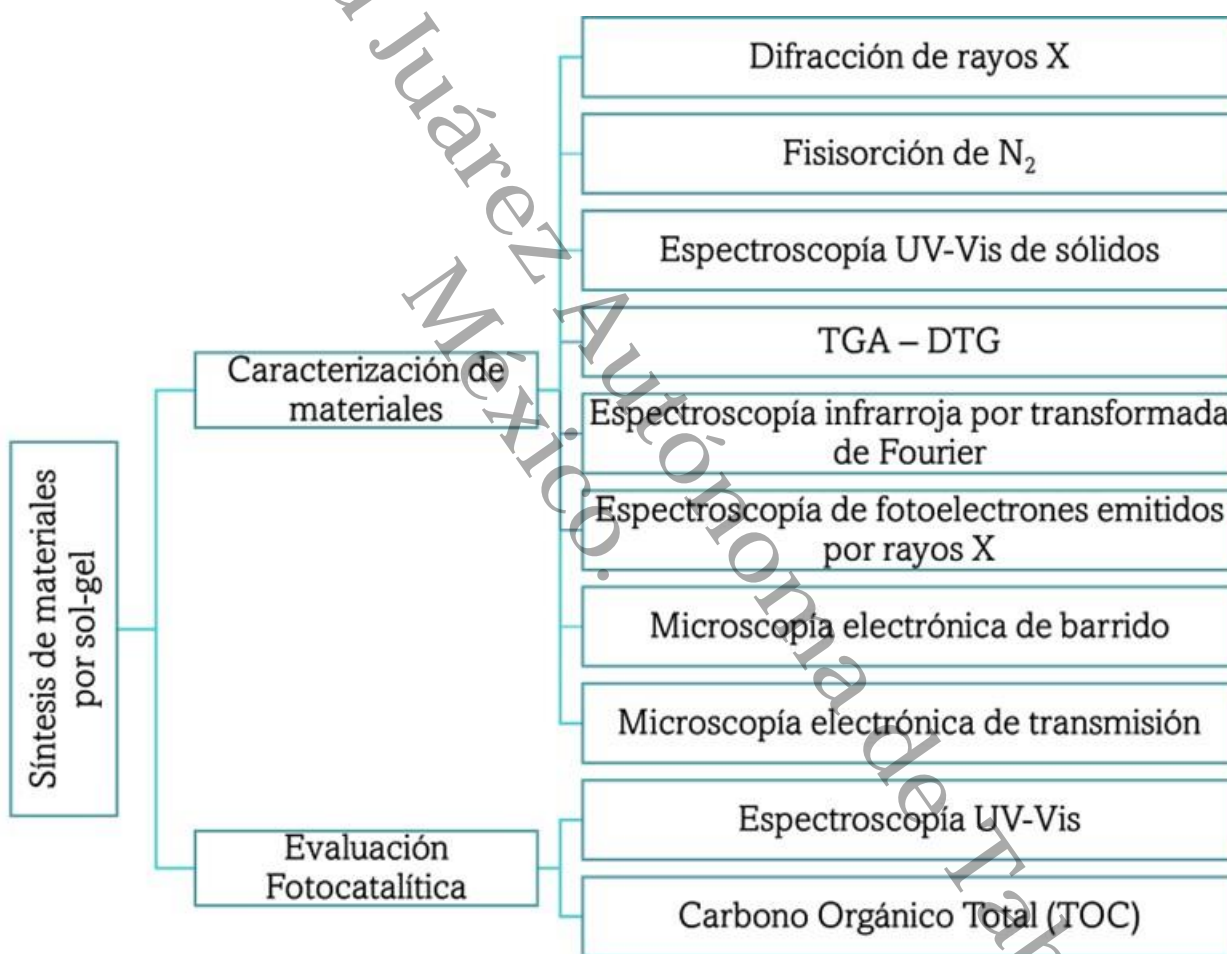


Figura 6. Diagrama general de la metodología.

3.1 Método de síntesis sol-gel

Se sintetizaron 10 g de cada material por el método sol-gel, el cual consta de dos etapas: la gelación y la postgelación; En la primera etapa ocurren las reacciones de hidrólisis y condensación, mientras que en la segunda se lleva a cabo el secado y la calcinación del material.

Para la obtención de los óxidos se utilizó butóxido de titanio (Sigma-Aldrich, $(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4, 97 \%)$) para TiO_2 y tri-sec-butóxido de aluminio (Sigma-Aldrich, $[\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3]$, 97 %) para Al_2O_3 , como solventes 1-butanol (Sigma Aldrich, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$, reactivo grado ACS 99.4 %) y 2-butanol (Sigma-Aldrich, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$), además de etanol (Sigma-Aldrich ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 95 %)) y agua tipo 1 para la etapa de gelación.

Se sintetizaron 10 g de TiO_2 , Al_2O_3 , $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y GnPs- $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ con una concentración de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ en relación 50-50 % peso y 1, 0.75, 0.5, 0.25, 0.1 y 0.05 % peso de GnPs, mediante el método sol-gel. Se introdujo la cantidad indicada estequiométricamente de cada uno de los precursores, butóxido de titanio (Sigma-Aldrich, $(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4, 97 \%)$) para TiO_2 y tri-sec-butóxido de aluminio (Sigma-Aldrich $[\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3]$, 97 %) para Al_2O_3 en agitación constante. Posteriormente gota a gota se introdujo una solución de agua y etanol (Sigma-Aldrich ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 95 %)) en una relación 1:1 en volumen, equivalente a la cantidad de agua estequiométricamente necesaria para los materiales de referencia. Para los materiales ternarios previamente las GnPs (xGnP-750, grado C, XC SCIENCES) fueron exfoliadas durante 45 min en una solución agua y etanol equivalente a la cantidad de agua estequiométricamente necesaria; las GnPs fueron adicionadas en cantidades adecuadas para obtener los porcentajes antes mencionados. Los productos de reacción se dejaron en maduración por 24 h a reflujo total con una temperatura de 63 °C, posterior a ello se removió el solvente por evaporación al vacío, el gel obtenido se oxidó a 500 °C por 4 h con una rampa de 2 °C/min. En la [Figura 7](#) se presenta el diagrama metodológico de síntesis.

En la [Tabla 5](#) se enlista la nomenclatura utilizada para el etiquetado de las muestras preparadas.

Tabla 5. Materiales sintetizados.

Muestra	GnPs (mg)	Simbología
<i>TiO₂</i>	0	Ti
<i>Al₂O₃</i>	0	Al
<i>TiO₂-Al₂O₃</i>	0	TiAl
<i>TiO₂-Al₂O₃ con 1.0 % peso</i>	100	TAG-1
<i>TiO₂-Al₂O₃ con 0.75 % peso</i>	75	TAG-0.75
<i>TiO₂-Al₂O₃ con 0.5 % peso</i>	50	TAG-0.50
<i>TiO₂-Al₂O₃ con 0.25 % peso</i>	25	TAG-0.25
<i>TiO₂-Al₂O₃ con 0.1 % peso</i>	10	TAG-0.10
<i>TiO₂-Al₂O₃ con 0.05 % peso</i>	5	TAG-0.05

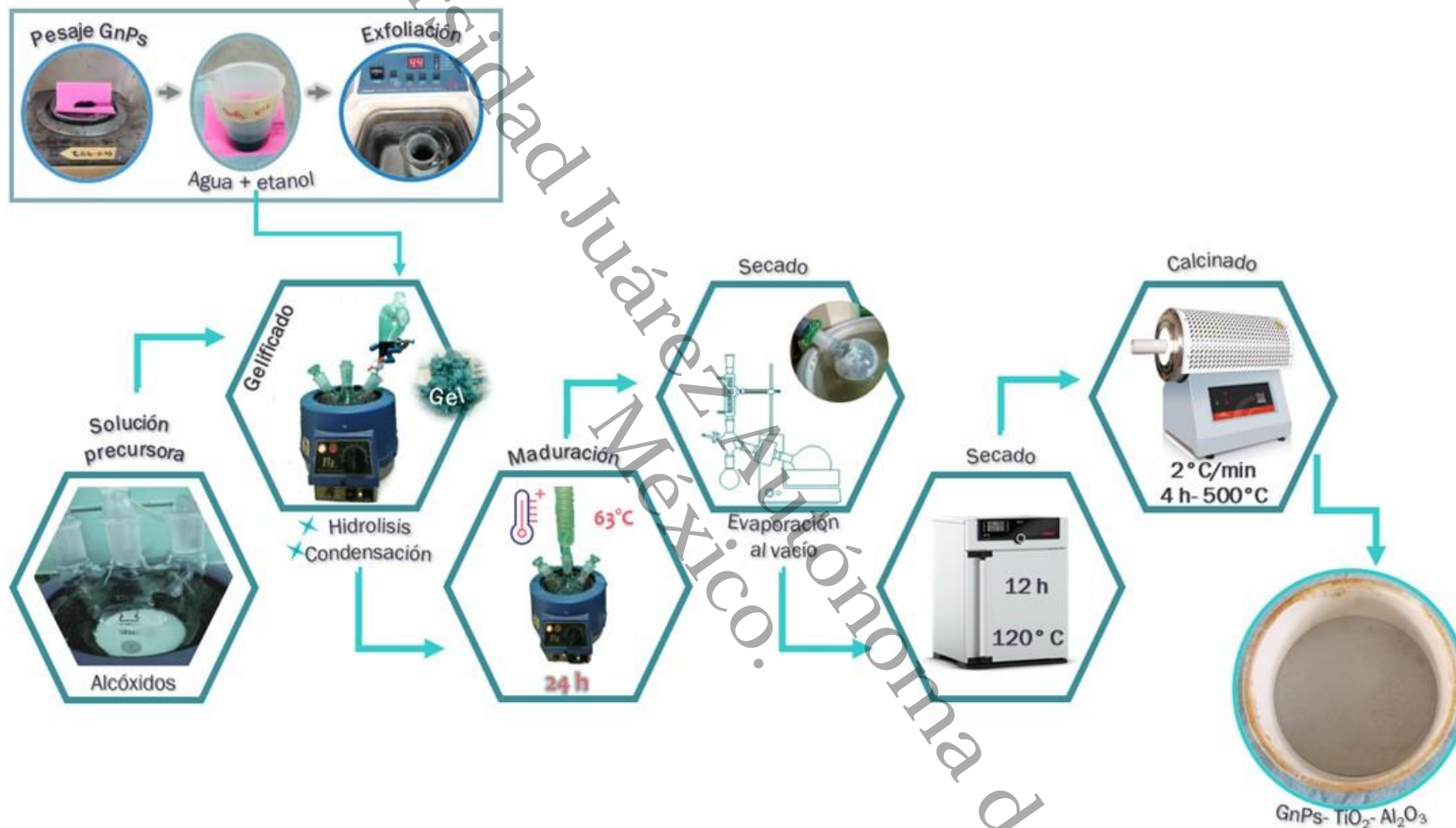


Figura 7. Diagrama de síntesis de materiales ternarios.

3.1 Técnicas de caracterización

Para conocer la naturaleza de los materiales y cubrir parte de los objetivos planteados, se realizaron técnicas de caracterización. A continuación la descripción de cada estudio.

3.1.1 Difracción de rayos X

Para el análisis de estructura cristalina se utilizó la técnica de difracción de rayos X para polvos, las mediciones se realizaron en un difractómetro marca Bruker, con una fuente de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.154059$ nm), equipado con un detector Linxeye, los difractogramas se obtuvieron entre $10\text{-}80^\circ$ de ángulo de 2θ , con un paso de 0.02° y un tiempo de paso de 3 s.

3.1.2 Fisisorción de nitrógeno

Las propiedades texturales de cada material se analizaron con la técnica de fisisorción de nitrógeno a -196°C en un equipo Micromeritics TriStar 3020 II, las muestras en polvo fueron previamente desgasificadas a 300°C en un lapso de 2 h. Con los datos obtenidos se calculó la superficie específica por el método BET (Brunauer, Emmet y Teller), el volumen y tamaño de poro por el método BJH (Barrett, Joyner y Halenda).

3.1.3 Espectroscopía UV-Vis de sólidos

Los espectros de absorción de sólidos fueron obtenidos a partir de muestras en polvo, colocadas en un portamuestra y sellado con una cubierta de cuarzo; para conocer las propiedades ópticas de los materiales sólidos fueron analizados utilizando un espectrómetro UV-Vis marca Varían modelo Cary III el cual, tiene un rango de detección entre 900 a 190 nm equipado con una esfera de integración. La banda prohibida de los sólidos fue calculada a partir de los datos de absorción siguiendo el modelo de TAUC.

3.1.4 Análisis termogravimétrico

Para conocer la temperatura a la que ocurren las transiciones y la pérdida en peso de los materiales sintetizados, se realizó un análisis termogravimétrico a cada una de las muestras. Los ensayos fueron hechos en un equipo TA-Q500 en un rango de 25 a 850 °C con una rampa de 10 °C/min, bajo atmósfera de nitrógeno, utilizando de 7 – 25 mg de muestra.

3.1.5 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

Con la finalidad de determinar los grupos funcionales principales de la estructura química de cada material sintetizado, se realizó el análisis químico mediante espectroscopía ATR-FTIR, en un espectrómetro Thermo Scientific Nicolet iS 5 equipado con un cristal de germanio, el tiempo de adquisición de datos fue de 90 s.

3.1.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

El estado de oxidación y abundancia elemental de las especies químicas en los materiales sintetizados fueron determinados mediante el análisis de las muestras en polvo por Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (por sus siglas en inglés XPS), en un instrumento XPS K-Alpha marca Thermo Fischer Scientific con radiación monocromática Al Ka y energía de radiación de 0.1 eV.

3.1.7 Microscopía electrónica de barrido

Se determinó la morfología de los materiales por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de emisión de campo, las muestras en polvo fueron colocadas sobre cinta de carbono en un pin de aluminio y fueron recubiertas con Au. Las imágenes fueron adquiridas utilizando los equipos FEI - FIB Dual Beam Helios Nanolab 600 y FEI - ESEM QUANTA FEG-250, que proporcionaron alta resolución de las imágenes.

3.1.8 Microscopía electrónica de transmisión

Las muestras fueron preparadas en suspensión de etanol y sonicadas en baño ultrasónico, posteriormente las soluciones fueron depositadas por goteo sobre rejilla de cobre para el análisis de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), para la adquisición de las imágenes se utilizó un instrumento marca FEI-TITAN, 200-300 kV de emisión de campo, con un lente S-TWIN ($C_s = 1,25$ mm).

3.2 Evaluación fotocatalítica

La actividad fotocatalítica de los materiales se evaluó en un fotorreactor UV provisto de una lámpara de longitud de onda de 365 nm y 13 W de potencia. Se preparó una suspensión de 30 ppm de diuron con una concentración de catalizador de 0,4 g/L. La suspensión se agitó con un agitador magnético durante 30 min en oscuridad para garantizar el equilibrio de adsorción/desorción de diuron en la superficie del catalizador. A los 15, 30, 45, 60, 120, 180 y 240 min, se recogieron 10 mL de la suspensión para el seguimiento de la degradación por espectroscopía UV-Vis (Varian Model Cary III) con un rango de detección entre 900 a 190 nm y por Carbono Orgánico Total (por sus siglas en inglés TOC) en un equipo Shimadzu SSM-5000A TOC-L + TNM-L.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

Capítulo 4: Resultados y Discusiones

4.1 Identificación de fases cristalinas por difracción de rayos X

La estructura cristalina de los materiales se analizó mediante difracción de rayos X, utilizando un difractómetro con una fuente de $\text{Cu K}\alpha$, equipado con un detector Linxeye. Los difractogramas de cada uno de los materiales se obtuvieron entre $10\text{-}80^\circ$ de 2θ , con un paso de 0.02° y un tiempo de adquisición de 3 s.

Se analizó el arreglo cristalino de los materiales de referencia Ti, Al, TiAl y GnPs; los resultados obtenidos se muestran en la [Figura 8](#). La muestra Ti presentó difracciones en 2θ : 25.2° , 37.7° y 48° [12, 60] asociadas a la fase anatasa del óxido de titanio. Mientras que la muestra Al en 2θ : 37.6° , 45.8° , 66.8° presentó difracciones características de la estructura $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [61, 62]. Estas señales fueron confirmadas de acuerdo a las cartas cristalográficas JCPDS 29-0063 para Al_2O_3 y JCPDS 21-1272 para TiO_2 [67] con ayuda del software JADE 6.

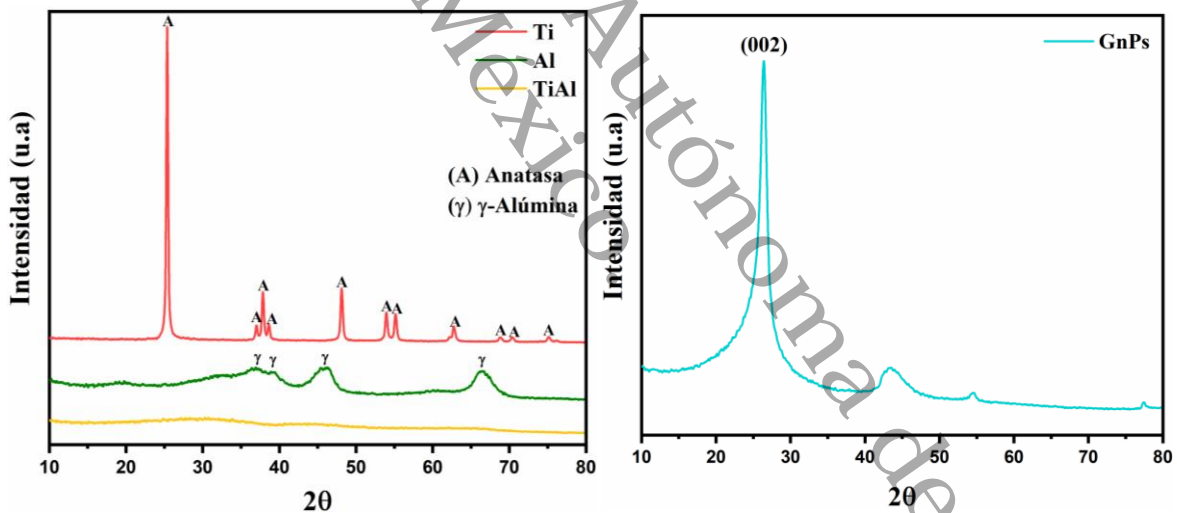


Figura 8. Difractograma de los materiales de referencia.

Para el óxido binario TiAl no se pudo asociar una estructura cristalina definida, debido a que no se identificaron señales características de TiO_2 tales como anatasa, rutilo y brookita, o de Al_2O_3 como beta y gamma, considerándolo a éste como un material amorfo. Tal resultado ya ha sido reportado en trabajos anteriores observándose que tanto la temperatura, como la

concentración de los precursores, influyen en el ordenamiento atómico de la estructura del material resultante [68].

El difractograma obtenido de las GnPs muestra el pico característico de un material carbonoso en 2θ : 26.2° que corresponde al plano cristalino (002), esto se confirmó con la carta JCPDS 75-1621 [69]. Además, la muestra presentó otras difracciones de menor intensidad en 2θ : 42.2° , 44.3° y 53.9° ; Todas las señales observadas son correspondientes a material grafénico, por lo cual también se presentan en materiales como: grafeno, óxido de grafeno (GO) y nanotubos de carbono (MWCNT's) [20, 51].

Aparentemente la adición de las diferentes concentraciones de GnPs en TiAl no ocasionó un cambio significativo en la estructura de los materiales resultantes, esto puede deberse a las concentraciones bajas de GnPs que se trabajaron. Este resultado se traduce en que los materiales conservan una estructura amorfa similar a la de TiAl. Sin embargo, para el material que contiene GnPs en un 0.25% en peso (TAG-0.25) se detectó una muy débil señal (se indica en el gráfico con la letra A) probablemente de anatasa en 2θ : 25.2° , podría sugerirse que esta concentración de GnPs está favoreciendo la formación de anatasa en esta muestra (Figura 9). Además, para el material que contiene 1% en peso de GnPs (TAG-1) se visualizan señales evidentes que corresponden a la estructura cristalina de γ -Al₂O₃ en 2θ : 45.8° , 66.8° . Por lo tanto, se sugiere que con altas concentraciones de GnPs se estabiliza o favorece la estructura cristalina de la gamma alúmina, lo que concuerda con lo observado en SEM; mientras con las más bajas concentraciones de GnPs empleadas, se estabiliza la estructura anatasa del TiO₂; la cual se ha reportado como la más activa en aplicaciones fotocatalíticas.

Se utilizaron los patrones de difracción para calcular el tamaño de cristal en los materiales cristalinos usando la ecuación de Scherrer [70]. Para el Ti el tamaño promedio de cristal es de 23.21 nm y para el Al es de 1.50 nm. Debido a que los materiales ternarios presentaron una estructura principalmente amorfa, el tamaño de cristal no fue estimado.

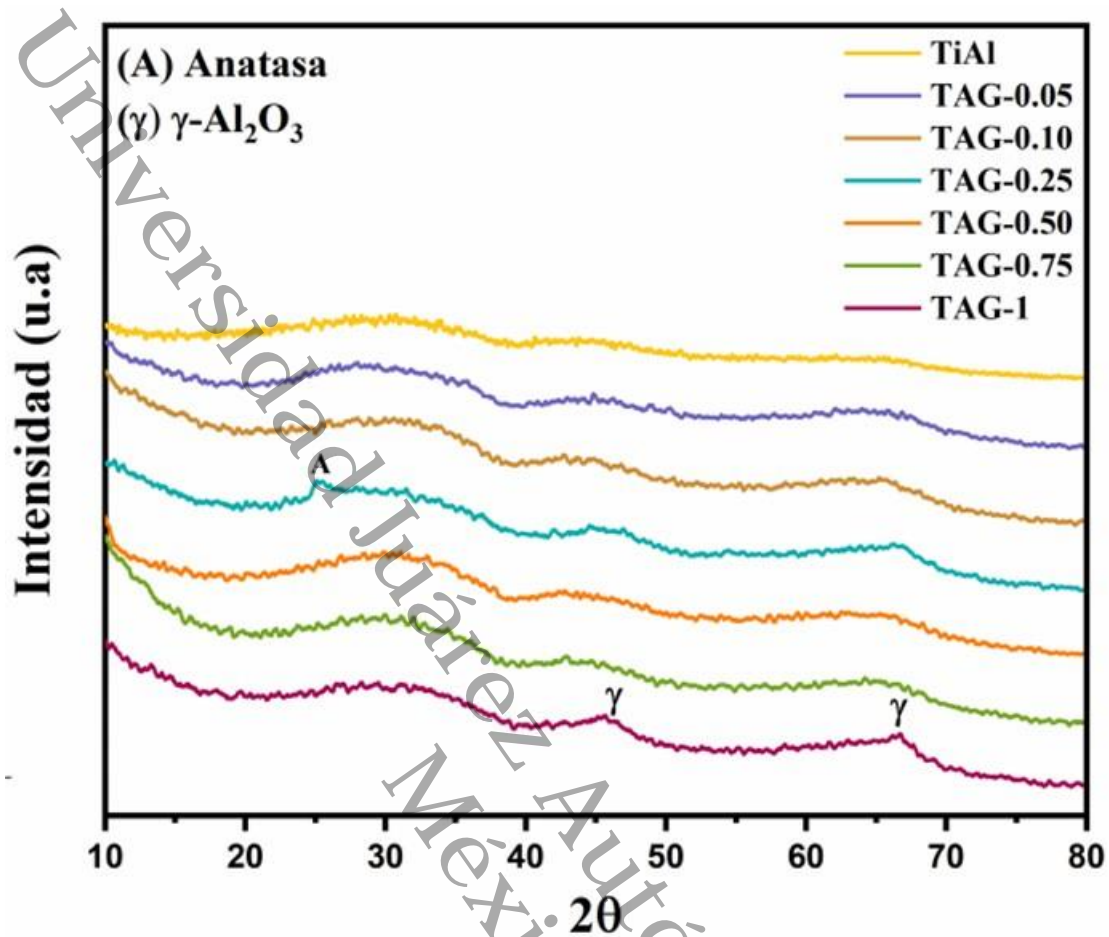


Figura 9. Difractogramas de materiales compuestos TAG y TiAl.

4.2 Propiedades texturales por fisisorción de nitrógeno

Las propiedades texturales de cada uno de los materiales se analizaron con la técnica de adsorción/desorción de nitrógeno, con base en los datos que arrojaron las pruebas, se calculó la superficie específica por el método BET, el volumen y tamaño de poro por el método BJH, para todas las muestras preparadas.

La [Figura 10](#) muestra las isotermas obtenidas para cada uno de los materiales de referencia, estos exhiben una isoterma tipo IV (a) característica de materiales mesoporosos con un diámetro de poro de 2 a 50 nm. Los diferentes tipos de ciclo de histéresis que presentan, permitieron identificar los tipos de poro que predominan en cada muestra. Las isotermas de Ti y Al exhiben un ciclo de histéresis H2, característico de materiales con poros de estructura compleja y desordenada de tipo tintero, asociada al bloqueo de poros o percolación debido a los cuellos estrechos de algunos poros. Para materiales con ciclos similares al Ti, la distribución de poros con cuellos estrechos es mayor, clasificado como H2 (b) [71]. Las isotermas de GnPs y el TiAl exhiben ciclos de histéresis H3. Las isotermas de las GnPs son características de materiales con estructura de placas, lo que produce este tipo de ciclo; mientras que las isotermas de TiAl son características de materiales que tienen una red de poros que no fueron llenados completamente [72].

En la [Figura 11](#) se presentan las isotermas obtenidas para los materiales ternarios, estas son isotermas tipo IV (a) similares a las isotermas de los materiales de referencia, es decir, que describen a materiales mesoporosos; en cuanto al ciclo de histéresis todas las muestras presentaron un bucle H3, excepto la muestra TAG-0.05, la cual presentó un ciclo de histéresis H2 (b). Debido a que la isoterma de TiAl también presenta un ciclo de histéresis H3, al adicionar GnPs, los materiales ternarios mantienen este tipo de histéresis, característico de un material con morfología de placas.

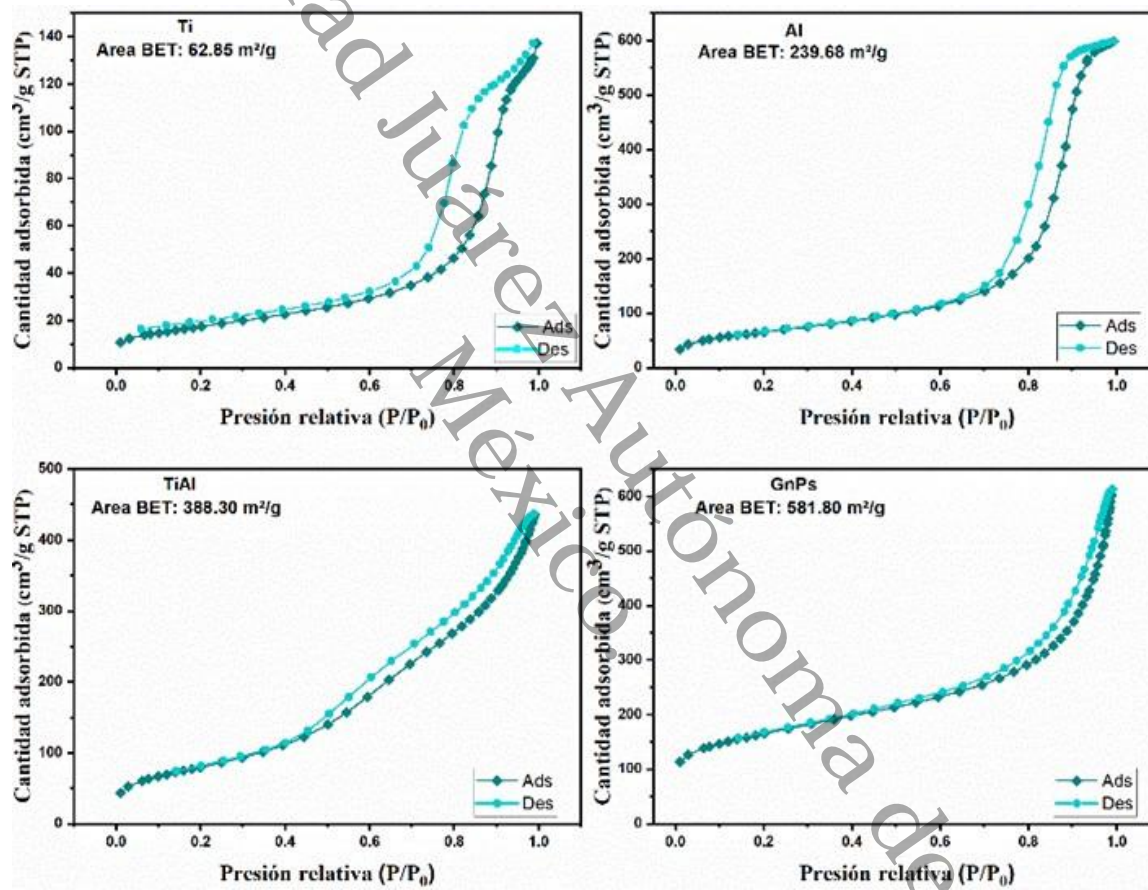


Figura 10. Isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno de los materiales de referencia Ti, Al, TiAl, GnPs.

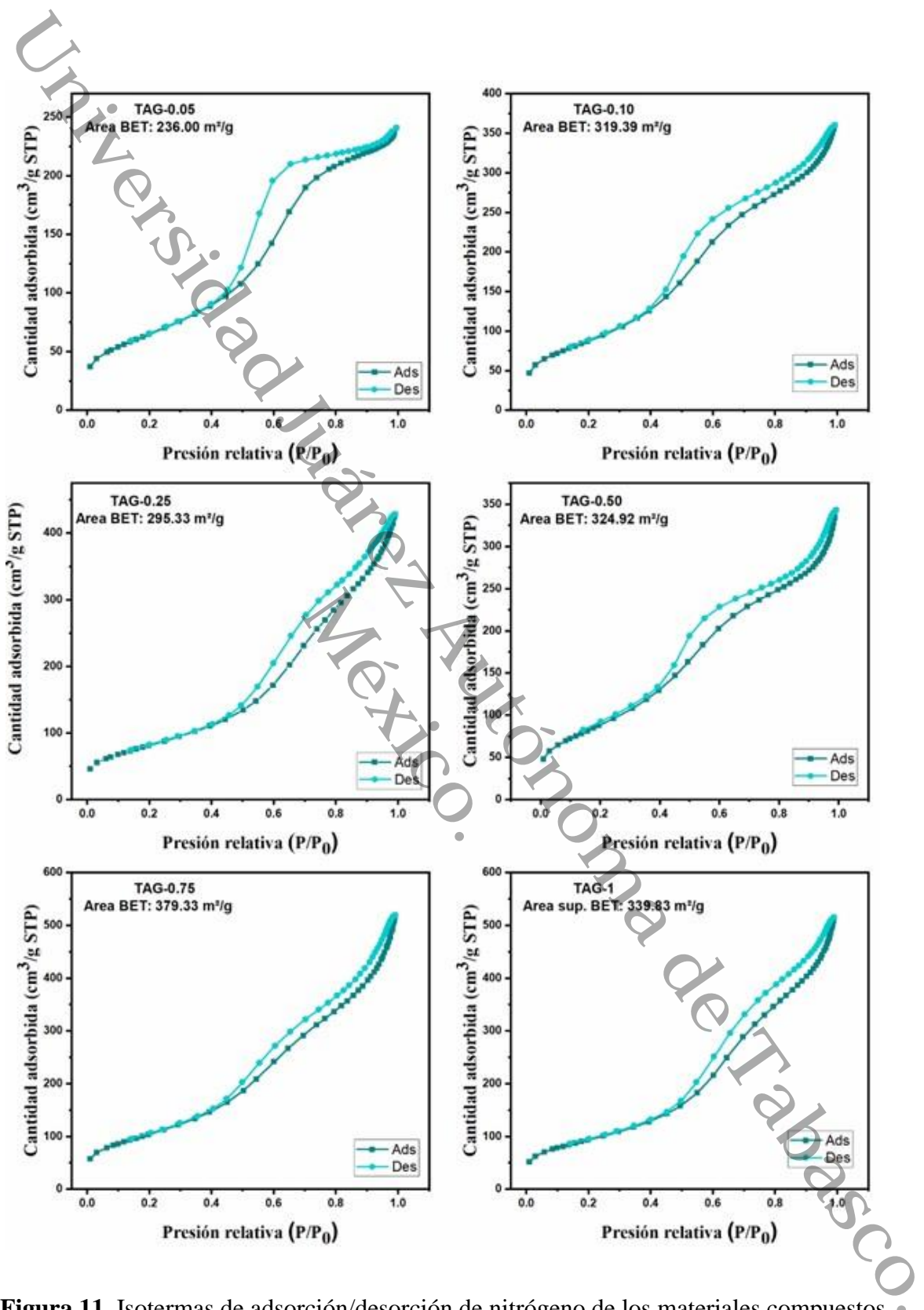


Figura 11. Isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno de los materiales compuestos TAG.

Debido a la baja concentración de GnPs en TAG-0.05, existe la probabilidad de que en este caso, la disposición de las nanoplaquetas sea completamente distinta que en las otras muestras, es decir, a que al tener el más bajo contenido de GnPs, éstas se encuentran bien dispersas en la matriz del óxido mixto pero no completamente integradas en todo el material o bien, se obtuvo un material más compacto de intersticios más pequeños, lo que explicaría el volumen de poro de $0.36 \text{ cm}^3/\text{g}$ y un ciclo de histéresis distinto.

En la [Tabla 6](#) se reportan los resultados de las propiedades texturales de los materiales sintetizados. Se observa que TiAl presenta una superficie específica de $388.30 \text{ m}^2/\text{g}$ que es 6 veces mayor que la del Ti y 1.6 veces mayor que la de Al; mientras que las GnPs presentan un valor de superficie específica más alto de $581.80 \text{ m}^2/\text{g}$ con respecto a Ti, Al y TiAl, y que es característico de los materiales grafénicos.

Tabla 6. Superficie específica, volumen de poro y diámetro de poro promedio de los materiales sintetizados.

Material	$S_{BET} (\text{m}^2/\text{g})$	$V_{BJH} (\text{cm}^3/\text{g})$	Diámetro de poro promedio (nm)
<i>Ti</i>	62.85	0.19	10.20
<i>Al</i>	239.68	0.92	10.61
<i>GnPs</i>	581.80	0.75	7.47
<i>TiAl</i>	388.30	0.65	6.85
<i>TAG-0.05</i>	236.00	0.36	4.17
<i>TAG-0.10</i>	319.39	0.54	4.47
<i>TAG-0.25</i>	295.33	0.63	6.87
<i>TAG-0.50</i>	325.92	0.51	4.31
<i>TAG-0.75</i>	379.33	0.76	5.48
<i>TAG-1</i>	339.83	0.76	5.85

Con respecto a los materiales compuestos se puede observar una leve disminución de la superficie específica en comparación con TiAl y las GnPs. Se obtuvo el valor más alto de $379 \text{ m}^2/\text{g}$ para la muestra TAG-0.75; El menor valor obtenido fue de $236 \text{ m}^2/\text{g}$ en la muestra TAG-0.05, el resto de las muestras presentaron valores de superficie específica intermedios.

Es bien sabido que a mayor cristalinidad en un material, se presenta baja superficie específica por ser más compacto, esto podría explicar el resultado para TAG-0.25 de $295 \text{ m}^2/\text{g}$, puesto que presenta una probable fase de anatasa según los estudios de DRX ($2\theta: 25.2^\circ$). Otra razón

sería también que las GnPs presentes en la superficie podrían estar bloqueando poros y de esta forma reducen la superficie específica. Una relación directamente proporcional entre la concentración de GnPs usada y la superficie específica, no es evidente.

En las Figuras 12 y 13, se muestran las distribuciones de poro para los materiales de referencia y los materiales ternarios respectivamente. La muestra Ti presenta una distribución bimodal de forma gaussiana en la que predominan los mesoporos; por otro lado, la muestra Al exhibe una distribución de diámetro de poro mucho más amplia y bimodal con respecto al Ti en la que también predominan los mesoporos; por su parte la muestra TiAl presenta un diámetro de poro unimodal, la distribución está centrada en diámetros de poro más pequeños (aun en el rango de los mesoporos) con respecto a Ti y Al; la muestra GnPs presenta una amplia distribución de mesoporos poco abundantes, lo que corresponde a materiales poco porosos.

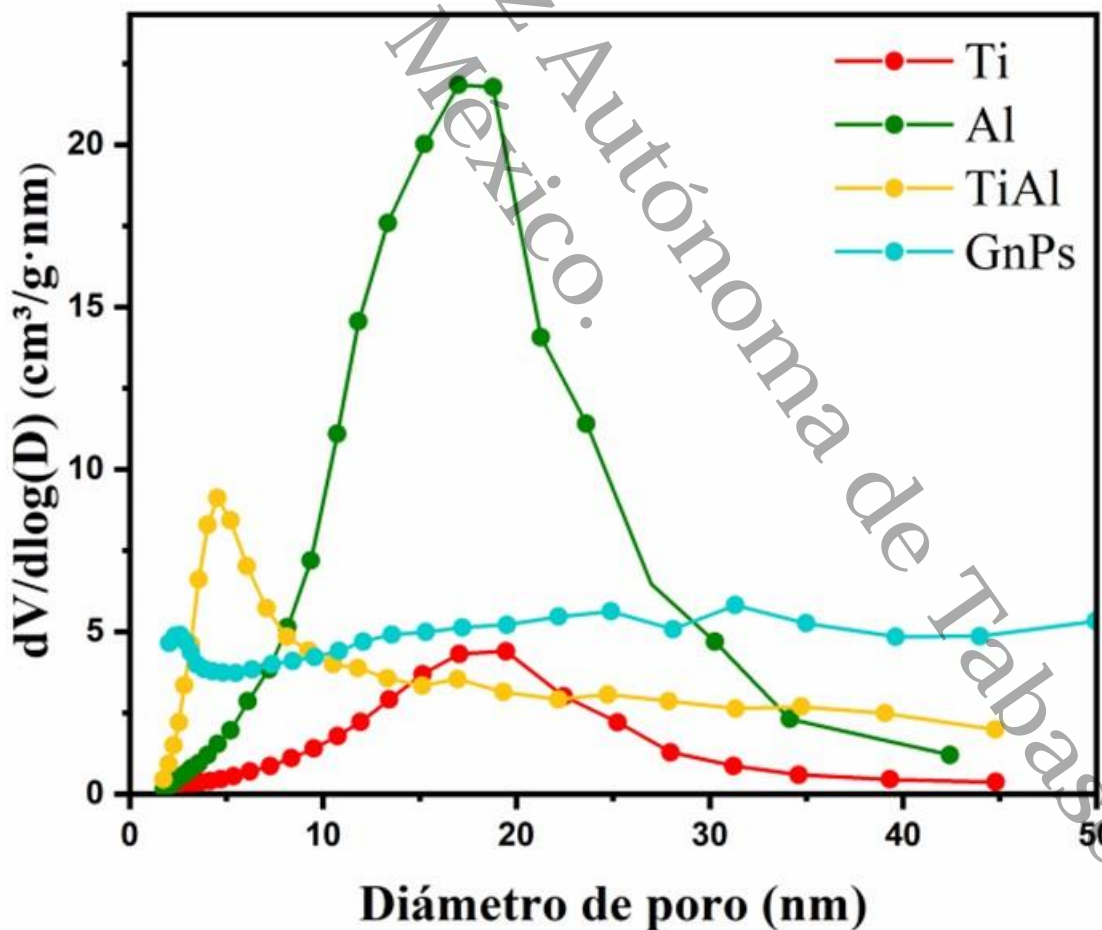


Figura 12. Distribución del tamaño de poro para materiales de referencia.

Los materiales ternarios presentaron un comportamiento similar al de TiAl, es decir, la distribución se centró en valores de diámetro pequeños de entre 3-5 nm, conservándose en el rango de los mesoporos; a diferencia de TiAl y GnPs, exhibieron una distribución bimodal y mayor porosidad.

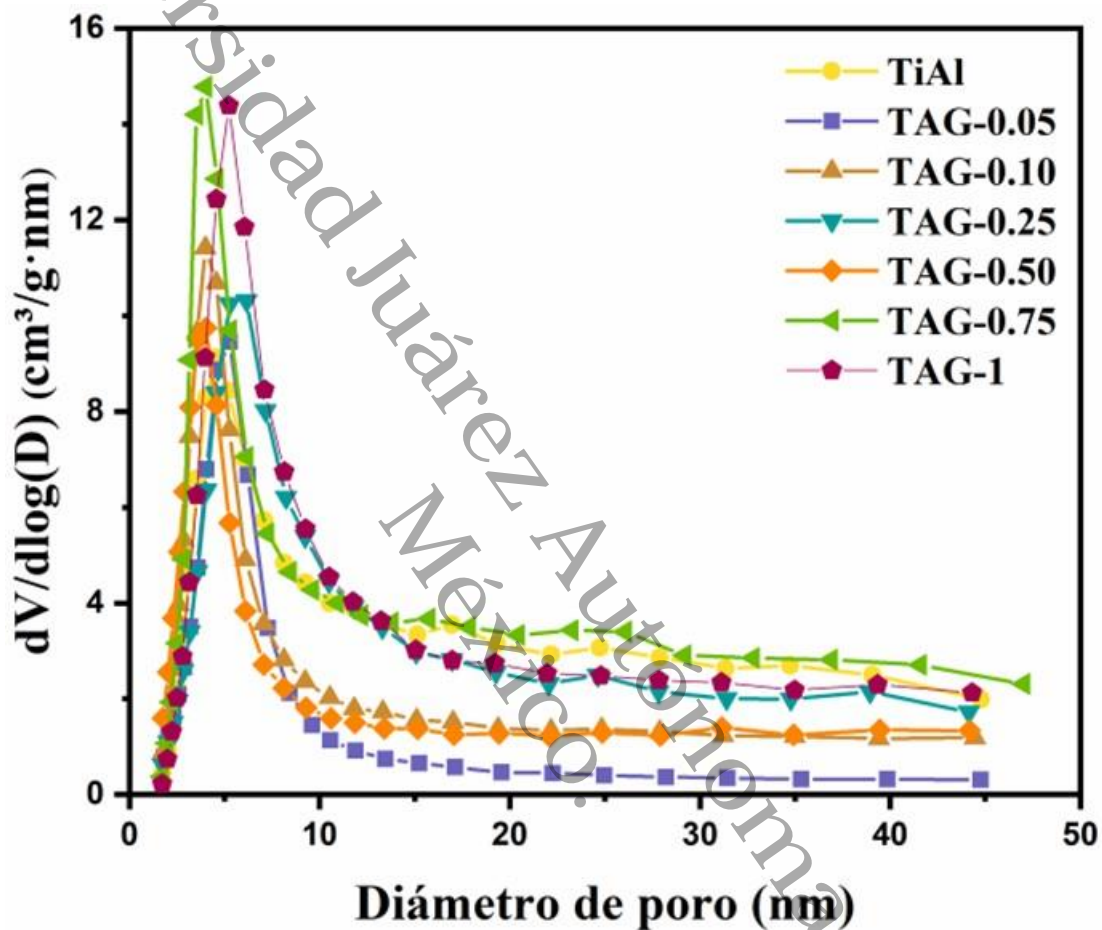


Figura 13. Distribución del tamaño de poro para materiales compuestos TAG y TiAl.

4.3 Propiedades ópticas por Espectroscopía UV-Vis de sólidos

Los espectros de absorción en el UV-Vis de los materiales sintetizados se obtuvieron utilizando un espectrofotómetro con un rango de detección entre 900 a 190 nm, equipado con una esfera de integración.

En la [Figura 14](#), se muestran los espectros obtenidos de los materiales de referencia, donde el Ti inicia la absorción a 406 nm, ello indica una absorción débil en la región visible; el TiAl inicia una absorción en la longitud de onda de 367 nm en la región UV con una mayor absorción que el óxido de titanio puro (Ti). El material Al es el que presenta menor absorción en el espectro visible mientras que las GnPs al ser un material de cuerpo oscuro tienden a absorber en todo el espectro.

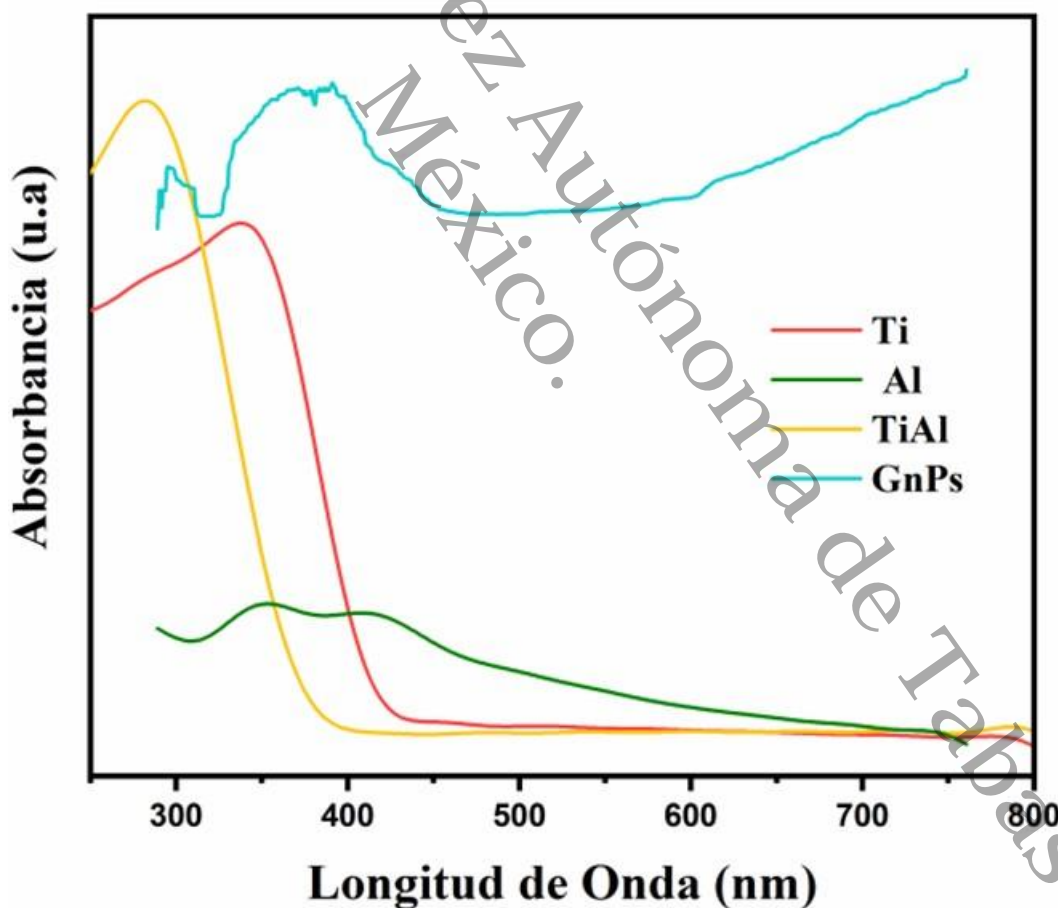


Figura 14. Espectro UV-Vis para los materiales de referencia.

Los materiales compuestos exhibieron absorción en una longitud de onda mayor al TiAl, es decir, que hubo un ligero desplazamiento a la región visible al agregar material grafítico. No se observó un aumento en el punto máximo de absorción de estos materiales con respecto a TiAl, los espectros de los materiales compuestos se muestran en la [Figura 15](#).

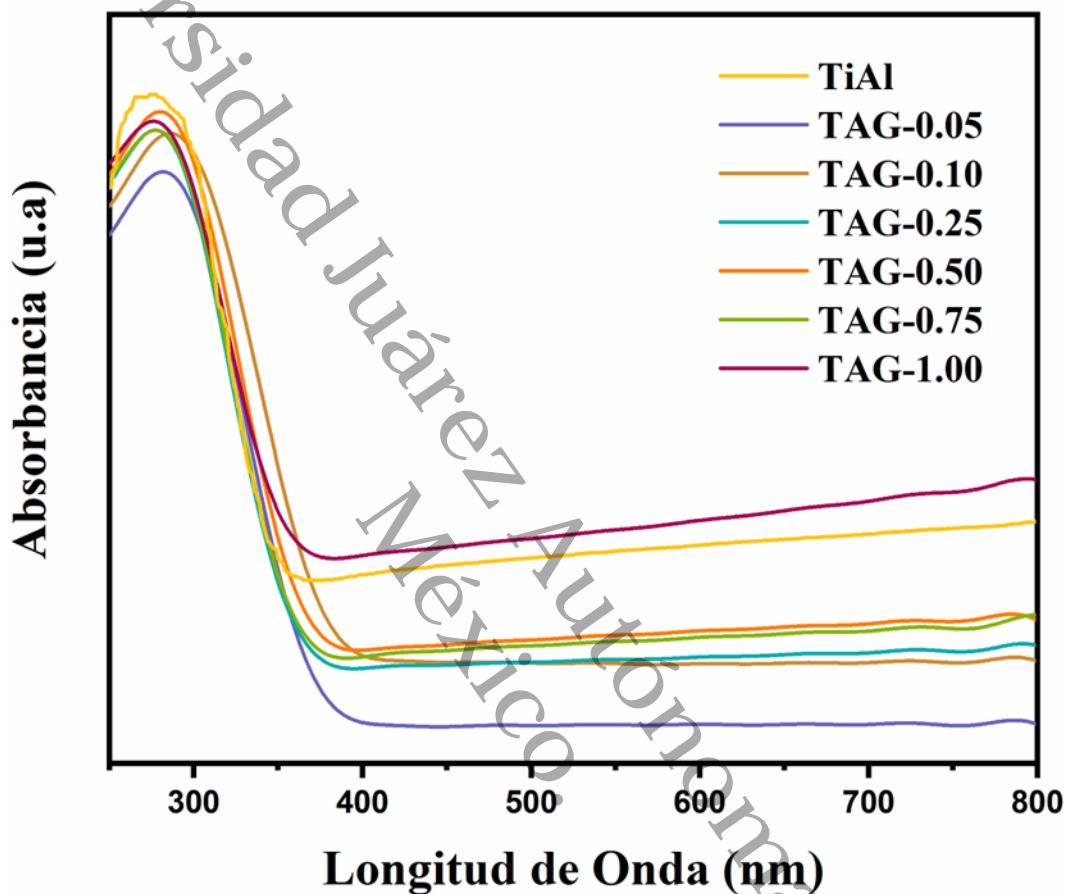


Figura 15. Espectros UV-Vis correspondientes a los materiales compuestos TAG y TiAl.

Si bien, los bordes de absorción de los materiales compuestos $\text{GnPs-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ se desplazaron ligeramente al visible (violeta), no se observó una tendencia proporcional con el aumento de la concentración de GnPs empleada. Este comportamiento depende de la disposición de GnPs en el óxido $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y las interacciones que estos pudieran crear, para confirmarlo se llevaron a cabo caracterizaciones morfológicas por MEB y TEM, que serán discutidas más adelante.

Para trabajos de ZnO y TiO_2 con GnPs se ha reportado el desplazamiento de la banda de absorción hacia el región visible, sin embargo, en la bibliografía también se menciona que

este desplazamiento solo se ha presentado para aquellos compuestos que contienen 0.25% de GnPs [31, 68]. Además, se ha demostrado que la presencia de GnPs aumenta la ventana de absorción hacia el rango visible, en materiales semiconductores que contienen partículas metálicas (Fe, Co, W, etc.) [31, 57, 58]. En este caso para los materiales compuestos si se observa un desplazamiento aleatorio hacia el rango visible en comparación con TiAl, lo cual se le atribuye al material grafénico.

Para la determinación del ancho de banda prohibida, también conocido como Band gap (por su notación en inglés), se trataron los datos de absorbancia para aplicar el modelo de TAUC [61]. Los resultados obtenidos se muestran en la [Tabla 7](#). No se ve un efecto significativo de la concentración de GnPs en la banda prohibida de los materiales. Al comparar TiAl con los materiales ternarios, el ancho de banda prohibida es ligeramente menor, siendo TAG-0.75 la muestra con el valor más bajo.

Tabla 7. Ancho de banda prohibida de los materiales fotocatalíticos.

Material	Banda prohibida (eV)
<i>TiO₂</i>	3.1
<i>TiO₂-Al₂O₃</i>	3.1
<i>TAG-0.05</i>	2.9
<i>TAG-0.1</i>	3.0
<i>TAG-0.25</i>	3.0
<i>TAG-0.50</i>	3.0
<i>TAG-0.75</i>	2.8
<i>TAG-1</i>	2.9

4.4 Resultados del análisis termogravimétrico

Mediante análisis termogravimétrico se determinaron las temperaturas de transición y pérdida de peso de los materiales sintetizados. Los ensayos fueron hechos en un rango de 25 a 850 °C con una rampa de 10 °C/min, bajo atmósfera de nitrógeno para prevenir reacciones termo-oxidativas. Para visualizar con más exactitud los datos de pérdida de peso y verificar la temperatura de transición en los materiales, se muestra en los termogramas la primera derivada de la curva de degradación (deriv. peso %/°C) en donde se observan los puntos de temperatura en los cuales la pérdida de peso de la muestra es más evidente y la reestructuración del material ocurre.

La [Figura 16](#) muestra los termogramas obtenidos de los materiales de referencia. La muestra Ti presenta dos primeros picos exotérmicos entre 25 – 250 °C, con una pérdida de peso mínima de 0.45 %, atribuido al material orgánico combustionado o la pérdida de grupos hidroxilo. Los picos exotérmicos que se observan después de los 300 °C se atribuyen a cambios de estructura del material, en 495 °C las trazas de brookita presentes en el material presentan una transición a la estructura de anatasa y en 694 °C de anatasa a rutilo por el aumento de temperatura [74]. Para el material Al se observa en el gráfico la desorción de agua adsorbida en el material en un rango de 40-320 °C con una pérdida de peso del 10.76 %; debido a que la última estructura del óxido de aluminio, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se propicia a temperaturas de 1100 a 1200 °C, el material se mantiene durante el análisis en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [72, 73]. TiAl presenta un cambio entre 32 - 300°C con una pérdida de peso de 10.65 %, atribuido a la desorción del agua y combustión de material orgánico, permaneciendo sin cambios hasta llegar a los 800 °C, siendo materiales estables sin cambios estructurales. Las interacciones entre TiO_2 - $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ propician un ordenamiento octaédrico de la alúmina alrededor de 700 °C (cuando $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se encuentra en mayor proporción) lo que provoca que no se presente ninguna estructura cristalina, dado que se requiere de mayor energía.

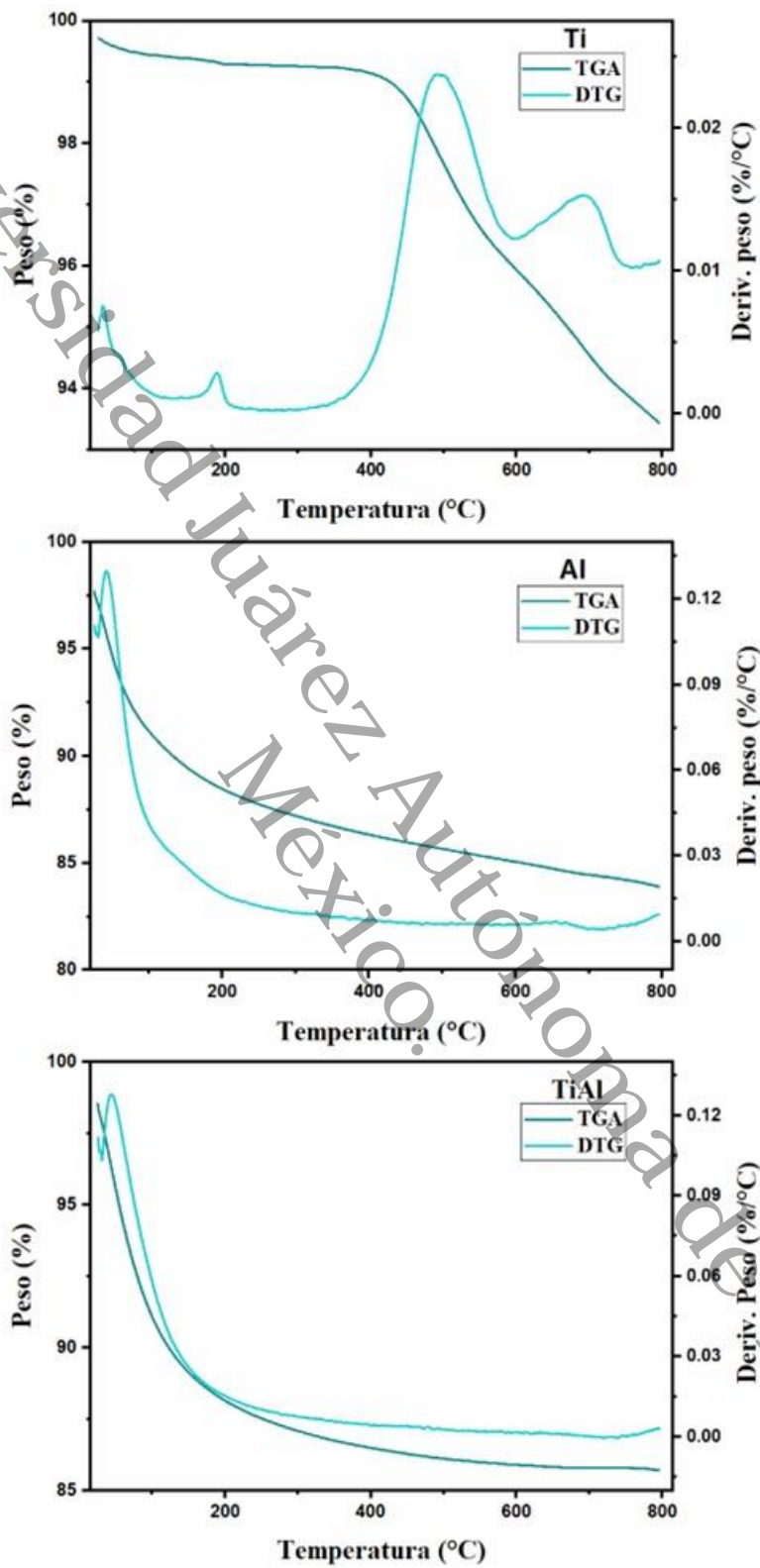


Figura 16. Termogramas TGA-DTG de los materiales Ti, Al y TiAl.

Los termogramas obtenidos de los materiales compuestos se muestran en la [Figura 17](#). Cada uno de los materiales ternarios presentaron un comportamiento similar a TiAl, con un pico exotérmico de 30 - 325 °C atribuido a la combustión de materia orgánica residual presente en los materiales, probablemente por la presencia de GnPs. Cada uno de los materiales ternarios presentaron un primer pico endotérmico correspondiente a la desorción de agua.

En cuanto al porcentaje de pérdida de peso, podemos observar que los materiales con contenido de GnPs tienden a perder entre un 0.02 a 5.8 % más peso que el material de referencia TiAl, el cual pierde un 14.29 % de peso, mientras TAG-0.05 pierde un 14.31% peso, siendo está la de menor pérdida con respecto al TiAl y la de mayor pérdida la muestra TAG-0.10 con una pérdida del 20.15 %.

De acuerdo con la ficha técnica (Ver anexo 2) de las GnPs el % de peso perdido entre 350 – 500 °C se cree que se deba más a una degradación de partículas cristalinas pequeñas que a la formación de carbono amorfo como es el caso de otros materiales de carbono, mientras, la pérdida de peso mayor a 500 °C podría deberse al material de carbono que se volatilizó.

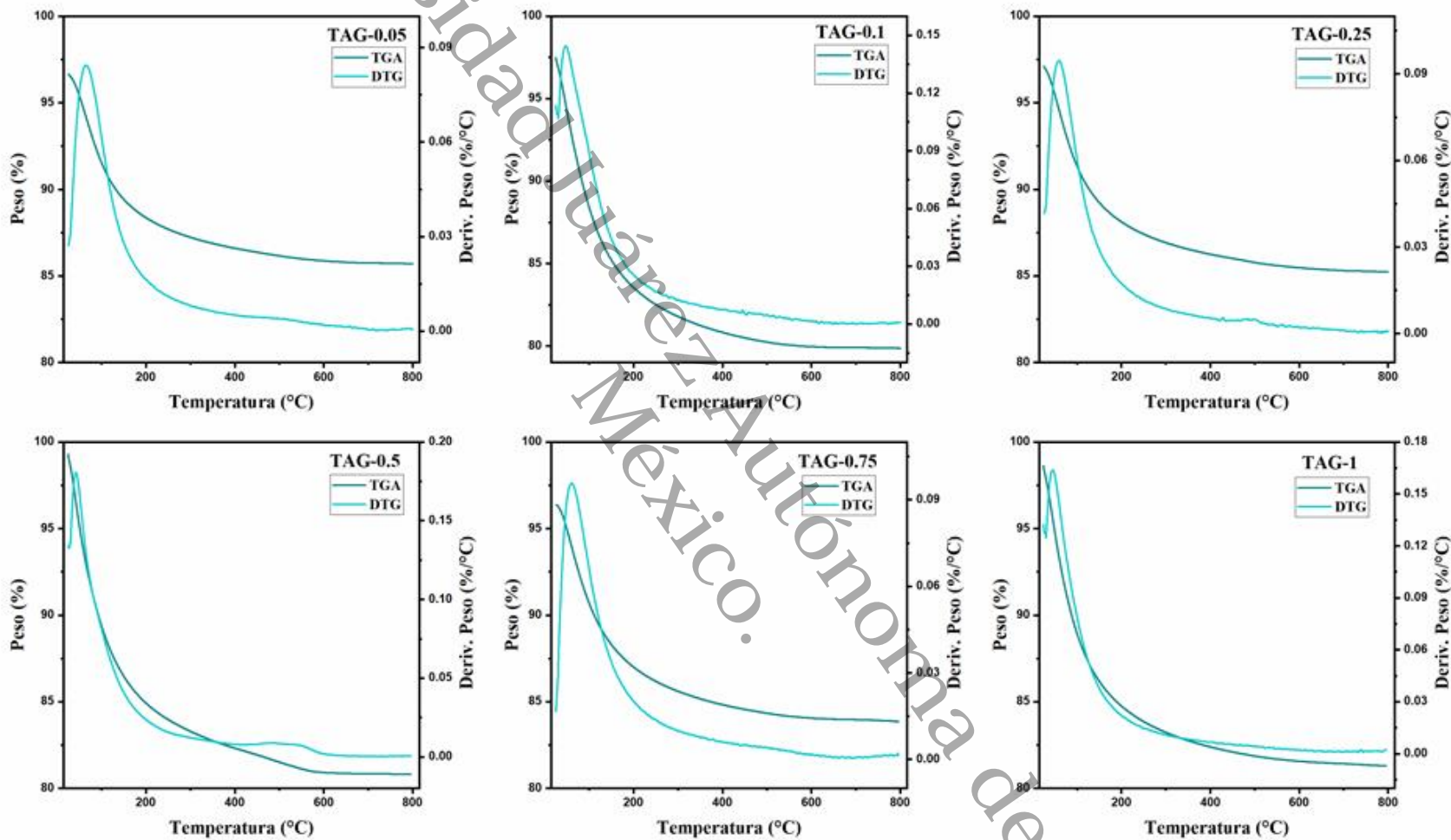


Figura 17. Termogramas TGA-DTG de los materiales compuestos.

4.5 Identificación de grupos funcionales por ATR-FTIR

Se obtuvieron espectros ATR-FTIR para conocer información estructural de los materiales, con un tiempo de adquisición de 90 s, en un equipo Thermo Scientific Nicolet iS 5 equipado con cristal de germanio.

La [Figura 18](#) muestra los espectros obtenidos para los materiales de referencia. Ti presenta vibraciones alrededor de 1630 cm^{-1} que corresponden a la frecuencia típica de vibración atribuida a los HO^- , mientras la banda presentada alrededor de 3400 cm^{-1} se asocia a la adsorción superficial de grupos hidroxilo y moléculas de agua en la superficie, asimismo a la vibración de alargamiento de grupos hidroxilo enlazado con cationes de Ti^{4+} que pudieran localizarse en los bordes del material [77–79]. La muestra Al, presenta las mismas vibraciones en 1630 cm^{-1} y 3400 cm^{-1} , la primera de ellas asociada, de igual forma, a los estiramientos de grupos HO^- y la segunda a la fisisorción de moléculas de agua [80,81]. El material TiAl presenta las dos bandas típicas que se mostraron en los materiales anteriores, en 1600 cm^{-1} y alrededor 3400 cm^{-1} [20].

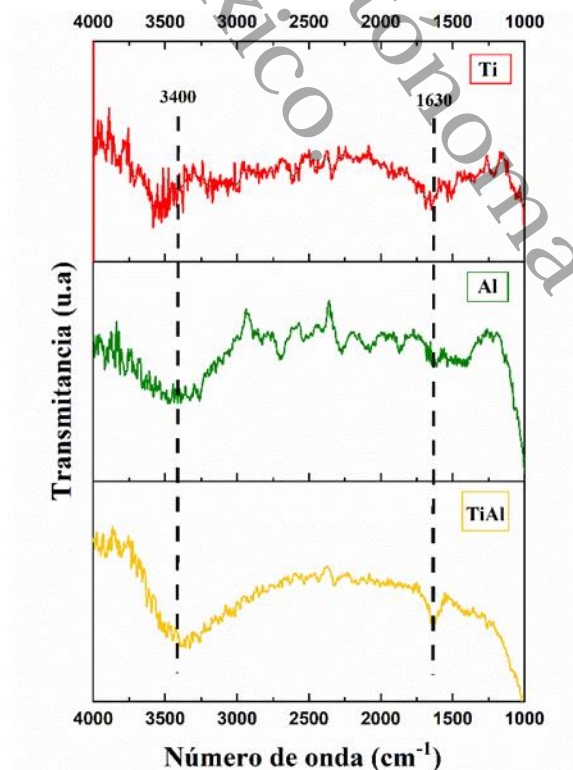


Figura 18. FTIR – ATR obtenido para los materiales de referencia.

En la Figura 19 se muestran los espectros FT-IR obtenidos para cada uno de los materiales ternarios, estos al igual que los materiales de referencia presentan bandas típicas alrededor de 1630 cm^{-1} , asociada a los grupos $-\text{OH}$ y otra banda alrededor de 3400 cm^{-1} atribuida a la adsorción superficial de grupos hidroxilo y moléculas de agua.

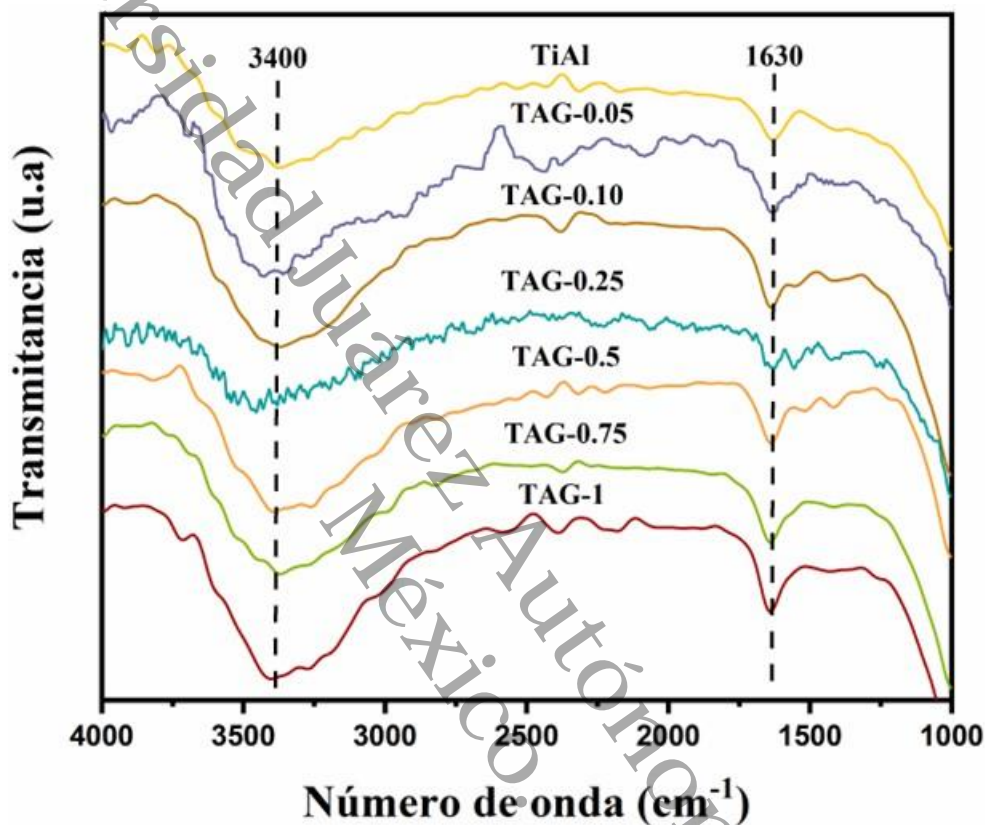


Figura 19. FT-IR-ATR obtenido para los materiales compuestos TAG y TiAl.

4.6 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X

Con el objetivo de conocer los estados de oxidación se llevó a cabo un análisis XPS en un equipo THERMO FISCHER SCIENTIFIC, modelo K-Alpha. Los resultados mostrados a continuación corresponden al material con mayor conversión del contaminante orgánico probado en la actividad fotocatalítica. La [Figura 20](#) presenta el espectro general obtenido para TAG-0.75, en el cual se revelan los niveles de energía de enlace de los átomos Ti 2p, Al 2p, O 1s y C 1s.

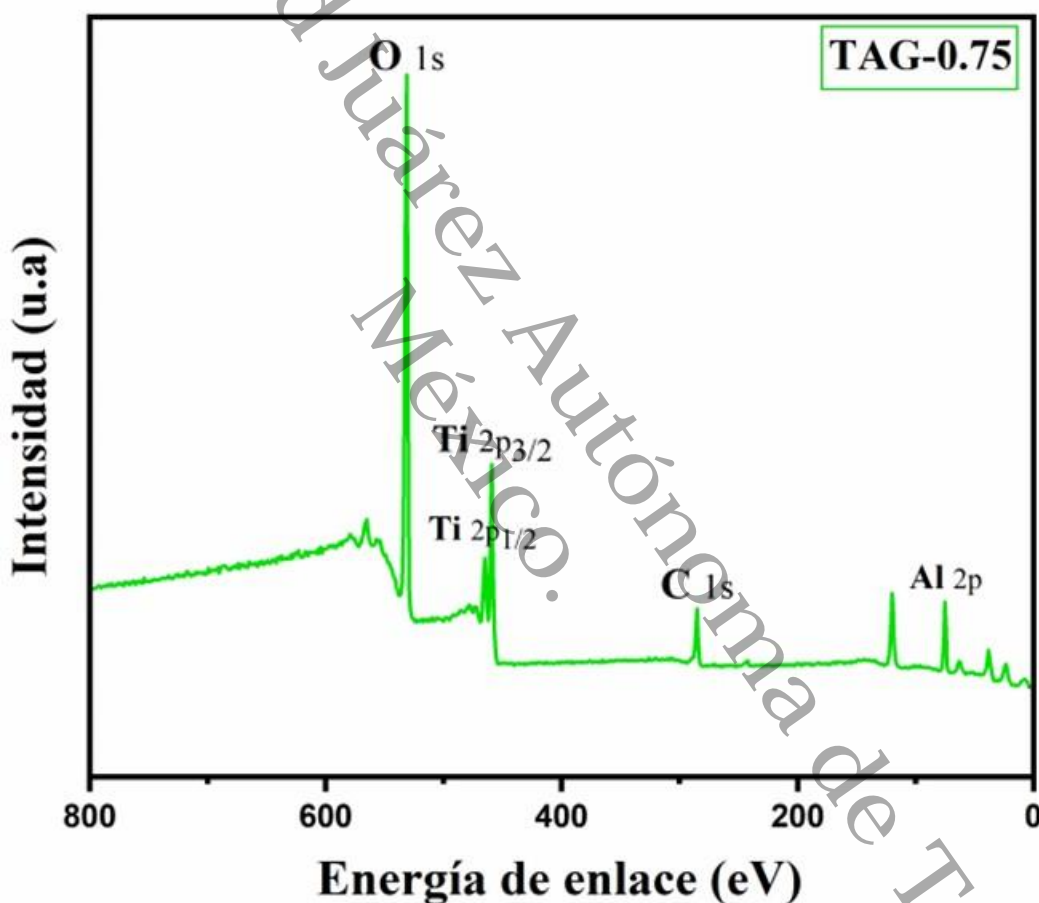


Figura 20. Espectro general del material TAG-0.75.

En la [Figura 21](#) se muestran los espectros desconvolucionados de alta resolución de los elementos principales de la muestra TAG-0.75. El espectro XPS desconvolucionado de O1s es representado en el a), el cual se descompone en dos picos. El primer pico con energía en 530.7 eV, característico del O_I (O²⁻) para los enlaces M-O (Ti-O y Al-O) que de acuerdo con la bibliografía se solapan y el segundo pico en 532.46 eV, que pudiera asignarse al O_{III}, que

corresponde al oxígeno en la superficie, atribuido a los grupos H_2O , O-C=O y HO^- adsorbidos. El grupo HO^- pudiera estar integrado en los materiales como M-OH [12, 69, 76].

Las energías de enlace de las especies de Ti 2p se aprecian en el espectro deconvolucionado del b). Se encontraron picos en 458.9 eV y 464.6 eV, las cuales corresponden a Ti 2p_{3/2} y Ti 2p_{1/2} respectivamente; estas señales son típicas del Ti^{4+} en el TiO_2 formados en una estructura de tipo amorfo $-\text{Al-O-Ti}\equiv$ de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [60, 77]; asimismo se encontraron señales de menor intensidad en 457.2 eV y 460.9 eV correspondiente al Ti^{3+} , el cual suele localizarse en los bordes del material como TiO_x ($x=1-2$) [84]. Dichas especies se encuentran cuando se forman interacciones entre el óxido mixto y las GnPs [85].

En el c) el espectro deconvolucionado se relaciona con Al 2p, la energía de enlace en 74.3 eV se espera para los enlaces Al-O y la energía en 75.6 eV corresponde al enlace Al-OH [12, 79, 80].

El espectro del C1s se muestra en el d), el pico asimétrico observado se deconvolucionó en tres componentes en 284.6, 285.6 y 286.3 eV; estos valores se asignan a las especies de C=C (sp^2), C-C (sp^3) y C-OH respectivamente, cada uno de ellos característicos de las GnPs. Además se encontró en 288.9 eV, el cual corresponde al grupo carboxilo O-C=O que se espera esté presente en los bordes funcionalizados de las GnPs, [88,89].

Estudios teóricos y experimentales han encontrado que los metales y los óxidos metálicos forman interacciones que les permiten crecer desde los bordes de la hoja de grafeno si estos contienen grupos $-\text{OH}$. Las láminas de grafeno también pueden nuclearse o facilitar el crecimiento por quimisorción de partículas de óxido de metal por deformación local debido a la unión C-C en la red de grafeno, o por interacción con sitios de defectos de alta energía como pares pentágono-hexágono o vacancias presentes en la red de grafeno [90,91].

Recientemente, M. F. Mazza y colaboradores [92] depositaron películas de TiO_2 y Al_2O_3 sobre una monocapa de grafeno aprovechando las diferencias de reactividad entre las regiones de los sitios de defectos y las regiones del plano basal inerte en la lámina de grafeno. Como los autores no oxidaron previamente las láminas de grafeno, la deposición se realizó solo en los sitios de defectos de la lámina. Consistentemente, Al_2O_3 dio como resultado una película isotrópica depositada sobre la monocapa de grafeno mientras que el TiO_2 se nucleaba en los bordes.

Dado que en este trabajo no se utilizó catalizador de hidrólisis (ácido acético o nítrico) en el proceso sol-gel, el plano basal de las nanoplaquetas no se saturó con moléculas de agua o grupos hidroxilo. Por lo tanto, los sitios reactivos deberían estar en los sitios de defectos del plano basal del grafeno en las GnPs. Por consiguiente, las nuevas interacciones químicas como los enlaces de O-Ti=O-C se formaron en esos sitios de defectos, lo que permitió la nucleación y el crecimiento de óxido mixto, lo que concuerda con las imágenes de SEM, que se muestran en el apartado siguiente.

Se sabe que el estado de valencia Ti^{3+} de las especies TiO_x cambia la estructura de la banda electrónica del TiO_2 [82], creando un nuevo nivel de energía en la banda prohibida y en consecuencia, contribuyendo a su reducción [93]. Sugerimos que la unión de O-Ti=O-C asociada a especies de Ti^{3+} , disminuye la brecha de banda observada en este estudio.

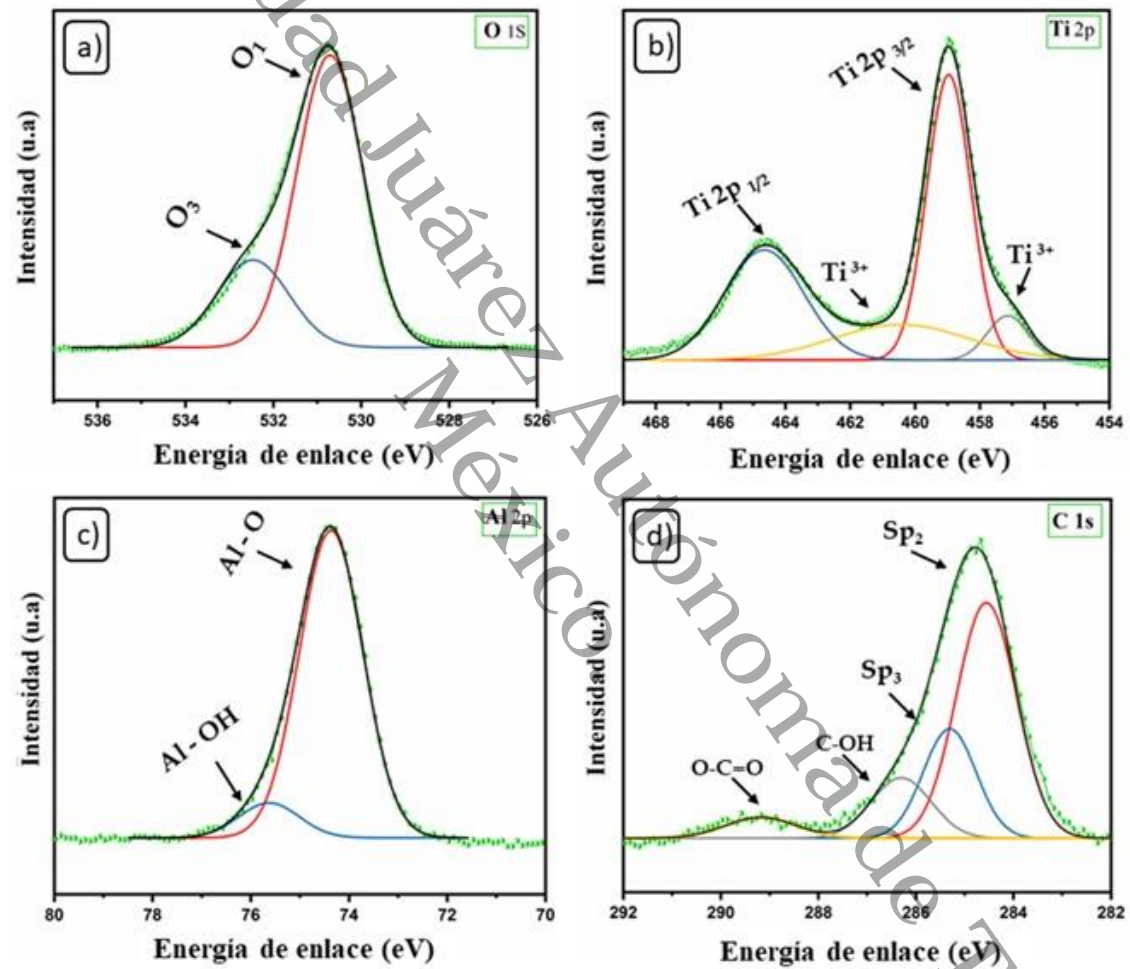


Figura 21. Espectros deconvolucionados del material TAG-0.75.

En la [Tabla 8](#), se muestra la proporción atómica para cada tipo de enlace determinado, además la proporción de cada especie asignada en cada una de las deconvoluciones.

Tabla 8. Proporción elemental obtenida para cada especie en TAG-0.75.

Enlace	Atómico (%)	Deconvolución (%)	Especie
<i>Ti 2p</i>	8.72	45.06	Ti ⁴⁺
		31.20	(Ti-O)
		6.49	Ti ³⁺
		17.24	
<i>Al 2p</i>	23.4	90.3	Al-O
		9.6	Al-OH
<i>O 1s</i>	53.2	75.3	O ₁ (M-O)
		24.6	O ₃
<i>C 1s</i>	14.6	56.57	C=C
		23.13	C-C
		14.41	C-OH
		5.90	O-C=O

4.7 Propiedades morfológicas por Microscopía Electrónica de Barrido

La morfología de cada uno de los materiales fue determinada por Microscopía Electrónica De Barrido (MEB) de emisión de campo, el cual proporciona rayos de electrones altamente focalizados por lo que mejora notablemente la resolución de las imágenes. El análisis elemental por EDS de cada muestra se encuentran en el anexo 4.

La [Figura 22](#) muestra las micrografías correspondientes a la muestra Ti, donde se puede observar cúmulos de partículas semiesféricas típicas de TiO_2 obtenidas bajo condiciones normales, se hicieron mediciones del diámetro de las semiesferas mostradas en el b) - d), estos son de tamaño variable y van desde 237 nm hasta 3.669 μm , este tamaño indicaría la presencia de la fase anatasa [94]; En el c) y d) se observa como las esferas de mayor tamaño se forman a partir de esferas más pequeñas. La [Figura 23](#) corresponde a la muestra Al, se observan placas superpuestas de material amorfo. La [Figura 24](#) muestra las micrografías obtenidas para las GnPs, las cuales muestran una morfología de placas conglomeradas de distintos tamaños, característica de este tipo de materiales de acuerdo con la ficha técnica (véase anexo 2). La [Figura 25](#) corresponde a la muestra TiAl, presenta morfología de hojuelas irregulares tanto en su forma como en sus bordes.

A partir de la [Figura 26](#) a la [Figura 31](#) corresponden a los resultados obtenidos de los materiales ternarios en la microscopía electrónica de barrido (MEB).

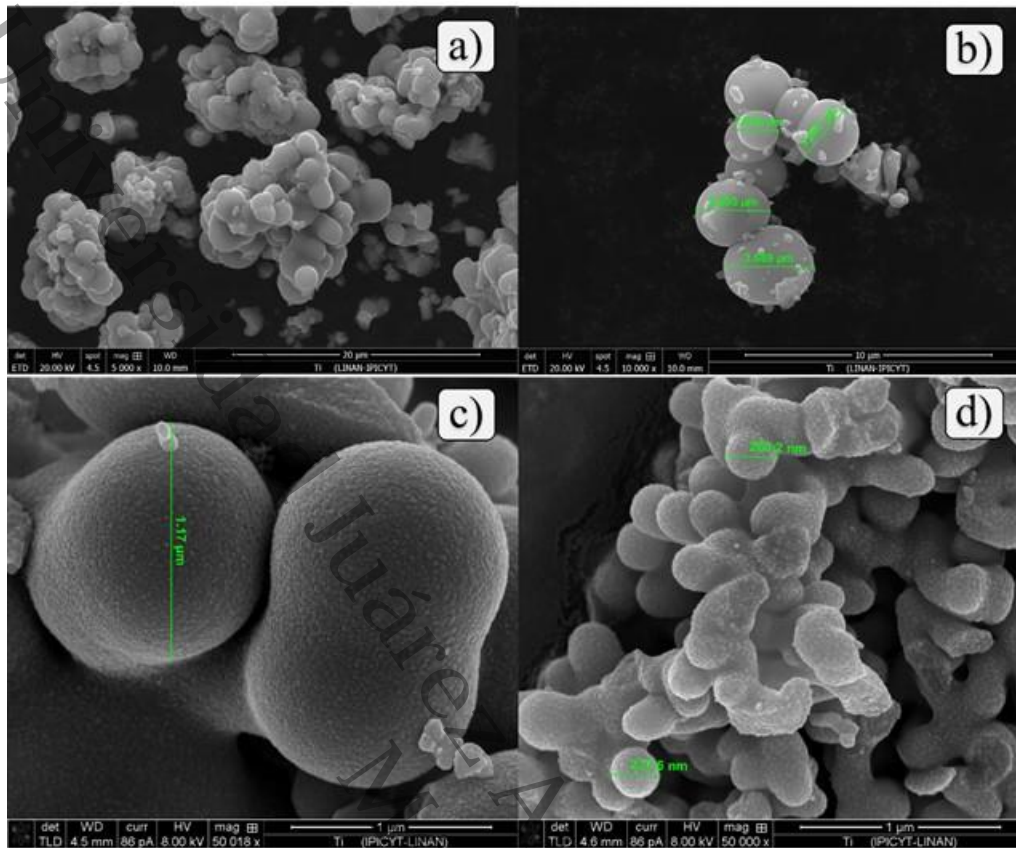


Figura 22. Micrografías de MEB a diferentes escalas correspondientes a la muestra Ti.

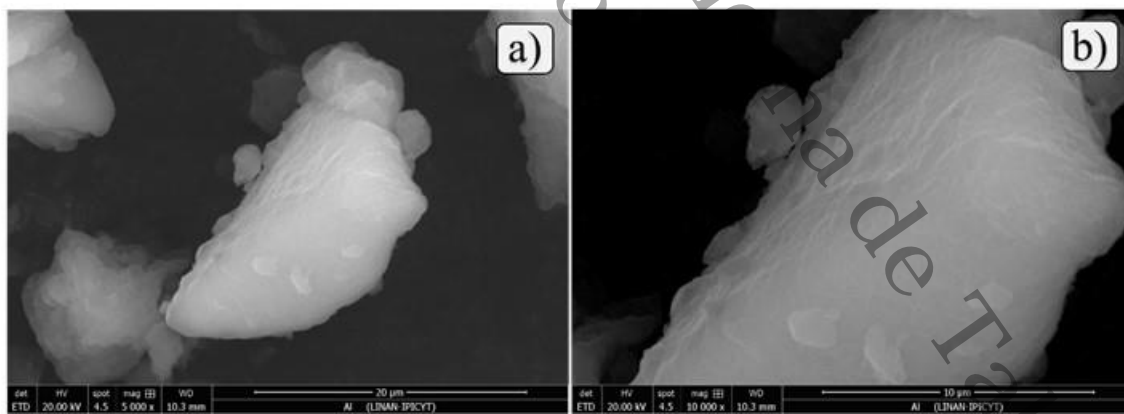


Figura 23. Micrografías de MEB a diferentes magnificaciones correspondientes al material Al.

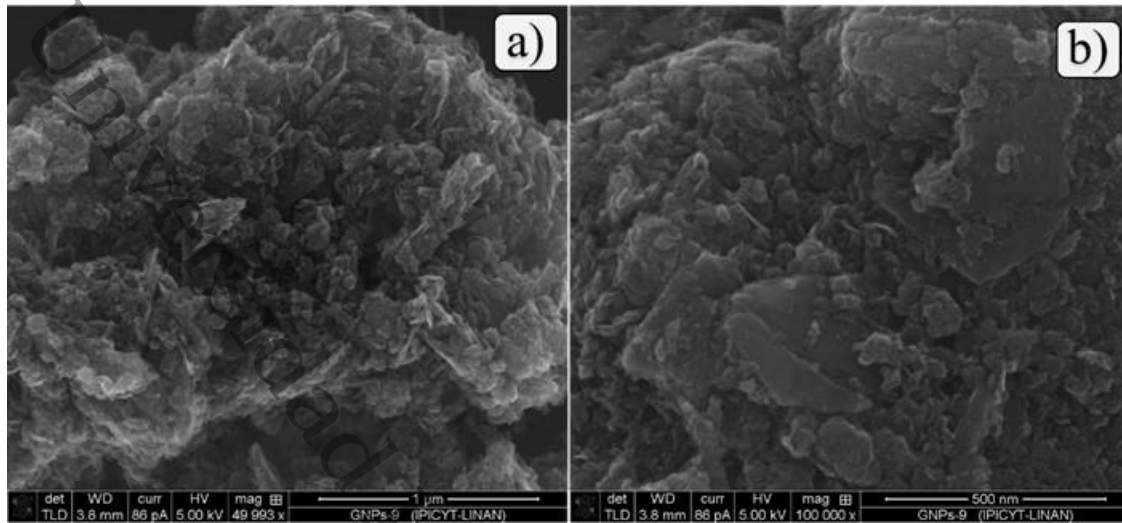


Figura 24. Micrografías de MEB correspondientes a GNPs.

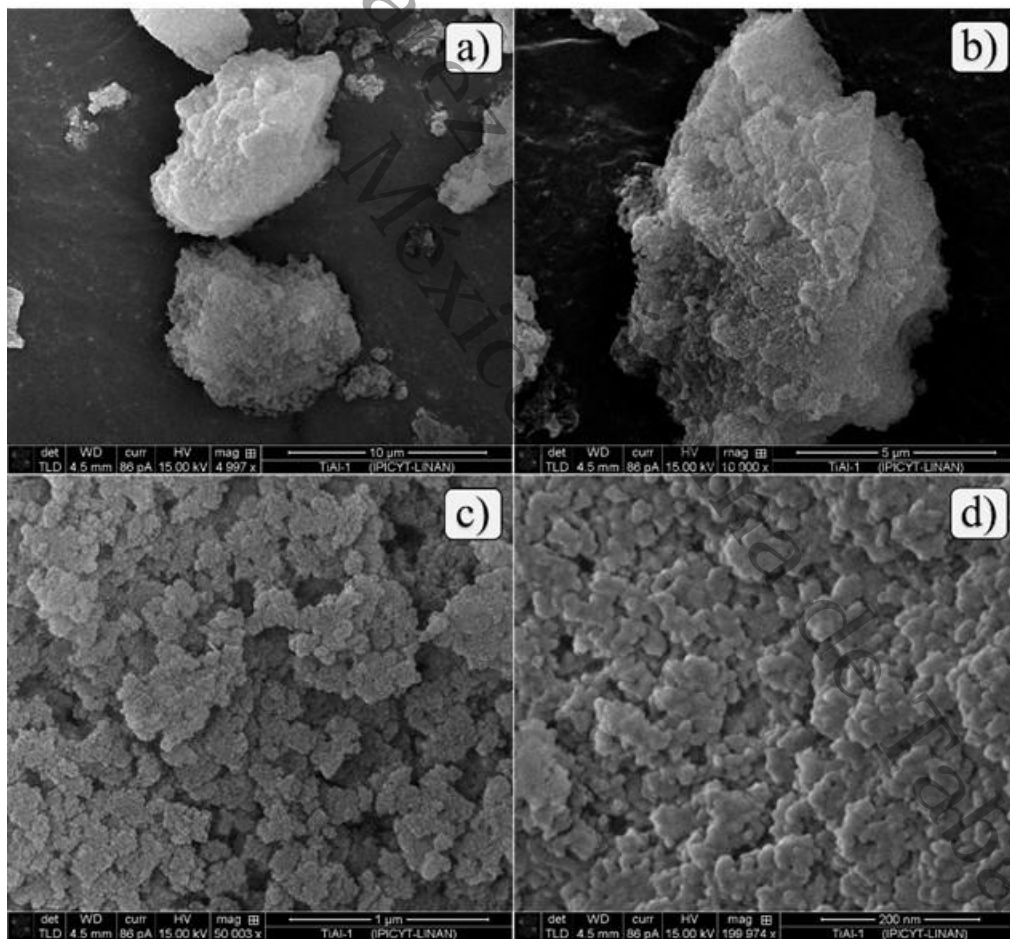


Figura 25. Micrografías de MEB correspondientes a TiAl.

En los materiales ternarios persiste la morfología amorfa de TiAl y este, recubre la mayor parte de las GnPs; a medida que aumenta la concentración de GnPs se visualizan algunas de ellas en la superficie.

La [Figura 26](#) corresponde al material TAG-0.05, se observan hojuelas de bordes irregulares y gruesos como en TiAl, sin distribuciones significativamente homogéneas. La imagen d) de la [Figura 26](#) muestra en la zona circulada la nucleación y crecimiento de óxido mixto en el plano basal de GnPs, dicha nucleación sugiere interacciones entre GnPs y óxido mixto lo que concuerda también con lo observado en XPS. En la [Figura 27](#), se observa el material TAG-0.10, que, a diferencia de la muestra anterior, el material amorfo de hojuelas también irregulares se formó en aglomeraciones heterogéneas (diversos tamaños y formas) por cúmulos de material amorfo. La [Figura 28](#). Micrografías de MEB correspondientes a TAG-0.25. muestra el material TAG-0.25, la morfología amorfa en forma de hojuelas persiste en la muestra, al igual que las aglomeraciones, pero estas últimas se forman por una cantidad mayor de cúmulos de hojuelas de menor tamaño. En la [Figura 29](#), se observa el material TAG-0.50, sí bien los cúmulos de hojuelas de material amorfo se han presentado de tamaño variado, en este material son de menor tamaño que en la muestra anterior, esto si comparamos las imágenes con magnificación de 50,000x. Se hicieron mediciones de cúmulos de hojuelas al azar, obteniendo tamaños de 446.8 hasta 865 nm (Ver incisos b-d); hasta este material ternario no se han visualizado las GnPs, probablemente debido a la baja concentración que contienen. La [Figura 30](#) presenta la morfología obtenida para el material TAG-0.75, en el cual se presentan hojuelas distribuidas levemente homogéneas en comparación con los materiales anteriores, además de que al aumentar la cantidad de GnPs, en esta muestra se puede apreciar la presencia de estas (Ver inciso b), las cuales se encuentran cubiertas por material amorfo de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. La [Figura 31](#) corresponde al material TAG-1, presenta morfología amorfa mayormente porosa con bordes engrosados (Ver incisos f-g), la imagen c) podría estar representando una proporción de grafito cubierto de material en forma de hojuelas amorfas de bordes engrosados.

En general, los materiales ternarios resultaron con morfología poco homogénea y amorfa como lo indicaban los difractogramas en rayos X. De forma aparente los materiales se

observan más porosos y aglomerados (probablemente por la naturaleza de las GnPs de aglomerarse) por cúmulos de menor tamaño con el aumento de GnPs, este efecto ocurre del material TAG-0.05 hasta el material TAG-0.50, dado que la muestra TAG-0.75 muestra una morfología aglomerada pero uniforme u homogénea; mientras la muestra TAG-1 muestra una morfología distinta, amorfa y más porosa, con la presencia de material en forma de alambres, los cuales pudieran haber afectado la superficie específica del material, dado que este no sigue la tendencia de aumentar la superficie a como se aumenta la cantidad de GnPs en el material ternario, como el resto de los materiales, probablemente por material de menor tamaño que se encuentra en la superficie obstruyendo los poros.

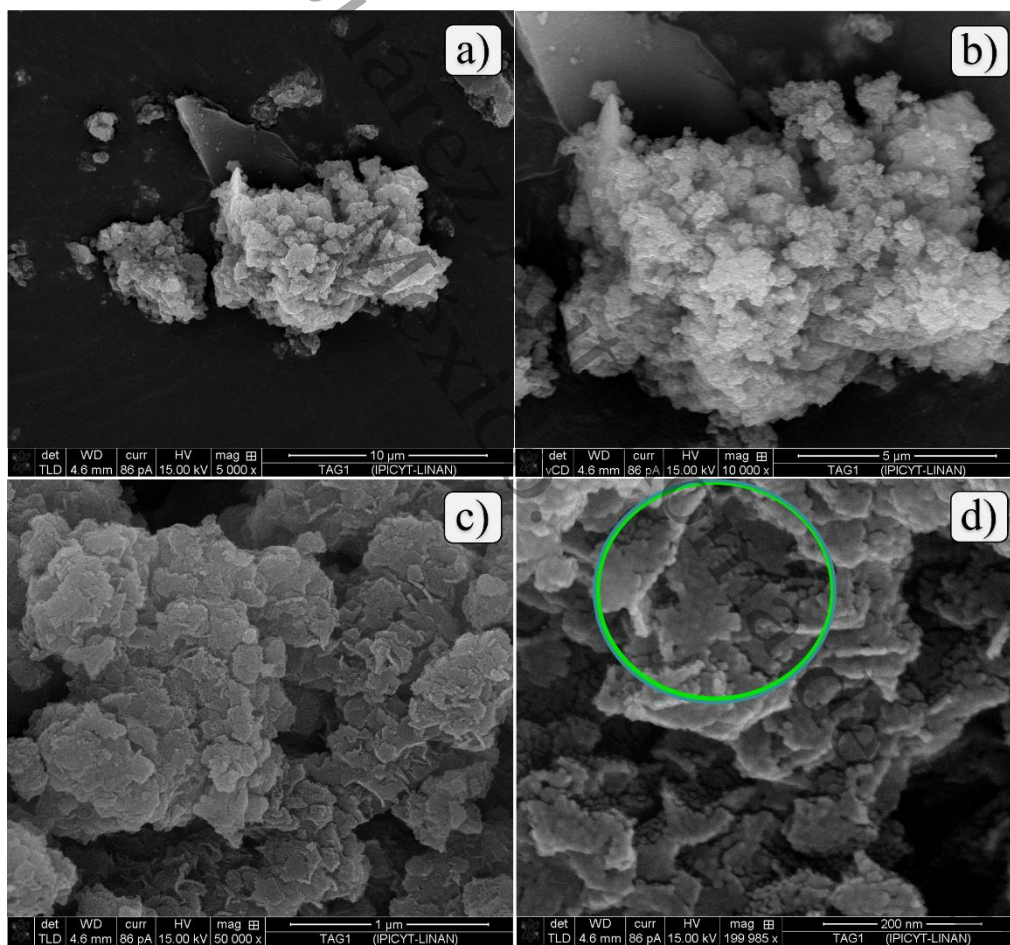


Figura 26. Micrografías de MEB correspondientes a TAG-0.05.

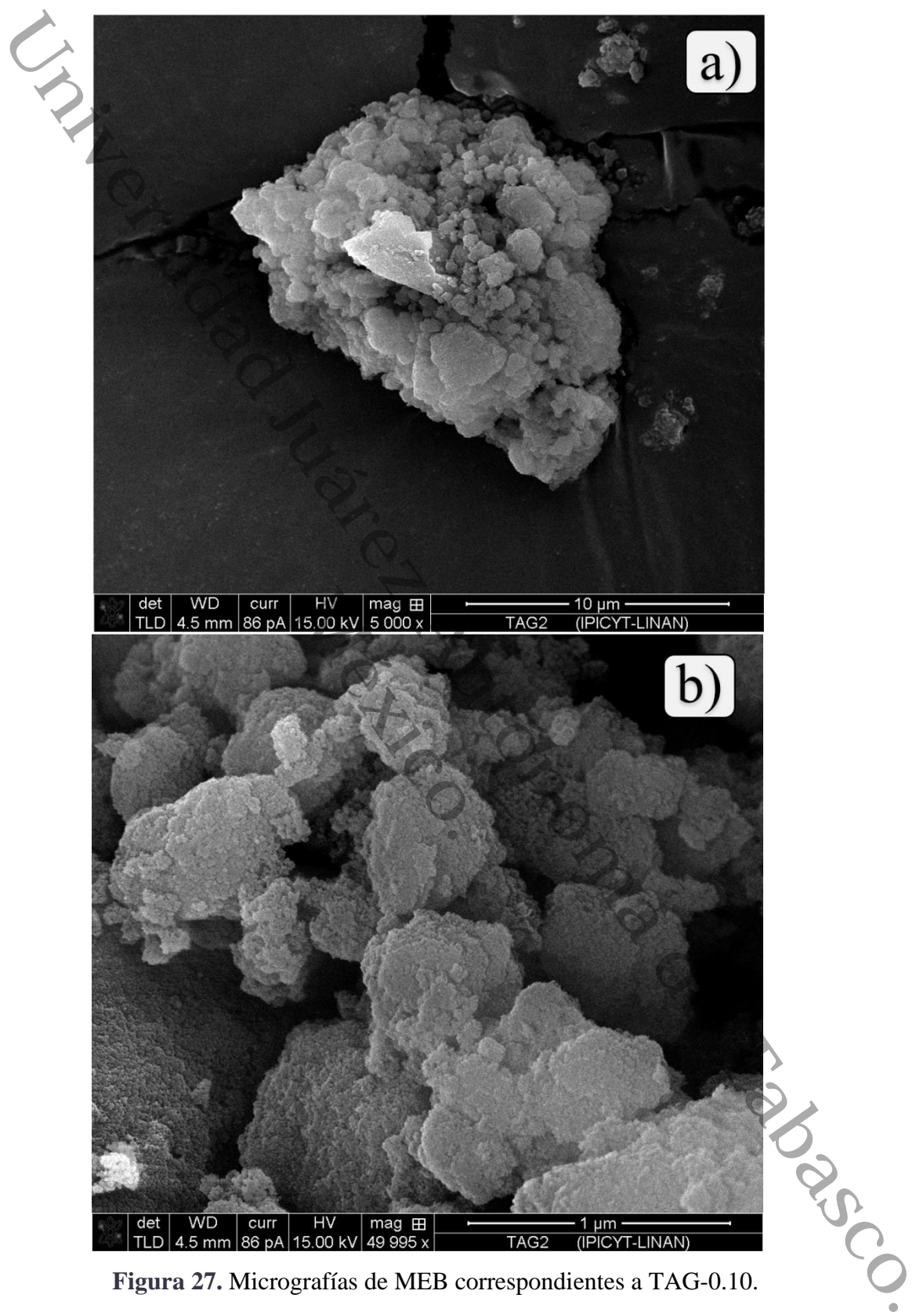


Figura 27. Micrografías de MEB correspondientes a TAG-0.10.

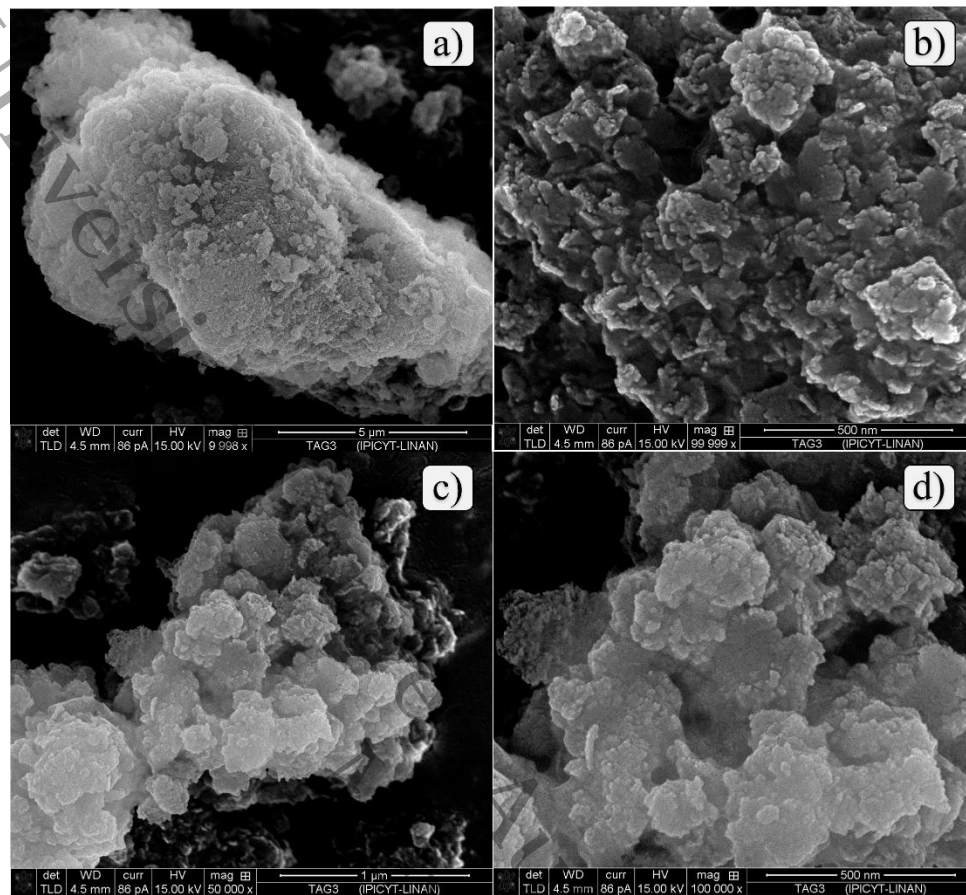


Figura 28. Micrografías de MEB correspondientes a TAG-0.25.

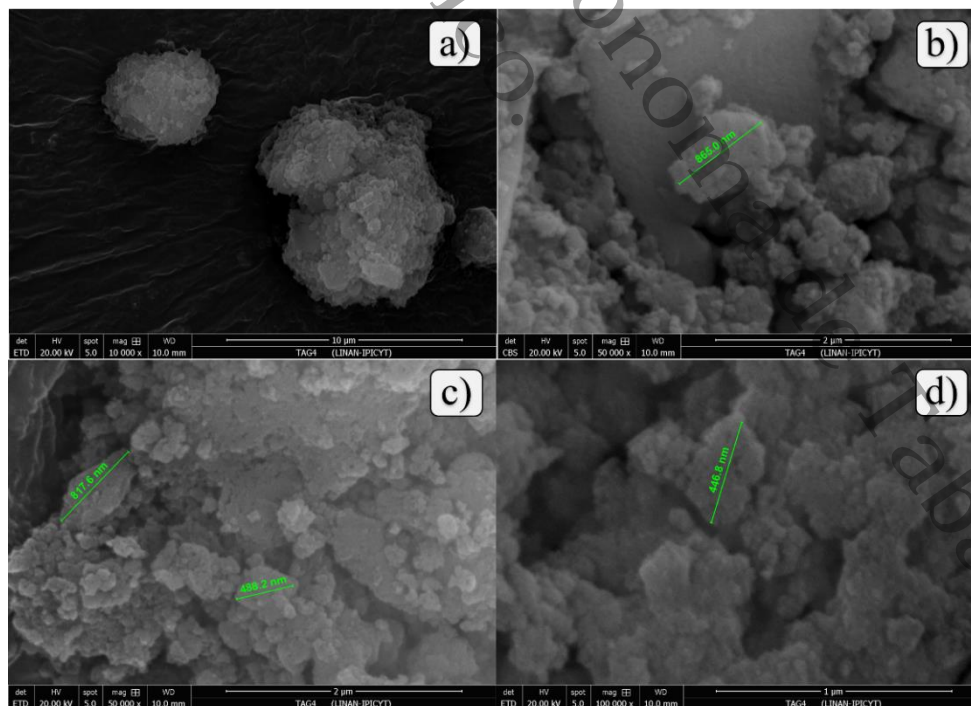


Figura 29. Micrografías de MEB correspondientes a TAG-0.50.

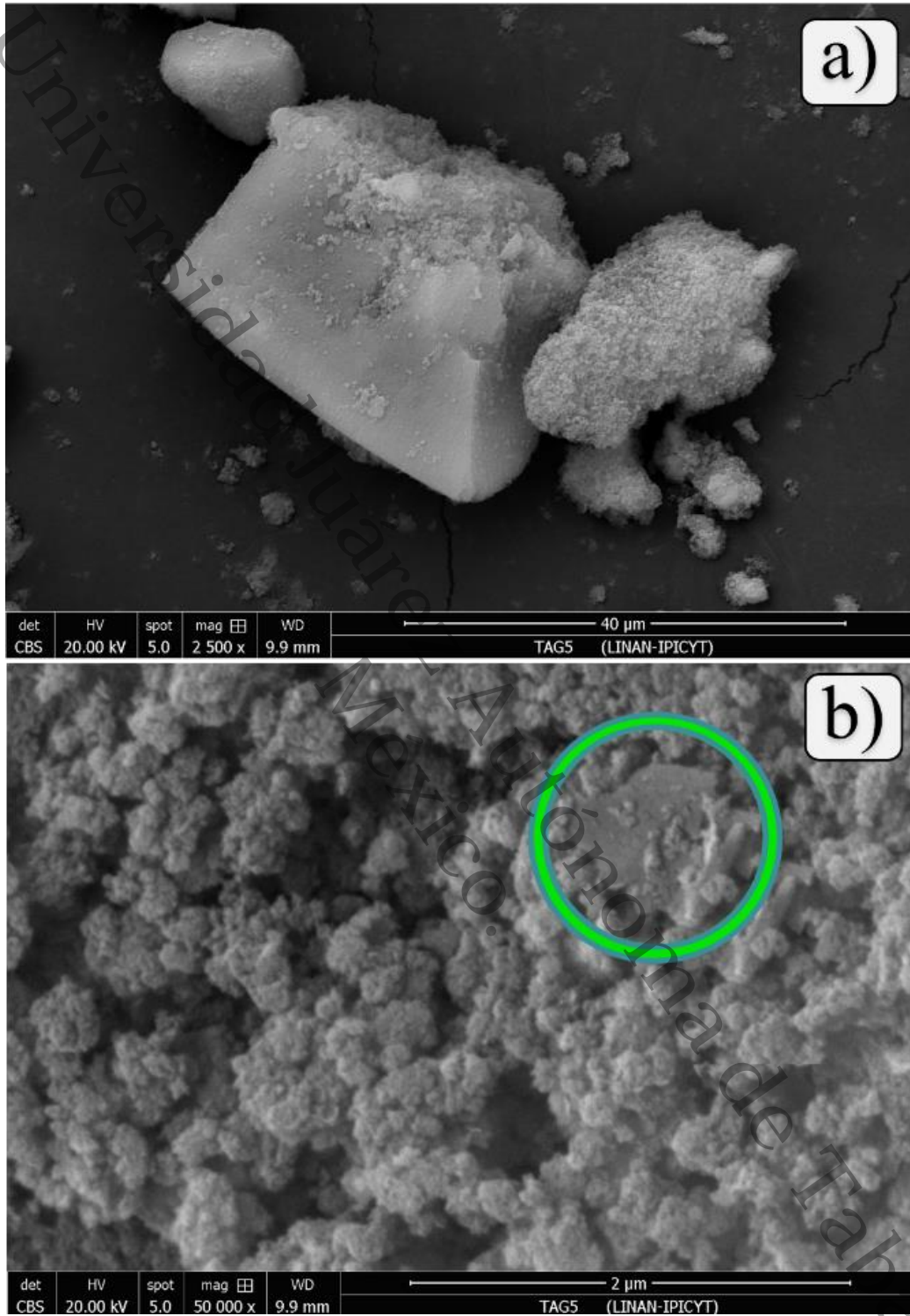


Figura 30. Micrografías de MEB correspondientes a TAG-0.75.

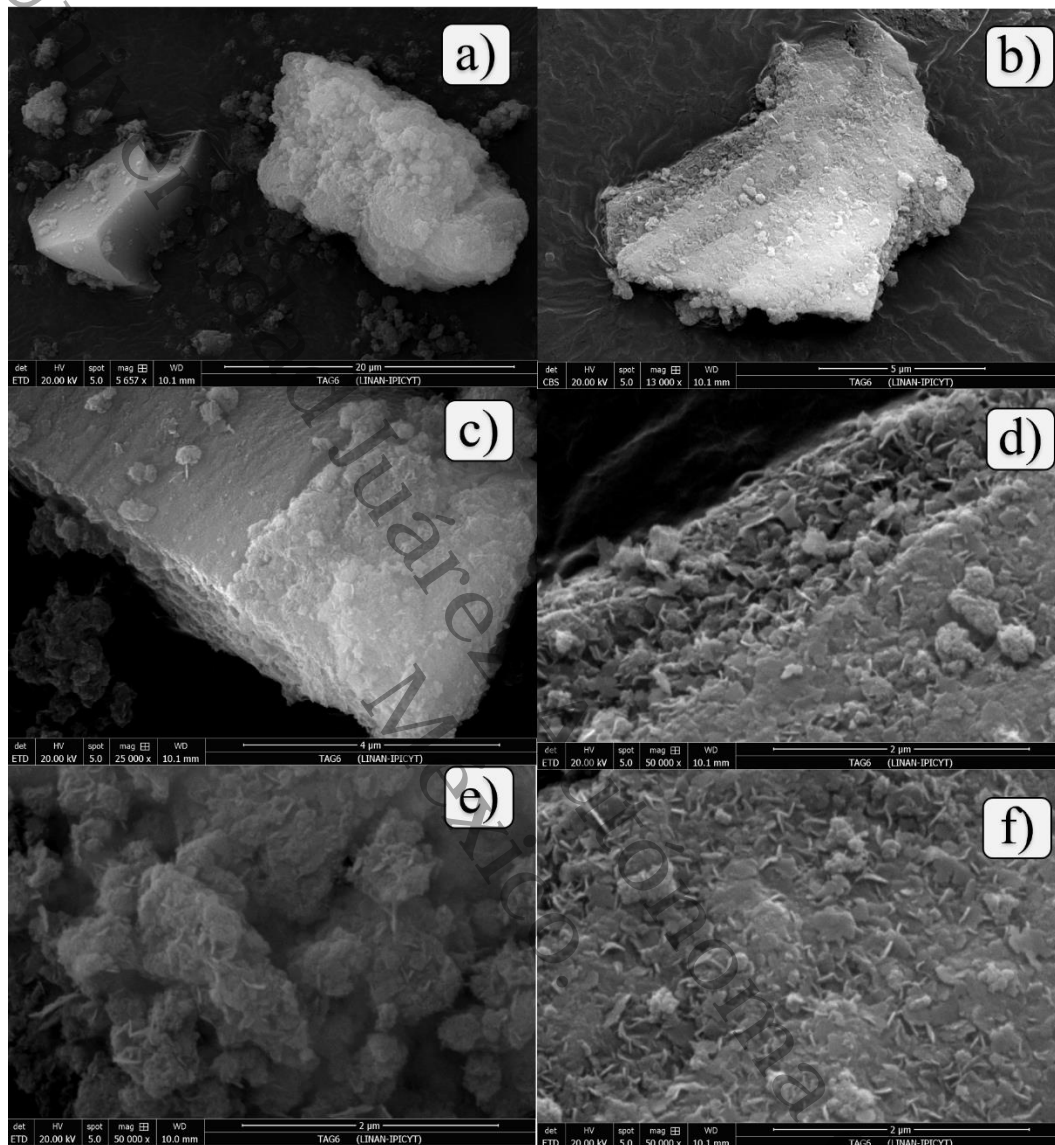


Figura 31. Micrografías de MEB correspondientes a TAG-1.

En la fotocatalisis heterogénea la morfología de los materiales tiene importancia dada la influencia de la porosidad en el fenómeno de catálisis por tanto la destrucción parcial de la morfología compacta inicial de las partículas de cada material podría llegar a ser favorable debido al posible aumento de la porosidad [95]. En la Figura 32, se muestra una imagen obtenida del material TAG-0.75, del cual se obtuvieron los mejores resultados de degradación, se aprecia un material amorfo, homogéneo y poroso; Además al ser uno de los materiales como mayor cantidad de GnPs, se aprecian con calidad algunas de ellas en la superficie como en la zona incrementada de la imagen presentada, esta nanoplaqueta se encuentra recubierta por el material amorfo $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

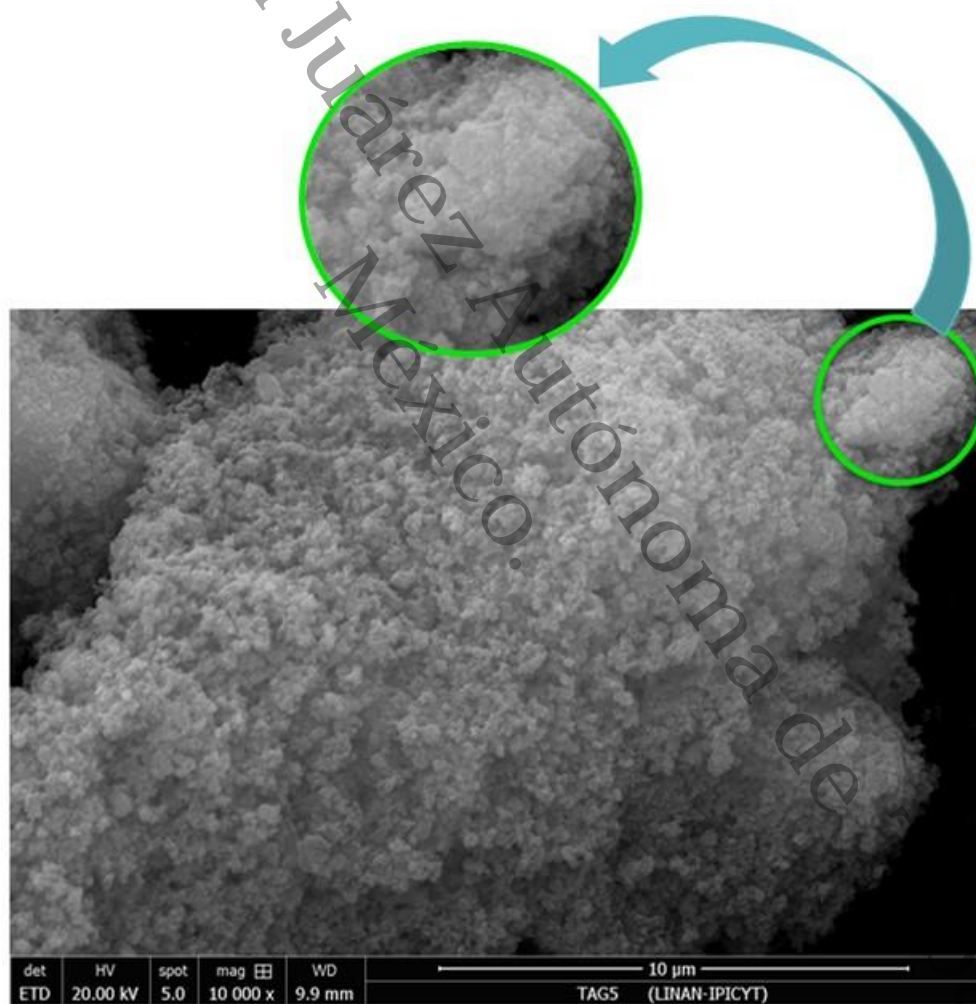


Figura 32. Micrografía de MEB con presencia de GnPs correspondientes al material TAG-0.75.

4.8 Propiedades morfológicas por Microscopía Electrónica de Transmisión

Se realizaron análisis de los materiales mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), con el objetivo de complementar el estudio de la morfología y la estructura de los materiales ya analizados por SEM.

La [Figura 33](#) presenta la micrografía de la muestra Ti, se observan cúmulos de partículas esféricas, compactas y de diferentes densidades que a su vez conforman esferas de mayor tamaño; De forma general hay abundante material, pero además de esférico y semiesférico, parte del TiO_2 se aprecia en forma de bloques integrados de diferentes tamaños y formas irregulares (Incisos c-d). Se ha reportado que los polvos de TiO_2 en fase anatasa consisten en su mayoría de partículas con morfología esférica como se aprecia [96].

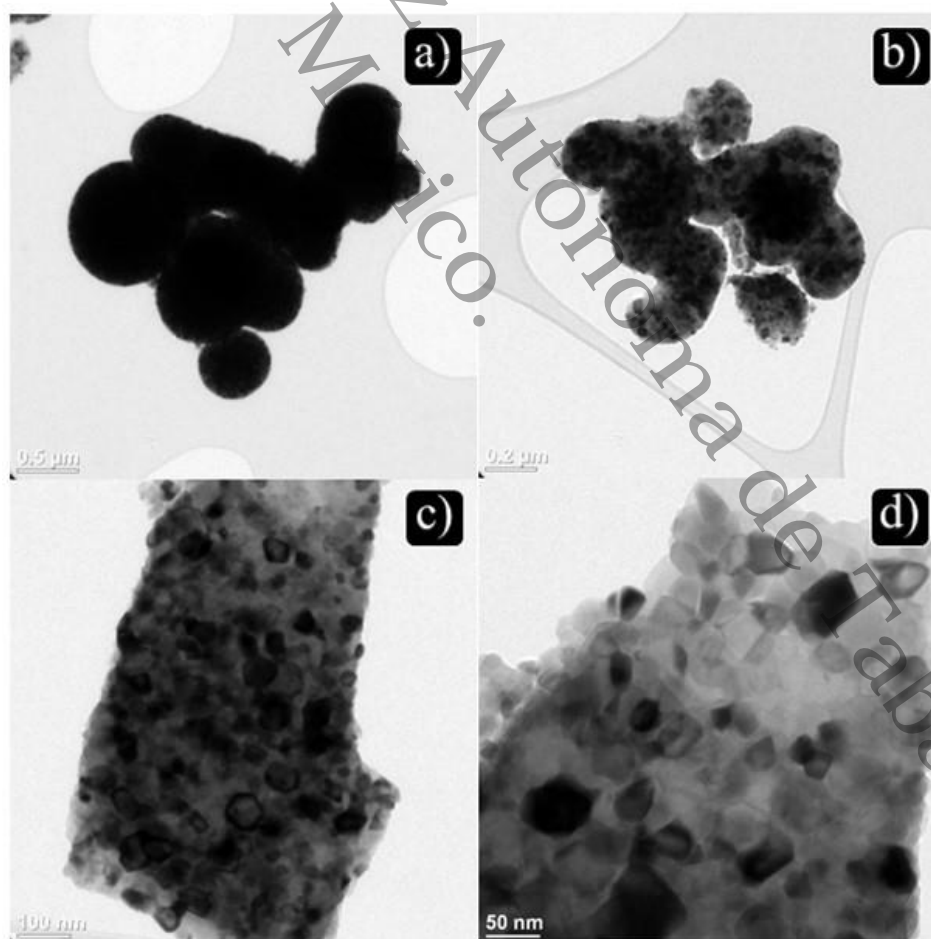


Figura 33. Micrografías de MET obtenidas para Ti.

La **Figura 34** corresponde a Al, se observa material en forma de placa, poroso y no compactado de baja densidad, además, parte del material se presenta en forma de alambres delgados o agujas con espesor uniforme y tamaño homogéneo, lo cual concuerda con lo reportado [97]. La mayoría de las partículas de esta muestra están constituidas por placas delgadas con persistencia de alambres delgados.

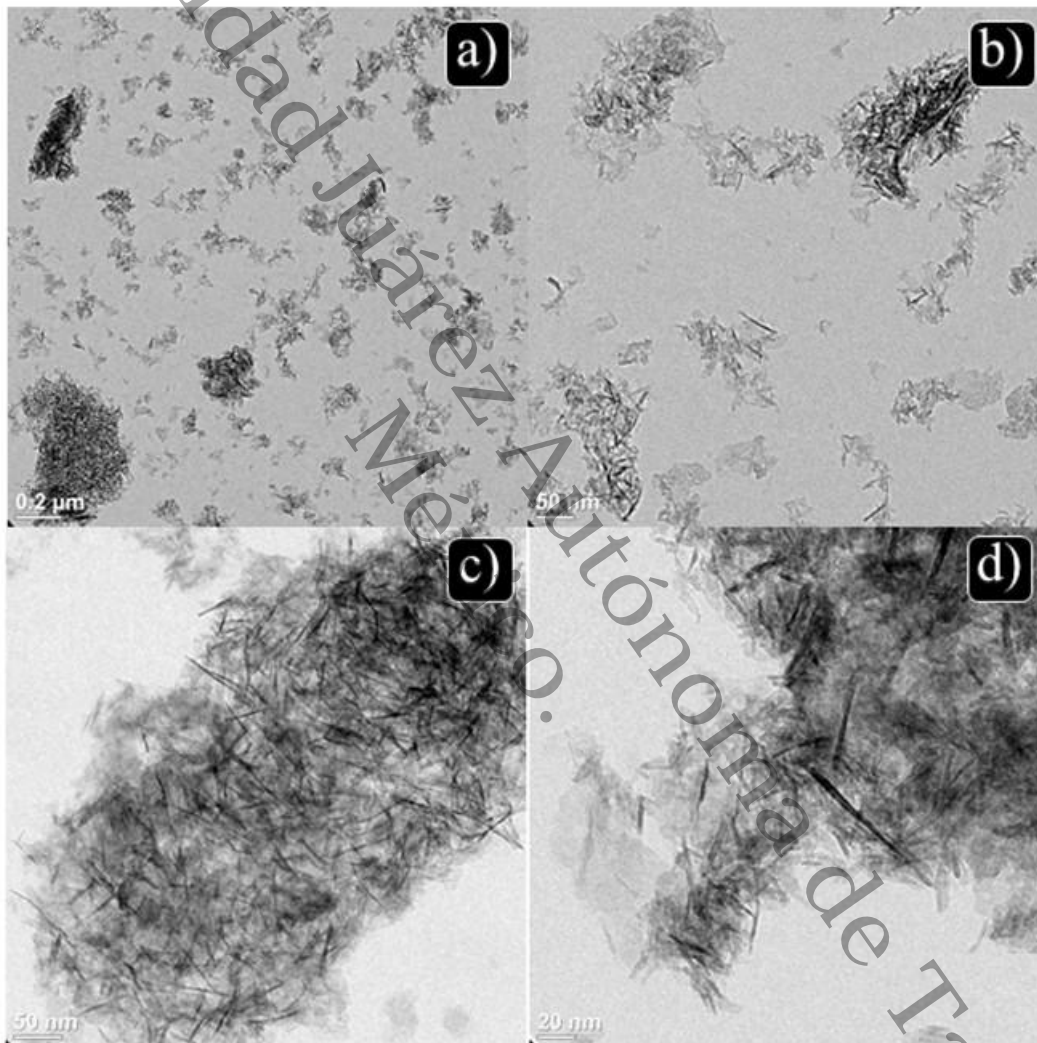


Figura 34. Micrografías de MET obtenidas para Al.

Las micrografías del compuesto TiAl se muestran en la [Figura 35](#); de forma general en la muestra persisten las zonas con material en forma de placa delgada y alambres; estos alambres se encuentran en menor proporción que los vistos en la muestra Al. En la imagen b) se observan dos bloques los cuales parecieran pertenecían a uno solo, el cual se dividió: mientras en la imagen c) se aprecia un material en su mayoría amorfo y compacto, rodeado de algunas placas delgadas y alambres; en la imagen d) se observa mayor abundancia de partículas en forma de alambre de tamaños heterogéneos y menor espesor en comparación con las partículas de la imagen c).

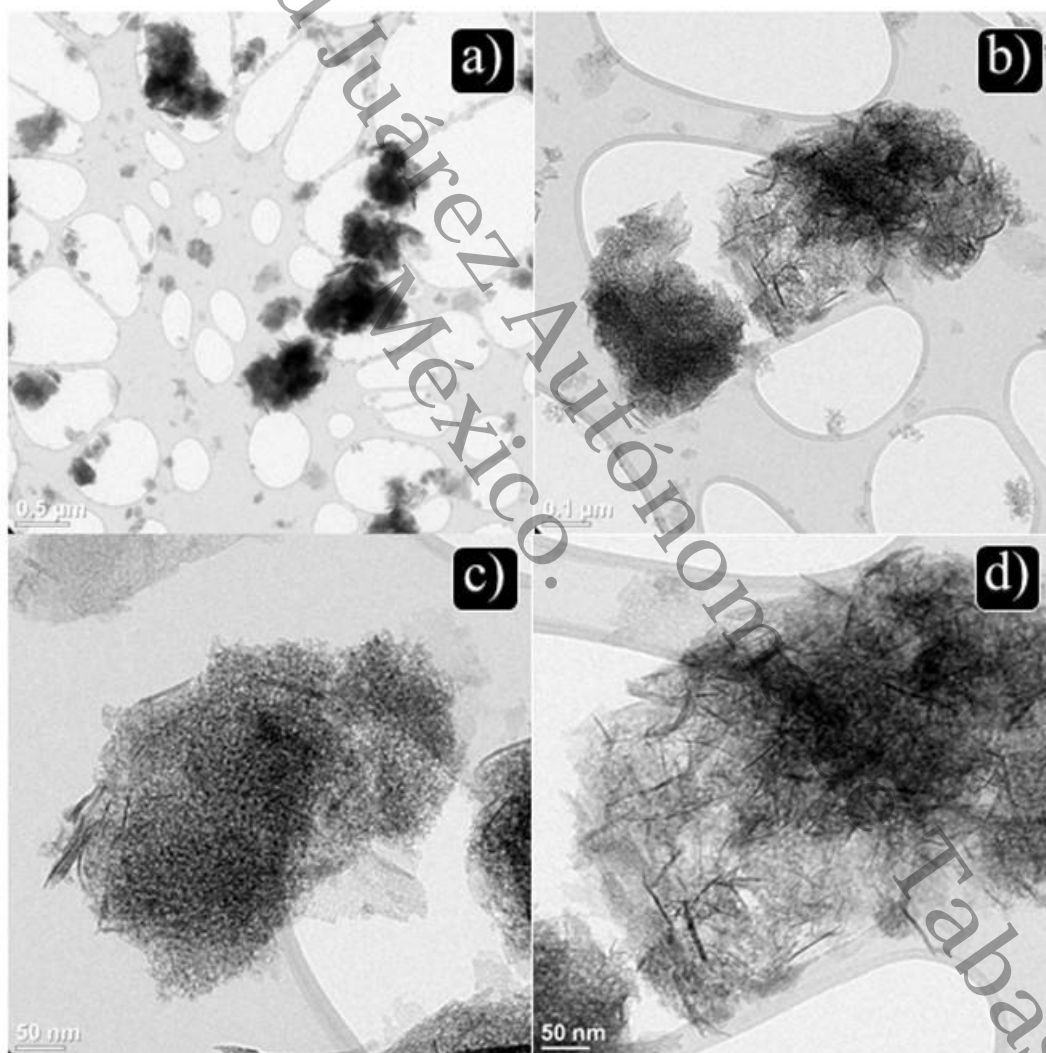


Figura 35. Micrografías de MET obtenidas para TiAl.

A continuación, se muestran las micrografías obtenidas de los materiales ternarios, en los cuales persiste la morfología en fase amorfa, presentada en TiAl con partículas en forma de alambre y placa delgada.

La [Figura 36](#) muestra material en su mayoría amorfo de TAG-0.05 con menor persistencia de placas y alambres, en el inciso a) se observa material compactado y aparentemente grueso, de acuerdo con la escala, los alambres de los incisos b) – d) varían entre los 50 – 100 nm.

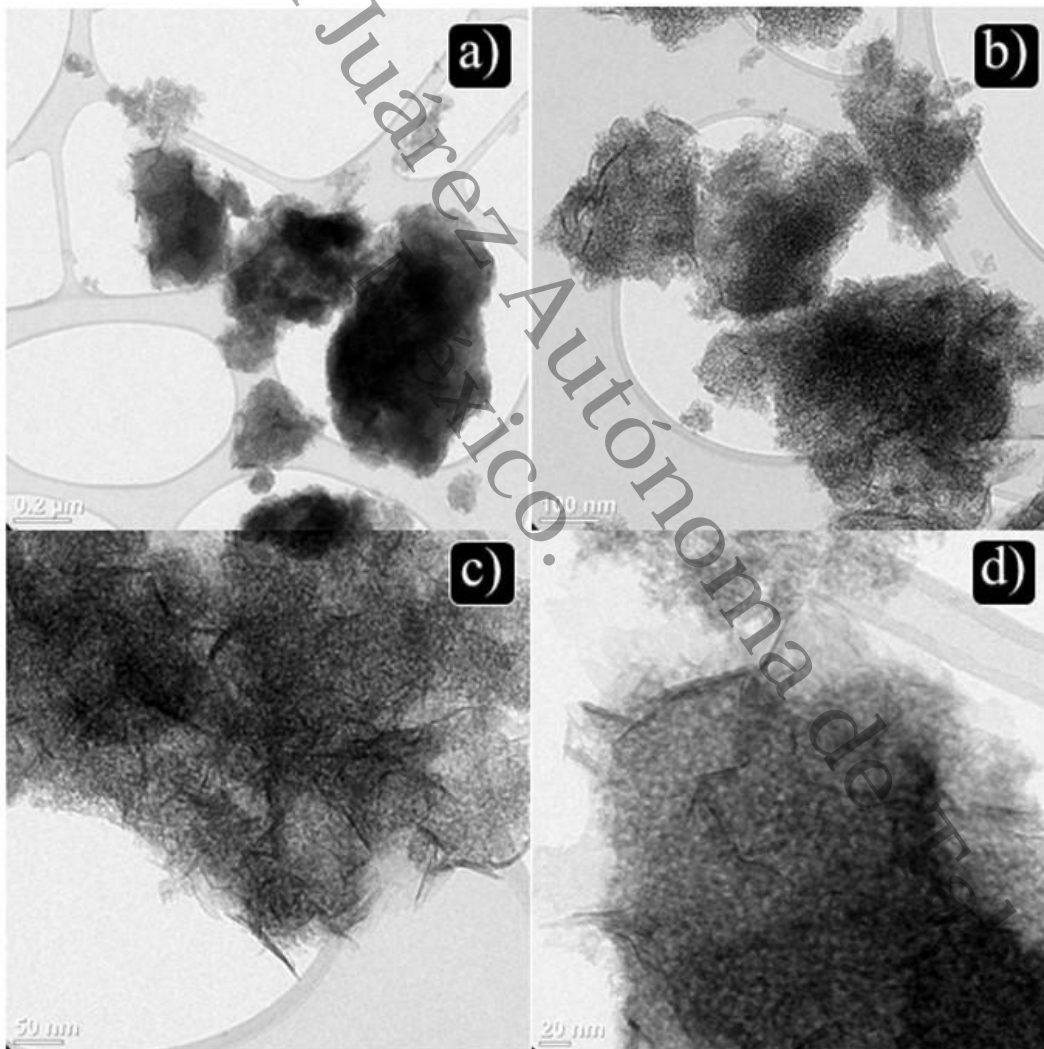


Figura 36. Micrografías de MET obtenidas para TAG-0.05.

La [Figura 37](#) presenta las micrográficas del material TAG-0.10. Las partículas en forma de alambre se observan de menor tamaño y densidad, así como menos persistentes en el material, siendo en su mayoría material amorfo denso, con presencia de placas delgadas en algunos bordes.

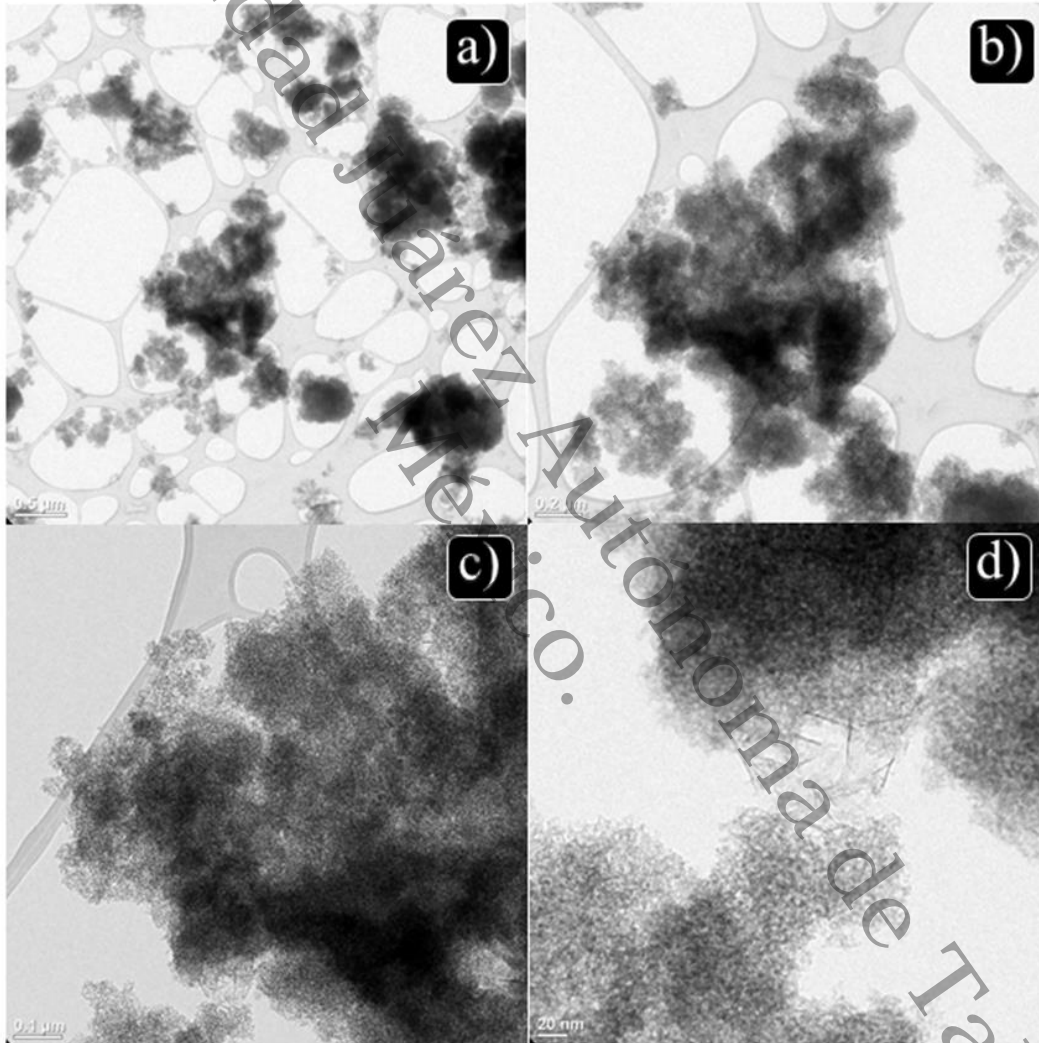


Figura 37. Micrográficas de MET obtenidas para TAG-0.10.

Las micrografías de TAG-0.25 se muestran en la [Figura 38](#); en este material persisten las partículas en forma de placa delgada y alambre, además se presenta una segunda fase de forma amorfa, característica de los materiales ternarios presentados con anterioridad. A diferencia de las partículas en forma de alambres de los materiales anteriores, pareciera que parte de los alambres vistos en esta muestra son placas con bordes semi-enrollados, los cuales pudieran asociarse a placas de alúmina semi-enrolladas; las placas de menor tamaño que no presentan este efecto podrían asociarse a las GnPs. Algunos alambres se distinguen de los asociados a Al_2O_3 , ya que son más gruesos, como el resaltado en la imagen a).

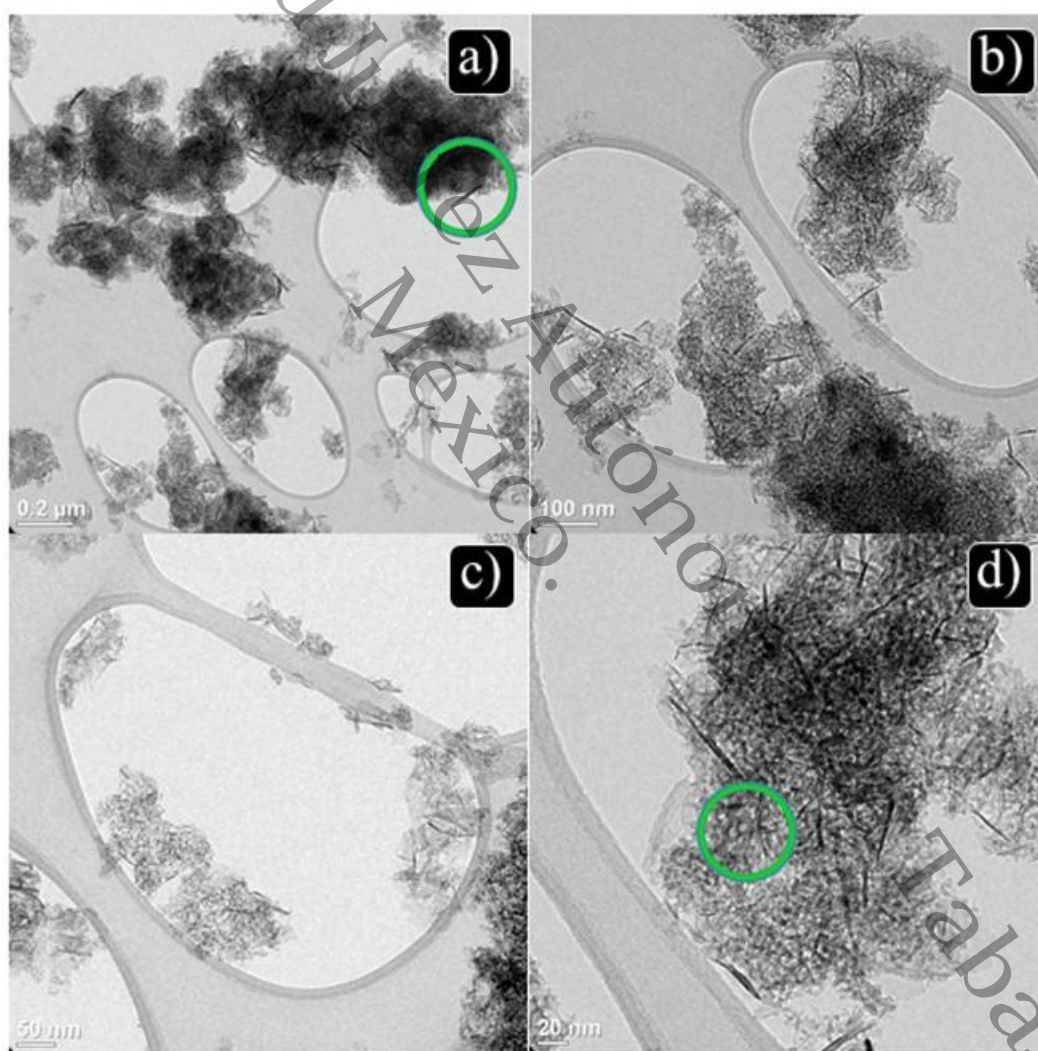


Figura 38. Micrografías de MET obtenidas para TAG-0.25.

Las micrografías de la **Figura 39** corresponden al material TAG-0.50, las cuales muestran con mayor interés el material amorfo de una sola fase, presentado también en los materiales ternarios previos. Las partículas presentadas en las figuras probablemente se encuentren aisladas de las partículas en forma de placas y alambre, dado que aún se pueden apreciar como en la imagen c).

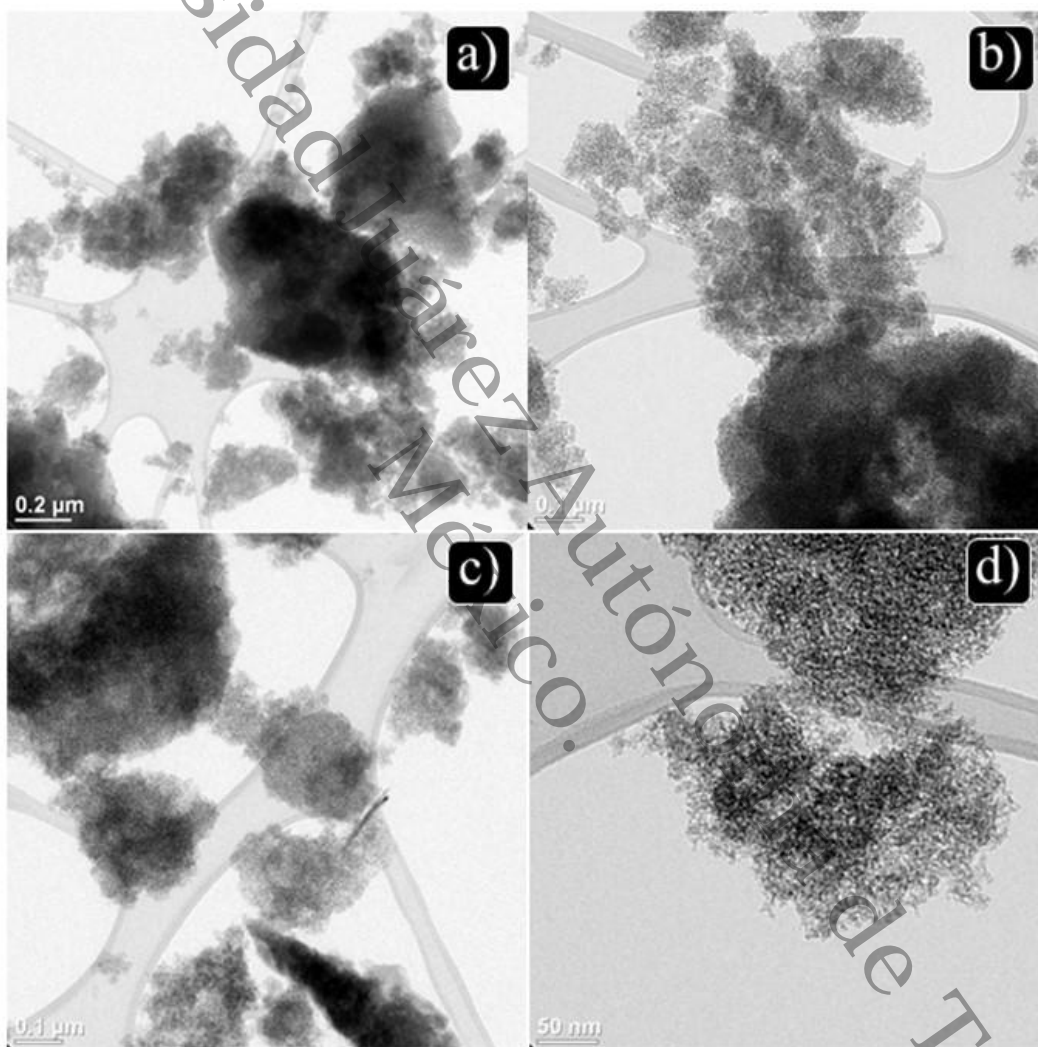


Figura 39. Micrografías de MET obtenidas para TAG-0.50.

Se observa el material TAG-0.75 en la [Figura 40](#). En la muestra persiste el material amorfo en forma de alambre, pero en menor abundancia y menor tamaño, de alrededor de 50 nm de acuerdo con la escala.

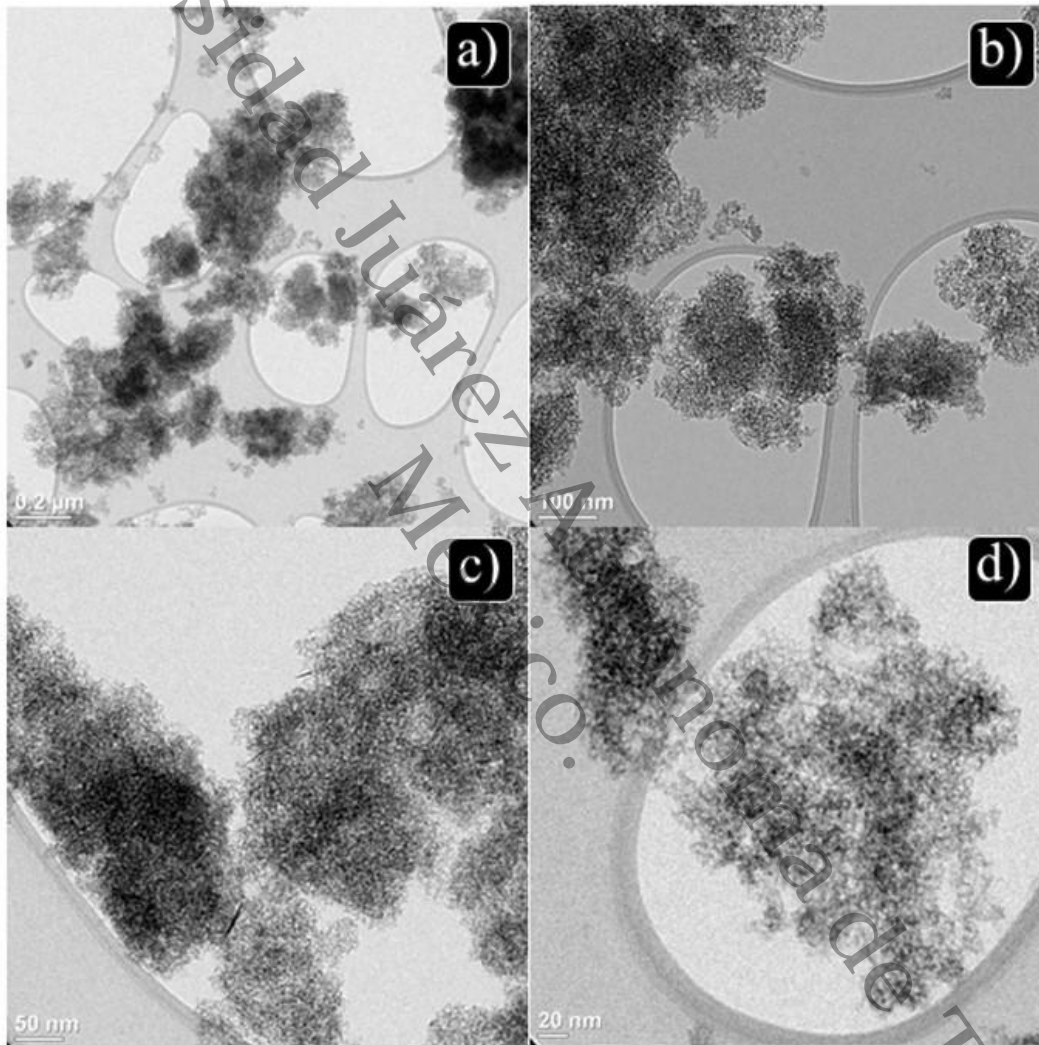


Figura 40. Micrografías de MET obtenidas para TAG-0.75.

Las micrografías de TAG-1, se muestran en la [Figura 41](#). El material presenta partículas más densas formadas por la fase amorfa y partículas en forma alambre significativamente más gruesas y de mayor tamaño que las observadas en muestras anteriores, resaltando el que se encuentra la imagen b)-d).

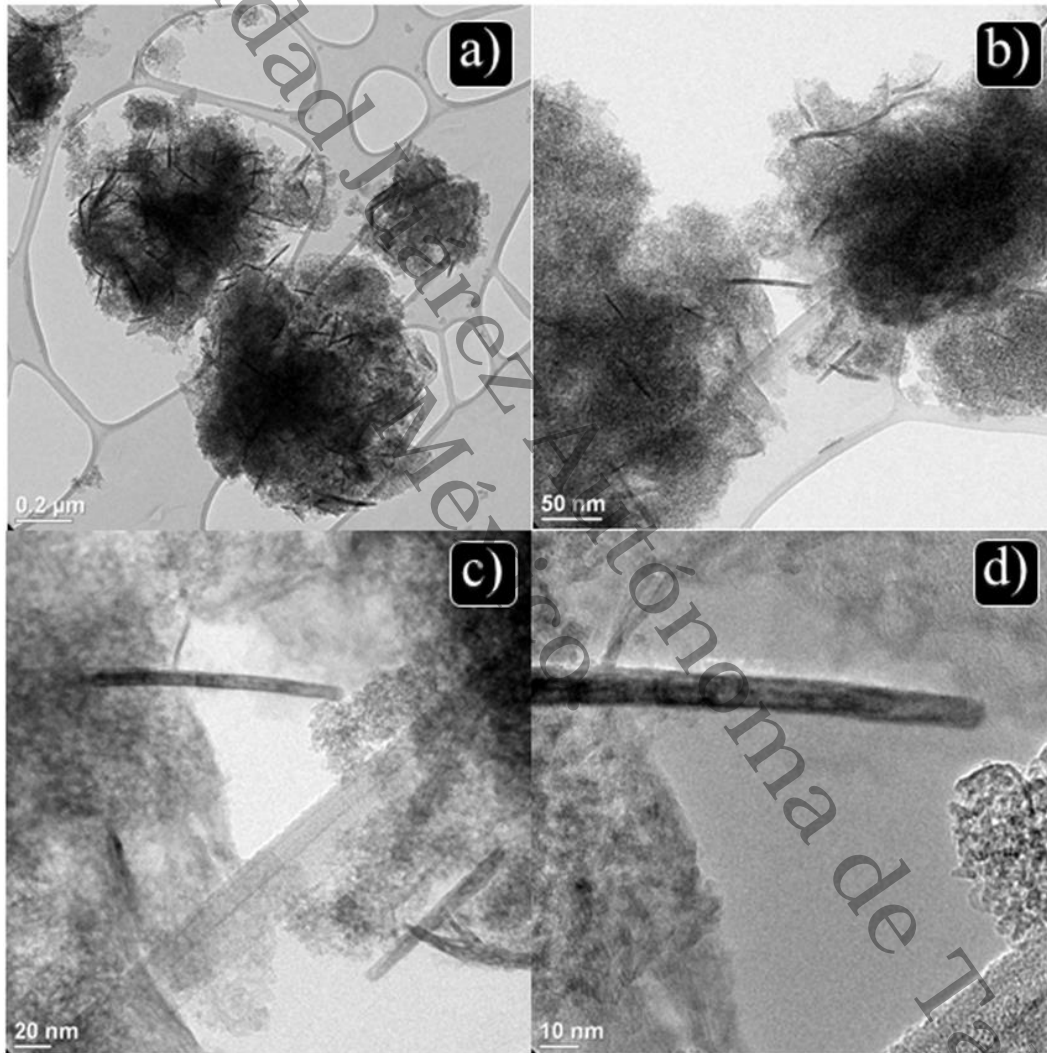


Figura 41. Micrografías de MET obtenidas para TAG-1.

4.9 Evaluación de la actividad fotocatalítica

La actividad fotocatalítica se evaluó con la degradación de un herbicida, usado en campos de cultivo, que se reporta como citotóxico y carcinógeno [98]. Además, de ser considerado un contaminante sustancial de agua y suelo, lo que lo hace adecuado como molécula modelo.

En las Figuras 43 y 44 se muestran los resultados obtenidos de las foto-reacciones realizadas en la degradación del diuron, las pruebas se llevaron a cabo con una lámpara de luz ultravioleta. De acuerdo con los gráficos obtenidos los materiales degradaron la mayor parte del diuron en los primeros 60 min de la reacción, a excepción de las GnPs. Los fotocatalizadores con mayor contenido de GnPs (TAG-0.50 y TAG-1) presentan una degradación menor al material de referencia TiAl, a excepción de la muestra TAG-0.75 probablemente porque que se vio favorecida por su alta superficie específica y un ancho de banda prohibida reducido. Por otro lado los materiales con menor contenido de GnPs (TAG-0.05, TAG-0.10 y TAG-0.25) mostraron una degradación mayor con respecto a TiAl, lo cual concuerda con lo reportado por otros autores [31, 57].

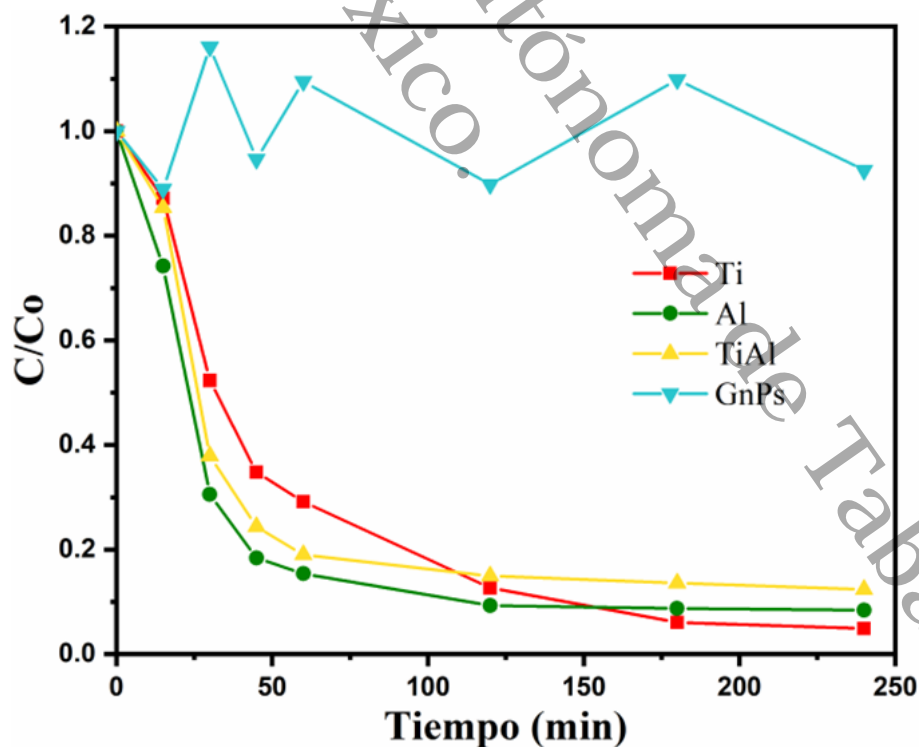


Figura 42. Degradación de diuron en función del tiempo de los materiales de referencia en irradiación UV.

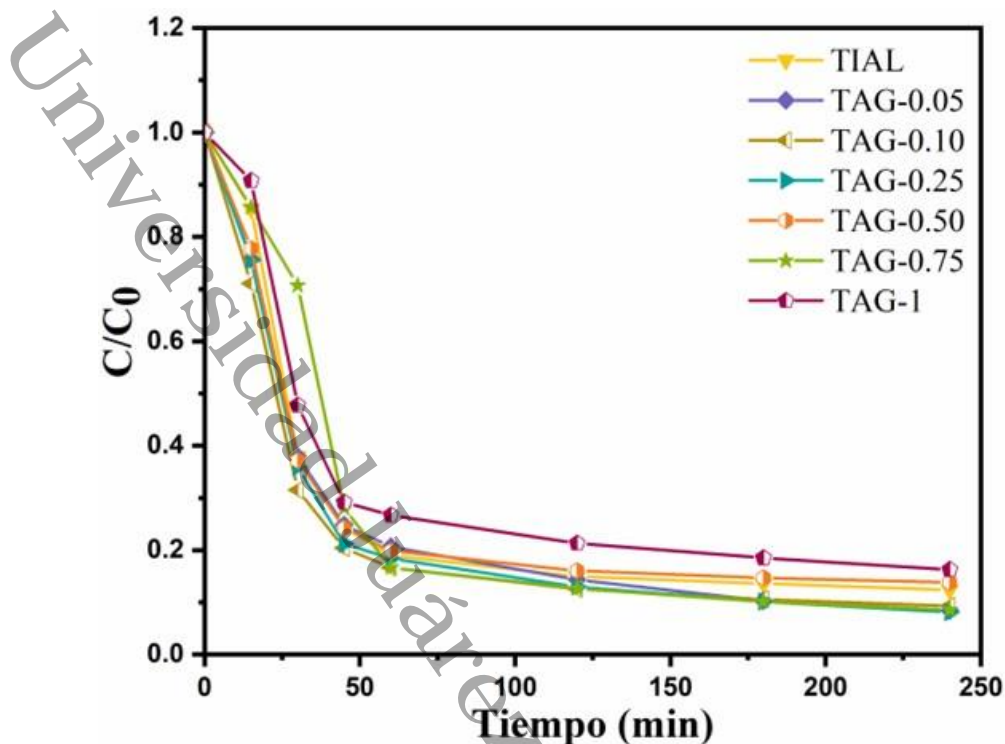


Figura 43. Degradación de diuron en función del tiempo de los materiales compuestos en irradiación UV.

De acuerdo con el porcentaje de degradación calculado (Tabla 9), el material con el mayor porcentaje fue TAG-0.25, material que presenta una probable señal de anatasa, lo cual podría haber favorecido la reacción fotocatalítica; mientras TAG-1, material que contiene la mayor concentración de GnPs, presentó el menor porcentaje de degradación, probablemente debido a que una concentración excesiva de GnPs pudiera impedir que la luz llegue a los sitios activos de la superficie del catalizador.

Regularmente la degradación de moléculas orgánicas sigue una cinética de pseudo-primer orden [64] de acuerdo a ello se graficó $\ln(C/C_0)$ para realizar el cálculo de la constante cinética (k) a los primeros 60 minutos y el tiempo de vida media ($t_{1/2}$) para cada material sintetizado (Tabla 9).

Con los valores obtenidos de la k clasificamos los materiales de la siguiente manera:

$$\text{TAG-0.10} > \text{TAG-0.25} = \text{TAG-0.75} > \text{TiAl} > \text{TAG-0.50} = \text{TAG-0.05} > \text{TAG-1}$$

Siendo el material TAG-0.10 el cual presenta la constante cinética más alta y un $t_{1/2}$ de 21.5 min, es decir que a ese tiempo el material ha logrado degradar la mitad del contaminante (diuron), seguido por TAG-0.25 y TAG-0.75. Los materiales mencionados superan el material de referencia TiAl, mientras los materiales TAG-0.50, TAG-0.05 y TAG-1 presentaron una k menor a TiAl, lo que resulta en un $t_{1/2}$ menor, es decir, que degradaron la mitad del contaminante después de los 23 minutos.

Tabla 9. Resultados de la degradación del diuron con los materiales sintetizados.

Material	Degradación (%)*	k (min^{-1}) **	$t_{1/2}$ (min)	TOC (%)*	Selectividad CO_2 (%) [99]
<i>Ti</i>	95.1	0.022	30.73	22	23
<i>Al</i>	91.6	0.034	20.23	15	16
<i>GnPs</i>	7.5	0.001	427.86	27	--
<i>TiAl</i>	87.7	0.030	22.73	20	23
<i>TAG-0.05</i>	91.6	0.028	24.35	24	26
<i>TAG-0.10</i>	90.7	0.032	21.50	28	30
<i>TAG-0.25</i>	92.0	0.031	22.34	26	28
<i>TAG-0.50</i>	86.2	0.029	23.61	35	40
<i>TAG-0.75</i>	91.5	0.031	22.09	46	49
<i>TAG-1</i>	83.7	0.025	27.52	34	40

*240min

**60 min

De acuerdo con los resultados obtenidos en el cálculo del % TOC, los materiales ternarios superaron en eficiencia al material de referencia TiAl, siendo el material TAG-0.75 el más eficiente con una conversión de diuron del 45 %, confirmando con ello que la superficie específica de los materiales juega un papel fundamental en la fotocatalisis, dado que de acuerdo con el análisis textural es el material que presenta la mayor superficie específica ($379.33 \text{ m}^2/\text{g}$), además de un valor de banda prohibida reducido (2.8 eV).

De acuerdo con la bibliografía, el agregar material de carbono a materiales semiconductores (tales como óxidos metálicos) hace que la absorción del material se desplace a la región visible. Dado que los resultados obtenidos en la espectroscopia UV-Vis demostraron que al agregar GnPs a $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, la absorción se desplaza ligeramente en dirección a la región visible, los materiales fueron probados en un simulador solar para conocer su comportamiento (Véase anexo 5).

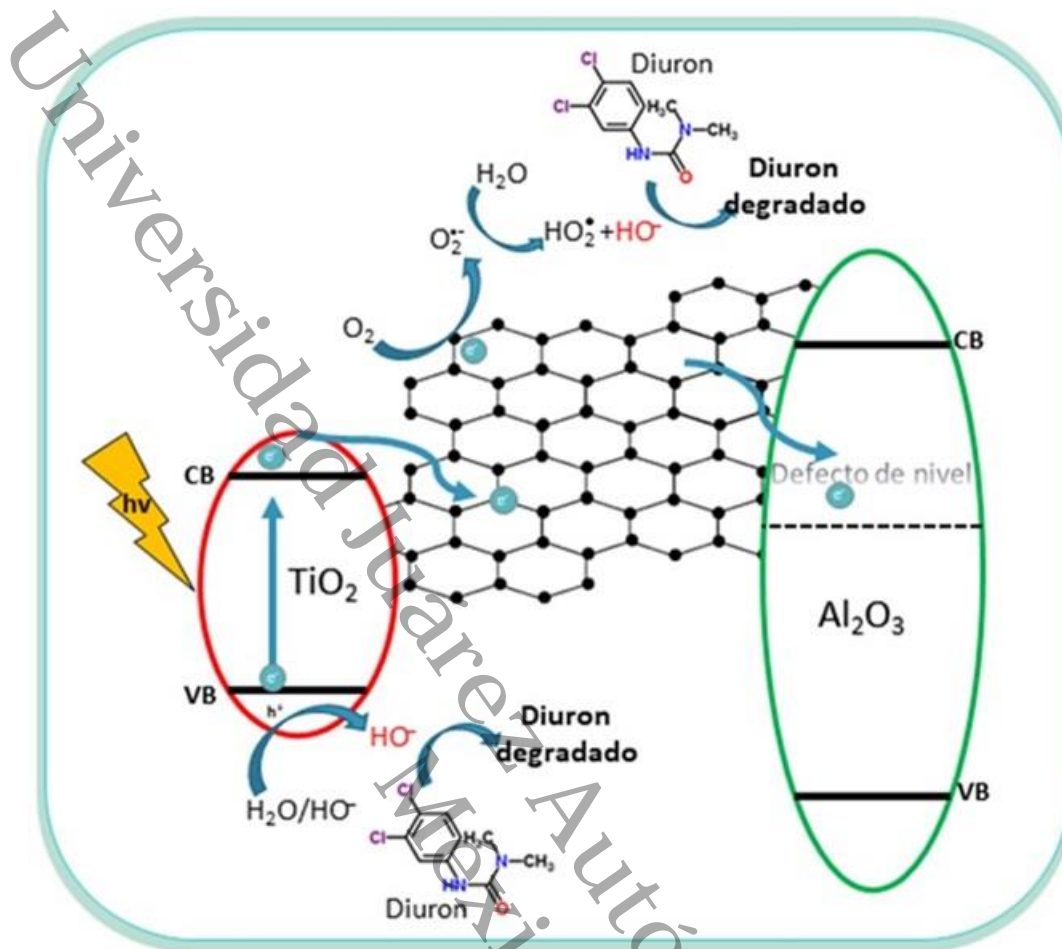


Figura 44. Mecanismo de degradación propuesto.

Los electrones fotoinducidos tienden a reaccionar con el O_2 absorbido para generar especies de aniones superóxido ($O_2^{\bullet -}$) en la banda de conducción de GnPs; mientras que en la banda de valencia del TiO_2 , los h^+ reaccionan con las especies H_2O y HO^- unidas a la superficie para producir radicales hidroxilo (HO^\bullet). El mecanismo se puede resumir según la ecuación 2 a la ecuación 6.



Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Conclusiones

Empleando el método sol-gel, en condiciones estándar y prescindiendo de peptizantes (ácidos o bases) comúnmente usados en el proceso para controlar la hidrólisis, se logró sintetizar los materiales ternarios $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GnPs}$, además de TiO_2 en fase anatasa y Al_2O_3 en su fase gamma (γ) como materiales de referencias.

Si bien las diversas concentraciones de GnPs usadas no generaron una tendencia lineal en la mayoría de las propiedades, los resultados de la caracterización sugieren que la síntesis dio lugar a un material ternario (TAG) mesoporoso, con un cambio ligero en dirección a el visible en el rango de absorción de luz, con una banda prohibida menor y alta superficie específica, respecto de lo reportado previamente para los materiales de referencia.

Se determinó que estos materiales son de tipo mesoporosos, lográndose valores de superficie específica mayores a $230 \text{ m}^2/\text{g}$ con la presencia de GnPs. Las muestras TAG con 1.0 y 0.25 % en peso de GnPs, mostraron los más bajos valores de superficie específica y fue atribuido a la presencia de fase anatasa y/o a la obstrucción de poros de menor tamaño por GnPs en la superficie del material.

Según el análisis XRD, tanto las muestras de óxido mixto (TiAl) como las de TAG son materiales amorfos y la estructura de las muestras TAG no cambió debido a las concentraciones de GnPs utilizadas. La integración química de TiO_2 , Al_2O_3 y GnPs dio como resultado un material donde la ausencia de formas semiesféricas características de anatasa fue evidente, con morfología indefinida y con la mayoría de las GnPs recubiertas por TiAl mediante una nucleación inicial y crecimiento de granos sobre el plano basal de GnPs, según las inspecciones con SEM y TEM.

Por análisis de espectroscopia XPS, se confirmaron enlaces de Ti-O, Al-O y C-OH, en la muestra TAG con 0.75% en peso de GnPs, que revelan la formación de una estructura amorfa basada en conexiones de tipo $\text{-Al-O-Ti}\equiv$. Además, especies de Ti^{3+} como de O-Ti=O-C , confirmaron la formación de interacciones interfaciales entre TiAl y GnPs; estas permiten la nucleación y el crecimiento como granos de óxido mixto en el plano basal de GnPs.

El estudio fotocatalítico reveló que la muestra TAG con 0.75% en peso de GnPs presentó una capacidad de degradación similar a la de TiO₂ puro, una mayor conversión de Diuron a CO₂, y mayor mineralización, con respecto a las otras concentraciones de GnPs empleadas. La actividad fue atribuida a la superficie específica que proporcionó la mayor cantidad de sitios activos, también a la banda prohibida reducida que permitió un menor consumo de energía para producir las especies radicales por las que ocurre la degradación de Diuron.

Los resultados obtenidos de los materiales ternarios sintetizados son prometedores e inspiran para su continuo estudio, tanto en la degradación de contaminantes en medio acuoso o para el aprovechamiento de sus propiedades en diversas aplicaciones.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

REFERENCIAS

- [1] Y. Kumar, S. Rawal, B. Joshi, S.A. Hashmi, Background, fundamental understanding and progress in electrochemical capacitors, *J. Solid State Electrochem.* 23 (2019) 667–692. <https://doi.org/10.1007/s10008-018-4160-3>.
- [2] X. Li, J. Yu, S. Wageh, A.A. Al-Ghamdi, J. Xie, Graphene in Photocatalysis: A Review, *Small.* 12 (2016) 6640–6696. <https://doi.org/10.1002/sml.201600382>.
- [3] P. Cataldi, applied sciences Graphene Nanoplatelets-Based Advanced Materials and Recent Progress in Sustainable Applications, (2018). <https://doi.org/10.3390/app8091438>.
- [4] G. Shi, S. Araby, C.T. Gibson, Q. Meng, S. Zhu, J. Ma, Graphene Platelets and Their Polymer Composites: Fabrication, Structure, Properties, and Applications, *Adv. Funct. Mater.* 28 (2018) 1–44. <https://doi.org/10.1002/adfm.201706705>.
- [5] M. Cruz, C. Gómez, C.J. Duran-Valle, L.M. Pastrana-Martínez, J.L. Faria, A.M.T. Silva, M. Faraldos, A. Bahamonde, Bare TiO₂ and graphene oxide TiO₂ photocatalysts on the degradation of selected pesticides and influence of the water matrix, *Appl. Surf. Sci.* 416 (2017) 1013–1021. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.268>.
- [6] Perez, J. (2007). *Producción de recubrimientos vitreos por el método sol-gel*. [Proyecto final de graduación]. Instituto Tecnológico de Costa Rica.
- [7] H. Katsumata, M. Sada, Y. Nakaoka, S. Kaneco, T. Suzuki, K. Ohta, Photocatalytic degradation of diuron in aqueous solution by platinumized TiO₂, *J. Hazard. Mater.* 171 (2009) 1081–1087. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.110>.
- [8] Gonzalez, M. E. (2021). *Síntesis y caracterización de TiO₂-Al₂O₃ soportado en nanoplaquetas de grafeno (gnps) para fotodegradación de diuron*. [Tesis de licenciatura]. Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
- [9] Pliego, O. H., Rodríguez, C. S., Maris, S., Incidencia de la terminología utilizada en la aplicación de la teoría de bandas sobre la presencia de un error conceptual referido a la conductividad eléctrica de los metales. *Enseñanza de las ciencias*, Vol. 31, Núm. 2 (2013), p. 193-207. DOI 10.5565/rev/ec/v31n2.742
- [10] Candal, R. J., Bilmes, S. A., & Blesa, M. A. (2001). Semiconductores con Actividad Fotocatalítica. En M. A. Blesa, *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea* (págs. 79-102). Buenos Aires.
- [11] Butbano, S., Burbano, E., Garcia, C. (2003). *FÍSICA GENERAL*. Editorial Tebar.
- [12] Juárez, R. (2008). *Estudio de la influencia del tratamiento termico con CdCl₂ en las propiedades luminiscentes de películas semiconductoras de CdTe depositadas por erosión catódica*. [Tesis de licenciatura]. Escuela Superior de Física y Matemáticas.
- [13] S.. Shanh, J.. Kim, N. Tregger, Z. Metaxa, Proceedings of the Indian Concrete Institute Asian Conference on Ecstasy in Concrete, Proc. Indian Concr. Inst. Asian Conf.

- Ecstasy Concr. (2010) 1–8.
- [14] M. García Méndez, S. Morales Rodríguez, W. Cruz Hernández, L. Ramírez Vidaurri, Caracterización de películas delgadas de nitruro de aluminio (AlN) fabricadas por la técnica de erosión iónica, CIENCIA-UANL. 11 (2008) 8.
- [15] B. Nourozi, A. Aminian, N. Fili, Y. Zangeneh, A. Boochani, P. Darabi, The electronic and optical properties of MgO mono-layer: Based on GGA-mBJ, Results Phys. 12 (2019) 2038–2043. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.02.054>.
- [16] Alvarado, E. (1998). *Producción De Polvos De Óxido De Magnesio a Partir De Diferentes Precursores*. [Tesis de licenciatura]. Universidad Autónoma de Nuevo Leon.
- [17] E.O. Filatova, A.S. Konashuk, Interpretation of the Changing the Band Gap of Al₂O₃ Depending on Its Crystalline Form: Connection with Different Local Symmetries, J. Phys. Chem. C. 119 (2015) 20755–20761. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06843>.
- [18] A. Marti, Inert bioceramics (Al₃O₃,ZrO₂) for medical application, Injury. 31 (2000) 33–36. [https://doi.org/10.1016/S0020-1383\(00\)80021-2](https://doi.org/10.1016/S0020-1383(00)80021-2).
- [19] G.F. Zhang, P. Qin, J.M. Song, Facile fabrication of Al₂O₃-doped Co₃O₄/graphene nanocomposites for high performance asymmetric supercapacitors, Appl. Surf. Sci. 493 (2019) 55–62. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.06.288>.
- [20] W. Zhang, C. Li, R. Li, Sol-gel Preparation of TiO₂-Al₂O₃ Composite Materials to Promote Photocatalytic Activity, Nanosci. & Nanotechnology-Asia. 5 (2015) 8–14. <https://doi.org/10.2174/2210681205666150611191945>.
- [21] Delgadillo, J. J. (1948). Física de Semiconductores.
- [22] Pietro, J. E., Delgado, D. (2016, 9 junio). *Dispositivos conductores, semiconductores y aislantes*. sites.google.com. Recuperado 25 de septiembre de 2021, de <https://sites.google.com/site/circuitosrectificadores/dispositivos-electronicos>.
- [23] Romero, F. (2015). *Estudio de la reactividad del titanio con partículas de adición por vía pulvimetalúrgica*. [Tesis doctoral]. Universidad politécnica de valencia.
- [24] T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, K. Asai, Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 454–456. <https://doi.org/10.1063/1.1493647>.
- [25] D. Vorkapic, T. Matsoukas, Effect of Temperature and Alcohols in the Preparation of Titania Nanoparticles from Alkoxides, J. Am. Ceram. Soc. 81 (2005) 2815–2820. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02701.x>.
- [26] J. Rodriguez, R.J. Candal, W. Estrada, M.A. Blesa, El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones, Tecnol. solares para la desinfección y descontaminación del agua. (2005) 129–145. <https://www.psa.es/webesp/projects/solarsafewater/curso.php>.
- [27] Morgade, C. I. N. (2015). *Estudio de las propiedades del TiO₂ modificado como*

soporte de reacciones catalíticas. [Tesis doctoral]. Universidad Nacional del Sur.

- [28] A. Ramadoss, S.J. Kim, Improved activity of a graphene-TiO₂ hybrid electrode in an electrochemical supercapacitor, *Carbon* N. Y. 63 (2013) 434–445. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.07.006>.
- [29] X. Li, T. Wang, G. Qu, D. Liang, S. Hu, Enhanced degradation of azo dye in wastewater by pulsed discharge plasma coupled with MWCNTs-TiO₂/γ-Al₂O₃ composite photocatalyst, *J. Environ. Manage.* 172 (2016) 186–192. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.02.040>.
- [30] Molliner, R. Del carbón activo al grafeno: Evolución de los materiales de carbono, *Boletín del Grup. Español del Carbón*. (2016) 2–5.
- [31] Tascon, J. Materiales De Carbono: estructuras y formas. Instituto Nacional del carbon. *Opt. Pura Apl.* 40 (2) (2007) 149-159.
- [32] V. Kalavakunda, N.S. Hosmane, Graphene and its analogues, *Nanotechnol. Rev.* 5 (2016) 369–376. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2015-0068>.
- [33] Andrade, M. L., López, L., Sáenz, A. Nanotubos de carbono: Funcionalización y aplicaciones biológicas, *Rev. Mex. Ciencias Farm.* 43 (2012) 9–18.
- [34] X. Colom, J. Cañavate, M.J. Lis, G.S.I. Gil, Análisis estructural de Óxidos de Grafeno (GO) y Óxidos de Grafeno reducidos (rGO), *Afinidad.* 77 (2020) 167–174. <https://raco.cat/index.php/afinidad/article/view/377162>.
- [35] Soto, I., Hernández, R. P., Palacios, B., Jiménez A. Síntesis y caracterización del grafeno, a partir del método de hummers y reducción térmica con ácido ascórbico, *Química analítica Mod.* (1980) 1–10.
- [36] M. Israr, J. Iqbal, A. Arshad, P. Gómez-Romero, Sheet-on-sheet like calcium ferrite and graphene nanoplatelets nanocomposite: A multifunctional nanocomposite for high-performance supercapacitor and visible light driven photocatalysis, *J. Solid State Chem.* 293 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121646>.
- [37] H.M. Chong, S.J. Hinder, A.C. Taylor, Graphene nanoplatelet-modified epoxy: effect of aspect ratio and surface functionality on mechanical properties and toughening mechanisms, *J. Mater. Sci.* 51 (2016) 8764–8790. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0160-9>.
- [38] M.M. Nur Nasyifa, A.R. Ruslinda, N.H. Abdul Halim, A.S. Zainol Abidin, F.N. Mohd Faudzi, N.A. Ahmad, Z. Lockman, B. Rezek, A. Kromka, S.C.B. Gopinath, Immuno-probed graphene nanoplatelets on electrolyte-gated field-effect transistor for stable cortisol quantification in serum, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 117 (2020) 10–18. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.12.008>.
- [39] M.J.G. Guimarey, J.L. Viesca, A.M. Abdelkader, B. Thomas, A. Hernández Battez, M. Hadfield, Electrochemically exfoliated graphene and molybdenum disulfide nanoplatelets as lubricant additives, *J. Mol. Liq.* (2021). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116959>.

- [40] S. Malik, I.H. Gul, M.M. Baig, Hierarchical MnNiCo ternary metal oxide/graphene nanoplatelets composites as high rated electrode material for supercapacitors, *Ceram. Int.* 47 (2021) 17008–17014. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.272>.
- [41] Mejía, D. C. (2011). *Metodología para el diseño de materiales. Una aproximación desde la técnica y la sensorialidad*. [Tesis de maestría]. Universidad EAFIT.
- [42] Faraldos, M. Fotocatálisis: nanomateriales para combatir la contaminación y obtener energía, *Boletín del Grup. Español del Carbón*. (2016) 9–11.
- [43] R. Ameta, M.S. Solanki, S. Benjamin, S.C. Ameta, *Photocatalysis*, 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00006-1>.
- [44] Molina, G.E., Sandoval, C.F. Estudio de la degradación fotocatalítica de colorantes azoicos con el uso de dióxido de titanio (TiO₂) y óxido de zinc (ZnO) inmovilizados en soportes poliméricos. Escuela Politecnica Nacional, 2016. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.10067.27689>.
- [45] P. Bumroongsakulsawat, W. Khongthon, V. Pavarajarn, Degradation of diuron in water by electrochemical advanced oxidation in a microreactor: Effects of anion contamination on degradation and toxicity, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020) 103824. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103824>.
- [46] S. Malato, J. Cáceres, A.R. Fernández-Alba, L. Piedra, M.D. Hernando, A. Agüera, I. Vial, Photocatalytic treatment of diuron by solar photocatalysis: Evaluation of main intermediates and toxicity, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 2516–2524. <https://doi.org/10.1021/es0261170>.
- [47] S. Giacomazzi, N. Cochet, Environmental impact of diuron transformation: A review, *Chemosphere*. 56 (2004) 1021–1032. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.04.061>.
- [48] M. V. López-Ramón, J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, A.M.S. Polo, A.J. Mota, F. Orellana-García, M.A. Álvarez, Photocatalytic oxidation of diuron using nickel organic xerogel under simulated solar irradiation, *Sci. Total Environ.* 650 (2019) 1207–1215. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.113>.
- [49] I. Sopyan, M. Watanabe, S. Murasawa, K. Hashimoto, A. Fujishima, <(J.Photoch.Photobio.A)[1998]TiO₂ thin-film.pdf>, 6030 (1996).
- [50] V. Loddo, G. Marcì, L. Palmisano, A. Sclafani, Preparation and characterization of Al₂O₃ supported TiO₂ catalysts employed for 4-nitrophenol photodegradation in aqueous medium, *Mater. Chem. Phys.* 53 (1998) 217–224. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(98\)00041-8](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(98)00041-8).
- [51] V. Loddo, G. Marcì, C. Martín, L. Palmisano, V. Rives, A. Sclafani, Preparation and characterisation of TiO₂ (anatase) supported on TiO₂ (rutile) catalysts employed for 4-nitrophenol photodegradation in aqueous medium and comparison with TiO₂ (anatase) supported on Al₂O₃, *Appl. Catal. B Environ.* 20 (1999) 29–45. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(98\)00089-7](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(98)00089-7).
- [52] A.A. Ismail, I. Abdelfattah, M.F. Atitar, L. Robben, H. Bouzid, S.A. Al-Sayari, D.W.

- Bahnmann, Photocatalytic degradation of imazapyr using mesoporous Al₂O₃-TiO₂ nanocomposites, *Sep. Purif. Technol.* 145 (2015) 147–153. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.03.012>.
- [53] J. Choi, J.Y. Ban, S.J. Choung, J. Kim, H. Abimanyu, K.S. Yoo, Sol-gel synthesis, characterization and photocatalytic activity of mesoporous TiO₂/γ-Al₂O₃ granules, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 44 (2007) 21–28. <https://doi.org/10.1007/s10971-007-1592-0>.
- [54] D. De La Cruz, J.C. Arévalo, G. Torres, R.G.B. Margulis, C. Ornelas, A. Aguilar-Elguézabal, TiO₂ doped with Sm³⁺ by sol-gel: Synthesis, characterization and photocatalytic activity of diuron under solar light, *Catal. Today.* 166 (2011) 152–158. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.08.023>.
- [55] J.L. Hao Zhang, Xiaojun Lv, Yueming Li, Ying Wang, P25-Graphene Composite as a High Performance Photocatalyst, *Medicamenta (Madr).* 10 (1952) 224.
- [56] V.B. Koli, A.G. Dhodamani, S.D. Delekar, S.H. Pawar, In situ sol-gel synthesis of anatase TiO₂-MWCNTs nanocomposites and their photocatalytic applications, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 333 (2017) 40–48. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.10.008>.
- [57] Q. Xiang, J. Yu, M. Jaroniec, Preparation and enhanced visible-light photocatalytic H₂- production activity of graphene/C₃N₄ composites, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 7355–7363. <https://doi.org/10.1021/jp200953k>.
- [58] M. Rezaei, S. Salem, Optimal TiO₂-Graphene Oxide Nanocomposite for Photocatalytic Activity under Sunlight Condition: Synthesis, Characterization, and Kinetics, *Int. J. Chem. Kinet.* 48 (2016) 573–583. <https://doi.org/10.1002/kin.21013>.
- [59] E. Cui, J. Zhao, X. Wang, Determination of microstructure and mechanical properties of graphene reinforced Al₂O₃-Ti(C, N) ceramic composites, *Ceram. Int.* 45 (2019) 20593–20599. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.041>.
- [60] X. Hou, J. Liu, W. Guo, S. Li, Y. Guo, Y. Shi, C. Zhang, A novel 3D-structured flower-like bismuth tungstate/mag-graphene nanoplates composite with excellent visible-light photocatalytic activity for ciprofloxacin degradation, *Catal. Commun.* 121 (2019) 27–31. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2018.12.006>.
- [61] M. Israr, J. Iqbal, A. Arshad, M. Rani, P. Gómez-Romero, R. Benages, Graphene triggered enhancement in visible-light active photocatalysis as well as in energy storage capacity of (CFO)_{1-x}(GNPs)_x nanocomposites, *Ceram. Int.* (2019). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.232>.
- [62] M. Israr, J. Iqbal, A. Arshad, S.O. Aisida, I. Ahmad, A unique ZnFe₂O₄/graphene nanoplatelets nanocomposite for electrochemical energy storage and efficient visible light driven catalysis for the degradation of organic noxious in wastewater, *J. Phys. Chem. Solids.* 140 (2020) 109333. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109333>.
- [63] M. Israr, J. Iqbal, A. Arshad, P. Gómez-Romero, R. Benages, Multifunctional MgFe₂O₄/GNPs nanocomposite: Graphene-promoted visible light driven photocatalytic activity and electrochemical performance of MgFe₂O₄ nanoparticles,

- [64] C.S. Yang, Y.J. Wang, M.S. Shih, Y.T. Chang, C.C. Hon, Photocatalytic performance of alumina-incorporated titania composite nanoparticles: Surface area and crystallinity, *Appl. Catal. A Gen.* 364 (2009) 182–190. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.05.052>.
- [65] G. Paglia, Determination of the Structure of γ -Alumina using Empirical and First Principles Calculations combined with Supporting Experiments, 2004. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24087863>.
- [66] L. Samain, A. Jaworski, M. Edén, D.M. Ladd, D.K. Seo, F. Javier Garcia-Garcia, U. Häussermann, Structural analysis of highly porous γ -Al₂O₃, *J. Solid State Chem.* 217 (2014) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.05.004>.
- [67] M. Polat, A.M. Soylu, D.A. Erdogan, H. Erguven, E.I. Vovk, E. Ozensoy, Influence of the sol-gel preparation method on the photocatalytic NO oxidation performance of TiO₂/Al₂O₃ binary oxides, *Catal. Today.* 241 (2015) 25–32. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.04.001>.
- [68] T. Dascalescu, L. Todan, A. Rusu, S. Preda, C. Andronescu, D.C. Culita, C. Munteanu, M. Zaharescu, Nanosized Al₂O₃-TiO₂ oxide powder with enhanced porosity obtained by sol-gel method, *Rev. Roum. Chim.* 59 (2014) 125–134.
- [69] P. Worajittiphon, K. Pingmuang, B. Inceesungvorn, N. Wetchakun, S. Phanichphant, Enhancing the photocatalytic activity of ZnO nanoparticles for efficient rhodamine B degradation by functionalised graphene nanoplatelets, *Ceram. Int.* 41 (2015) 1885–1889. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.09.023>.
- [70] A.W. Burton, K. Ong, T. Rea, I.Y. Chan, Microporous and Mesoporous Materials On the estimation of average crystallite size of zeolites from the Scherrer equation: A critical evaluation of its application to zeolites with one-dimensional pore systems, *Microporous Mesoporous Mater.* 117 (2009) 75–90. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.06.010>.
- [71] K.A. Cychosz, R. Guillet-Nicolas, J. García-Martínez, M. Thommes, Recent advances in the textural characterization of hierarchically structured nanoporous materials, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 389–414. <https://doi.org/10.1039/c6cs00391e>.
- [72] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [73] R.A. Mahmud, A.N. Shafawi, K. Ahmed Ali, L.K. Putri, N.I. Md Rosli, A.R. Mohamed, Graphene nanoplatelets with low defect density as a synergetic adsorbent and electron sink for ZnO in the photocatalytic degradation of Methylene Blue under UV-vis irradiation, *Mater. Res. Bull.* 128 (2020) 110876. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.110876>.

- [74] S.M.C. Rosa, A.B.S. Nossol, E. Nossol, A.J.G. Zarbin, P.G. Peralta-Zamora, Non-synergistic UV-A photocatalytic degradation of estrogens by nano-TiO₂ supported on activated carbon, *J. Braz. Chem. Soc.* 28 (2017) 582–588. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20160201>.
- [75] L. He, Y. Fan, L. Luo, J. Bellettre, J. Yue, Preparation of Pt / γ -Al₂O₃ catalyst coating in microreactors for catalytic methane combustion, 380 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122424>.
- [76] S.R. Chauruka, A. Hassanpour, R. Brydson, K.J. Roberts, M. Ghadiri, H. Stitt, Effect of mill type on the size reduction and phase transformation of gamma alumina, *Chem. Eng. Sci.* 134 (2015) 774–783. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.06.004>.
- [77] T. Lopez, E. Sanchez, P. Bosch, Y. Meas, R. Gomez, FTIR and UV-Vis (diffuse reflectance) spectroscopic characterization of TiO₂ sol-gel, *Mater. Chem. Phys.* 32 (1992) 141–152. [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(92\)90270-I](https://doi.org/10.1016/0254-0584(92)90270-I).
- [78] S. Chelbi, D. Djouadi, A. Chelouche, L. Hammiche, T. Touam, A. Doghmane, Effects of Ti-precursor concentration and annealing temperature on structural and morphological properties of TiO₂ nano-aerogels synthesized in supercritical ethanol, *SN Appl. Sci.* 2 (2020) 1–10. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2633-3>.
- [79] J. Grandgirard, D. Poinso, L. Krespi, J.P. Nénon, A.M. Cortesero, Costs of secondary parasitism in the facultative hyperparasitoid *Pachycrepoideus dubius*: Does host size matter?, *Entomol. Exp. Appl.* 103 (2002) 239–248. <https://doi.org/10.1023/A>.
- [80] Rafael Romero Toledo, Víctor Ruíz Santoyo, Daniela Moncada Sánchez, Merced Martínez Rosales, Effect of aluminum precursor on physicochemical properties of Al₂O₃ by hydrolysisprecipitation method, *Nov. Sci.* 10 (2018) 83–99.
- [81] K. Atrak, A. Ramazani, S. Taghavi Fardood, Green synthesis of amorphous and gamma aluminum oxide nanoparticles by tragacanth gel and comparison of their photocatalytic activity for the degradation of organic dyes, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 29 (2018) 8347–8353. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-8845-2>.
- [82] B. Bharti, S. Kumar, H.N. Lee, R. Kumar, Formation of oxygen vacancies and Ti³⁺ state in TiO₂ thin film and enhanced optical properties by air plasma treatment, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–12. <https://doi.org/10.1038/srep32355>.
- [83] R. Nawaz, C.F. Kait, H.Y. Chia, M.H. Isa, L.W. Huei, Glycerol-mediated facile synthesis of colored titania nanoparticles for visible light photodegradation of phenolic compounds, *Nanomaterials.* 9 (2019) 1–19. <https://doi.org/10.3390/nano9111586>.
- [84] F. Paquin, J. Rivnay, A. Salleo, N. Stingelin, C. Silva, Multi-phase semicrystalline microstructures drive exciton dissociation in neat plastic semiconductors, *J. Mater. Chem. C.* 3 (2015) 10715–10722. <https://doi.org/10.1039/b000000x>.
- [85] T. Szkopek, M. Cerruti, Tuning TiO₂ nanoparticle morphology in graphene – TiO₂ hybrids by graphene surface modification †, (2014) 6710–6719. <https://doi.org/10.1039/c4nr01322k>.
- [86] X. Wang, H. Liu, L. Zhao, Y. Wang, S. Wang, Improved resistive switching

- characteristics of atomic layer deposited Al₂O₃/La₂O₃/Al₂O₃ multi-stacked films with Al⁺ implantation, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 30 (2019) 12577–12583. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01618-0>.
- [87] N. Kumar, K. Biswas, Cryomilling: An environment friendly approach of preparation large quantity ultra refined pure aluminium nanoparticles, *J. Mater. Res. Technol.* 8 (2019) 63–74. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2017.05.017>.
- [88] Y. Wang, M. Lei, Q. Wei, Y. Wang, J. Zhang, Y. Guo, J. Saroia, 3D printing biocompatible l-Arg/GNPs/PLA nanocomposites with enhanced mechanical property and thermal stability, *J. Mater. Sci.* 55 (2020) 5064–5078. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04353-8>.
- [89] B. Lesiak, L. Kövér, J. Tóth, J. Zemek, P. Jiricek, A. Kromka, N. Rangam, *C sp²/sp³ hybridisations in carbon nanomaterials – XPS and (X)AES study*, *Appl. Surf. Sci.* 452 (2018) 223–231. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.269>.
- [90] X. Wang, S.M. Tabakman, H. Dai, Atomic Layer Deposition of Metal Oxides on Pristine and Functionalized Graphene, (2008) 8152–8153.
- [91] K. Kim, H. Lee, R.W. Johnson, J.T. Tanskanen, N. Liu, M. Kim, C. Pang, C. Ahn, S.F. Bent, Z. Bao, Selective metal deposition at graphene line defects by atomic layer deposition, (2014). <https://doi.org/10.1038/ncomms5781>.
- [92] M.F. Mazza, M. Cab, H.J. Fu, M.C. Meier, A.C. Thompson, Z.P. Ifkovits, A.I. Carim, N.S. Lewis, Selective-Area, Water-Free Atomic Layer Deposition of Metal Oxides on Graphene Defects, (2022) 1–5.
- [93] W.C. Peng, Y.C. Chen, J.L. He, S.L. Ou, R.H. Horng, D.S. Wu, Tunability of p- and n-channel TiO_x thin film transistors, *Sci. Rep.* 8 (2018) 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-27598-5>.
- [94] A.S. Ali, A.J. Mohammed, H.R. Saud, Hydrothermal synthesis of TiO₂/Al₂O₃ nanocomposite and its application as improved sonocatalyst, *Int. J. Eng. Technol.* 7 (2018) 22–25. <https://doi.org/10.14419/ijet.v7i4.37.23607>.
- [95] C.A. Vela-Monroy, M.J. Saavedra-Alemán, J.G. Carriazo-Baños, Catalizadores homogéneos y heterogéneos de Fe³⁺, Co²⁺ y Cu²⁺ para la degradación de metilparatión en medio acuoso diluido, *Tecnológicas.* 19 (2016) 13. <https://doi.org/10.22430/22565337.43>.
- [96] M. Farahmandjou, Self-cleaning Measurement of Nano-Sized Photoactive TiO₂, *J. Comput. Robot. Journal of Computer & Robotics* 7 (2). (2014) 15-19.
- [97] X. Jin, L. Gao, J. Sun, Y. Liu, L. Gui, Highly transparent AlON pressurelessly sintered from powder synthesized by a novel carbothermal nitridation method, *J. Am. Ceram. Soc.* 95 (2012) 2801–2807. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05253.x>.
- [98] Peña, Y. (2019). Destino ambiental de los herbicidas Ametrina y Diurón en suelos de Colombia y España mediante estudios de adsorción y degradación en condiciones de laboratorio. [Tesis de maestría]. Universidad Nacional de Colombia.

- [99] L.E. García-hernández, D.M. Frías-márquez, J.G. Pacheco-sosa, J.C. Arévalo-pérez, H. Pérez-vidal, A.A. Silahua-pavón, M.A. Lunagómez-rocha, 2-chlorophenol degradation by catalytic wet air oxidation using copper supported on TiO₂-CeO₂-ZrO₂, (2019) 1–10. <https://doi.org/10.2166/wst.2019.330>.
- [100] Hernandez, M. L., Cedeño, L. (1991). *Caracterización de catalizadores*. 41–47.
- [101] Q.R. López González, Fotodegradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa empleando fotocatalizadores de TiO₂ modificados con metales de transición ., (2011) 1–165.
- [102] J.A.B.R. Nieves Abril Díaz¹, A.G.C. Emilio Fernández Reyes¹, J.P.P. Jesús Jorrín Novo¹, I.T.F. Fermín Toribio Meléndez-Valdés¹, Espectrofotometría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas, SAE Tech. Pap. (1984) 1–8. <https://doi.org/10.4271/841496>.
- [103] G. Barraza-Garza, L.A. De La Rosa, A. Martínez-Martínez, H. Castillo-Michel, M. Cotte, E. Alvarez-Parrilla, La microespectroscopía de infrarrojo con transformada de fourier (FTIRM) en el estudio de sistemas biológicos, Rev. Latinoam. Quim. 41 (2013) 125–148.
- [104] J.F.A. Bello. (1999). Nuevo microanálisis cuantitativo de metales empleando microscopía electrónica de barrido con dispersión de energía de rayos X. [Tesis de maestría] Universidad Complutense de Madrid.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Anexos

Anexo 1: Técnicas de caracterización

Difracción de rayos x

Por medio de esta técnica se determinaron los planos cristalográficos de las estructuras cristalinas. La difracción de rayos X consiste en la interacción de los rayos con un cristal, es decir una materia ordenada; los rayos X son dispersados por los átomos del material originando señales en todas direcciones. Estas difracciones están determinadas por la ley de Bragg [100].

Fisisorción de nitrógeno

Las propiedades texturales se analizaron por fisisorción de nitrógeno, para conocer superficie específica y porosidad del material. El fenómeno de fisisorción ocurre cuando un gas se pone en contacto con una superficie sólida, durante el análisis la cantidad de adsorbato es medida sobre un amplio intervalo de presiones relativas a una temperatura constante, dando como resultado una isoterma. Con los datos obtenidos con el modelo BET se obtiene la superficie específica del material y la distribución de poros por el modelo BJH [101].

Espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis)

Las propiedades ópticas de los materiales se determinaron por medio de esta técnica, la cual consiste en medir la intensidad de radiación absorbida a una longitud de onda específica de una especie química, ya sea sólida o líquida. La muestra es iluminada con rayos electromagnéticos en varias longitudes de onda en el rango ultravioleta y visible, el resto de la luz es transmitida y detectada para producir un espectro de absorción [102].

Análisis termogravimétrico

En el análisis termogravimétrico nos permitió conocer las temperaturas de transición de las estructuras presentes en el material, dependiendo si se presentaba una pérdida o generación de energía (endotérmica o exotérmica) de acuerdo con la temperatura en la que se encontraba sometido. El TGA se basa en la medición de la variación de la masa de una muestra cuando

se somete a un cambio de temperatura en atmosfera controlada, mientras el DTG es el análisis diferencial del TGA, el cual se presenta en forma de curvas [101].

Espectroscopía infrarroja transformada de Fourier

Dado que todas las moléculas pueden manifestar bandas de absorción, cada banda corresponde con un movimiento de vibración de un enlace específico dentro de la molécula, la radiación de fotones en el rango infrarrojo es absorbida por un enlace que se encuentra en un estado vibracional de mayor energía, esta radiación es dispersada y hasta llegar a un detector que la transforma en señales posibles de leer [103].

Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X

Se utilizó la técnica para conocer la composición, tanto cualitativa como cuantitativa del material, además permitió determinar el estado químico de algunas especies en la superficie. La técnica consiste en irradiar un fotón con energía, el cual penetra la superficie y es absorbida por un electron con una energía de enlace característica, que entonces emerge del material solido con energía cinética la cual se reporte para emitir las señales del espectro.

Microscopía electrónica de barrido

Es técnica proporcionó información de las formas, texturas y composición química de los materiales compuestos. El análisis consiste en bombardear la muestra con un haz de electrones, estos interacción con la superficie del material y genera diferentes señales las cuales se recogen con diferentes detectores [104].

Microscopía electrónica de transmisión

Esta técnica ofrece información sobre la estructura del material. El análisis aprovecha los fenómenos físico-atómicos que se producen cuando un haz de electrones suficientemente acelerado colisiona con una muestra delgada previamente preparada; cuando los electrones colisionan con la muestra, en función de su grosor, parte de ellos son dispersados y colectados por un detector especial para finalmente obtener una micrografía con distintas intensidades de gris que se corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes.

Anexo 2: Ficha técnica GnPs



Characterization of xGnP® Grade C Materials

Background

Because of the unique size and shape of xGnP® Grade C Materials, there are occasional questions raised by scientists who are puzzled by the results of some traditional material characterization techniques. This paper is an attempt to address some of these questions.

Morphology

XG Sciences offers its "C-grade" materials with a variety of different surface areas, ranging from about 300 m²/g to 750 m²/g. All of these materials have a "small flake" morphology, with particle sizes that are larger in the lower surface area materials and smaller in the highest surface area materials. The size of a typical Grade C sample has a distribution that ranges from very small flakes (below 100 nm) up to relatively large flakes (1-2 μm). Grade C-750 has the smallest average size, followed by C-500 while C-300 has the largest average size.

As a dry powder, Grade C materials often agglomerate and form larger spherical powders. (Figure 1) When the agglomerated powders are separated, particles with flake morphology with different sizes are observed. (Figure 2, Figure 3) At lower magnification, particles with dark and small spherical morphology may be observed (Figure 2). This could be misinterpreted as amorphous carbon, but it is proved that most of these are agglomerates of very small flakes. The crystal structure of xGnP® Grade C can be confirmed through analysis with XRD, Raman, and TGA.

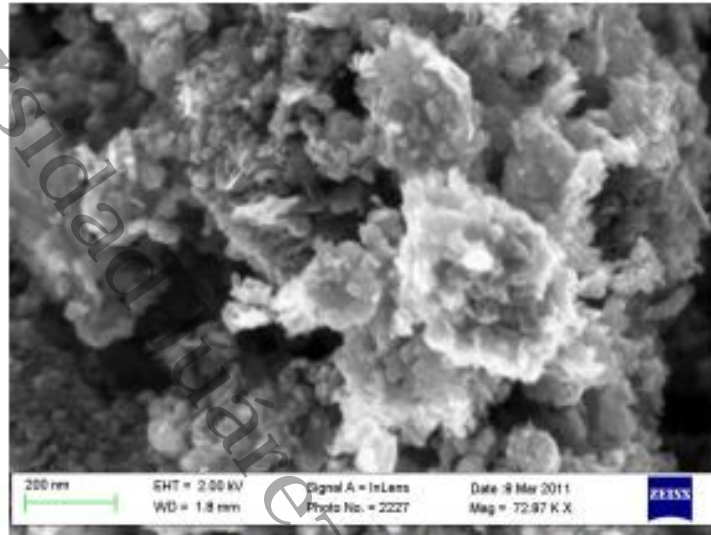


Figure 1. SEM Image of C-750. Small flakes are stacking on larger flakes and form agglomerates.



Figure 2. TEM of Separated Grade C flakes at Lower Magnification

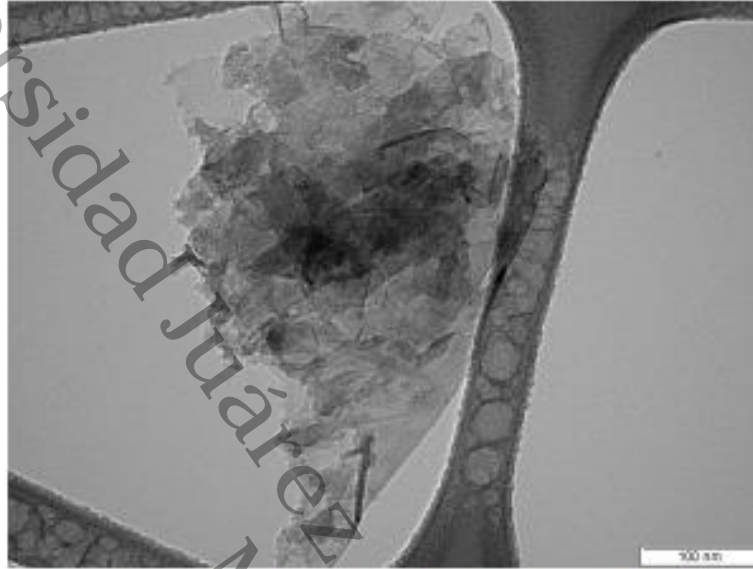


Figure 3. TEM of Separated Grade C flakes at Higher Magnification.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Thermal Stability

TGA measurement of Grade C samples under air (Figure 4) revealed that C-750 degrades at lower temperature than C-500 and C-300. This is due to a higher presence of very small particles. Since the degradation (oxidation) occurs from the edge area, it is reasonable that the sample with smallest size degrades at the lowest temperature. The TGA data of Grade C samples suggests that xGnP® Grade C materials are more thermally stable than amorphous carbon or typical reduced graphite oxide since these materials often degrade at around 350°C to 450°C. Since xGnP® Grade C samples show some degradation in this temperature range, it is possible that a small amount of amorphous carbon may be present, but it is believed that very small crystalline particles are more likely the cause of the temperature degradation below 500°C.

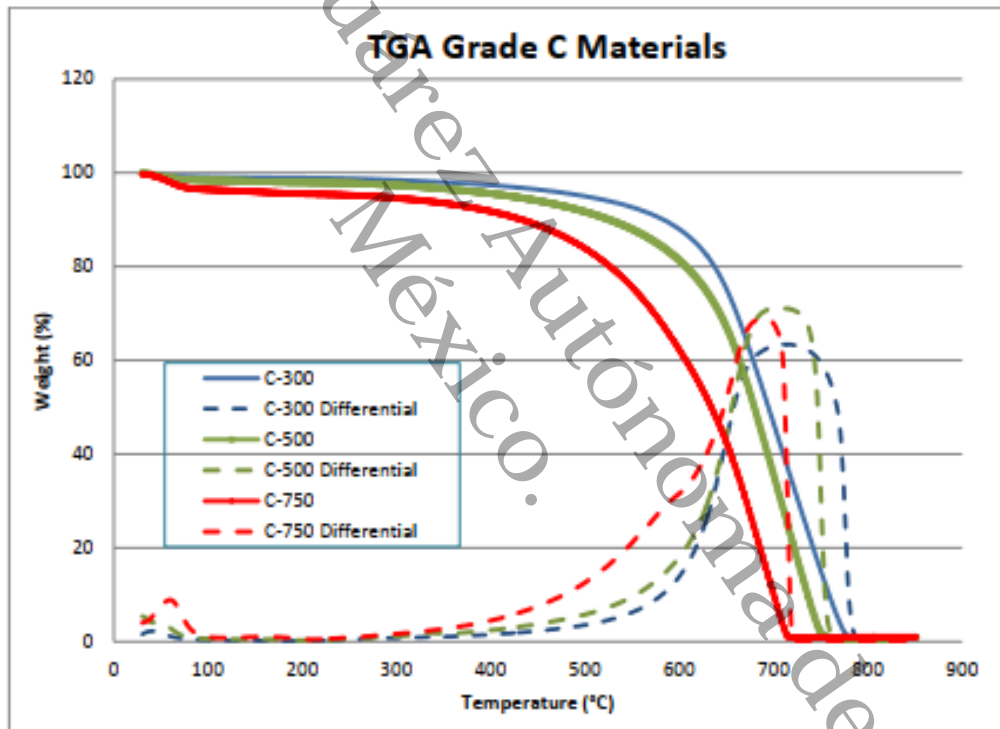


Figure 4. Typical TGA of xGnP® Grade C Material

Raman Spectra

Raman spectroscopy is often used as a characterization tool to identify carbon materials. The Raman spectra of all carbon systems have a rather simple set of peaks. The main features of such spectra are two distinctive peaks called the D peak ($\sim 1360 \text{ cm}^{-1}$) and the G peak ($\sim 1560 \text{ cm}^{-1}$) and few other second-order harmonics. The G peak is due to the stretching motion of sp^2 bonds between carbon atoms, which reflects the crystalline graphite structure of graphite/graphene materials. The D peak is due to the Raman scattering induced by zone-boundary phonons that reflects disordered structures. Such disordered structures include defects, edges, crystal boundaries, symmetry breaking, etc. The most prominent second-order harmonic at around 2700 cm^{-1} is called G' peak, or 2D. This peak reflects the stacking structure of graphite along the c-axis. Such structure includes the number of layers and crystallinity degrees.

It is known that single-layer graphene has a single, symmetric 2D peak, since there is only one possible scattering process. On the other hand, double-layer graphene with A-B stacking structure has a broader 2D peak which consists of four possible double resonance scattering processes caused by splitting the π electronic structure due to the interactions between two graphene layers. The number of double resonance scattering processes increases with an increase in the number of graphene layers. Because of the uniqueness of the double resonance scattering patterns for few-layer graphenes, it is possible to detect the number of layers by analyzing the shape of the 2D peak. When the numbers of layers increases further, typically 10 layers or more, the 2D peak curves converge and show only two peaks, which is virtually the same as the 2D peak of bulk graphite.

There are several points to consider in the actual Raman measurement. First is the laser type. Since the shape and location of the D and 2D peaks change according to the laser excitation energy, it is required to use the same conditions to ensure valid "apples to apples" comparison. Our typical Raman spectra data are taken by using 532nm laser unless otherwise specified. Second is the laser beam diameter. Typical laser beam diameter used in most Raman Spectrometers is 3-5 μm . When the flake size of the graphene sample is larger than the size of the laser, it is easy to distinguish the Raman spectra from the flake basal plane from that of edge area. Thus, it is easy to analyze the defects in the basal plane. On the other hand, when the flake size of the sample is smaller than the size of the laser beam, it becomes almost impossible to distinguish whether the resulting data is caused by defects in the basal plane or by the edge area. In the case of xGnP[®] Grade C samples, since the average flake size is smaller than the size of the laser, it is almost inevitable that edge area results will be returned for most Raman measurements.

For example, the Raman spectra of bulk Grade C powder show a very high D peak due to the inclusion of large edge areas. (Figure 5) When the same sample is diluted and separated into more individual flakes, the intensity of the D peak changes. (Figure 5) The latter case requires very careful sample preparation and measurement. In other words, different Raman spectra can be taken from the same grade C material. This implies that it is not appropriate to assess the quality or crystallinity of xGnP[®] Grade C materials (or similar materials) based solely on Raman spectra.

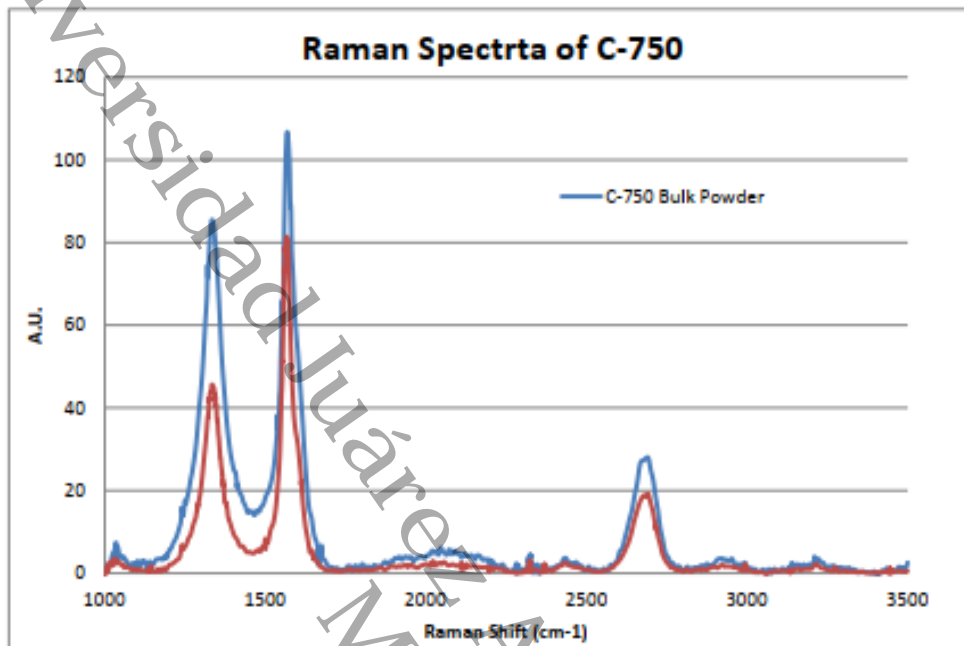


Figure 5. Typical Raman Spectra of xGnP® Grade C Material

X-Ray Diffraction

Since Grade C material is not single layer graphene but a few-layer nanocrystalline graphite, the XRD of this material shows a [002] peak. The height of the peak depends on the sample preparation as well as the XRD equipment settings. The peak is somewhat broadened due to the small size of xGnP® Grade C materials, but the peak position appears at $2\theta = 26.3-26.4$, which is close to that of single crystalline graphite ($2\theta = 26.5$). This peak is different from turbostratic graphite ($2\theta = 25.8$). These results clearly demonstrate that Grade C materials possess a crystalline structure. The typical XRD of our Grade C samples are shown in Figure. 6.

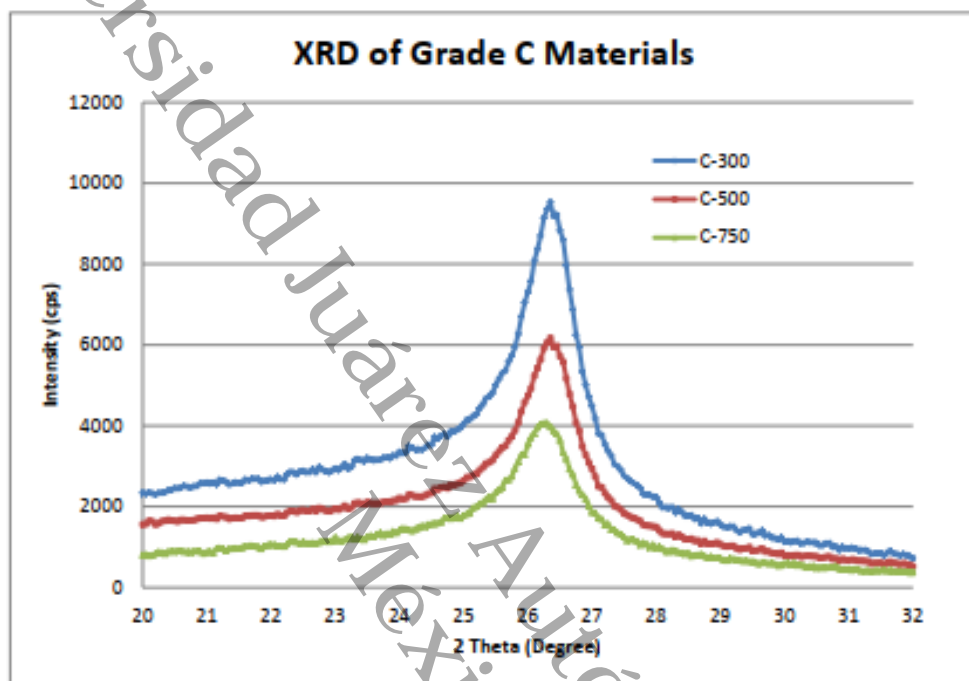
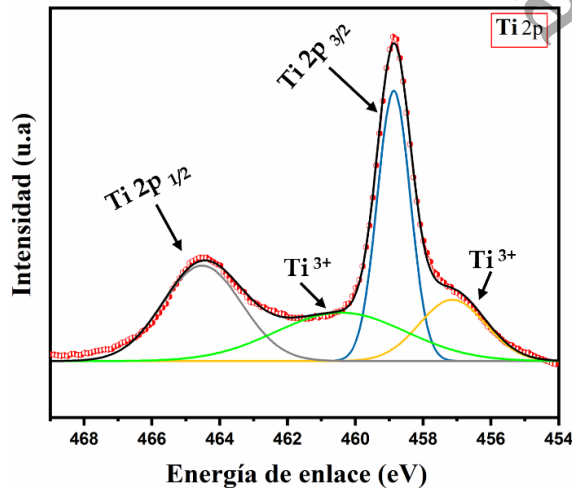
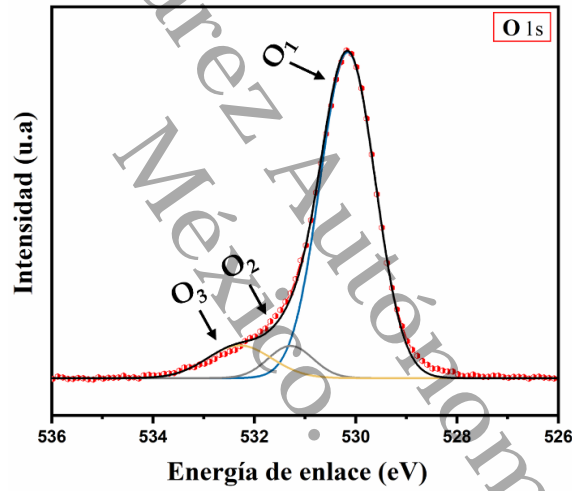
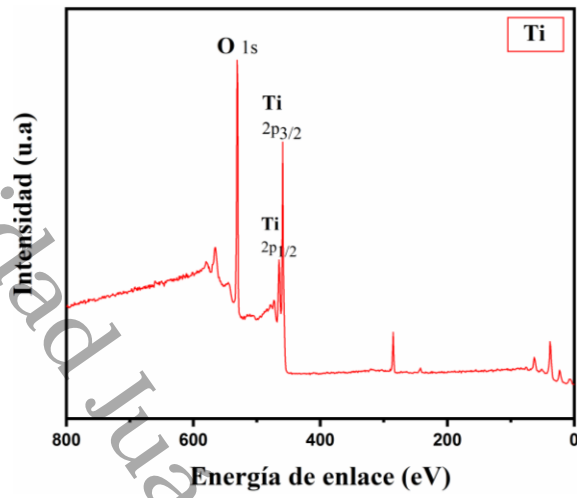


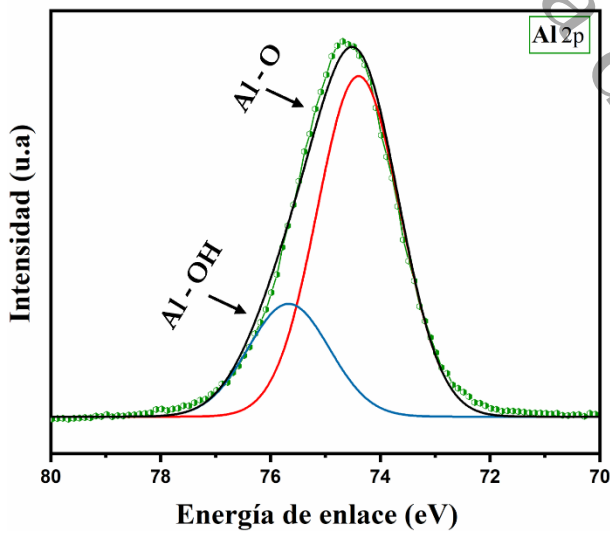
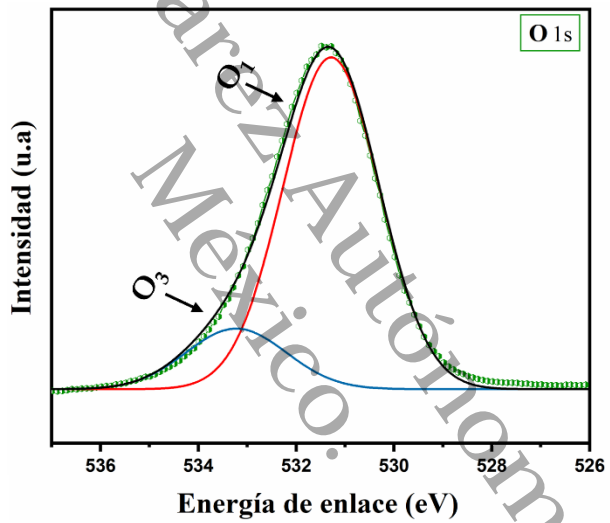
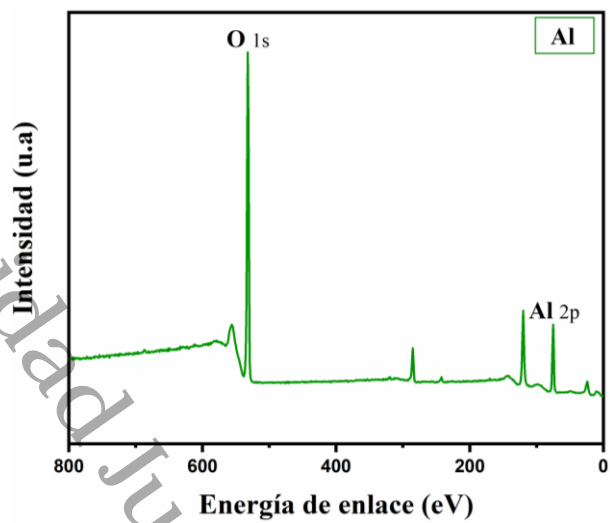
Figure 6. Typical XRD Data of xGnP[®] Grade C Materials

Anexo 3: Deconvolución de picos de XPS

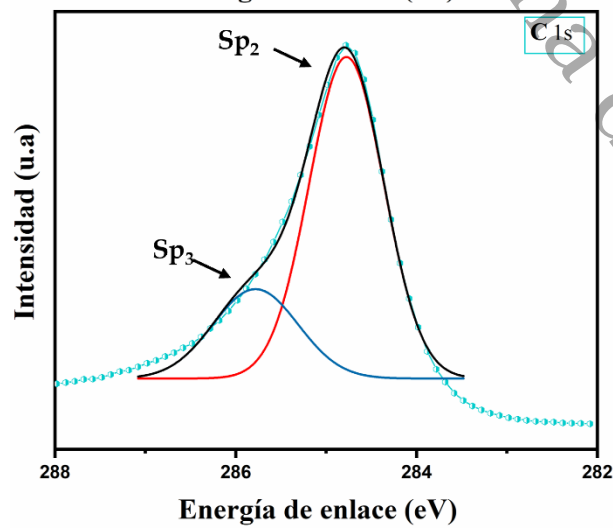
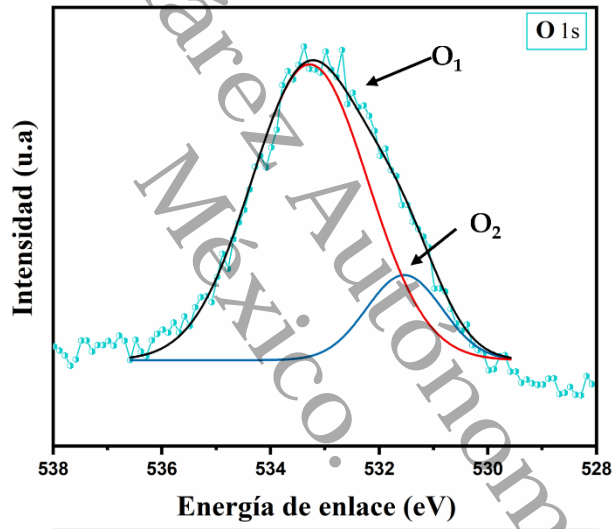
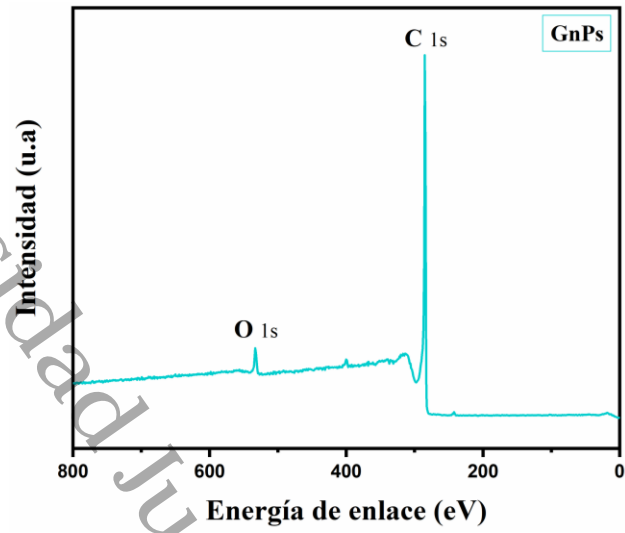
◆ Ti



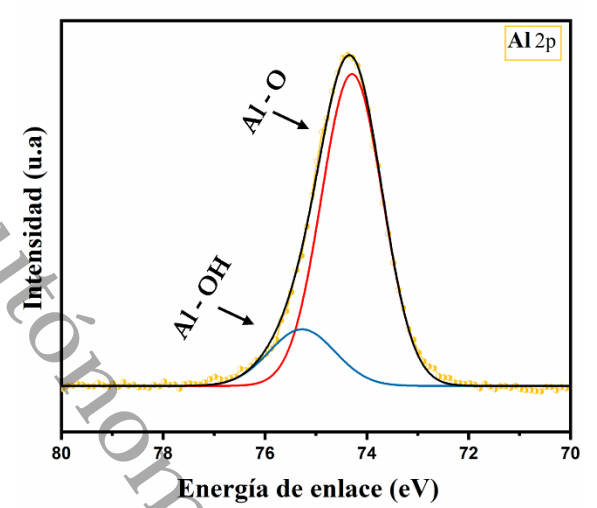
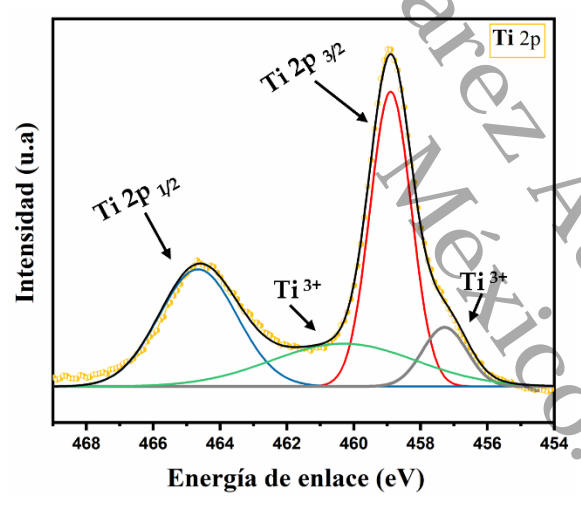
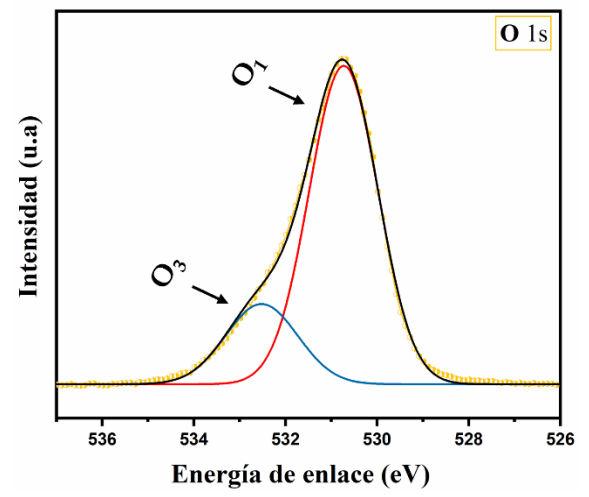
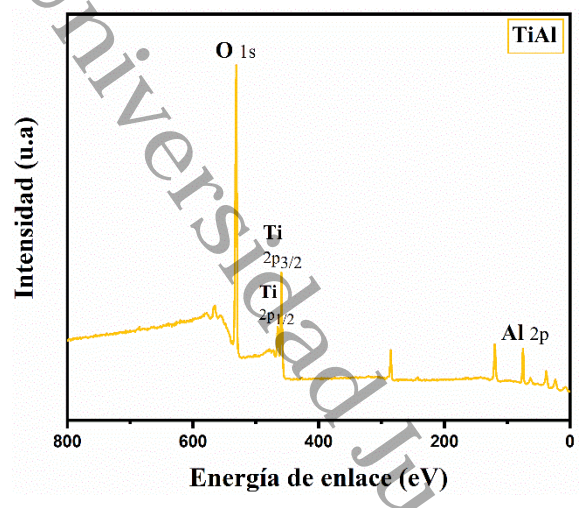
Al



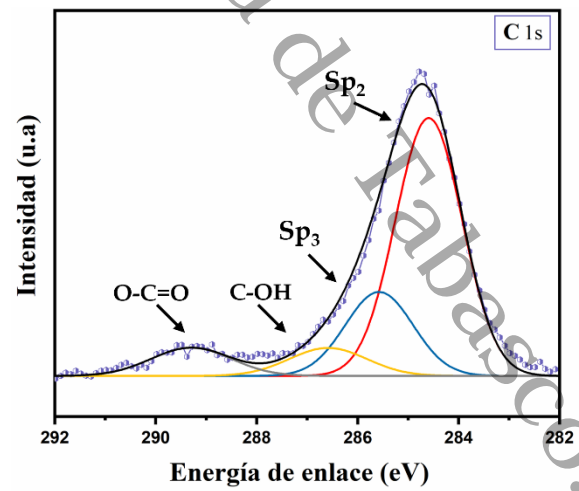
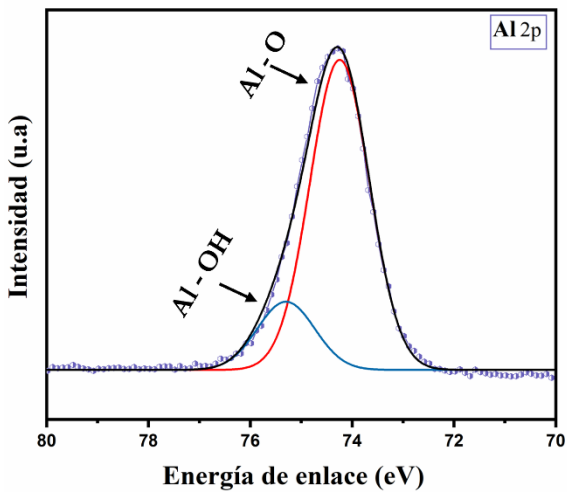
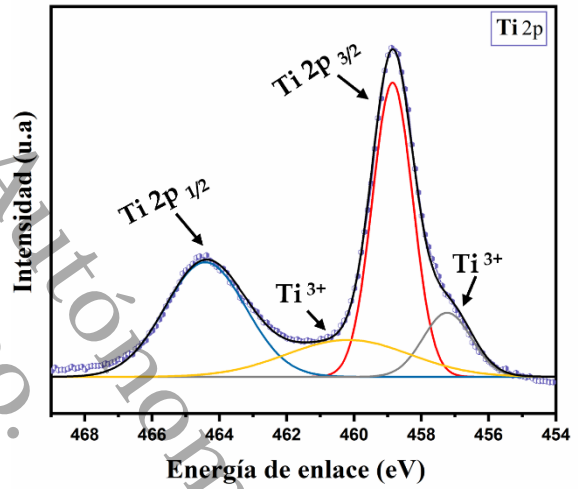
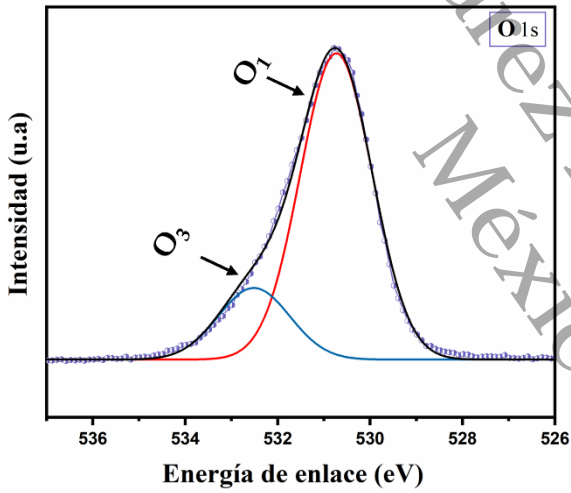
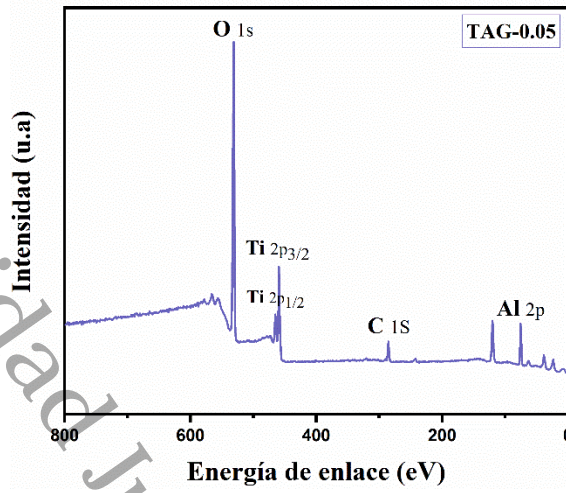
◆ GnPs



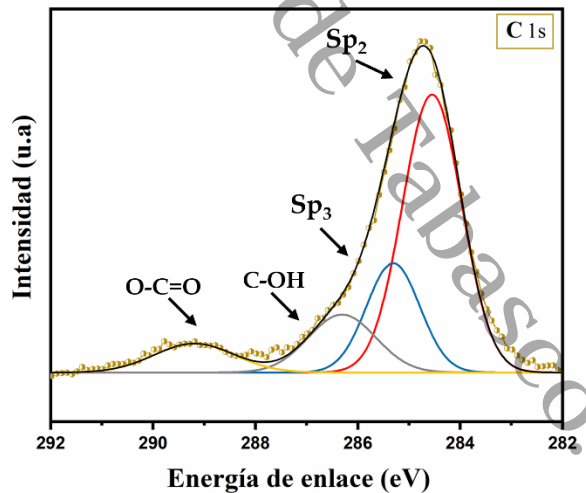
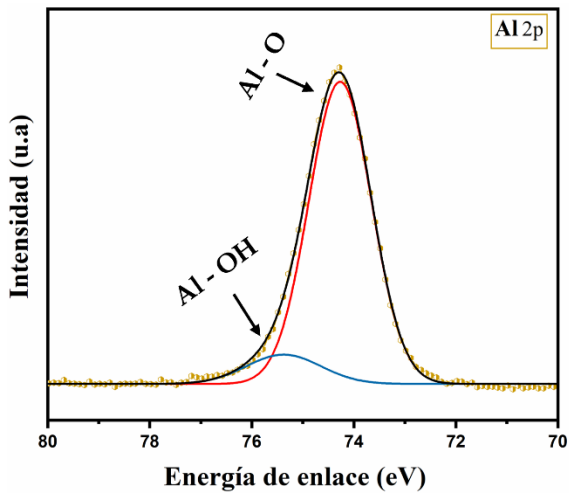
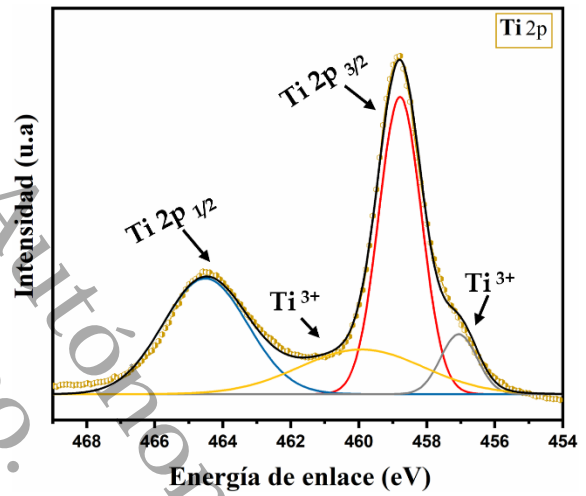
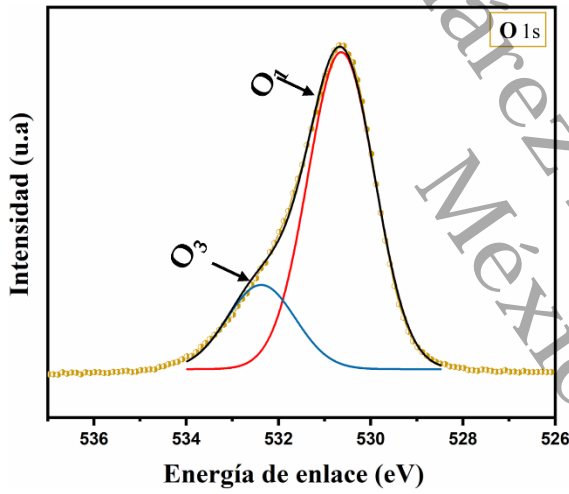
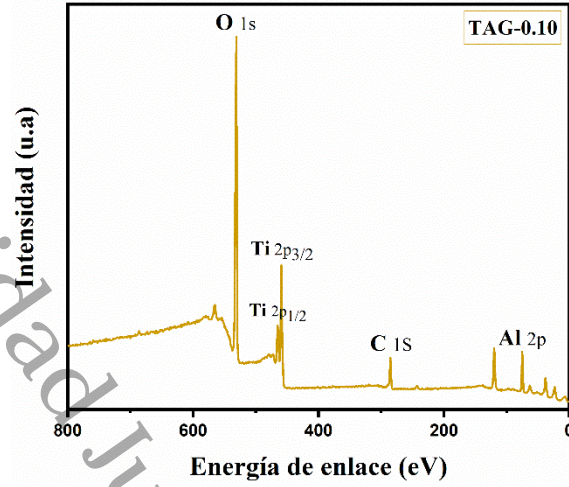
◆ TiAl



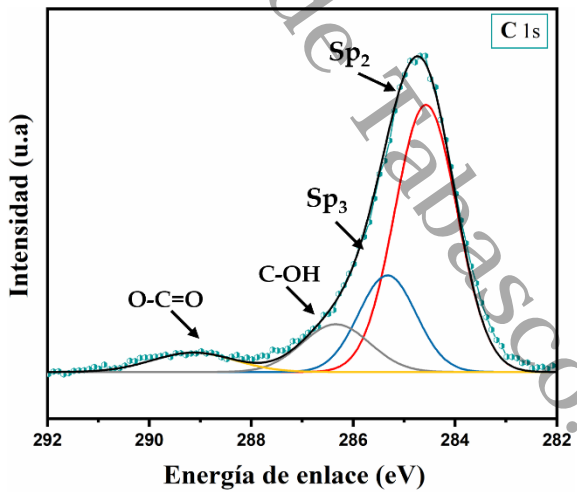
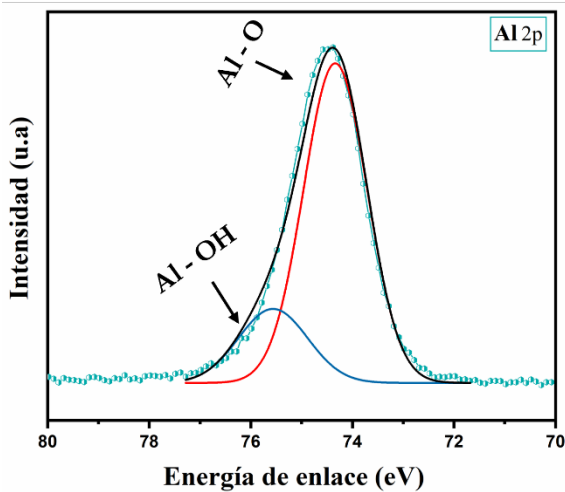
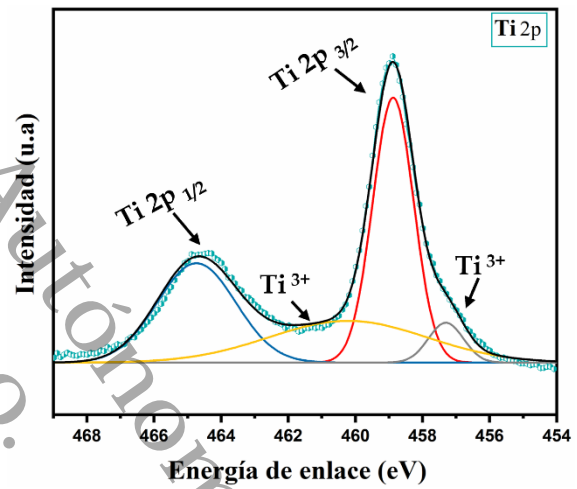
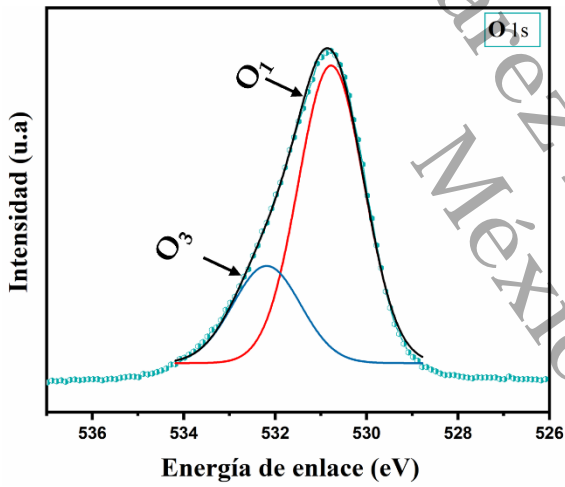
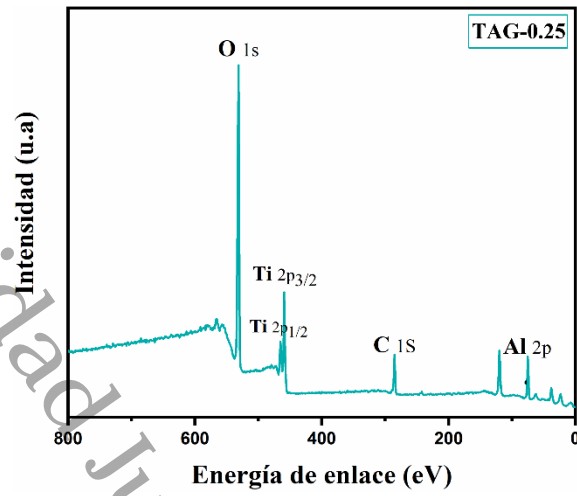
◆ TAG-0.05



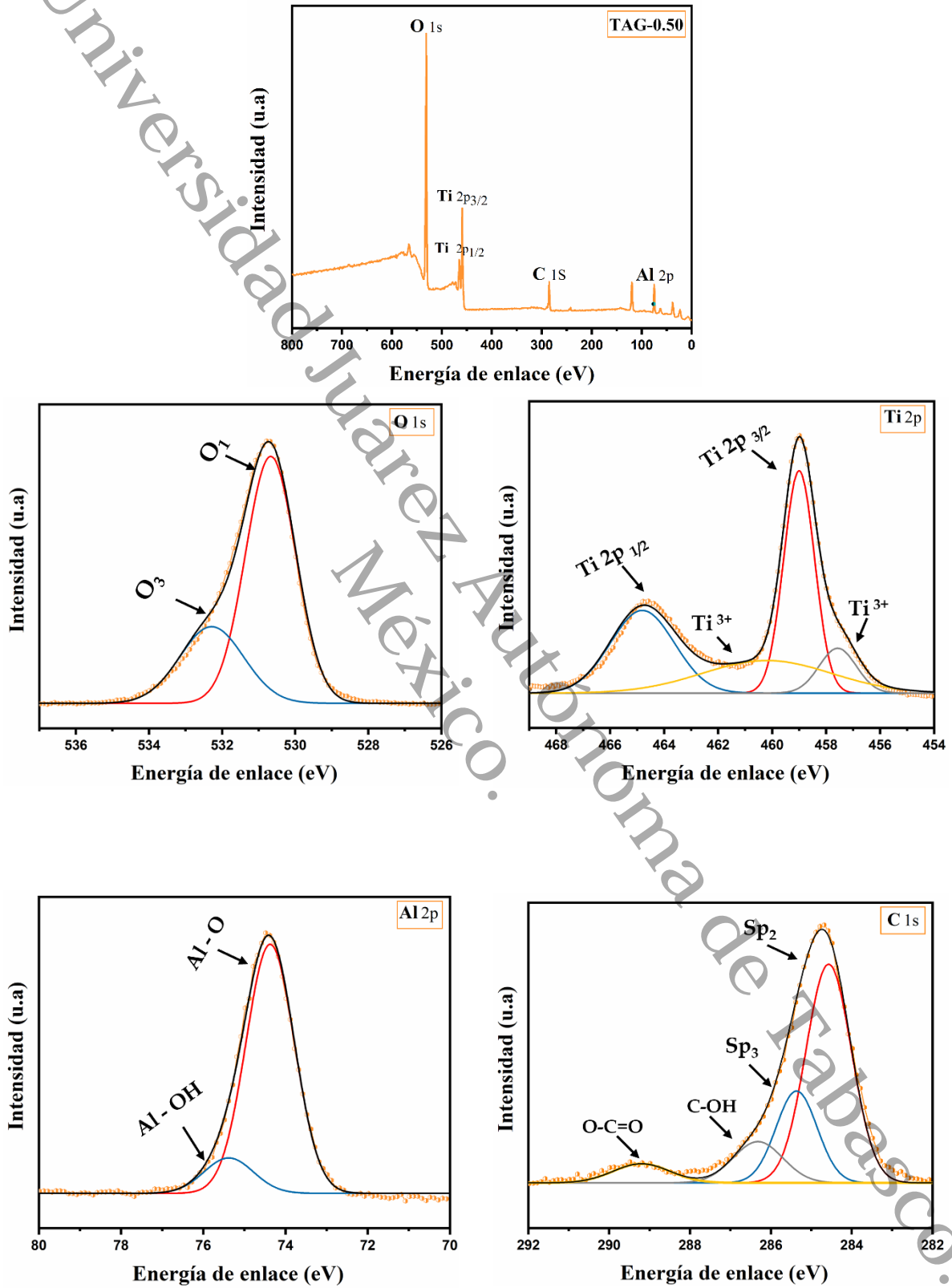
◆ TAG-0.10



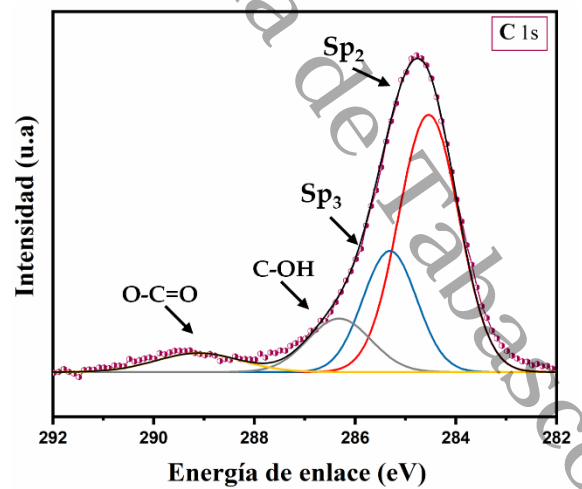
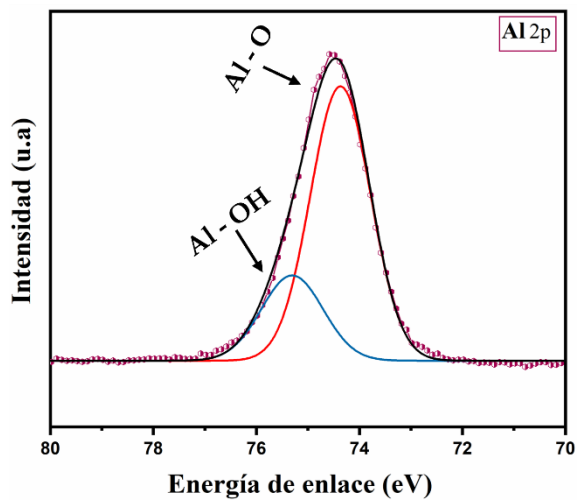
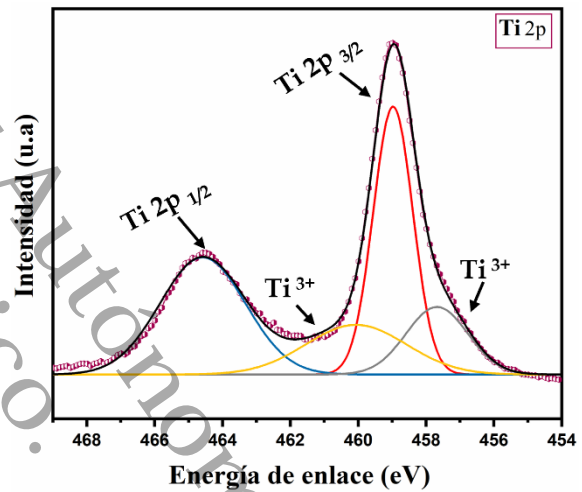
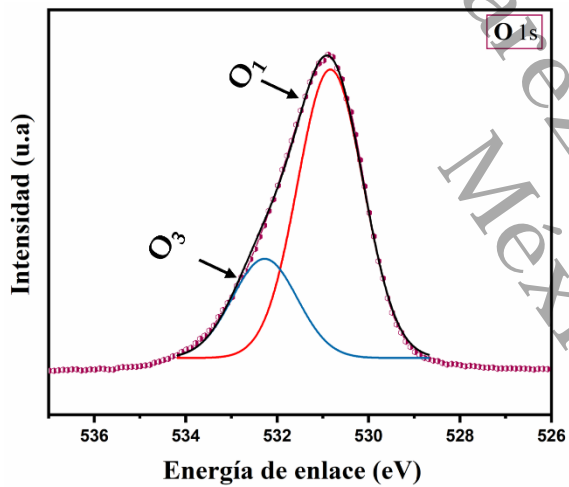
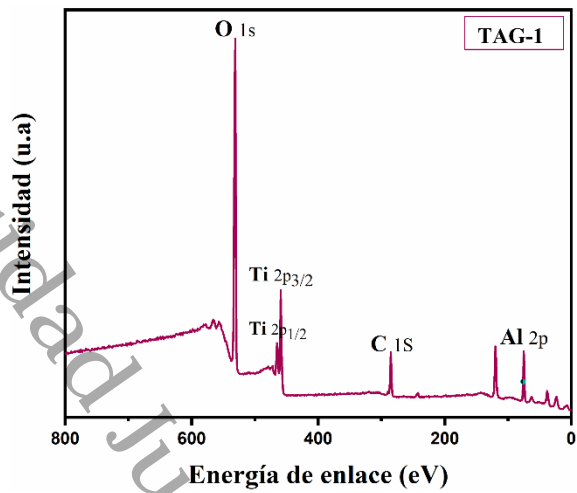
◆ TAG-0.25



◆ TAG-0.50



TAG-1



- ◆ Proporción elemental obtenida para cada especie.

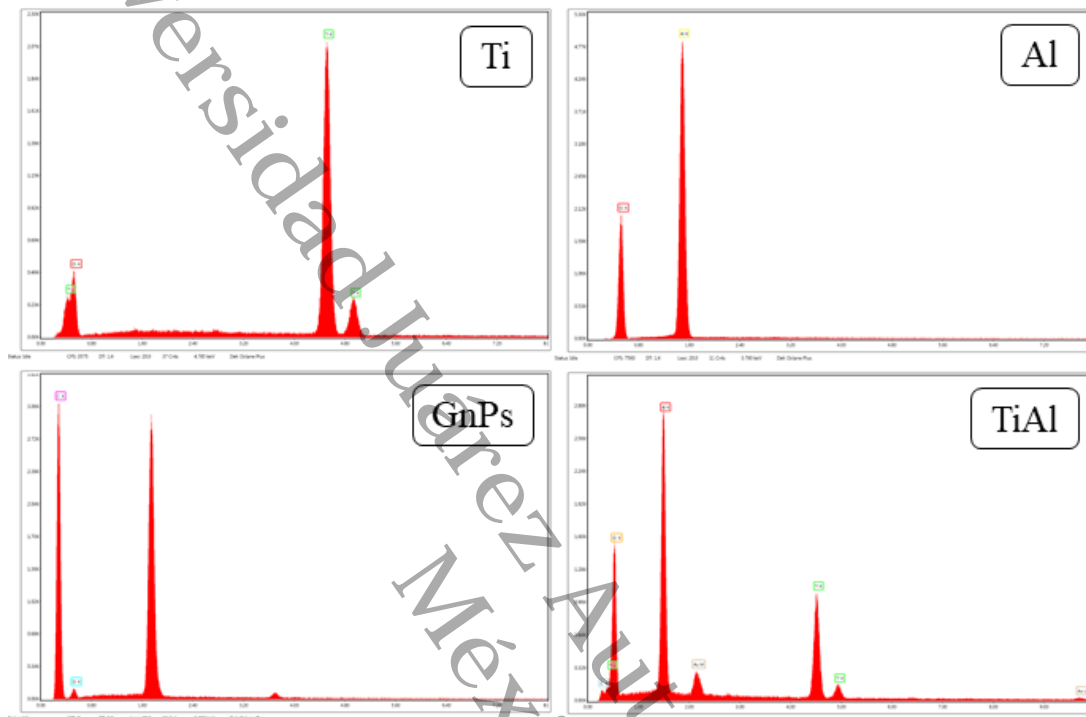
<i>Ti</i>			
Enlace	Atómico (%)	Deconvolución (%)	Especie
<i>Ti 2p</i>	51.04	33.3	Ti ⁴⁺ (Ti-O)
		27.9	
		15.1	Ti ³⁺
		23.5	
<i>O 1s</i>	48.96	59.3	O ₁ (M-O)
		37.6	O ₂
		3	O ₃
<i>Al</i>			
Enlace	Atómico (%)	Deconvolución (%)	Especie
<i>Al 2p</i>	37.8	87.5	Al-O
		12.4	Al-OH
<i>O 1s</i>	62.1	84.1	O ₁ (M-O)
		15.8	O ₃
<i>GnP_s</i>			
Enlace	Atómico (%)	Deconvolución (%)	Especie
<i>C 1s</i>	95.9	76	sp ²
		24	sp ³
<i>O 1s</i>	4.1	15.7	O ₁
		84.3	O ₂
<i>TiAl</i>			
Enlace	Atómico (%)	Deconvolución (%)	Especie
<i>Ti 2p</i>	8.4	40.4	Ti ⁴⁺ (Ti-O)
		30.2	
		8.7	Ti ³⁺
		20.5	
<i>Al 2p</i>	23.8	83.7	Al-O
		16.3	Al-OH
<i>O 1s</i>	67.6	79.1	O ₁ (M-O)
		20.8	O ₃

TAG-0.05			
Enlace	Atómico (%)	Deconvolución (%)	Especie
<i>O 1s</i>	54.6	81.1	O ₁ (M-O)
		18.8	O ₃
<i>Ti 2p</i>	7.7	41.2	Ti ⁴⁺ (Ti-O)
		32.2	
		10.75	Ti ³⁺
<i>Al 2p</i>	27.6	82.1	Al-O
		18.9	Al-OH
<i>C 1s</i>	9.9	63	sp ²
		20.8	sp ³
		7.9	OH
		8.2	O-C=O
TAG-0.10			
Enlace	Atómico (%)	Deconvolución (%)	Especie
<i>O 1s</i>	53.5	78.9	O ₁ (M-O)
		21.1	O ₃
<i>Ti 2p</i>	9.1	42	Ti ⁴⁺ (Ti-O)
		32.4	
		7.2	Ti ³⁺
<i>Al 2p</i>	23.7	89.7	Al-O
		10.3	Al-OH
<i>C 1s</i>	13.7	57.7	sp ²
		20.4	sp ³
		13.7	OH
		8.1	O-C=O
TAG-0.25			
Enlace	Atómico (%)	Deconvolución (%)	Especie
<i>O 1s</i>	51.1	74.8	O ₁ (M-O)
		25.2	O ₃
<i>Ti 2p</i>	7.4	40.8	Ti ⁴⁺ (Ti-O)
		29.2	
		5.2	Ti ³⁺
<i>Al 2p</i>	25.6	79.9	Al-O
		20.1	Al-OH
<i>C 1s</i>	15.8	61.4	sp ²
		20.6	sp ³
		12	OH
		6	O-C=O

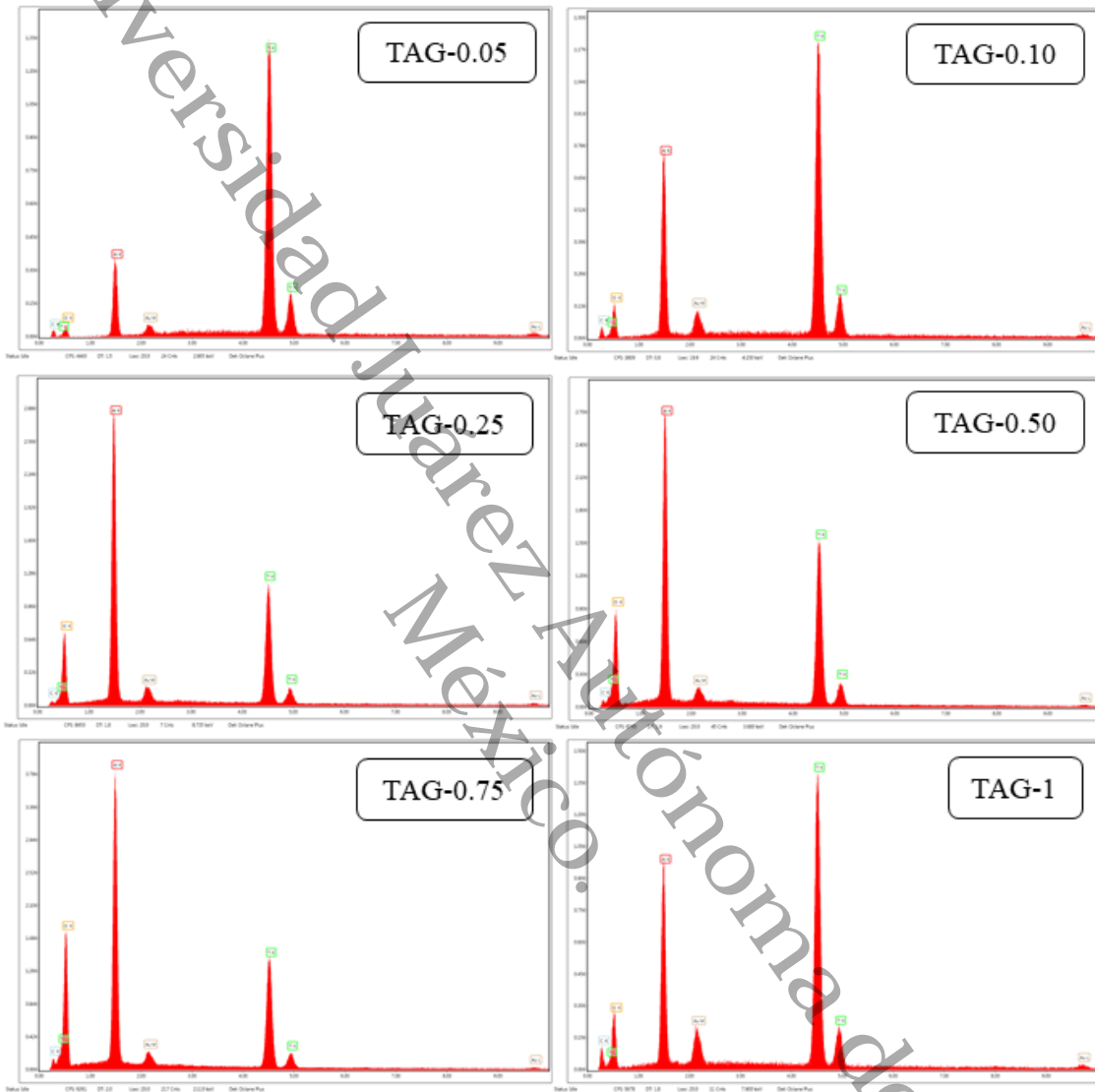
TAG-0.5			
Enlace	Atómico (%)	Deconvolución (%)	Especie
<i>O 1s</i>	52.5	71.8	O ₁ (M-O)
		28.2	O ₃
<i>Ti 2p</i>	9.5	38.1	Ti ⁴⁺ (Ti-O)
		29.3	
		9.2	Ti ³⁺
<i>Al 2p</i>	22.2	23.4	
		87.3	Al-O
<i>C 1s</i>	15.8	12.7	Al-OH
		59	sp ²
		22.3	sp ³
		12.2	OH
		6.4	O-C=O
TAG-1			
Enlace	Atómico (%)	Deconvolución (%)	Especie
<i>O 1s</i>	50	74.6	O ₁ (M-O)
		25.4	O ₃
<i>Ti 2p</i>	6.8	35.7	Ti ⁴⁺ (Ti-O)
		33.6	
		13.9	Ti ³⁺
<i>Al 2p</i>	27	16.7	
		75.8	Al-O
<i>C 1s</i>	16.3	24.2	Al-OH
		57.4	sp ²
		24.2	sp ³
		12.5	OH
		5.9	O-C=O

Anexo 4: EDS obtenidos por SEM

◆ Materiales de referencia



◆ **Materiales ternarios**



Anexo 5: Fotodegradación en luz solar

Los materiales fueron evaluados en la degradación del diuron en un simulador de luz solar, a continuación, los resultados. El comportamiento de la degradación tiene una tendencia de aumento, esto probablemente a la generación de subproductos generados durante la reacción que contienen el mismo grupo funcional que la molécula modelo de degradación, sin embargo, fue posible notar cambios sustanciales por TOC (no presentados).

