

Síntesis verde y evaluación fotocatalítica del composite TiO₂-GO

Carlos A. Guerrero Salazar, Noé C. Gaspar Villaseñor,
Virgilio A. González González, Tania E. Guerrero Salas

Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica
Pedro de Alba s/n, Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, N.L., México
carlos.guerrerosl@uanl.edu.mx, noe.gasparvll@uanl.edu.mx,
virgilio.gonzalezgnz@uanl.edu.mx, tania.guerrerosls@uanl.edu.mx

RESUMEN

Se oxidaron hojuelas de grafito siguiendo el método de Hummer's; mediante exfoliación por ultrasonido, se obtuvo óxido de grafeno, GO. El extracto en solución acuosa de hojas secas y pulverizadas de Neem (*Azadirachta indica*) se mezcló con el GO. Se prepararon soluciones acuosas de Isopropóxido de Titanio, las cuales se mezclaron con la solución previamente preparada del GO y el extracto de neem, obteniéndose el TiO₂-GO. Variando el porcentaje de GO, se estudió la actividad fotocatalítica del composite, degradando Rodamina B, RhB. El tiempo de vida media de la RhB, calculado según el modelo de Langmuir-Hinshelwood, fue de 30min.

PALABRAS CLAVE

Composite TiO₂-GO, *Azadirachta Indica*, óxido de grafeno, fotocatalisis, Rodamina B

ABSTRACT

Graphite flakes were oxidized following the Hummer's method and through ultrasound exfoliation, graphene oxide, GO, was obtained. The extract in aqueous solution of dried and pulverized leaves of Neem (*Azadirachta indica*) was mixed with the GO as a previous step to obtain the composites. Aqueous solutions of Titanium Isopropoxide were made which were mixed with the solution previously prepared with GO and neem extract, obtaining the TiO₂-GO. Varying the percentage of GO, the photocatalytic activity of the composite was studied through the degradation of Rhodamine B, RhB. The half-life time of RhB, calculated according to the Langmuir-Hinshelwood model, was 30min.

KEYWORDS

TiO₂-GO composite, *Azadirachta Indica*, graphene oxide, photocatalysis, Rhodamine B.

INTRODUCCIÓN

Uno de los problemas más grandes que enfrenta la humanidad hoy en día tiene que ver con la contaminación de las aguas, suelos y la atmósfera del planeta. En lo que respecta a los efluentes acuosos, se reporta que más del 80% de las aguas residuales generadas por actividades humanas se descarga en ríos y océanos sin ningún tratamiento, lo cual resulta en polución ambiental y enfermedad.¹ La situación es todavía más grave si tenemos en cuenta que el uso mundial de agua dulce se ha multiplicado por seis en los últimos 100 años y continúa creciendo a una tasa de aproximadamente el 1% anual desde 1980.² Uno de los principales contaminantes de las aguas residuales industriales son los colorantes orgánicos.^{3,4} En comparación con muchos compuestos orgánicos, las moléculas de los colorantes son más complicadas, ya que en su estructura existen anillos aromáticos completamente conjugados, lo cual dificulta su degradación por métodos convencionales como adsorción, filtración, sedimentación, floculación, etc. La rodamina B, RhB, es un colorante sintético de color rojo brillante y fluorescente, de bajo costo y soluble en agua; es ampliamente utilizado en la industria textil y alimentaria. RhB es estable a la luz, al calor, a la oxidación y no es biodegradable; se considera un compuesto que puede producir cáncer en animales y humanos, alergias o irritación en la piel, inflamación en las vías respiratorias y cambios degenerativos en el hígado y los riñones.^{5,6}

La fotocatalisis heterogénea se ha posicionado como una muy buena alternativa para remover los contaminantes tóxicos presentes en aguas residuales sin utilizar químicos dañinos, obteniendo como productos de degradación H₂O y CO₂. La fotocatalisis heterogénea se considera un método eficiente, amigable con el medio ambiente y de bajo costo para remover contaminantes de efluentes acuosos. Este método involucra el uso de semiconductores que actúan como fotocatalizadores, usando la luz para degradar los contaminantes.^{7,8} En el proceso de fotocatalisis, se somete a radiación (ultravioleta o luz solar) un material sólido con propiedades fotocatalíticas (generalmente semiconductores metálicos de banda ancha) en un medio acuoso y en presencia de contaminantes de tipo orgánico. Al momento en que un fotón de energía $h\nu$ se hace incidir sobre algún electrón (e⁻) de la banda de valencia (VB) del semiconductor, el electrón se excitará y, si la energía proporcionada supera a la energía de la banda prohibida o band-gap (Eg), el electrón pasará a la banda de conducción (CB), dejando una vacancia, o “hueco”, con carga positiva (h⁺). El par electrón-hueco puede migrar a la superficie del fotocatalizador, promoviendo reacciones de tipo óxido-reducción con las moléculas orgánicas de la fase acuosa. La actividad fotocatalítica se atribuye a dos fuentes: (i) la generación de radicales hidroxilo $\cdot OH$ por la oxidación de aniones OH^- debido a la carga positiva de los huecos h^+ y (ii) la generación de aniones superóxido $O_2^{\cdot-}$ por la reducción del oxígeno O_2 , debido a los electrones migrantes. Dichas especies atacan los enlaces de las moléculas orgánicas, rompiéndolos y degradando así las moléculas a contaminantes menos nocivos. Lo anterior se resume en la figura 1.^{9,10}

Si bien los semiconductores metálicos son buenos fotocatalizadores, pueden presentar varios problemas, como una energía de banda prohibida elevada, mala absorción de luz, área superficial baja y, sobre todo, una rápida recombinación de electrones y huecos fotogenerados. Para tratar de paliar estos problemas, últimamente se está explorando modificar la estructura de los fotocatalizadores con otros materiales. Recientemente, el grafeno y su derivado, el óxido de grafeno (GO), se han considerado como uno de los materiales más prometedores en la formación de compuestos nanoestructurados con los fotocatalizadores.

En la literatura se reportan trabajos donde se ha logrado mejorar la eficiencia fotocatalítica de algunas nanopartículas semiconductoras como las de TiO₂, ZnO, CdS, ZnS, BiVO₄, WO₃, SnO₂, MnFe₂O₄, BiOBr, Bi₂WO₆, entre otras, haciendo compuestos con grafeno y sus derivados.^{11,12} Estos nanocompuestos han logrado degradar tintes orgánicos de una manera más rápida, lo que se atribuye a la excelente conductividad electrónica del grafeno, el cual actúa como depósito y transportador de los electrones excitados de la banda de valencia y prolonga la separación de los pares electrón-hueco (e⁻-h⁺), disminuyendo la probabilidad de su recombinación.¹³ Por sí mismo, el GO funciona como buen adsorbente debido a su gran área superficial y a sus grupos funcionales en la superficie que crean fuertes interacciones electrostáticas con el adsorbato. Además, GO muestra buena respuesta a los rayos UV y reduce la recombinación de pares electrón-hueco.¹⁴

El dióxido de titanio, TiO₂, es un semiconductor altamente atractivo debido a su estabilidad química, alta fotoestabilidad, actividad fotocatalítica, no toxicidad y bajo costo; ha sido empleado en diversos productos, desde protectores solares hasta en dispositivos complejos como celdas fotovoltaicas. Sus aplicaciones incluyen la degradación fotocatalítica de contaminantes, purificación de agua, biosensores, distribución controlada de fármacos, entre otras. En la naturaleza se lo puede encontrar en tres formas cristalográficas: rutilo, anatasa y brookita. En condiciones ambientales, el rutilo constituye la fase más estable termodinámicamente; sin embargo, cuando el tamaño de partícula es 10-20 nm, la fase más estable es anatasa. Posee un ancho de banda de aproximadamente 3.20eV en fase anatasa.¹⁵ Una de las desventajas de este fotocatalizador radica en su activación, la cual se alcanza en el intervalo de la luz ultravioleta y ésta es solo una pequeña fracción de la energía solar (<10%). Por tal motivo, una de las metas principales para mejorar la eficiencia de los sistemas fotocatalíticos es contar con materiales que se activen con la luz visible.¹⁶

El grafeno es un material que consiste en monocapas planas de átomos de carbono empaquetados en una red cristalina 2-D hexagonal con estructura de panal de abeja. figura 2.a. El óxido de grafeno (GO), uno de los derivados más importantes del grafeno, es un material cargado negativamente y funcionalizado con oxígeno, que se obtiene mediante la oxidación química y exfoliación del grafito; mejora la estabilidad

y solubilidad del grafeno en solventes polares debido a su carga negativa y a los grupos funcionales que contienen oxígeno (grupos hidroxilo, carboxilo, carbonilo y epóxicos), localizados en los planos basales, centro y bordes de las láminas exfoliadas. figura 2.b. Estos grupos pueden modificar las interacciones de tipo Van der Waals y afectar las propiedades mecánicas, eléctricas y electroquímicas del GO. Además, la presencia de estos grupos funcionales activos permite la funcionalización del GO con diferentes polímeros, compuestos orgánicos pequeños u otros nanomateriales, pudiendo así ser utilizado en diferentes aplicaciones.^{17,18}

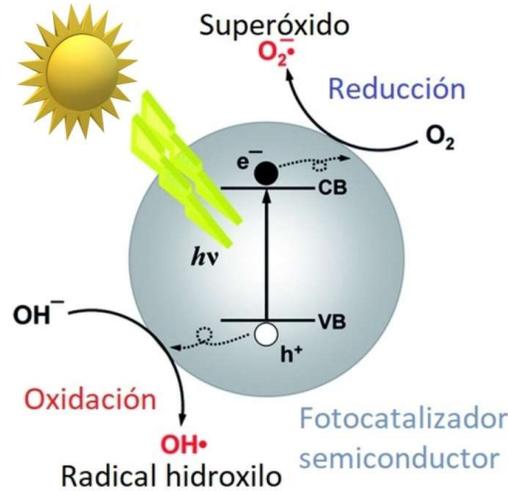


Fig. 1. Mecanismo de fotocatalisis en una partícula semiconductor.¹⁰

En las últimas décadas el uso de nanomateriales de carbono ha crecido grandemente en el área de fotocatalisis debido a su estructura única, alta área superficial, propiedades químicas y electroquímicas, y su fácil modificación superficial. Aprovechando que se considera al grafeno como un material potencialmente aceptor de electrones o reductor del band-gap, en algunos trabajos se ha realizado la síntesis de los composites fotocatalizador-grafeno.^{11,12,20} Con la intención de mejorar la actividad fotocatalítica del TiO₂, en este trabajo se describe la producción de composites de este semiconductor metálico y el óxido de grafeno. Se utilizará un extracto de hojas del arbusto conocido como neem (*azadirachta indica*) para la producción *in situ* de los composites. Los fitoquímicos presentes en el extracto de la planta (terpenoides, flavonoides, cetonas, aldehídos, amidas, entre otros) servirán como enlace entre los grupos oxigenados del GO y los óxidos metálicos de los fotocatalizadores, tal y como se puede apreciar en la figura 3.²¹

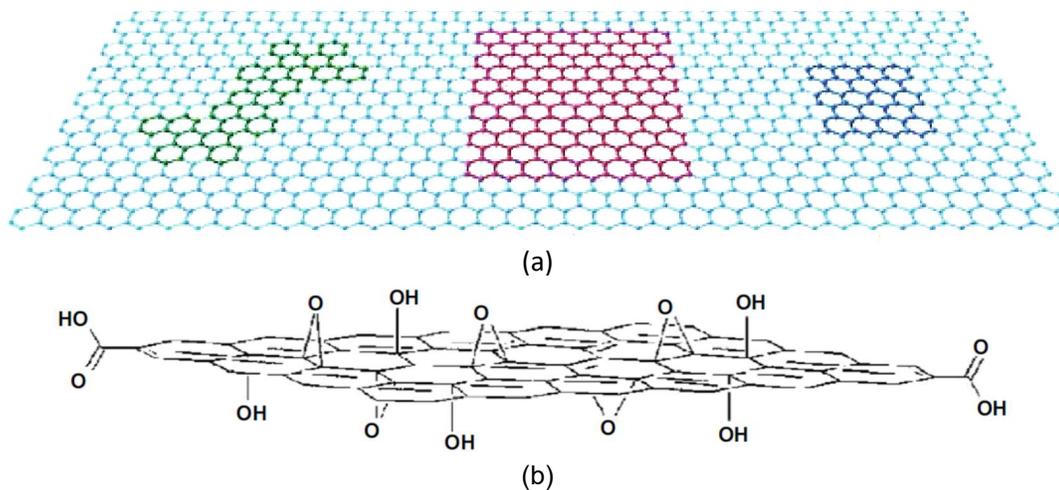


Fig. 2. (a) Estructura laminar del Grafeno, (b) Óxido de grafeno.¹⁹

MATERIALES Y MÉTODOS

Para la síntesis del óxido de grafito se siguió el método Hummer's. Se mezclaron 69mL de ácido sulfúrico (RA ACS), 3g de hojuelas de grafito (Aldrich, 99%) y 1.5g de nitrato de sodio (Aldrich, 99%), enfriándose la mezcla a 0°C. Se añadieron lentamente 9g de permanganato de potasio (Aldrich, 99%), evitando que la temperatura subiera más de 20°C. Después se calentó la mezcla a 35°C y se agitó por 30min. Al cumplirse ese tiempo, se añadieron lentamente 138mL de agua destilada. Se volvió a calentar la mezcla, pero ahora a 98°C por 15min. Después se enfrió utilizando un baño de agua y se agregó una solución de 420mL con una relación de agua:peróxido de hidrógeno de (**100:3**). El ácido remanente se separó ultracentrifugando a una velocidad de 9000rpm por 30min; se realizaron varias repeticiones, lavando en cada una de ellas con agua hasta alcanzar un pH de 7. La muestra se secó a 80°C para eliminar el agua remanente. Para la obtención del óxido de grafeno se disolvieron 10g del óxido de grafito previamente obtenido, en 50mL de agua destilada. La solución se sometió a ultrasonido por 30min., exfoliándose de esta manera las láminas del óxido de grafeno, GO, disperso en agua.

Para el extracto de neem se seleccionaron y recolectaron las hojas directamente de árboles plantados en la Facultad de Agronomía, campus Marín, de la Universidad Autónoma de Nuevo León; se lavaron y secaron a temperatura ambiente por 24h para después pulverizar las hojas secas. El polvo fino de neem se mezcló con agua a 50°C para proceder en seguida a la extracción por 3h mediante un equipo de reflujo.

Para la síntesis *in situ* de los composites se pesaron 3.7 g de isopropóxido de titanio (Aldrich, 99%), los cuales se disolvieron en 50mL de agua destilada. Aparte, se mezclaron 5mL de una solución de 1.2% de GO con 5mL de extracto de Neem, esta mezcla se añadió a la solución del precursor del óxido metálico y se agitó por 1h. Después se añadió lentamente 5mL de hidróxido de sodio 1M (Fermont) para precipitar el producto y obtener un pH de 4. Se continuó con la agitación por 24h para su completa reacción.

Para la caracterización estructural del óxido de grafeno y del composite TiO₂-GO se utilizó un difractómetro de rayos X (Empyrean, Panalytical) con radiación de Cu K α ($\lambda = 1.5406\text{\AA}$, V=45Kv, I=40mA); las mediciones se realizaron en un rango de $2\theta=1^\circ$ a 70° con una hendidura de divergencia de 0.76mm. Se realizó espectroscopía de UV Vis con reflectancia difusa en muestras sólidas de GO y del composite TiO₂-GO, usando una esfera de integración (Cary Series, Agilent Technologies). Para el análisis se realizó un barrido de 100 a 800nm. La caracterización morfológica de las muestras de GO se llevó a cabo utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (NOVA Nano SEM 200, FEI). Se trabajó al vacío con un voltaje máximo de 10 kV. Las muestras en polvo se colocaron sobre una cinta conductora de grafito. Para las muestras de GO se utilizó también un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (Titan, FEI), con un voltaje de aceleración de 200 kV. Las muestras fueron pulverizadas en mortero de ágata hasta obtener partículas finas, para posteriormente ser depositadas en rejillas de cobre para su observación.

La técnica de espectroscopia Raman (DXR Raman Microscope, Thermo Scientific) permitió medir los cambios en el GO referentes a la concentración relativa de los defectos locales o desordenes en las hibridaciones características del carbono, así como para determinar las señales características de los modos vibracionales, rotacionales y otros de baja frecuencia del carbono. Se realizaron pruebas fotocatalíticas al composite TiO₂-GO degradando el colorante orgánico rodamina B. Se trabajó con una disolución de 5ppm de rodamina B en un volumen inicial de 250mL. La fuente de irradiación fue una lámpara de Xenón de 5600K con un flujo luminoso de 85,000 luxes y radiación heterocromática. Se realizó una curva de calibración usando estándares de RhB previamente preparados para obtener una relación entre la concentración de RhB y la absorbancia registrada. La cantidad utilizada de fotocatalizador fue de 100mg, los cuales se dispersaron en la solución de rodamina B mediante ultrasonido durante 30min; en seguida se alimentó la mezcla al reactor y se agitó por 1h para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción del fotocatalizador. Se tomaron muestras para su análisis por UV vis cada 30min hasta que la rodamina B pierde su color, considerando que se ha degradado totalmente.

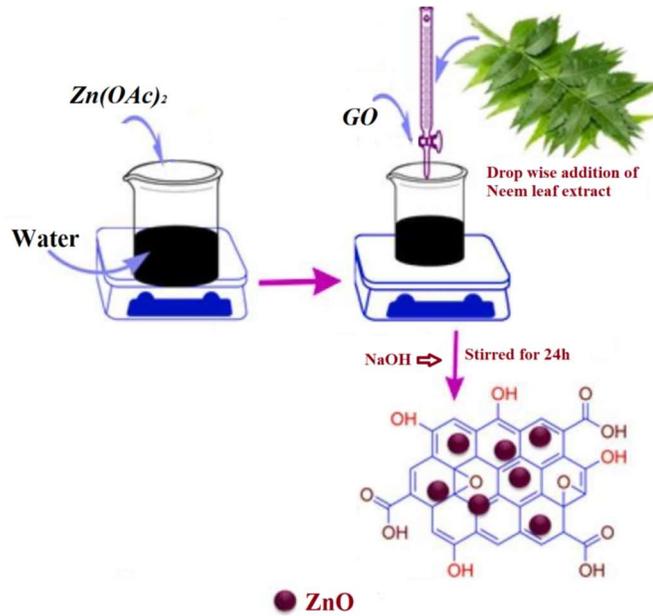


Fig. 3. Esquema de síntesis *in situ* de los composites.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización del GO. En la figura 4 se presenta el espectro Raman del grafito y del óxido de grafeno. El grafito presenta dos bandas características, la denominada banda D en la posición 1385 cm⁻¹, asociada al desorden en este tipo de estructuras, y la denominada banda G, en la posición 1600 cm⁻¹ asignada al estiramiento de enlace de los pares de átomos de carbono sp². La intensidad muy pequeña de la banda D en el grafito es indicativo de una estructura muy ordenada, con pocos defectos e impurezas. En el óxido de grafeno, la banda D, tiene un pequeño corrimiento hacia el valor de 1372 cm⁻¹, se ensancha y crece en intensidad, debido a la introducción de defectos (grupos oxigenados) en la estructura del material. La banda G también se ensancha. Esta banda se localiza de nuevo en 1600 cm⁻¹.²²

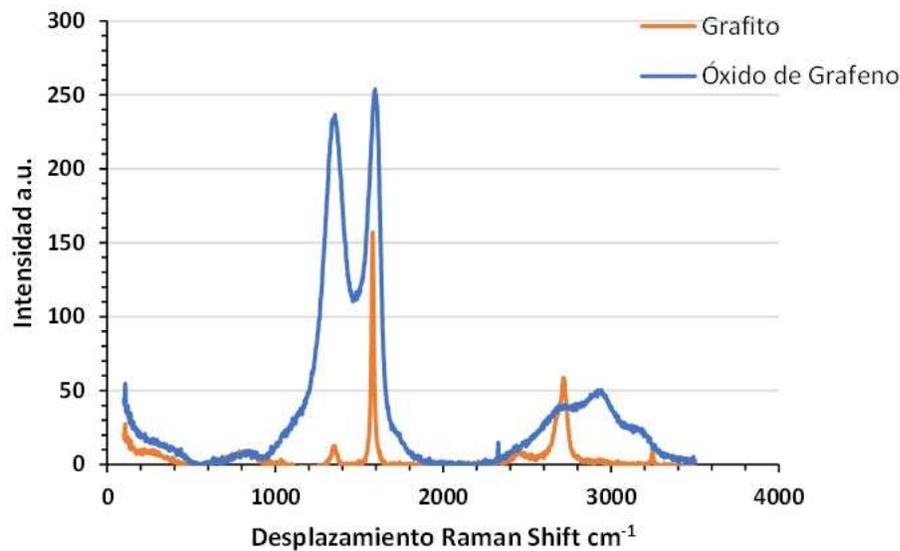


Fig. 4. Espectro Raman del grafito y del óxido de grafeno.

En la figura 5 se muestra un difractograma de rayos X del grafito y del GO. Se puede apreciar que el grafito exhibe un alto grado cristalino, con un pico fuerte y agudo a 26.38° que corresponde a la difracción del plano (002) con una distancia interplanar de 3.36 Å. A su vez, el óxido de grafeno presenta un pico a 11.8° que corresponde a la reflexión (001), indicando esto que el grafito ha sido parcialmente oxidado. Se observa un incremento en la distancia interplanar, pasando a 7.31-7.91 Å, debido a los grupos funcionales de oxígeno que se anclan en la superficie y bordes de la capa de grafeno durante su oxidación. El pico característico del grafito a 26° se repite, debido precisamente a la presencia de las capas de este material.²²

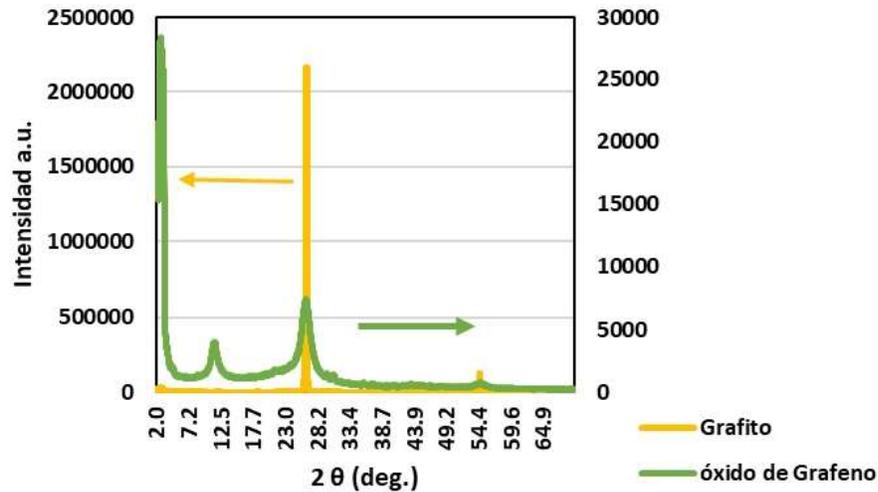


Fig. 5. Difractograma de grafito y óxido de grafeno.

La figura 6 presenta el espectro infrarrojo del GO. Se puede visualizar un pico alrededor de 3450 cm⁻¹ que corresponde a la vibración del grupo OH; a 1600 cm⁻¹ está la señal del grupo C=O. A 1100 cm⁻¹ se detecta la señal de tensión de enlace de C-H dónde también se encuentra la señal de estiramiento del enlace C-O y a 500 cm⁻¹ se encuentra la señal tipo flexión de enlace C-C.^{22,23}

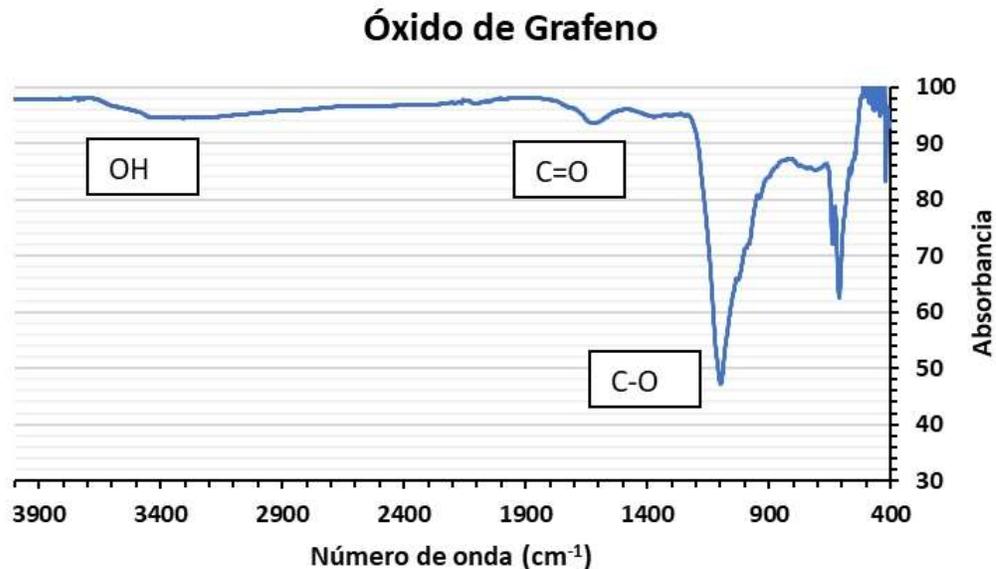


Fig. 6. Espectro FTIR del GO.

El espectro de UV Vis del GO se muestra en la figura 7, con la cual se puede determinar la longitud de onda máxima de la absorción del óxido de grafeno, λ_{max} , la cual se encuentra a 230nm, sitio donde ocurre la transición π - π^* de los enlaces C-C. Otro pico está a 285nm, el cual describe la transición n- π^* de los enlaces C=O.^{24,25}

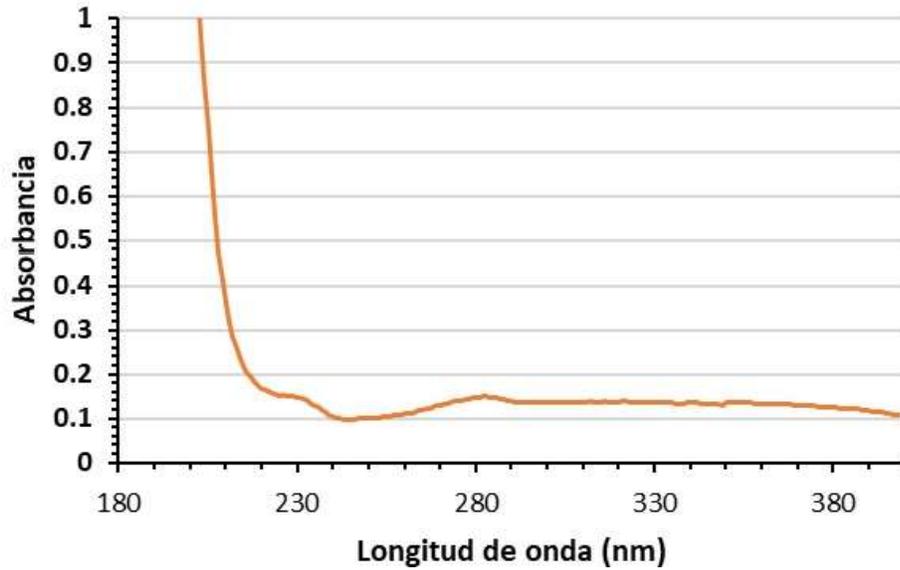


Fig. 7. Espectro UV Vis del GO.

En la figura 8 se muestran las láminas de GO, vistas a través de microscopía electrónica de barrido, en donde se detectan dobleces pudiendo ser láminas de óxido de grafeno superpuestas.

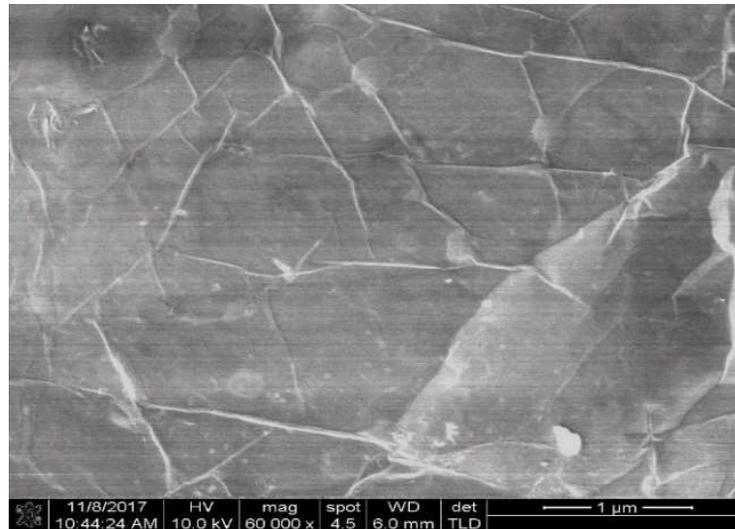


Fig. 8. Micrografías de SEM del óxido de grafeno.

Con estos resultados se comprueba la oxidación del grafito y su exfoliación en capas, formando el óxido de grafeno.

Caracterización del composite TiO₂-GO.

En la figura 9.a se presentan los patrones de difracción del TiO₂, en su forma anatasa,^{26,27,28} mientras que en la figura 9.b se observa el difractograma de TiO₂-GO, donde se observa un pico característico a 11.8° debido al tratamiento de oxidación del grafito, a 25° se traslapa el pico de grafito al pico característico del TiO₂ a 25.3° por lo cual su intensidad no es muy grande. El pico de difracción a 20°, con una intensidad muy grande, no está relacionado con el semiconductor ni con el óxido de grafeno, por lo que muy posiblemente se deba a contaminación de la muestra.²⁹

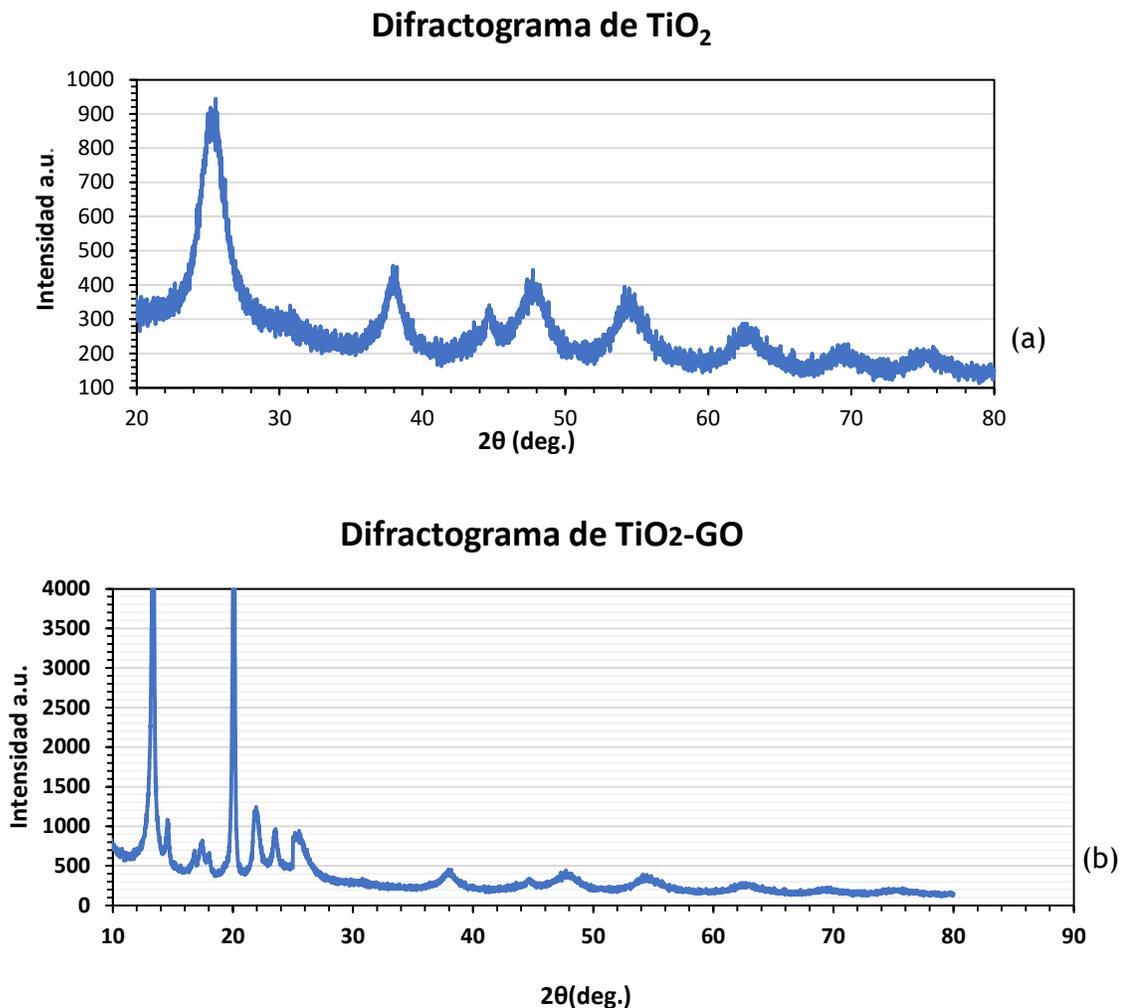


Fig. 9 Difractograma de (a) TiO₂ y (b) TiO₂-GO.

La figura 10 muestra el espectro infrarrojo del composite TiO₂-GO en donde podemos apreciar que no solo permanecen los picos de absorción ya mencionados para el GO (figura 6), sino que también aparecen los picos particulares del TiO₂, en la región a bajos números de onda, que representan el grupo Ti-O-Ti.³⁰

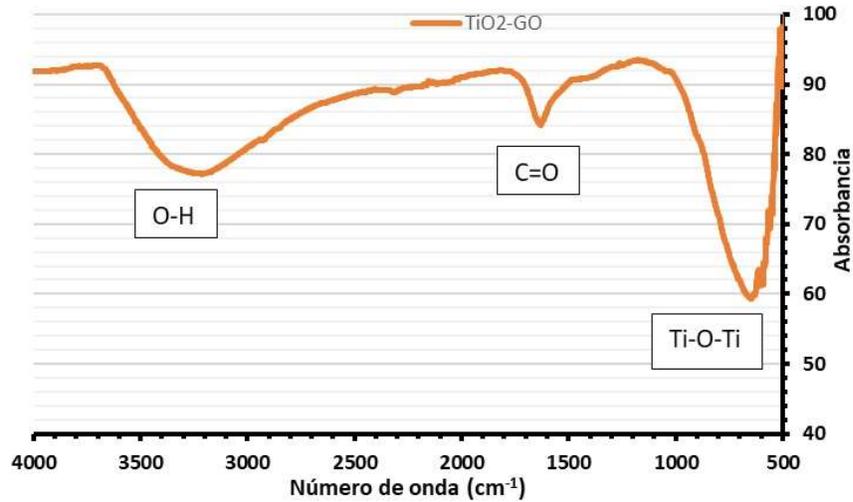


Fig. 10. Espectro de Infrarrojo del composite TiO₂-GO.

En la figura 11 se presenta un grano de la partícula micrométrica de TiO₂-GO en forma triangular, asimismo se muestra el análisis elemental realizado al composite, observándose un porcentaje elevado de Ti (color azul) y de oxígeno (color verde), correspondiendo esta zona al TiO₂, mientras en las fronteras se observa carbono (rojo) y de nuevo oxígeno, siendo ésta una zona donde está el óxido de grafeno.

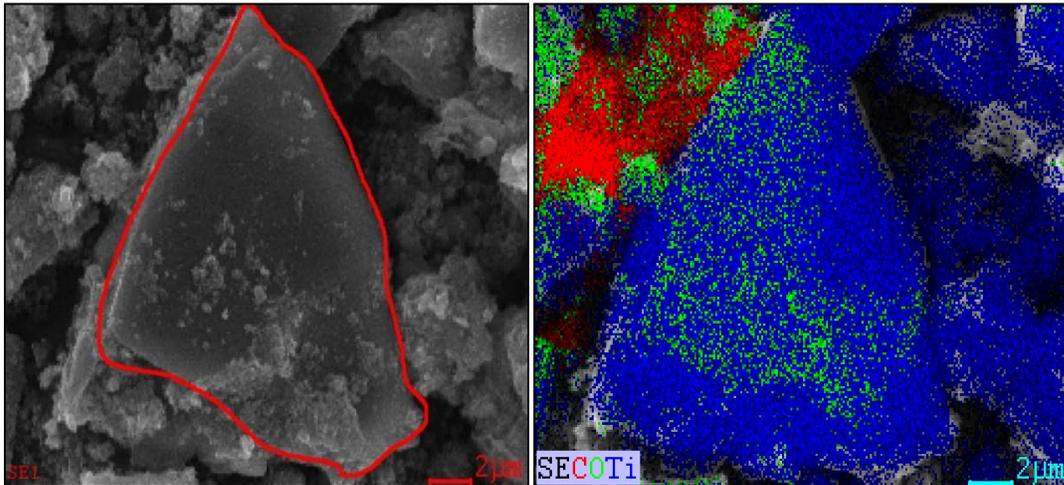


Fig. 11. Micrografías de TiO₂-GO.

En la figura 12 se presentan los espectros de UV-Vis de TiO₂ y TiO₂-GO; la absorbancia del composite presenta un ligero desplazamiento hacia mayores longitudes de onda debido al óxido de grafeno, pasando de 340nm para el TiO₂ a 357 nm para el TiO₂-GO. El valor calculado del bandgap.³¹ para el composite disminuye, pasando de 3.65 eV para el TiO₂ puro a 3.47 eV. Estos valores si bien siguen la tendencia, están un poco alejados de los reportados en la literatura.^{15,32,33}

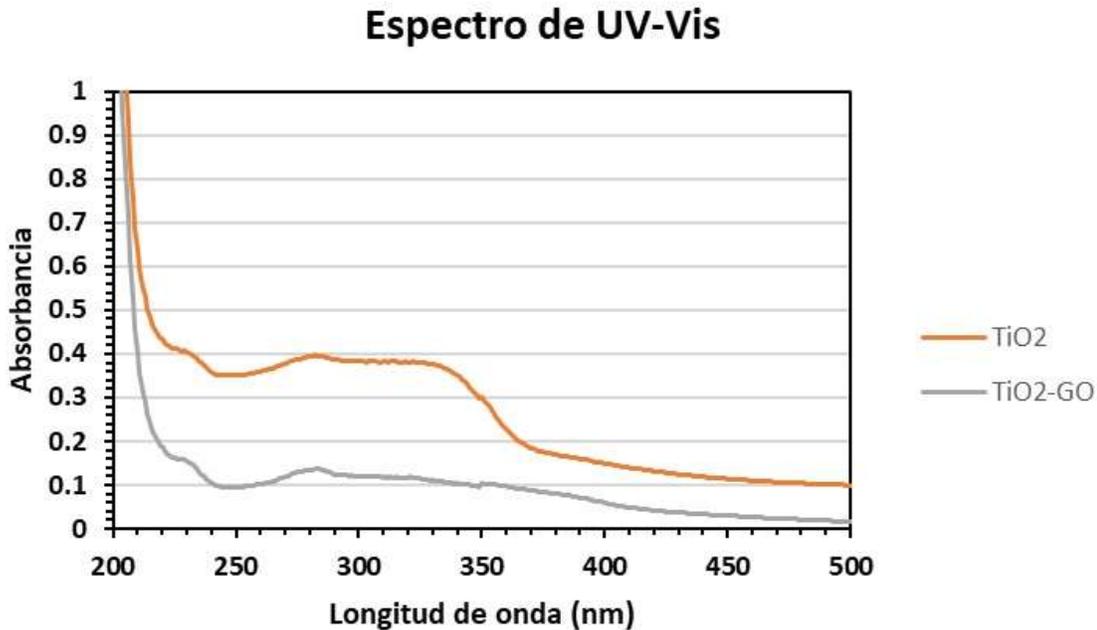


Fig. 12. Espectro de UV-Vis de TiO₂ y TiO₂-GO.

Antes de realizar las pruebas de fotocatalisis, se realizó una curva de calibración para obtener una relación que permitiera calcular la concentración de RhB en función de la absorbancia registrada. Se prepararon soluciones de RhB a distintas concentraciones (0.5, 1, 2, 4, 6, 8 y 10 ppm) y se colocaron en celdas de vidrio de 45 x 12.5 x 12.5 mm. Las celdas se colocaron dentro del espectrofotómetro ajustado a una longitud de onda de 554nm, longitud a la cual la RhB registra máxima absorción, y se obtuvieron sus absorbancias correspondientes.¹² Para observar el efecto aislado de la radiación emitida por la lámpara de Xenón en la solución acuosa de RhB 5ppm se realizó una prueba irradiando 250mL de la solución en ausencia de fotocatalizador, no observándose una variación significativa en la concentración, descartándose el fenómeno de fotólisis durante ese intervalo de tiempo.

En la figura 13 se presenta la degradación de la rodamina B usando el composite TiO₂-GO. Mientras que el semiconductor puro degrada el 90% de RhB en casi 150 min, el composite solo ocupa 60 min. Lo anterior, muy probablemente debido a la mayor área superficial del composite, aumentando la cantidad de especies adsorbidas en la superficie del TiO₂-GO.

Graficando $-\ln(C/C_0)$ vs tiempo, figura 14, se obtiene una serie de datos con una tendencia aparentemente lineal, lo que sugiere que la reacción de descomposición de RhB es de primer orden, siguiendo el modelo de Langmuir-Hinshelwood, en donde la pendiente de la recta representa la constante de velocidad (k) aparente de la reacción fotocatalítica. El tiempo de vida media ($t_{1/2}$), es decir, el tiempo en el cual la concentración del contaminante orgánico llega a la mitad de su concentración inicial (C_0), se puede calcular con la relación

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

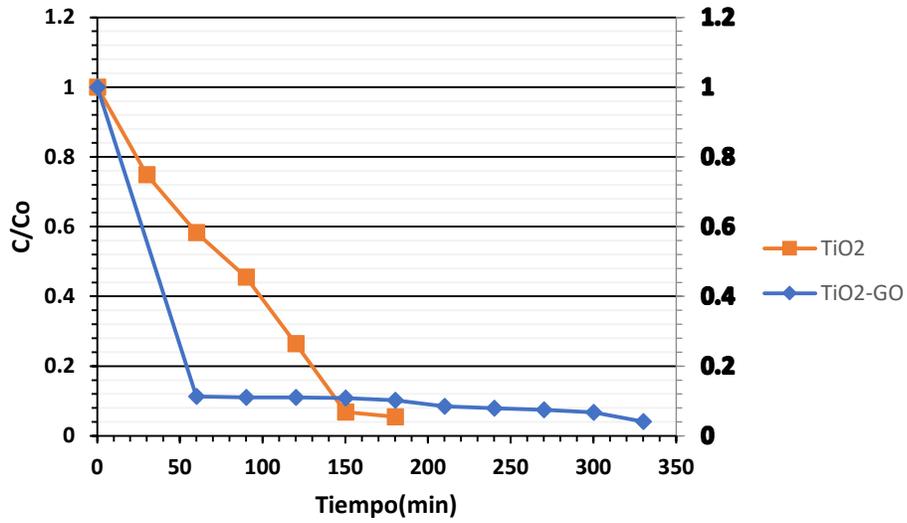


Fig. 13. Degradación de Rodamina B utilizando TiO₂ y TiO₂-GO.

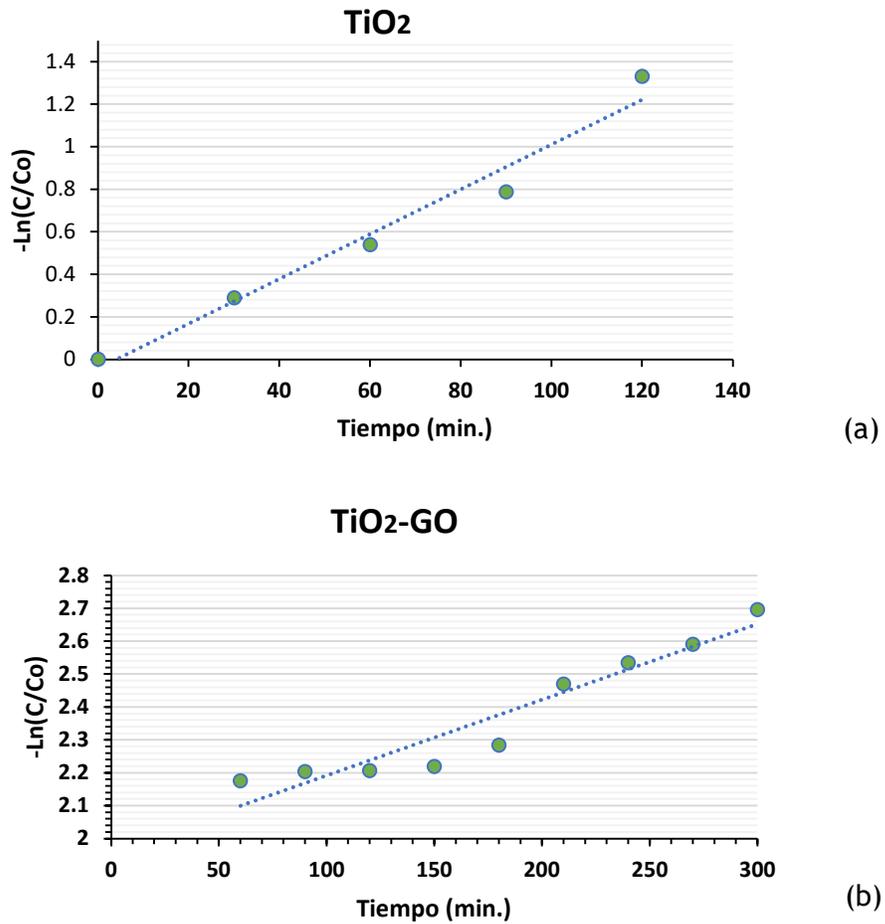


Fig. 14. Logaritmo natural de (C/C_0) versus tiempo de reacción para (a) TiO₂ y (b) TiO₂-GO.

La tabla I presenta los parámetros cinéticos de la reacción de descomposición de la rodamina B.

Tabla I. Parámetros cinéticos de la descomposición de RhB ajustados a la ecuación de Langmuir-Hinshelwood.

Fotocatalizador	Constante de Velocidad (k) min ⁻¹	Tiempo de vida media (t _{1/2}) min
TiO ₂	1.05 x 10 ⁻²	66
TiO ₂ -GO	2.3 x 10 ⁻²	30

CONCLUSIONES

Utilizando técnicas de química verde fue posible desarrollar un método para sintetizar *in situ* composites de óxidos metálicos con óxido de grafeno, usando como agente reductor un extracto de las hojas de la planta Neem (*azadirachta indica*). Los composites sintetizados de esta manera exhibieron cambios de morfología, porosidad y de propiedades de catalizador respecto a la de los óxidos metálicos.

La incorporación de GO a las partículas de los óxidos metálicos mejoró la actividad fotocatalítica de éstos, debido a un incremento en el área superficial en las muestras; la capacidad de conducción electrónica del GO ayudó a disminuir la recombinación de cargas y huecos durante el proceso de excitación de electrones de la banda de valencia de las partículas de los óxidos metálicos.

Durante la descomposición fotocatalítica de la rodamina B, RhB, el composite de TiO₂-GO presentó buenos resultados, ya que logró la degradación del 90 % de la rodamina B en un tiempo de 60 min, comparados con los 150 min que tarda el TiO₂ puro.

REFERENCIAS

- Lin L, Yang H and Xu X (2022) Effects of Water Pollution on Human Health and Disease Heterogeneity: A Review. *Front. Environ. Sci.* 10:880246. doi: 10.3389/fenvs.2022.880246.
- United Nations, The United Nations World Water Development Report 2021: Valuing Water. *UNESCO* (2021) Paris.
- Ismail Muhammad et al, Pollution, Toxicity and Carcinogenicity of Organic Dyes and their Catalytic Bio-Remediation, *Current Pharmaceutical Design*, Volume 25, Number 34, 2019, pp. 3645-3663(19). <https://doi.org/10.2174/1381612825666191021142026>.
- Aklilu Azanaw, Bantamlak Birlie, Bayu Teshome, Muluken Jemberie, Textile effluent treatment methods and eco-friendly resolution of textile wastewater, *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, Volume 6, 2022,100230. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2022.100230>
- Zainab Mohammad Saigl, Various Adsorbents for Removal of Rhodamine B Dye: A Review, *Indones. J. Chem.*, 2021, 21 (4), 1039 – 1056. <https://doi.org/10.22146/ijc.62863>.
- Swetha Saravanan, Femina Carolin C, P. Senthil Kumar, B. Chitra, Gayathri Rangasamy, Biodegradation of textile dye Rhodamine-B by *Brevundimonas diminuta* and screening of their breakdown metabolites, *Chemosphere*, Volume 308, Part 1, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136266>.
- Giraldo L., Mejía Edwin., and Arango J., La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales, *Lasallista de investigación* Vol. 1, 2015, 83-91.
- Kavya Bisaria, Surbhi Sinha, Rachana Singh, Hafiz M.N. Iqbal, Recent advances in structural modifications of photo-catalysts for organic pollutants degradation – A comprehensive review, *Chemosphere*, Volume 284, 2021,131263, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131263>.
- T. Velepini, et al, Recent developments in the use of metal oxides for photocatalytic degradation of pharmaceutical pollutants in water—a review, *Materials Today Chemistry*, Volume 19, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100380>.
- Djurišić, A.B., Y.H. Leung, and A.M.C. Ng, Strategies for improving the efficiency of semiconductor metal oxide photocatalysis. *Materials Horizons*, 2014. 1(4): p. 400-410.

11. Gerardo Flores; Incremento en la actividad fotocatalítica de nanopartículas de ZnS mediante la incorporación de rGO por química verde; *MSc Thesis, Universidad Autónoma de Nuevo León, México*, 2019.
12. Noé Gaspar; Síntesis verde, caracterización y evaluación de la actividad fotocatalítica de los composites ZnO-GO y TiO₂-GO; *MSc Thesis, Universidad Autónoma de Nuevo León, México*, 2020.
13. Zhang, Y., et al., Graphene transforms wide band gap ZnS to a visible light photocatalyst. The new role of graphene as a macromolecular photosensitizer. *ACS nano*, 2012. 6(11): p. 9777-9789. <https://doi.org/10.1021/nn304154s>.
14. Nidhi Verma, Tejpal S. Chundawat, Harish Chandra, Dipti Vaya, An efficient time reductive photocatalytic degradation of carcinogenic dyes by TiO₂-GO nanocomposite, *Materials Research Bulletin*, Volume 158, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2022.112043>.
15. María C. Nevárez-Martínez *et al*; Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO₂; *Avances en Química*, vol. 12, núm. 2-3, pp. 45-59, 2017.
16. Kumaran, V., P. S., Konga, A. K., Ponniah, G. (2020). Photocatalytic Degradation of Synthetic Organic Reactive Dye Wastewater Using GO-TiO₂ Nanocomposite. *Polish Journal of Environmental Studies*, 29(2), 1683-1690. <https://doi.org/10.15244/pjoes/109027>.
17. Daniela C. Marcano et al, Improved Synthesis of Graphene Oxide, *ACS Nano*, Vol.4, No 8, 2010, pp 4806-4814. <https://doi.org/10.1021/nn1006368>.
18. Nadeem Baig, Irshad Kammakakam, Wail Falath, Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges, *Mater. Adv.*, 2021, 2, 1821-1871. <https://doi.org/10.1039/D0MA00807A>.
19. Abdelrahman Brakat, Hongwei Zhu; Nanocellulose - Graphene Hybrids: Advanced Functional Materials as Multifunctional Sensing Platform; *Nano-Micro Lett.* (2021) 13:94.
20. Tseng I., Sung Yu., Chang P., and Wei S., Photocatalytic Performance of Titania Nanosheets Templated by Graphene Oxide, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2017, Vol. 339, pp 1-11. <http://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.01.036>.
21. Shraban Kumar Sahoo *et al*; Biological synthesis of GO-MgO nanomaterial using Azadirachta indica leaf extract: A potential bio-adsorbent for removing Cr(VI) ions from aqueous media; *Biochemical Engineering Journal*, Vol. 177 (2022) 108272.
22. G Surekha et al, 2020, FTIR, Raman and XRD analysis of graphene oxide films prepared by modified Hummers method, *J. Phys.: Conf. Ser.* 1495 01201. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1495/1/012012>.
23. Çiplak, Zafer, Karabudak Yildiz, Nuray, Çalimli, Ayla. (2014). Investigation of Graphene/Ag Nanocomposites Synthesis Parameters for Two Different Synthesis Methods. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 23. 361-370. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2014.894025>.
24. Jagpreet Singh et al; Facile Synthesis of High Lateral Graphene Oxide Sheets for Visible Light-driven Photocatalytic Degradation of Industrial Dyes towards water treatment applications; (2020) doi:10.21203/rs.3.rs-127571/v1.
25. Leila Shahriary, Anjali A. Athawale, Graphene Oxide Synthesized by using Modified Hummers Approach, *International Journal of Renewable Energy and Environmental Engineering*, Vol. 02, No. 01, 2014, pp 58-63.
26. D. K. Calvo Ramos et al., Obtaining and Characterization of TiO₂-GO Composites for Photocatalytic Applications, *International Journal of Photoenergy*, vol. 2020, Article ID 3489218, 9 pages, 2020. <https://doi.org/10.1155/2020/3489218>.
27. Mahima Sharma, Kannikka Behl, Subhasha Nigam, Monika Joshi, TiO₂-GO nanocomposite for photocatalysis and environmental applications: A green synthesis approach, *Vacuum*, Vol. 156, 2018, pp 434-439, <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.08.009>.
28. S Setiawan et al., Microwave-Assisted Synthesis of TiO₂GO Composite and Its Adsorption-Photocatalysis Property under Visible Light, 2021 *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 1143 012055. DOI 10.1088/1757-899X/1143/1/012055.

29. Habibi Jetani, G., Rahmani, M.B. TiO₂/GO nanocomposites: synthesis, characterization, and DSSC application. *Eur. Phys. J. Plus* 135, 720 (2020). <https://doi.org/10.1140/epjp/s13360-020-00739-4>.
30. Weihang Li, Bojun Song, Shirui Zhang, Fan Zhang, Chang Liu, Nan Zhang, Huiling Yao and Yuanchang Shi; Using 3-Isocyanatopropyltrimethoxysilane to Decorate Graphene Oxide with Nano-Titanium Dioxide for Enhancing the Anti-Corrosion Properties of Epoxy Coating; *Polymers* 2020, 12, 837; doi:10.3390/polym12040837.
31. Ibañez, J.G., O. Solorza, and E. Gomez-del-Campo, Preparation of semiconducting materials in the laboratory: Production of CdS thin films and estimation of their band gap energy, *Journal of Chemical Education*, 1991. 68(10): p. 872.
32. Timoumi, A. (2018) Reduction Band Gap Energy of TiO₂ Assembled with Graphene Oxide Nanosheets. *Graphene*, 7, 31-38. <https://doi.org/10.4236/graphene.2018.74004>.
33. Štengl et al.: TiO₂-graphene oxide nanocomposite as advanced photocatalytic materials. *Chemistry Central Journal*, 2013, 7:41. doi:10.1186/1752-153X-7-41.