



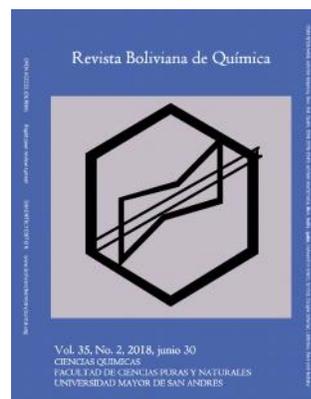
SYNTHESIS AND EVALUATION OF COMPOSITE MATERIAL SnS₂/GO AND ITS APPLICATION AS PHOTOCATALYST OF CYANIDE IONS

SINTESIS Y EVALUACION DE MATERIALES COMPUESTOS DE SnS₂/GO PARA SU APLICACIÓN COMO FOTOCATALIZADORES DE IONES CIANURO

Received 02 14 2018
Accepted 06 25 2018
Published 06 30 2018

Vol. 35, No.2, pp. 54-63, May./Jun. 2018
Revista Boliviana de Química

35(2), 54-63, May./Jun. 2018
Bolivian Journal of Chemistry



Full original article

Peer-reviewed

Karen Palabral^{1,*}, Eduardo Palenque², Mario Blanco³, Rodny Balanza⁴, Edgar Cardenas¹, Saúl Cabrera^{1,*}

¹Department of Chemical Sciences, Instituto de Investigaciones Químicas IIQ, Laboratorio de Ciencia de Materiales, School of Pure and Natural Sciences FCPN, Universidad Mayor de San Andrés UMSA, P.O. Box 303, Calle Andrés Bello s/n-Edificio IIQ, Ciudad Universitaria Cota Cota, Phone +59122795878, La Paz, Bolivia, <http://cienciasquimicas.umsa.bo/>

²Department of Physics, Instituto de Investigaciones Físicas IIF, Laboratorio de Materia Condensada, School of Pure and Natural Sciences FCPN, Universidad Mayor de San Andrés UMSA, Calle Andrés Bello s/n-Edificio IIF, Ciudad Universitaria Cota Cota, Phone +59122792622, La Paz, Bolivia, <http://www.fiumsa.edu.bo/>

³Department of Geology, Instituto de Investigaciones Geológicas y del Medio Ambiente IIGMA Laboratorio de Caracterización Estructural de Minerales, Universidad Mayor de San Andrés UMSA Campus Universitario, Calle Andrés Bello s/n, Cota-Cota, Phone +59122793392, La Paz, Bolivia

⁴Department of Metallurgical Engineering, Instituto de Investigaciones Metalúrgicas y Materiales IIMM, Universidad Mayor de San Andrés UMSA, Campus Universitario, Calle Andrés Bello s/n, Cota-Cota, Phone +59122210402, La Paz, Bolivia

Keywords: Grafene oxide, Hydrothermal/atrane method, Stannatran complexes.

ABSTRACT

Lamellar graphene oxide (GO) was obtained by the modified Hummers method with an average size of $9 \pm 3 \mu\text{m}$ and tin sulphide (SnS₂) with different sizes between $60 \pm 20 \text{ nm}$ and $375 \pm 50 \text{ nm}$ by the innovative method hydrothermal/atrane. Based on these methods, a SnS₂/GO composite was synthesized. This product has been evaluated as a photocatalyst for degradation of CN^- ions under standardized conditions with visible electromagnetic radiation. The degradation capacity of the materials obtained are presented in the order SnS₂/GO > SnS₂ > GO.

*Corresponding author: karen.xpv@gmail.com; scabrera@umsa.bo



RESÚMEN

Se ha obtenido óxido de grafeno (GO) laminar por el método de Hummers modificado con un tamaño medio de 9 ± 3 μm y sulfuro de estaño (SnS_2) con distinto tamaño medio entre 60 ± 20 nm hasta 375 ± 75 nm por el método innovador hidrotermal/atranado. En base a estos métodos se sintetizó un material compuesto SnS_2/GO . Este producto fue evaluado como fotocatalizador para la degradación de iones CN^- en condiciones estandarizadas con radiación electromagnética visible. La capacidad de degradación de los materiales obtenidos presentan el orden $\text{SnS}_2/\text{GO} > \text{SnS}_2 > \text{GO}$.

INTRODUCCIÓN

El creciente interés en la aplicación de semiconductores para la degradación de contaminantes, los cuales son peligrosos para la vida humana y el medio ambiente debido a que no se pueden degradar de manera natural [1], promueve el desarrollo de nuevos materiales.

El TiO_2 es el semiconductor más aplicado en procesos de fotocatálisis ambiental debido a su bajo costo, alta actividad y excelente estabilidad fotoquímica, sin embargo, el TiO_2 es activo en la región del espectro de radiación del ultravioleta (banda gap de 3,2 eV) [2,3]. Con el propósito de obtener catalizadores más eficientes ante la radiación electromagnética, actualmente se está desarrollando nuevos fotocatalizadores capaces de reaccionar con radiación de la región del visible [1,2,14].

El semiconductor SnS_2 presenta una banda de energía de $\sim 2,2$ eV activa en luz visible [4], por otro lado, las láminas de óxido de grafeno (GO) facilitan el flujo de electrones sobre la superficie de la misma [14]. Un material compuesto particulado, obtenido a partir de éstos, permite la sinergia de ambas propiedades mejorando la actividad fotocatalítica [14,16]. Actualmente, se busca métodos de síntesis que optimicen el control de la distribución, forma y tamaño de las fases presentes en el material compuesto [19].

Entre los métodos de síntesis se encuentra la ruta de los atranos, que fue desarrollada como una nueva opción en la síntesis de materiales óxidos y sulfuros semiconductores donde se pueda controlar el tamaño de partícula. Entre los derivados de alcoholes polifuncionales, uno de los más comunes es la trietanolamina (TEAH_3), este reactivo forma complejos quelados llamados atranos con una amplia variedad de metales (M) [10]. De esta forma, es posible generar una amplia variedad de atranos a partir de alcóxidos u otros reactivos de bajo costo (óxidos o sales) por simple calentamiento de los precursores en trietanolamina.

El cianuro es un compuesto altamente tóxico, el cual es desechado al medioambiente a través de efluentes acuosos por las diferentes actividades industriales relacionadas a recubrimientos metálicos, electrólisis con aluminio, gasificación del carbón, electrónicos, fibras sintéticas y plásticas, la minería y otros [5].

El presente artículo muestra la obtención del material compuesto SnS_2/GO en base a la obtención del óxido de grafeno (GO) por una modificación al método de Hummers, en ajuste con un método innovador de síntesis de sulfuro de estaño (SnS_2) (denominado método hidrotermal/atranado). El producto obtenido fue evaluado como fotocatalizador para la degradación de iones CN^- .

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de óxido de grafito y óxido de grafeno

En la Figura N° 1 se muestra los espectros de difracción de Rayos X de los productos obtenidos a partir de la oxidación del grafito [6], identificándose un pico característico a 26° correspondiente a los planos 002 ($d_{002} = 3,73$ Å) del grafito puro (Figura N° 1a), así mismo, después del tratamiento de oxidación por el método de Hummers, se observa que el pico a 26° desaparece y se forma un pico ancho a 12° característico del óxido de grafito ($d_{002} = 7,47$ Å) (Figura N° 1b) [6,7]. Finalmente, después del tratamiento de exfoliación, el producto presenta una banda ancha entre 18 y 28° característica del óxido de grafeno (Figura N° 1c), la cual indica que durante el tratamiento de ultrasonido ocurrió un reajuste de las láminas del óxido de grafito [8,15]. (Figura N° 2). En la micrografía SEM del grafito (Figura N° 3a) se puede identificar una morfología laminar, consistente con su hábito cristalino, con un tamaño de partícula medio de 45 ± 5 μm . Después de la oxidación por el método de Hummers modificado, el óxido de grafito obtenido muestra (Figura N° 3b) un tamaño de partícula promedio de 30 ± 5 μm , finalmente, después de la exfoliación por ultrasonido, las láminas se encuentran más separadas y dispersas (Figura N° 3c) consistentes con el óxido de grafeno [8,15].

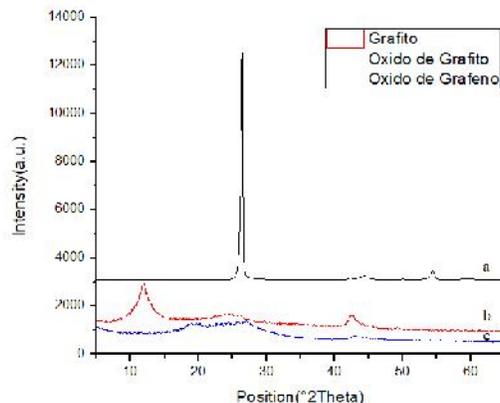


Figura N° 1. Espectros de difracción de rayos X. a) grafito puro. b) oxido de grafito. c) oxido de grafeno

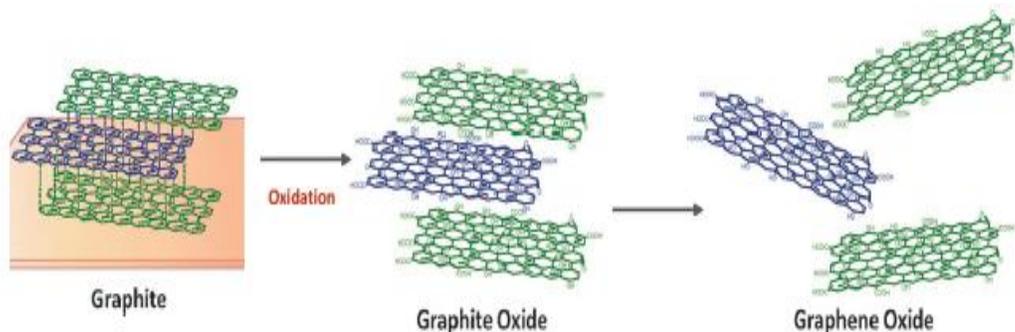


Figura N° 2. Esquema del proceso de obtención de óxido de grafeno [22]

En este último caso, según el histograma de distribución de tamaño de partícula (Figura N°4), se obtiene un tamaño medio de partícula del orden de $9 \pm 3 \mu\text{m}$. Estos resultados son consistentes con el esquema del proceso de obtención de óxido de grafeno y con los espectros de DRX, donde se observó el desplazamiento del pico a ángulos más bajos en el proceso de oxidación del grafito, y por el tratamiento de exfoliación la desaparición de esta señal con la promoción de la banda ancha característica.

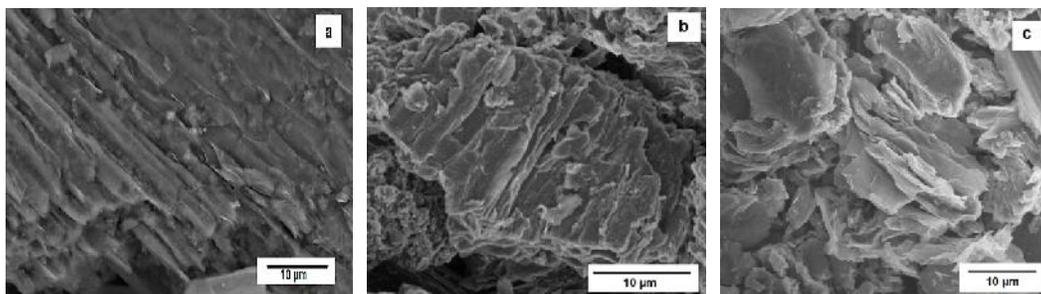


Figura N° 3. Micrografías SEM. (a) Grafito, (b) Oxido de grafito, y (c) oxido de grafeno.

Caracterización de partículas de SnS_2 obtenidas por el método hidrotérmal/atráno.

Mecanismo de formación de partículas de SnS_2 por el método innovador Hidrotérmal/atráno

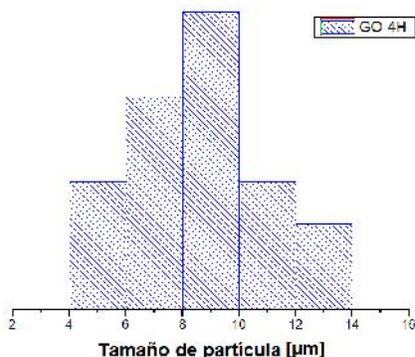


Figura N° 4. Histograma de distribución de tamaño de partícula del óxido de grafeno

El precursor estannatrano (SnTEA), se forma a partir de la disolución de una sal de estaño ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) en trietanolamina (TEAH_3) caliente ($T=140^\circ\text{C}$), donde se forman los cationes de Sn^{+4} al mismo tiempo que se vaporiza el H_2O (Reacción 1). En estas condiciones y con agitación constante se forma el complejo estannatrano (SnTEA) (Reacción 2) (Solución 1) [2,9,10,12]. El complejo estannatrano formado presenta al Sn^{+4} coordinado con tres átomos de O de los grupos etanólicos del TEA, un enlace coordinado con el par solitario del átomo de N, y en su posición apical a un átomo Z (donde $Z = \text{Cl}, \text{TEAH}_3$) (Figura N° 5) [11]. La estructura quelante del complejo estannatrano promueve su estabilidad en solución acuosa [9].

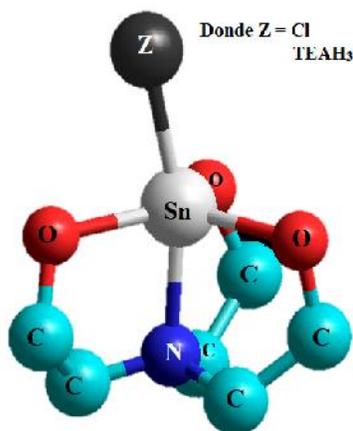
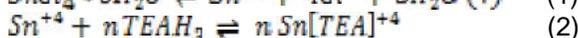
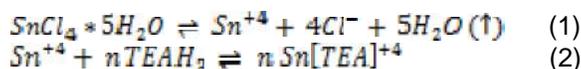
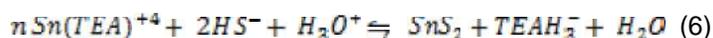
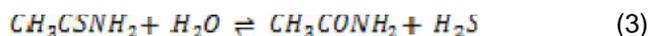


Figura N° 5. Complejo estannatrano (autoria propia)

El azufre proviene de la disolución de la tioacetamida en medio acuoso (solución 2). La mezcla de las soluciones 1 y 2 es tratada hidrotermalmente, en este proceso se produce la hidrólisis ácida de la tioacetamida, (reacción 3) que conduce a la formación de los iones HS^- y S^{-2} (reacción 4 y 5), los cuales reaccionan con los complejos estannatrano [10] produciendo la ruptura del complejo, promoviendo la formación de núcleos cristalinos de SnS_2 (reacción 6) [1, 2, 13].



Caracterización estructural del SnS_2



La Figura N° 6 muestra los espectros de difracción de rayos X de los materiales obtenidos por el método hidrotermal/atranado en función del tiempo (6, 12, 18 y 24 horas). En todos los casos se identifican señales de la fase hexagonal del SnS₂ (23-0677 CAF, a: 3,65 Å; b: 3,65 Å; c: 5,90Å), y no se identifican señales adicionales de otras fases, lo cual indica que los productos obtenidos tienen alta pureza. Para un tiempo de reacción de 6 horas en el espectro de DRX (Figura N° 6a) se puede observar picos anchos y de poca intensidad con microdominio cristalino del orden de $237 \pm 5 \text{ \AA}$, con el incremento del tiempo de hasta 24 horas (Figura N° 6d) se observan señales más intensas y agudas en el espectro de DRX con un incremento de los microdominios cristalinos hasta llegar al orden de $321 \pm 5 \text{ \AA}$.

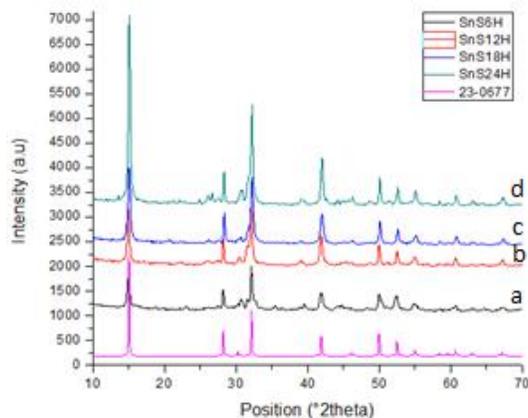


Figura N° 6. Espectros de difracción de rayos X. a) SnS₂-6H. b) SnS₂-12H. c) SnS₂-18H d) SnS₂-24H

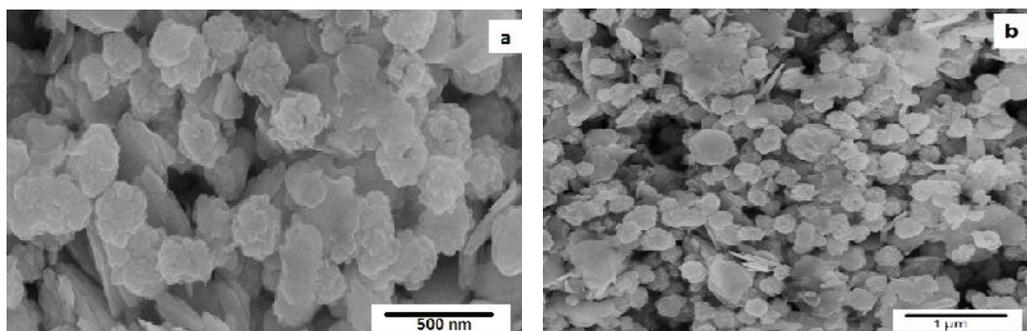


Figura N° 7. Micrografías SEM. SnS₂-6H (a) Cristal (b) Aglomerado

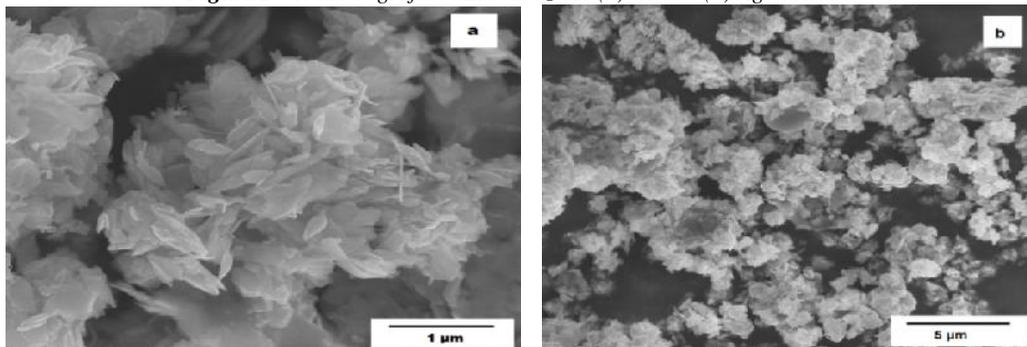


Figura N° 8. Micrografías SEM. SnS₂-24H (a) Cristal (b) Aglomerado

Las micrografías SEM muestran que los materiales de SnS₂ (Figura N° 7a) obtenidos a 6 horas son nanopartículas que se encuentran en el orden de $60 \pm 20 \text{ nm}$, en consistencia con los picos anchos y de baja intensidad identificados en difracción de rayos X (Figura n° 6a). Estas nanopartículas forman aglomerados con un tamaño medio del orden de $370 \pm 50 \text{ nm}$ (Figura N° 7b). El tamaño de partícula, como el de los aglomerados, incrementan con el tiempo hasta llegar al producto obtenido a 24 horas, donde el tamaño de las partículas medio está en el orden de $375 \pm 50 \text{ nm}$



(Figura N° 8a). Esto último es consistente con las señales más agudas observadas en los espectros de DRX (Figura N° 6d), éstas, se aglomeran con un tamaño medio del orden de $2,0 \pm 0,5 \mu\text{m}$ (Figura N° 8b) [2].

Caracterización del material compuesto SnS₂/GO obtenido por el método hidrotermal/atranó.

Mecanismo de formación del material compuesto SnS₂/GO

El material compuesto ha sido obtenido a partir de la dispersión de las partículas de óxido de grafeno exfoliadas con un diámetro medio de $9 \pm 3 \mu\text{m}$ en agua, posteriormente en esta dispersión acuosa se disuelve la tioacetamida y se adiciona la solución del complejo estannatrano. La solución es llevada a un proceso hidrotermal, en base al mecanismo descrito anteriormente, se propone la formación del SnS₂ sobre las partículas de GO disperso en la solución (esquema de formación del material compuesto SnS₂/GO propuesto - Figura N° 9).

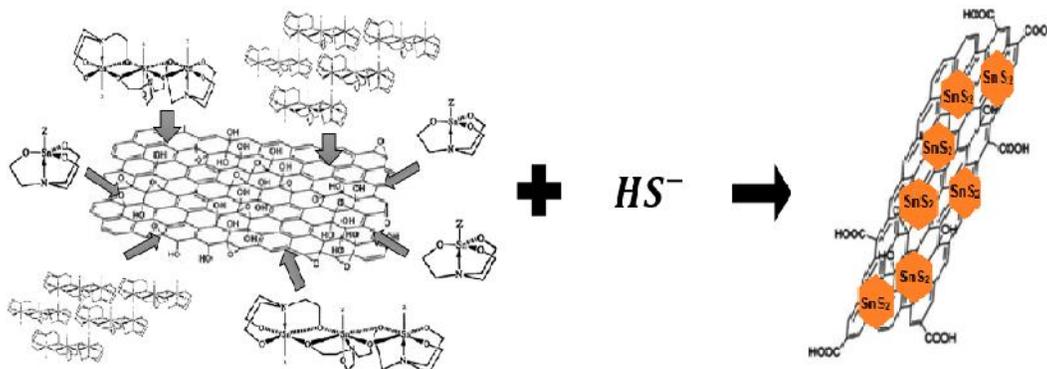


Figura N° 9. Esquema de formación del material compuesto SnS₂/GO

Caracterización estructural del material compuesto SnS₂/GO

En la figura N° 10 se observa el espectro de difracción de rayos X del material compuesto SnS₂/GO cuyas señales coinciden con los del patrón del SnS₂ (23-0677 CAF). En consistencia con el modelo propuesto, se puede indicar que durante el tratamiento hidrotermal se han formado partículas de SnS₂, las mismas han crecido con un diámetro medio de microdominio cristalino, es decir de $309 \pm 5 \text{Å}$; no se identificó la banda ancha característica del óxido de grafeno.

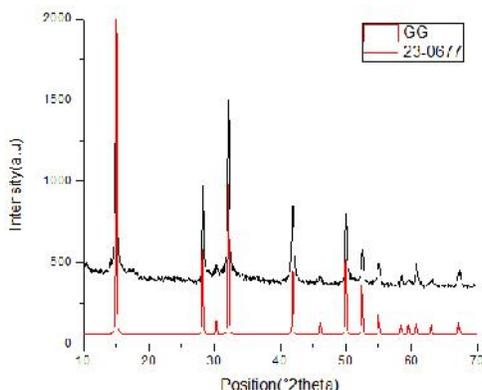


Figura N° 10. Espectro de difracción de rayos X. SnS₂/GO-24H.

En la micrografía SEM (Figura N° 11) del material compuesto se observan partículas de SnS₂ con un tamaño medio de $350 \pm 30 \text{nm}$, que forman aglomerados de un tamaño próximo a $4,0 \pm 1,0 \mu\text{m}$. El material compuesto presenta un tamaño del orden de $12,0 \pm 4,0 \mu\text{m}$, en consistencia con el tamaño de partícula del óxido de grafeno inicial ($9 \pm 3 \mu\text{m}$), y de acuerdo al modelo propuesto. Se observa que las partículas de SnS₂ se han formado y crecido en la superficie de las láminas de óxido de grafeno, recubriéndolo de manera homogénea, y es, debido a esto, el incremento de tamaño medio de partícula en el material compuesto.

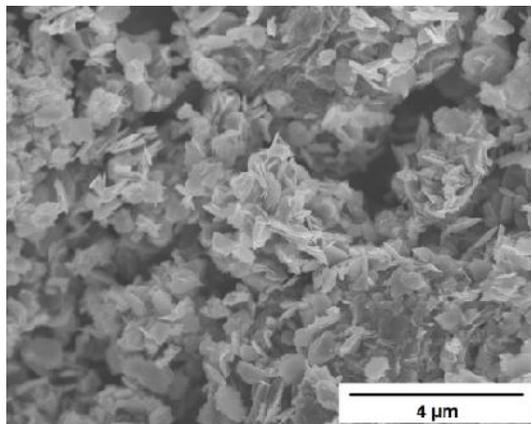


Figura N° 11. Micrografías SEM. SnS₂-24H

Pruebas fotocatalíticas

En la Figura N° 12 se muestra el comportamiento de la concentración relativa de cianuro (C/C₀) en el proceso fotocatalítico de los materiales obtenidos hasta los 140 minutos. Para el caso del óxido de grafeno puro se observa una disminución hasta un valor de 0.91 (línea azul), esta disminución en la concentración relativa no corresponde a un proceso de degradación sino a un fenómeno de adsorción de iones CN⁻ sobre las láminas de óxido de grafeno; ésto es debido a que el óxido de grafeno no es un semiconductor pero si es un adsorbente [20, 21].

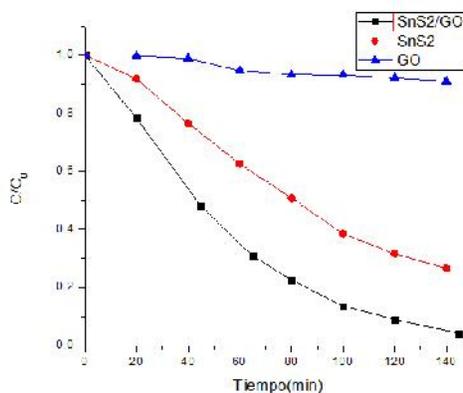
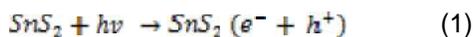


Figura N° 12. Variación de la concentración relativa (C/C₀) en función del tiempo en los procesos de degradación fotocatalítica.

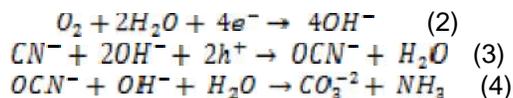
En el caso del SnS₂ puro se observa una disminución en la concentración relativa del cianuro hasta 0,266 (línea roja) con un porcentaje de eficiencia de degradación del 73,4±0,5 % donde, la irradiación de la luz visible promociona una transición de los electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción (Reacción 1), concretizando su actividad fotocatalítica en la oxidación del CN⁻.



Finalmente, en presencia del material compuesto SnS₂/GO (línea negra) se observa una disminución de la concentración relativa del cianuro hasta 0,04 (línea roja) donde el porcentaje de eficiencia de degradación es del 99,6 ± 0,5 % debido a la acción combinada de cada componente del material compuesto; se puede proponer que en el semiconductor SnS₂ se produce el salto de electrones desde la banda de valencia a la de conducción (3.2 eV). De forma sinérgica, el óxido de grafeno se constituye en un centro de recolección de electrones, promoviendo la



separación de electrones fotogenerados y huecos, evitando su recombinación [16]. Por lo tanto, el material compuesto presenta un incremento en la velocidad de reducción fotocatalítica de iones CN^- . En estas condiciones, los electrones fotogenerados reducen al oxígeno (Reacciones 2), al mismo tiempo que los huecos oxidan los iones CN^- a iones OCN^- (Reacciones 3) que se reducen a CO_3^{2-} y NH_3 (reacción 4) [14].



Para evaluar la cinética de reacción fotocatalítica se aplicó un modelo de primer orden (ecuación A), usado para procesos de degradación cuando el contaminante se encuentra en baja concentración. Los valores de las constantes globales de velocidad calculadas (Tabla N° 1), muestran que la capacidad de degradación de los materiales obtenidos presentan el orden $SnS_2/GO > SnS_2 > GO$.

$$\ln\left(\frac{c}{c_0}\right) = -kt \quad (\text{Ecuación A})$$

Tabla 1. Constantes de velocidad para cinética de primer orden

Fotocatalizador	K (h ⁻¹)	R	Eficiencia %
SnS ₂ /GO	1,31	0,99	95,8 ± 0,5
SnS ₂	0,60	0,99	73,4 ± 0,5

El material compuesto particulado sintetizado SnS₂/GO presenta una constante de velocidad de degradación de iones CN^- de 1,31 h⁻¹, aproximadamente 2,2 veces mayor que la del SnS₂ (0,6 h⁻¹), lo cual permite sugerir que un comportamiento sinérgico de cada componente en el material compuesto favorece su actividad fotocatalítica.

CONCLUSIONES

Se ha obtenido láminas de óxido de grafito (30 ± 5 μm) y óxido de grafeno (9 ± 3 μm) por una modificación al método de Hummers desde grafito. Por otro lado, se han sintetizado partículas de SnS₂ de tamaño micrométrico (375 ± 50 nm) hasta nanométrico (60 ± 20 nm) por un nuevo método innovador denominado “hidrotermal/atranco”. El sistema sinérgico de ambos métodos permitió la obtención del material compuesto SnS₂/GO con tamaños medios de 350 ± 30 nm / 9 ± 3 μm. Los materiales fueron evaluados para la degradación fotocatalítica de iones CN^- con radiación electromagnética solar. La capacidad de degradación del material compuesto SnS₂/GO (90,1 ± 0,5 %) es más alta en comparación con el SnS₂ puro, esto debido a que el GO alarga el tiempo de recombinación de electrones y huecos fotogenerados favoreciendo la disponibilidad de huecos para la reacción de oxidación del CN^- , mejorando la eficiencia fotocatalítica del sistema.

EXPERIMENTAL

Obtención de óxido de grafito y óxido de Grafeno por método de Hummers modificado

Se realizó la obtención de láminas de óxido de grafito mediante una modificación del método de Hummers. En un baño de hielo se puso un balón de 3 bocas con 45 ml de H₂SO₄ concentrado (0,844 moles) y se agregó 2 g de grafito y 6 g de KMnO₄ (0,038 moles), se calentó a 40°C durante 6 horas manteniendo agitación y temperatura constante. Terminada la oxidación, se agregó una solución de H₂O₂ (6 ml H₂O₂ al 50% con 280 ml de agua destilada) para interrumpir la reacción, se filtró y lavó el sólido resultante con 30 ml de HCl (1:10 v/v). Posteriormente se lavó con agua destilada hasta alcanzar un pH próximo a 7. El polvo resultante fue filtrado y secado a 100 °C durante 24 horas [17,18]

El óxido de grafeno exfoliado fue obtenido dispersando 0,5 g de óxido de grafito en 100 ml de agua durante 4 horas en un baño de ultrasonido. El producto resultante se filtró y seco a 100°C durante 24 horas.

Síntesis de SnS₂ por el método hidrotermal/atranco



En un vaso se colocó 2,31 ml (0,017 moles) de trietanolamina 98% y fue calentado a 140°C, se agregó 1,753 g de SnCl₄*5H₂O (0,005 moles) para formar complejos estannatranos [10], la mezcla se dejó en agitación y temperatura constante durante 1 hora (solución 1). En un vaso se disolvió 1,5026 g de tioacetamida (0,02 moles) en 100 ml de agua (solución 2), ambas soluciones se mezclaron con agitación constante y se llevó a una autoclave, a una temperatura de 180°C con una rampa variable de tiempo de 6, 12, 18 y 24 horas. Los productos obtenidos se filtraron, lavaron con alcohol y secaron a 100°C durante 12 horas [1,2].

Preparación de materiales compuestos de SnS₂/GO

Usando parámetros de síntesis de la obtención de óxido de grafeno combinados con la síntesis hidrotermal/atranos de partículas de SnS₂, se pudo obtener el material compuesto SnS₂/GO.

En la solución de óxido de grafeno disperso obtenido a partir del tratamiento de ultrasonido de 4 horas se disolvió 1,5026 g (0,02 moles) de tioacetamida, esta fue añadida a la solución de estannatranos (Solución 1) y se llevó a una autoclave a 180°C por un tiempo de 24 horas. El material compuesto obtenido fue filtrado, lavado con alcohol y secado a 100°C por 12 horas [18,1,2].

Caracterización

Los productos obtenidos fueron estructuralmente caracterizados por difracción de rayos X utilizando un difractómetro marca Rigaku-Geiger Mex, de Cu (K 1 = 1.5418 Å), su morfología fue determinada por Microscopia electrónica de barrido (XHR SEM) tomando imágenes en magnificaciones en el rango de 20X – 10000X usando un equipo Magellan 400 (FEI Company, Eindhoven, The Netherlands), a un voltaje de aceleración de electrones de 10 – 15 kV.

Pruebas fotocatalíticas

Las pruebas fotocatalíticas fueron desarrolladas en un reactor tipo batch bajo las siguientes condiciones de operación: agitación constante a 100 rev/min, temperatura promedio de 20°C, pH de la solución de CN⁻ de partida de 11, radiación de luz solar con una energía media de (5000 W/m²). La concentración de cianuro fue medida con un electrodo selectivo de cianuro HI 4109, (HANNA) y el pH con un equipo pHmetro (OAKTON).

Se preparó 500 ml de una solución de KCN a 10 ppm y se mezcló con 0,133 g de catalizador, se tomaron alícuotas de la mezcla cada 10 min de reacción. Durante todo el tiempo de fotodegradación se reguló el pH a valores mayores de 9,2 usando NaOH (5N), evitándose la formación de HCN [5]. A partir de los resultados se identificó la cinética de la reacción fotocatalítica.

RECONOCIMIENTOS

El presente trabajo ha sido desarrollado en el marco de los proyectos: “Energía e Hidrocarburos para el Desarrollo Sostenible” (financiado con fondos ASDI). Se agradece a los equipos de investigación del IGEMA, IIF e IMETMAT, que han colaborado en la caracterización estructural y morfológica de los materiales, al proyecto “Fotodegradación de cianuro en aguas residuales”, con fondos IDH – UMSA, que ha colaborado con la evaluación de la eficiencia fotocatalítica. Finalmente, al programa de becas de maestría ASDI - UMSA por el financiamiento de becas.

REFERENCIAS

1. Zhang, Y.C., Du, Z.N., Li, K.W., Zhang, M. **2011**, Size-controlled hydrothermal synthesis of SnS₂ nanoparticles with high performance in visible light-driven photocatalytic degradation of aqueous methyl orange, *Separation and Purification Technology*, 81, 101–107.
2. Zhang, Y.C., Li, J., Zhang, M., Dionysiou, D.D. **2011**, Size-Tunable Hydrothermal Synthesis of SnS₂ Nanocrystals with High Performance in Visible Light-Driven Photocatalytic Reduction of Aqueous Cr(VI), *Environ. Sci. Technol* 45, 9324–9331.
3. Sauthier, G. Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Barcelona, **2012**, Preparación y caracterización de capas delgadas y estructuras de óxido de titanio para aplicaciones fotocatalíticas, Barcelona- España.
4. Palabral, V.K., Aliaga, C.V., Ticona, C.M., Blanco, M., Palenque, E.R., Balanza, R., Mayer, F.R., Cabrera, S. **2014**, Perspectives on the Development of Interesting Metal Sulphides in Semiconductors In Bolivia, *Revista Boliviana de Química*, Vol. 31 (2), 86-102.
5. Quispe, L., Arteaga, M.D.C., Cárdenas, E., López, L., Santelices, C., Palenque, E., Cabrera, S. **2011**, Eliminación de Cianuro Mediante Sistema Combinado UV/H₂O₂/TiO₂, *Revista Boliviana de Química*. 28 (2), 113-118.



6. Wang, J., Wang, X., Wan, L., Yang, Y., Wang, S. **2010**, An Effective Method for Bulk Obtaining Graphene Oxide Solids, *Chin. J. Chem.*, 1935-1940.
7. Shahriary, L., Athawale, A.A. **2014**, Graphene Oxide Synthesized by using Modified Hummers Approach, *International Journal of Renewable Energy and Environmental Engineering*, 58-63.
8. Ghorbani, M., Abdizadeh, H., Golobostanfard, M.R. **2015**, Reduction of Graphene Oxide via Modified Hydrothermal Method, *Procedia Materials Science* 11, 326 – 330.
9. Verkade, J.G. **1994**, Main Group Atranes: chemical and structural features, *Coordination Chemistry Reviews* 137, 269-271.
10. Cabrera, S., Haskouri, J., Guillem C., La Torre, J., Beltrán-Porter, A., Beltrán –Porter D., Marcos, M.D., Amorós, P. **2000**, Generalised syntheses of ordered mesoporous oxides: the atrane route, *Solid State Sci.* 2 (4), 405-420.
11. Du, M., Yin, X., Gong, H. **2015**, Effects of triethanolamine on the morphology and phase of chemically deposited tin sulfide, *Materials Letters* 152, 40–44.
12. Ren, L., Jin, Z., Wang, W., Liu, H., Lai, J., Yang, J., Hong, Z. **2011**, Preparation and characterization of SnS nanocrystals by a triethanolamine-assisted diethylene glycol solution synthesis *Applied Surface Science* 258 (4), 1353– 1358.
13. Jayasree, Y., Chalapati U., Bashkar, U., Raja, S. **2012**, Effect of precursor concentration and bath temperature on the growth of chemical bath deposited tin sulphide thin films, *Applied Surface Science* 258 (7), 2732– 2740.
14. Liu, H., Deng, L., Zhang, Z., Guan, J., Yang, Y., Zhu, Z. **2015**, One-step in-situ hydrothermal synthesis of SnS₂/reduced graphene oxide nanocomposites with high performance in visible light-driven photocatalytic reduction of aqueous Cr(VI), *J Mater Sci.* 50 (8), 3207–3211.
15. Yang, B., Zuo, X., Chen, P., Zhou, L., Yang, X., Zhang, H., Li, G., Wu, M., Ma, Y., Jin, S., Chen, X. **2015**, Nanocomposite of Tin Sulfide Nanoparticles with Reduced Graphene Oxide in High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7 (1), 137–143.
16. Chen, P., Su., Y. Liu, H., Wang, Y. **2013**, Interconnected Tin Disulfide Nanosheets Grown on Graphene for Li- Ion Storage and Photocatalytic Applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5 (22), 12073–12082.
17. Yapu, E., Blanco, M., Cabrera, S., Balanza, R., Yapu, W. **2013**, Oxido de Grafito Expandido. *Rev. Bol. Quim* 30 (2), 156-161.
18. Yin, J., Cao, H., Zhou, Z., Zhang, J., Qu, M. **2012**, SnS₂@reduced graphene oxide nanocomposites as anode materials with high capacity for rechargeable lithium ion batteries, *J. Mater. Chem.* 22, 23963-23970.