

**FUNCIONALIZACIÓN DE ÓXIDO DE GRAFENO PARA LA REMOCIÓN DE
COLORANTES PRESENTES EN AGUAS INDUSTRIALES TEXTILES**

SOL ESMERALDA CASTELLANOS JEREZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2016

**FUNCIONALIZACIÓN DE ÓXIDO DE GRAFENO PARA LA REMOCIÓN DE
COLORANTES PRESENTES EN AGUAS INDUSTRIALES TEXTILES**

SOL ESMERALDA CASTELLANOS JEREZ

**Proyecto de grado presentado para optar por el título de Maestría en
Ingeniería de Materiales**

Director

ENRIQUE MEJÍA OSPINO

Químico, PhD. D. Escuela de Química

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2016

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	13
1. GENERALIDADES	16
1.2. ÓXIDO DE GRAFENO.....	16
1.3 OXIDO DE GRAFENO REDUCIDO.....	17
1.4. MATERIALES COMPUESTOS A BASE DE ÓXIDO DE GRAFENO.....	17
1.5 FUNCIONALIZACIÓN Y TÉCNICAS DE SÍNTESIS	18
1.6 ANTECEDENTES.....	19
2. METODOLOGÍA.....	25
2.1. PRIMERA FASE: SÍNTESIS DEL ÓXIDO DE GRAFENO	26
2.2. SEGUNDA FASE: PREPARACIÓN DEL NANOCOMPUESTO OGR@Ag@Au	27
2.3.1. In Situ.	28
2.3.2. Auto ensamblaje.	31
2.4. TERCERA FASE: CARACTERIZACIÓN.....	32
2.4.1 Caracterización del producto de la ruta del Autoensamblado.....	32
2.4.2.1 Difracción de Rayos X	33
2.4.2.2 Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS).....	34
2.4.2.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM-EDX).	34
2.4.2.4. Espectroscopia Raman.	35
2.5. CUARTA FASE: PRUEBAS DE DEGRADACIÓN DE COLORANTES	35
2.5.1. Caracterización de los productos de degradación empleando espectrometría de Masas ESI-MS.....	36
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	37
3.2.1 SÍNTESIS POR EL METODO DE AUTOENSAMBLAJE	38
3.2.2 SÍNTESIS POR EL MÉTODO <i>IN SITU</i>	41
3.2.3. Caracterización	42
3.2.3.1. Difracción de Rayos X.....	42
3.2.3.2. Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS):	46

3.2.3.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM.....	55
3.2.3.4. Espectroscopia Raman	59
3.3. PRUEBAS DE DEGRADACIÓN DE COLORANTES	61
3.3.1. Naranja de Metilo.....	62
3.3.2. Rodamina B	66
3.3.3. Pruebas de reutilización del nanocompuesto.	71
3.3.4. Caracterización de los productos de degradación.	73
4. CONCLUSIONES.....	76
5. RECOMENDACIONES.....	79
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	80
ANEXOS	90

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Parámetros usados en el equipo DRX.	34
Tabla 2. Cargas superficiales y tamaños medios de los coloides.....	41
Tabla 3. Distancias interplanares calculadas para la familia de planos (002).....	45
Tabla 4. Porcentajes en masa de OGR comparado con el OGR@Ag@Au.	46
Tabla 5. Comparativa de la concentración de los átomos que constituyen el OGR y el OGR@Ag@Au.....	51
Tabla 6. Estructuras y corrimientos para NPs Au y Ag.....	54
Tabla 7. Valores para las bandas D y G y sus relaciones de intensidad.	60
Tabla 8. Concentraciones finales del colorante.....	64
Tabla 9. Porcentajes de remoción para el colorante naranja de metilo.	64
Tabla 10. Comparativo de pH de la solución de partida a la final.....	66
Tabla 11. Concentraciones finales del colorante rodamina B.....	68
Tabla 12. Porcentajes de remoción para el colorante Rh B.	68
Tabla 13. Comparativo de pH de la solución de partida a la final.....	70
Tabla 14. Porcentajes de remoción calculada para 4 ciclos.....	73

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Esquema general metodológico del proyecto.....	25
Figura 2. Esquemas síntesis de óxido de grafeno.....	27
Figura 3. Montaje empleado para la obtención de NPs (a) muestra cómo se fija el blanco y en la (b) la orientación que se le da finalmente a la radiación del Láser.	28
Figura 4. Proceso de funcionalización del OGR para formar OGR@Ag@Au.	30
Figura 5. a) Oxidación de grafito, b) Oxido de grafito c) Dispersión de óxido de grafeno	37
Figura 6. Coloides de Au, Ag y Au@Ag preparados usando Ablación Láser.....	38
Figura 7. Espectros UV de los coloides de Au, Ag y Au@Ag.	39
Figura 8. Carga superficial neta de las NP Ag (A), NP Au (B) y NP Au@Ag (C). El pH para todos los coloides es 7, las muestras A y B fueron preparadas bajo irradiación por cerca de 30 min a diferencia del C, el cual se irradio por 60 min ...	40
Figura 9. Difractogramas OG, OGR y OGR@Ag@Au.....	43
Figura 10. Desplazamiento de la familia de planos (002) para todas las estructuras OG, OGR y OGR@Ag@Au.	44
Figura 11. Espectro XPS de C1s para el OGR y OGR@Ag@Au (a y b).	48
Figura 12. Espectro XPS de O1s para el OGR y OGR@Ag@Au (a y b).	49
Figura 13. Espectro XPS de a. Ag 3d y b. Au 4f en el OGR@Ag@Au.	52
Figura 14. Las micrografías a, c del OGR y b del OGR@Ag@Au en d se puede ver HRTEM del OGR@Ag@Au.	55

Figura 15. Al lado derecho de cada imagen TEM aparece su correspondiente espectro de EDS para cada punto en la imagen, propio de las NPs sobre la estructura.....	57
Figura 16. Distribución de tamaños de las nanopartículas.	59
Figura 17. Espectros Raman comparativo de las bandas D y G para OG y OGR (a) y para OGR@Ag@Au, OGR-Ag y OGR-Au (b) y sus relaciones de intensidad.	61
Figura 18. Estructura molecular para el naranja de metilo, en la fotografía se observa el antes y el después del proceso de fotodegradación.	62
Figura 19. Curvas de fotodegradación C/Co vs t (min) para el NM.	63
Figura 20. Fotografía de la solución de Rh B antes y después del proceso de fotodegradación	66
Figura 21. Curvas de fotodegradación C/Co vs t (min) para la Rh B	67
Figura 22. (1) Esquema de formación de especies oxigenadas sobre la superficie del nanocompuesto OGR@Ag@Au; (2) Absorción y degradación del colorante en la estructura del OGR@Ag@Au [56].	69
Figura 23. Curvas de fotodegradación C/Co vs t (min).....	72
Figura 24. a. Espectro ESI-MS de la solución de Naranja de Metilo, b. Espectro ESI-MS del producto de fotodegradación empleando el OGR@Ag@Au. c. Espectro ESI-MS de agua tipo 1 con H ₂ O ₂ como blanco.	74
Figura 25. a. Espectro ESI-MS de la solución de Rodamina B, b. Espectro ESI-MS del producto de fotodegradación empleando el OGR@Ag@Au, c. Espectro ESI-MS de agua tipo 1 con H ₂ O ₂ como blanco.	75

LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Curva de calibración para el naranja de metilo	90
Anexo B. Curva de calibración para el naranja de metilo	91

RESUMEN

TÍTULO: Funcionalización de óxido de grafeno para la remoción de colorantes presentes en aguas industriales textiles*

AUTORES: CASTELLANOS JEREZ, Sol Esmeralda†

PALABRAS CLAVE: Oxido de Grafeno, Funcionalización con Nanopartículas, OGR@Ag@Au, fotocatalisis, degradación de colorantes.

DESCRIPCIÓN

Los materiales con actividad fotocatalítica son una importante alternativa en el tratamiento de efluentes industriales. Una de las principales aplicaciones, es su uso en la remoción de contaminantes recalcitrantes a tiempos de reacción cortos en los que se consigue su total mineralización. Bajo esta premisa, en esta investigación se generó un nanocompuesto bimetálico OGR@Ag@Ag a partir de la funcionalización de la superficie del óxido de grafeno (OG) con nanopartículas (NPs) metálicas de plata (Ag) y oro (Au). Para realizar esta funcionalización, primero se formaron las NPs por ablación laser, segundo se utilizó ultrasonido para la funcionalización de OG con Ag y Au, y tercero se empleó incidencia de microondas para reducción y estabilización del compuesto. Las características estructurales y morfológicas del nanocompuesto fueron estudiadas empleando microscopía electrónica de transmisión (TEM), TEM de alta resolución (HRTEM), espectroscopía de difracción de rayos X (EDS), difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) y espectroscopia Raman. Los resultados de este análisis confirman que las NPs de Au y Ag están funcionalizando la superficie del óxido de grafeno reducido (OGR). La actividad foto catalítica del nanocompuesto fue probada en soluciones de los colorantes: rodamina B y naranja de metilo, para lo cual se empleó como iniciador de reacción H_2O_2 e irradiación de luz visible de 5.4mW de potencia. La actividad fue medida durante 15 minutos obteniéndose porcentajes superiores al 94% en la disminución de las medidas de absorbancia. Finalmente, se empleó la técnica de espectrometría de masas de ionización por electrospray (MS-ESI) para comprobar la presencia de estructuras residuales de los colorantes después de concluido el proceso de foto degradación.

* Trabajo de Investigación

** Facultad de Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería de Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Director: Dr. Enrique Mejía Ospino

ABSTRACT

TITLE: FUNCTIONALIZATION OF GRAPHENE OXIDE FOR REMOVING DYES IN TEXTILE INDUSTRIAL WATER*

AUTHOR: CASTELLANOS JEREZ, Sol Esmeralda**

KEY WORDS: Graphene oxide, nanoparticle functionalization, GOR@Au@Ag, photocatalysis, degradation of dyes.

DESCRIPTION

Materials with photocatalytic activity are an important alternative in the treatment of industrial effluents. One of the main applications is their use in the removal of recalcitrant pollutants at short reaction times, in which total mineralization is achieved. Under this premise, in this research a bimetallic nanocomposite OGR@Ag@Ag was generated from the graphene oxide (GO) surface functionalization with metallic silver (Ag) and gold (Au) nanoparticles (Nps). To perform this functionalization, Nps by laser ablation were formed first; second, ultrasound for the functionalization of Au with Ag and OG was used; and third, microwave incidence for the reduction and stabilization of the compound was used. The structural and morphological characteristics of the nanocomposite were studied using transmission electron microscopy (TEM), high resolution TEM (HRTEM), X-ray diffraction spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and Raman spectroscopy. The results of this analysis confirm that Au and Ag NPs are functionalizing the surface of reduced graphene oxide (rGO). The photocatalytic activity of the nanocomposite was tested in solutions of the dyes Rhodamine B and methyl orange, for which H₂O₂ and visible light irradiation power of 5.4mW were used as reaction initiators. The activity was measured for 15 minutes, with percentages higher than 94% in the absorbance measurements decrease. Finally, the electrospray ionization mass spectrometry technique (ESI-MS) was used to verify the presence of residual structures of the dyes after concluding the photodegradation process.

* Research paper

** Faculty of Physicochemical, School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Adviser: Dr. Enrique Mejia Ospino

INTRODUCCIÓN

En los últimos 20 años, se ha visto un incremento en las investigaciones centradas en la remoción de colorantes presentes en agua^[1]. De estas, el 22.7% corresponden a estudios dirigidos a la investigación de nuevos materiales con diversas aplicaciones (fotodegradativas, absorbentes, catalíticas, etc.), lo que demuestra la existencia del gran interés investigativo en este campo. A pesar de todos los esfuerzos realizados por la comunidad científica, aún se está lejos de descubrir el método o el material idóneo que pueda ser empleado a nivel industrial. Sin embargo, la industria no está del todo desarmada frente a este serio problema, ya que ha podido contar con metodologías desarrolladas para tal fin^[2]. Algunas de estas metodologías presentan niveles aceptables de eficiencia y entre las más usadas está la adsorción de contaminantes sobre diversos materiales.

El material adsorbente de mayor uso es el carbón activado, debido a que puede alcanzar niveles de remoción superiores al 90%. Es bueno mencionar que, si el carbón activado presenta gran afinidad por el contaminante a adsorber, se puede tener una relación de remoción de 60g de contaminante por cada 100g de material adsorbente^[3]. La pregunta natural que surge es: *si al parecer este es un material que da buenos resultados ¿por qué se necesita continuar investigando en este campo?* La respuesta más apropiada es que el carbón activado presenta desventajas prácticas como: a) después de su uso requiere de reactivación, b) se debe someter a procesos de desorción de los contaminantes absorbidos después de cada uso; proceso adicional que generan un alto costo de producción; todo lo anterior sumado al alto costo del material.

En la búsqueda de materiales que superen o mejoren la característica del carbón activado, la comunidad científica ha empezado a investigar sobre los derivados del grafito como un material de partida de bajo costo, que presenta gran similitud

estructural con este material^[4]. El grafito puede ser exfoliado por medios físicos o químicos, obteniéndose materiales de gran valor (grafeno y óxido de grafeno). A partir de la exfoliación química del grafito se puede obtener dispersiones de óxido de grafeno (OG) en diferentes solventes, considerándose un material de mayor reactividad química que el grafeno (G), por lo que se considera un material de partida para la generación de materiales compuestos de diversa naturaleza. La formación de compuestos a base de OG se da por el reemplazo o unión de estructuras activas (nanopartículas metálicas u óxidos) a sus grupos funcionales (carbonilo, carboxilo, hidroxilo, etc.) permitiéndole abarcar un mayor rango de aplicaciones^[5].

El interés por obtener funcionalizaciones de OG con nanopartículas metálicas radica en la búsqueda de un material con propiedades sinérgicas^[6-16], para esto es necesario que el sustrato presente sitios activos para el anclaje de estas estructuras^[17-18]. Este punto importante se ve afectado por el método empleado para este fin, es así que se pueden tener nanopartículas depositadas con distintas morfologías, estados de oxidación, mono o poli dispersas, con alto grado de impureza, etc. Además de esto, es necesario tener en cuenta la aplicación para la cual se requiere el nanocompuesto, ya que la calidad estructural puede verse seriamente afectado por la ruta de síntesis^[7,11]. Por lo tanto, se puede concluir que la elección tanto del sustrato como de los nanometales a depositar requieren de una cuidadosa elección^[15], surgiendo las NPs de metales nobles como la alternativa más factible debido a que presenta gran estabilidad química, versatilidad estructural y de carga, además de poder ser obtenidas por una gran variedad de métodos agrupados en Bottom-up y Top-down^[6-16].

Con base en lo anterior, se planteó como hipótesis de investigación comprobar si era posible que las propiedades catalíticas de las NPs de Ag@Au podrían agregarse a las propiedades absorbentes del OG. Con esta funcionalización se buscaba generar un material con propiedades sinérgicas estables a cambios de pH y temperatura, con un alto nivel de eficiencia en la remoción de colorantes aniónicos y catiónicos de mayor uso en la industria textil. Para desarrollar este proceso de investigación se trazó como objetivo evaluar la capacidad del óxido de grafeno funcionalizado con nanopartículas de Ag@Au, para remover los colorantes rodamina B (catiónico) y naranja de metilo (aniónico). Se escogieron dos colorantes modelo; el naranja de metilo DL_{50} en rata de 60 mg/kg^[19] y la rodamina B (DL_{50} en rata > 2.000 mg/kg^[20]). El primero de ellos es un colorante aniónico tipo azo y el segundo es un tiazol catiónico. Las soluciones de estos colorantes fueron sometidos a pruebas de fotocatalisis empleándose los nanocompuesto basados en OG sintetizado en esta investigación.

1. GENERALIDADES

Durante muchos años se extendió el uso de carbón activado para la potabilización de aguas residuales, el cual presenta gran versatilidad y buenos porcentajes de remoción, pero sus costos lo ubican como un método poco rentable^[4]. Actualmente, nuevos estudios se han enfocado en materiales de base carbonada como son las fibras de carbón, los nanotubos de carbón, el carbón en aerosol y, con un especial interés, los derivados estructurales del grafito (OG y G). En estos materiales encontramos propiedades similares a las del carbón activado, los cuales se caracterizan por tener un área superficial elevada, por ser materiales conductores, por ser químicamente inertes, por permitir controlar en el tamaño de poro y por adsorber compuestos orgánicos e inorgánicos.

A continuación, se presenta una base teórica de los materiales de base carbonada, sus funcionalizaciones y aplicaciones, y finalmente los antecedentes.

1.2. ÓXIDO DE GRAFENO

El óxido de grafeno es sintetizado a partir de grafito natural empleando el método Hummers y sus variantes, siendo el primero en desarrollar una ruta de síntesis que generara una dispersión de OG con mayor facilidad para ser exfoliado, además de caracterizarse por tener propiedades hidrocólicas lo que le da una mayor estabilidad, propiedad que es atribuida por la presencia de grupos oxigenados distribuidos de la siguiente manera: en los bordes de la lámina están los grupos carboxilo, carbonilo, fenol, lactona y quinona y; en los planos basales los grupos epoxi e hidroxilo^[21]. Esta alta densidad de grupos químicos interfaciales le dan al OG propiedades únicas ya que le permite dispersarse en una amplio número de solventes, presentando también una gran área de superficie por unidad de volumen

(área específica), una notable conductividad electrónica y capacidades semiconductoras aun a temperatura ambiente^[22].

1.3 OXIDO DE GRAFENO REDUCIDO

La reducción del OG busca recuperar la estructura carbonacea del grafito empleando reducción química y física para conseguir la remoción de las especies sp^3 generando la restauración de la red grafitica (carbón sp^2). Estos procesos de reducción mejoran las propiedades de conductividad eléctrica, estabilidad estructural del OG. Así entonces, el óxido de grafeno reducido (OGR) puede ser empleado como materia prima para la obtención de materiales compuestos, proporcionando una nueva manera de desarrollar materiales catalíticos, magnéticos y optoelectrónicos^[23].

1.4. MATERIALES COMPUESTOS A BASE DE ÓXIDO DE GRAFENO

El anclaje químico de especies moleculares o metálicas al óxido de grafeno se puede presentar por la formación de enlaces covalentes y no covalentes, con los grupos oxigenados presentes en la estructura del óxido. Los enlaces covalentes permiten la formación de grupos tiol^[24], amino^[25], amida^[26] entre otros. Estos grupos funcionales pueden ampliar las aplicaciones del OG y adicionalmente se pueden emplear como centros activos dentro de la estructura, capaces de anclar, reducir y estabilizar nanoestructuras metálicas, facilitando la formación de materiales compuestos.

Los enlaces no covalentes se dan a través de apilamiento π - π , catión- π enlaces tipo van der Waals en las redes sp^2 o formando puentes de hidrógeno^[27]. Con base en este tipo de interacciones se han obtenido materiales híbridos de OG con NPs

monometálicas de Ag, Au, Cu, Ni, Pd, Pt, Ru, y con algunos óxidos Co_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , MnO_2 , Ti_2O , ZnO . Estos materiales compuestos han mostrado propiedades especiales que ha permitido su aplicación en sistemas catalíticos, en biodispositivos, como vehículos de liberación de fármacos y como refuerzo a compuestos poliméricos, entre otros^[23].

1.5 FUNCIONALIZACIÓN Y TÉCNICAS DE SÍNTESIS

Las técnicas de síntesis de nanocompuestos de OG y NPs metálicas se pueden dividir en dos; una denominada de arriba hacia abajo (*top-down*) y otra de forma ascendente (*bottom-up*). Las técnicas *top-down* consisten en la reducción física de metales o materiales a granel, hasta llegar a tamaños nanométrico; se han reportado estudios en los que consigue la funcionalización de OG con NPs metálicas empleando técnicas como la agitación^[28], el triturado, la reducción térmica^[29], la ablación láser y la degradación con microondas^[30].

Por el contrario *bottom-up* consisten en la formación de materiales nanométricos por la acumulación átomo por átomo o cúmulo por cúmulo, empleando para ello técnicas basadas en reducción química de sales metálicas en presencia de agentes reductores. Las técnicas con las que se ha conseguido grafeno y óxido de grafeno decorado con NPs metálicas por vía *bottom-up* son: el auto-ensamblaje^[31], la adsorción directa, la reducción química *In situ*^[32], la reducción electroquímica^[33], y la foto-reducción^[34].

A pesar del gran volumen de estudios que se siguen reportado al día de hoy de estructuras monometálicas soportadas en OG, un nuevo campo de investigación ha ido tomando fuerza y es el interés en estructuras bimetálicas soportadas, a las cuales se les atribuyen mejores propiedades, si los materiales consiguen fijarse en una sola estructura se pueden presentar efectos sinérgicos, los que potencializan su propiedades individuales, convirtiendo a estos materiales en la vanguardia a la

hora de detectar contaminantes en bajas proporciones, como materiales catalíticos, entre otros.

1.6 ANTECEDENTES

Las últimas investigaciones encaminadas a generar materiales híbridos con capacidades absorbentes a base de OG han partido del modelo estructura propuesto en 1996, a partir del cual se conocieron la gran variedad de grupos funcionales unidos a las láminas de grafeno, los cuales son empleados para el anclaje de diferentes especies, conociendo este procedimiento como funcionalización del OG^[21]. La primera generación de materiales compuestos soportados en OG son los conocidos como nanomateriales monometálicos y aunque mostraron un aumento significativo en su actividad y aplicaciones la nueva generación de materiales bimetálicos ha ido posicionándose como un área de expansión para la obtención de materiales que mejoran las propiedades que exigen los de primera generación. Hasta el momento se encuentran reportados en la literatura diez híbridos bimetálicos a base de NPs de Au y Ag soportadas en la superficie del OG, OGR y G. Para la obtención de estos materiales se han empleado rutas de síntesis novedosas con las que se ha logrado obtener materiales con mejores propiedades a las reportadas en híbridos monometálicos. Las rutas de síntesis están basadas en técnicas químicas como la reducción química^[6,7,9,11,16], la síntesis electroquímica^[10], y la Biomimética^[8] y técnicas físicas como ablación láser^[12-13] y la pulverización catódica en líquidos iónicos (RTIL) ^[14-15].

El primer estudio que reporta la síntesis de un compuesto bimetálicos soportado en OG, se realizó en el 2011, en el cual se empleó la reducción química *in situ* de sales de Ag y Au en presencia de una dispersión de OG funcionalizado con grupos amino terminales (-NH₂). El compuesto FGO/Au-Ag NP fue usado para recubrir la superficie del SiO₂ generando finalmente un sustrato (SiO₂/FGO/Au-Ag NP) que mejora las señales Raman en moléculas que presentan fluorescencia^[6].

Para el 2013 se reportaron cuatro compuestos a base de OG, tres de los cuales fueron obtenidos a partir del uso de rutas química^[7,11,14] para la obtención de composito y un estudio que reporta el uso de una técnica física^[15]. En primer lugar se encuentra el uso de reducción química para funcionalizar OG con una aleación Au/Ag, reduciendo simultáneamente los precursores Ag^{+1} y $(\text{AuCl}_4)^{-}$ empleando NaBH_4 como agente reductor o sin su uso. La reducción, sin el agente reductor, se logró mediante una reacción redox simultánea entre AgNO_3 , HAuCl_4 y OG, confirmando que la superficie del óxido tiene la doble capacidad de generar la reducción de las sales metálicas y además servir como soporte evitando la aglomeración descontrolada de las NPs bimetálicas. De este estudio se destacó que el Au-Ag/OG preparado en ausencia de los agentes reductores muestra un rendimiento catalítico superior para la reducción de 4-nitrofenol en comparación con el preparado con el agente reductor^[14].

El segundo estudio se basa en un proceso de reducción química pero con la diferencia de que para su obtención emplearon un una ruta basada en reducción química (eco-amigable), con la cual obtuvieron un biosensor molecular. La metodología reemplaza los agentes reductores convencionales por una mezcla de agua-vitamina C con el que se consigue la reducción *in situ* de sales $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y AgNO_3 , a la vez que genera la funcionalización y reducción del OG. Por esta vía de síntesis se obtuvieron los nanocompuestos híbridos Au-G, Ag-G y Ag/Au-G; el estudio mostro que la funcionalización con NPs de Ag y Au (Core=Ag, Shell=Au) preparadas con diferentes relaciones de masa, mejoran las señales para detección SERS, en comparación de las estructuras monometálicas también sintetizadas en este estudio^[7].

Asimismo, se reportó dos trabajos en los que emplearon la metodología RTIL para fabricación de estructuras similares a las obtenidas por métodos químicos el primero de estos reporta la obtención de estructuras Ag@Au, Ag@Pd tipo core-shell sobre grafeno. Se partió de una dispersión de grafeno en l-butil-3-metilimidazolio

tetrafluoroborato, el cual fue sometido a sonicación y transferido a un recipiente de acero inoxidable para iniciar la formación de las NPs por pulverización catódica de Ag y Au o Pd. La RTIL se realizó con corriente continua y se controló la presión la velocidad de deposición. Después de la formación de la suspensión de Ag-G se pulverizo la cubierta de Au o Pd empleando las mismas condiciones de bombeo iónico iniciales, para mantener la misma proporción de metal depositado de Ag y Au o Pd. Los nanomateriales híbridos se emplearon para la reducción de 4-nitrofenol, en presencia de NaBH_4 reducción determinada por espectroscopia UV-vis, demostrando que el nanocompuestos bimetálicos de Ag-Au presenta una actividad superior que los correspondientes híbridos monometálicos^[15].

Y el último estudio reportado en ese mismo año empleo esta misma metodología para la obtención de la funcionalización de OG con NPs core-shell de Au y Ag. La funcionalización de Ag@AuNps-GO con MBA, genera un detector de glucosa oxidasa (GOD) capaz de aumentar las señales para detección SERS. El aumento en la sensibilidad se da por la inmovilización de GOD por la formación de enlaces diol con MBA^[11].

Para el 2014 se encuentran tres estudios en los que se encuentran rutas de síntesis que surgen como alternativas para conseguir la funcionalización del OG. En primer lugar se encuentra el estudio que emplea la síntesis por auto-ensamblaje de Ag@AuNPs sobre OG, se estudió empleando la formación inicial de las NPs por reducción química de las sales metálicas (AgNO_3 y HAuCl_4) en solución; seguido de la mezcla del coloide obtenido (en relación 1:1 de volumen) con una dispersión de OG previamente activado con PATP (p-aminotiofenol). Se determinó sus propiedades electro catalíticas en la oxidación de metanol a CO_2 , demostrando mayor eficiencia en el proceso en comparación con las estructuras híbridas de AuNPs y Fe@AuNPs^[9].

La segunda metodología se basa en una ruta de síntesis electroquímica usada para la modificación de la superficie de electrodos, soportando sobre ellos nanoestructuras bimetálicas de Gr-AuAg, dichos electrodos han sido aplicados en procesos de oxidación avanzada debido a que mejora significativamente la transferencia de electrones, generándose un proceso oxidativo completo^[10].

El último reporte del 2014 arrojó una síntesis en la que se realizó la funcionalización del OG con dentrímeros PAMAM, los cuales actuaron posteriormente como centros activos para la nucleación de NPs formadas a partir de sales metálicas de Ag y Au con la adición de NaBH₄. De esta manera se obtiene el nanocompuesto de Ag/AuNPs/GO-PAMAM, usado para la degradación de colorantes naranja de metilo y rojo congó en presencia de NaBH₄, con una alta eficiencia en su remoción^[16].

Para el 2014 se reportan dos trabajos de relevancia a tal punto que pueden ser considerada novedosa, la primera se base en una síntesis que imitan o emulan procesos naturales, es así que empleando una proteína esférica de ferritina (Fr) como trampa de iones se consigue formar las NPs Au-Ag por reducción química, la proteína de Fr sirve como una celda o reactor en el que se puede realizar una reducción controlada de las NPs metálicas monodispersas. El nanocompuesto formado por la unión de la proteína de Fr a las nanoláminas de G se dio después de bifuncionalizar la superficie del G con ácido 1-pirenobutirico N-hidroxisuccinimida (PNHS). Posteriormente se ajusta el pH de la mezcla a un valor de 2 para facilitar la salida de la ferrihidrita, consiguiendo el espacio necesario para atrapar los iones de las sales metálicas y proceder a la formación y reducción de la estructura de NPs deseada. El nanocompuesto sintetizado por esta vía se probó como biosensor amperométrico no enzimático para la detección de H₂O₂^[8].

La segunda es el uso de ablación laser en la decoración con NPs de Au y Ag de estructuras carbonadas (nanocopos y nanoflores). Esta metodología ha permitido generar estructuras nanohíbridas de carbón/metal, (Au-Ag/C), en diferentes

solventes. En este trabajo se empleó como precursor un complejo supramolecular $[\{Au_{10}Ag_{12}(C_2Ph)_{20}\}Au_3(PPh_2(C_6H_4)_3PPh_2)_3][PF_6]_5$ denominado SMC. La formación se realizó en diferentes disolventes (acetona, dicloroetano y acetofenona) y en condiciones suaves de fabricación (temperatura y atmosfera de laboratorio)^[12]. El uso de ablación láser también fue reportada para la síntesis de NPs de Ag y Au, las cuales fueron depositadas sobre nanoesferas de carbón amorfo hidrogenado, Au-Ag@aC:H, con aplicaciones en la detección de albúmina de suero humano por SERS. La importancia de este trabajo es que ubica a la ablación láser como un método de un solo paso; además, demostró que las condiciones experimentales (tipo organometálico precursor, el disolvente, la geometría de la deposición y la duración de la irradiación láser), son importantes a la hora de definir dimensiones y morfología de las nanopartículas en la estructura final^[13].

1.7 NUESTRA INVESTIGACIÓN

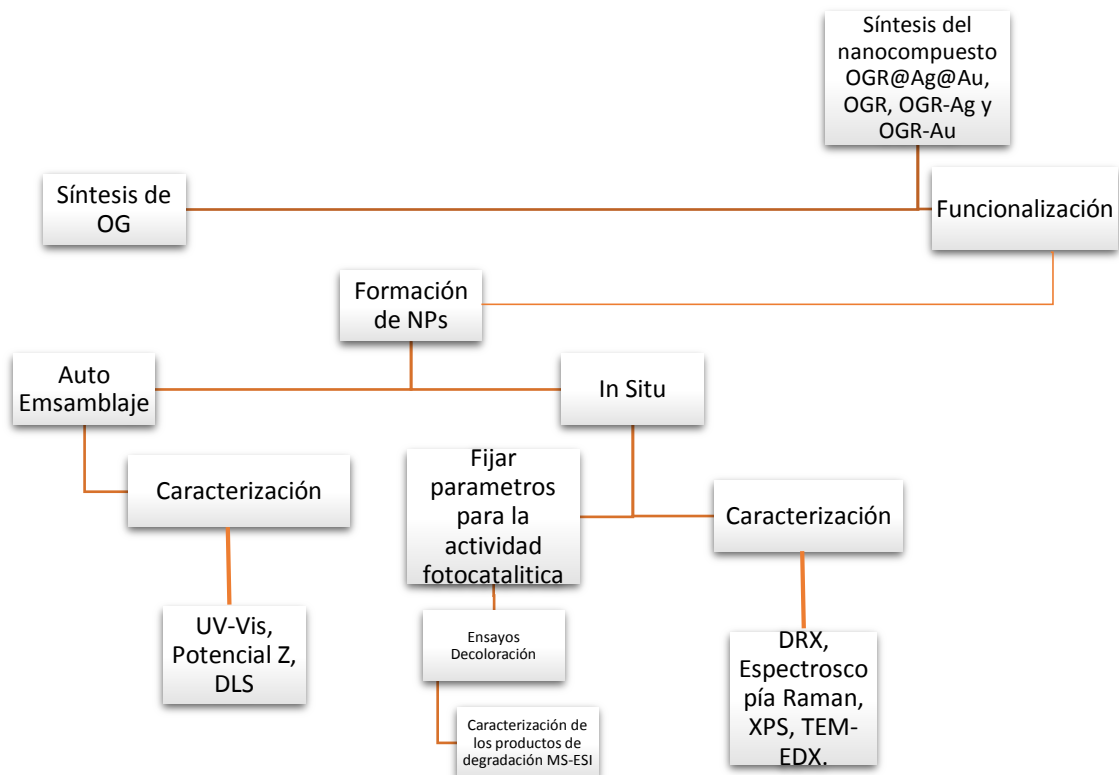
En el grupo de investigación LEAM sea reportado el estudio de una ruta de síntesis de óxido de grafeno y grafeno químicamente reducido (CRG)^[36], además de un estudio minucioso de la síntesis de nanopartículas empleando metodologías químicas y una física^[37]; para esta última se ha usado ablación láser, además se han preparado nanopartículas en diferentes solventes, dejando claro que la morfología, tamaño y estabilidad de estas depende de las energías, tiempo y longitud de onda con la que se irradie el metal^[38], sumado a esto con otros estudios se confirmó que estas propiedades estructurales dependen de las propiedades fisicoquímicas de los disolventes^[13]. Actualmente, hay reportes en los cuales se demuestra que la ablación láser en agua puede generar estructuras tipo core-shell estables, esto se realiza con una metodología sencilla y ecoamigable que permite generar NPs de alta pureza estructural^[39]. En concordancia con todos estos reportes se ha demostrado que las dispersiones de OG son un medio adecuado como soporte, estabilizador^[6-16] o agente reductor^[14], por lo que en este trabajo se condensa gran parte de las observaciones realizadas y se proponen dos

metodologías con las que se buscó la funcionalización del OG con NPs tipo core-shell formadas por ablación láser. Además, se propuso probar la eficiencia de su funcionalización con pruebas fotodegradativas de colorantes.

2. METODOLOGÍA

Para el desarrollo de esta investigación se construyó una metodología dividida en cuatro fases: En la primera se realizó la síntesis del OG; la segunda consistió en el diseño de dos rutas de funcionalización del OG, la ruta *In situ* y la ruta de *Autoensamblaje*; tercera se caracterizaron los productos obtenidos, además de esto se realizaron pruebas preliminares de actividad fotodegradativa, con lo cual se descartó la ruta de *Autoensamblaje*, para ser empleada en el presente trabajo; cuarta se realizaron las pruebas de degradación de colorantes, en la que se incluyó la caracterización de los productos de degradación. Esta metodología se encuentra esquematizada en el **Figura 1**.

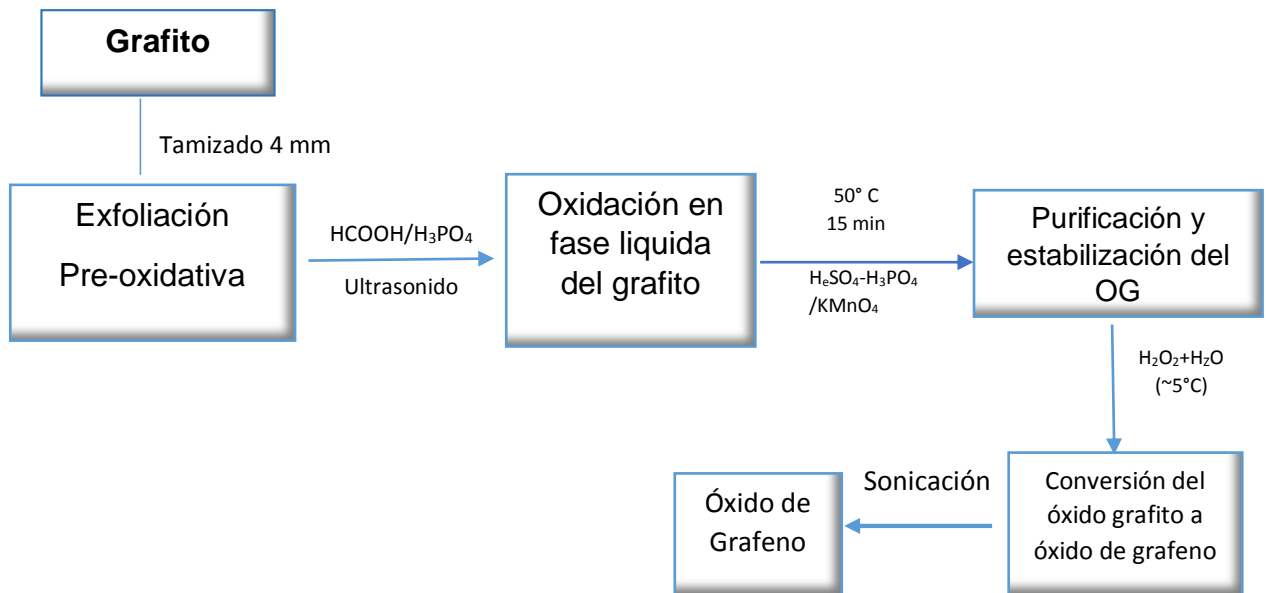
Figura 1. Esquema general metodológico del proyecto.



2.1. PRIMERA FASE: SÍNTESIS DEL ÓXIDO DE GRAFENO

Con base en la metodología de síntesis y caracterización desarrollada en el laboratorio de espectroscopia atómica y molecular^[36], se utilizó grafito en hojuelas (flakes) como material precursor para la síntesis de óxido de grafeno, modificando el tiempo de oxidación a 24 h. Las etapas para obtener el óxido de grafeno están especificadas en el **Figura 2**. En la primera etapa se tomó grafito de calidad analítica, el cual fue tamizado a un tamaño de 4mm. La segunda etapa fue la exfoliación pre-oxidativa en medio ácido (25ml relación 1:1 en volumen de HCOOH:H₃PO₄) para un 1 g de grafito, con ayuda de un baño de ultrasonido se consigue aumentar la distancia interplanar, para de esta forma facilitar el proceso oxidativo siguiente, para la tercera se crea un medio altamente oxidante con ayuda de una mezcla de ácidos(H₂SO₄ y H₃PO₄) después de un proceso de calentamiento y agitación magnética se adiciono lentamente el KMnO₄, las condiciones de temperatura y agitación se mantuvieron por 24 horas. En la cuarta fase se detiene el proceso oxidativo con la reducción de las especies oxidantes empleando H₂O₂ y agitación, para estabilizar el óxido de grafito obtenido se adiciona H₂O, después del proceso de hidrolización anterior se deja en reposo la mezcla. La quinta y última fase se basa en el lavado de las especies remanentes de los procesos anteriores como primera medida, después de esto se somete la dispersión a ultrasonido de alta frecuencia, con lo que finalmente se obtiene un dispersión estable de óxido de grafeno.

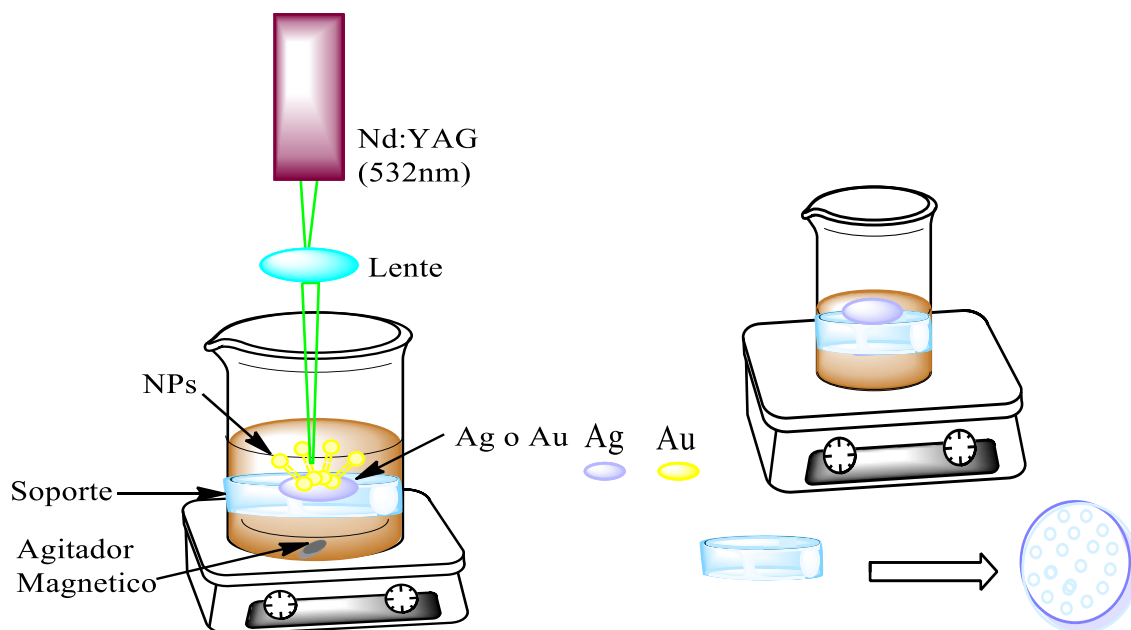
Figura 2. Esquemas síntesis de óxido de grafeno



2.2. SEGUNDA FASE: PREPARACIÓN DEL NANOCOMPUESTO OGR@Ag@Au

Para la preparación del nanocompuesto se propusieron dos metodologías: *In situ* y Auto ensamblado, y en ambos procesos se empleó lo siguiente: 200 ml de una solución de óxido grafeno de 2 mg/L (pH=3.5-4, 24 horas de oxidación) y, como materiales de partida, láminas de plata y oro de dimensiones de aproximadamente 1 cm x 1cm x 3 μ m. Para la irradiación sobre los blancos se empleó el segundo armónico (532 nm) del láser de Nd: YAG a 10 mJ por pulso y 8 nanosegundos de ancho temporal. El direccionamiento y focalización del haz láser se consiguió con el uso de prismas y una lente de 10.0 cm de distancia focal, respectivamente (ver **Figura 3b**). A continuación se describen las dos metodologías y condiciones necesarias para la formación del nanocompuesto.

Figura 3. Montaje empleado para la obtención de NPs (a) muestra cómo se fija el blanco y en la (b) la orientación que se le da finalmente a la radiación del Láser.



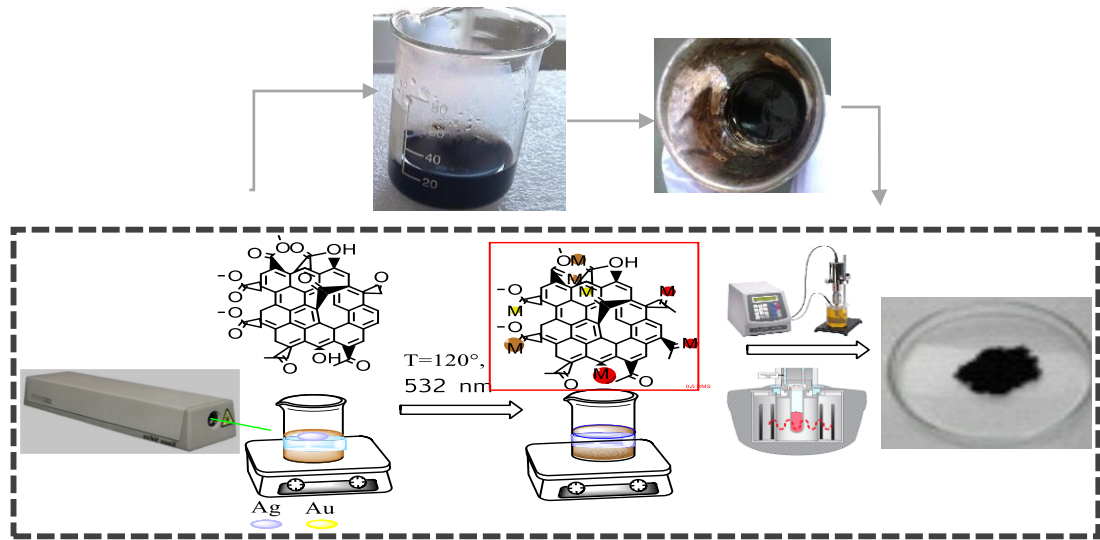
2.2.1. In Situ. Se denominó preparación in situ a la síntesis de NPs de oro y plata por ablación láser en el seno de una solución de óxido de grafeno y su posterior funcionalización con las NPs metálicas. A continuación se describen las etapas del proceso:

Primera etapa

El proceso de ablación se inicia con incidencia del haz láser sobre la lámina de plata que se encuentra en el seno de la solución de OG y la irradiación se llevó a cabo por un tiempo de 30 minutos. Transcurrido este tiempo se reemplaza la lámina de plata para continuar el mismo procedimiento sobre la lámina de oro. Con el proceso de ablación finalizado, se procedió a irradiar la mezcla OG, NPAg y NPAu por 30 minutos a temperatura del laboratorio. Posteriormente, se sometió la mezcla a un

calentamiento de 120 °C manteniendo la irradiación láser sobre la misma; este procedimiento se desarrolló hasta la reducción del volumen a la mitad de su peso inicial (aprox. 100 mL). En todos los pasos hasta aquí desarrollados el sistema se mantuvo bajo agitación magnética a una frecuencia de 800 rpm. De acuerdo con un trabajo previo^[38], donde se describe la formación de estructuras core-shell Ag@Au en distintos solventes y, utilizan la mitad del tiempo de irradiación (15 minutos) del empleado para el presente trabajo, las NPs de este tipo se forman en la última etapa y, adicionalmente, ocurre la reducción parcial del OG debido a la interacción con el haz láser en el seno de la dispersión. Es importante mencionar que el orden escogido para realizar la ablación láser permite la obtención de una estructura tipo núcleo-corteza que potencializa la capacidad plasmonica de la plata a partir de la inhibición de la corrosión de este tipo de NPs por el recubrimiento con oro, que es un material más inerte a la oxidación. Es bien conocido la alta intensidad plasmonica de las nanopartículas de plata pero, su baja estabilidad a la oxidación, puede generar una pasibación de su capacidad catalítica. Este problema se soluciona con la capa de oro que se genera en la superficie, sobre la cual, también se puede transferir su intensidad. Por otro lado, la corteza de Au aporta reactividad molecular y estabilidad química para evitar la agregación lo que evita la pérdida de actividad por oxidación^[40].

Figura 4. Proceso de funcionalización del OGR para formar OGR@Ag@Au.



Segunda Etapa

La mezcla se dejó enfriar hasta la temperatura del laboratorio y se sometió a sonicación con una sonda Vibra-cell de Sonics Model CV 334 de 13 milímetros en modo pulsado On/Off de 5:5 seg; operando a una frecuencia de 20 kHz y con una amplitud del 40%. Teniendo en cuenta esto, se realizaron ciclos de 10 minutos por un periodo total de 3 horas. Paralelamente, se esperaba una mayor reducción del OG debido a las burbujas de cavitación y a la funcionalización del OGR durante el proceso de reducción. En este punto, después de 1 hora de sonicación, el calentamiento originado por la acción del ultrasonido redujo el volumen de la mezcla, aumentó su viscosidad e impidió el accionar de la sonda ultrasónica. Para disminuir la densidad de la mezcla se adicionaron 25 mililitros de coloide de NPAg, preparado por ablación láser de acuerdo con lo descrito en el apartado **2.4** en agua tipo uno. Se siguió con la sonicación por 30 minutos y se adiciono a la mezcla 25 mililitros de coloide de NPAu sintetizado de acuerdo al apartado **2.4** en agua tipo uno. Se mantuvo la sonicación por 10 minutos, el volumen después de este proceso es aproximadamente de 150ml, además de esto el orden en el que se adicionaron

se esperó que aumentara la posibilidad de formar estructuras Ag@Au; para asegurar dicho proceso, nuevamente se sometió a irradiación y reducción de volumen a la mitad, finalmente se dejó en reposo hasta temperatura ambiente, y se retomó el proceso con el ultrasónico por la 1h:20min faltante y así completar las 3 horas de sonicación.

Tercera Etapa

El producto de la sonicación se dejó reposar por 24 horas; después de este tiempo se observó aglomeración y formación del nanocompuesto. El producto de la síntesis se sometió a radiación con digestor de microondas Modelo MARS fabricado por (CEM Corporation) con la finalidad de aumentar la reducción del óxido de grafeno. Las condiciones de irradiación fueron: frecuencia de 2450 MHz, potencia de 400 W, rampa de calentamiento de 15 minutos en una sola pendiente que va desde temperatura ambiente hasta 120 °C, a esta temperatura el sistema se mantiene por 10 minutos.

Finalmente, el producto se dejó reposar por 5 horas para ser sometido a centrifugación (6000 rpm), se separó el sobrenadante y el precipitado que se obtuvo fue sometido a liofilización para adquirir el nanocompuesto OGR@Ag@Au de forma sólida.

2.2.2. Auto ensamblaje. Se denomina síntesis por auto-ensamblaje a la preparación del nanocompuesto de OGR@Ag@Au a partir de la mezcla de una solución de óxido de grafeno con coloides de NPs de plata y oro. El procedimiento se desarrolló al igual que en el proceso anterior por medio de tres etapas, pero solo difiere en la primera, las dos siguientes etapas son iguales a las empleadas por el primer método.

Primera Etapa

Los coloides individuales de Ag y Au se prepararon por ablación láser, para lo cual se tomaron 25 ml de agua tipo 1, se adicionaron al reactor sobre el que se fijó la lámina del elemento correspondiente (plata u oro) y se hizo incidir el haz láser (ver **Figura 3.**).

La irradiación se dio por 30 min, después de esto fueron adicionados 200 ml de OG y, finalmente, la mezcla fue sometida a 30 min de irradiación, posteriormente se incrementó la temperatura del sistema llegando a 120°C hasta reducir el volumen a 125 ml bajo irradiación. Por último, se dejó enfriar la mezcla a temperatura ambiente para continuar con las etapas dos y tres del inciso **2.2.1.**

2.3. TERCERA FASE: CARACTERIZACIÓN

La caracterización de nanocompuesto OGR@Ag@Au y OG sintetizados en este proyecto se realizó en el Centro Brasileño de Pesquisas Físicas (CBPF) en el Laboratorio de Superficies e Nanoestructuras LabSurf y en el Laboratorio de Espectroscopia del Parque Tecnológico de Guatiguará (LE-PTG) de la Universidad Industrial de Santander.

2.3.1 Caracterización del producto de la ruta del Autoensamblado

2.3.1.1 UV-vis. En una cubeta de cuarzo se depositaron 3 mL de solución de AuNps, AgNps o Ag@AuNps. El análisis se realizó en un espectrofotómetro ultravioleta-visible, marca SHIMADZU modelo UV-2410 PC, operado en un rango entre 300-600nm y un ancho de banda espectral de 1.0 nm. A partir de estos espectros se pudo determinar la longitud máxima de absorción para los coloides

puros de Ag y Au y además esto se puede ver el corrimiento de la longitud onda máxima del coloide Ag@Au.

2.3.1.2 Dispersión dinámica de la luz (DLS). En una cubeta de poliestireno (Ref. DTS0012, by Malvern Instrument) se depositó 1 mL del coloide. Las medidas de DLS se realizaron en un equipo Zetasizer Nano ZS90 marca MALVERN INSTRUMENT; entre los parámetros elegidos para la medición del tamaño de los coloides se encuentran el agua como dispersante con un índice de referencia de 1.330 a 25°C y una medición que va de 10-100 scans.

2.3.1.3 Potencial Z. Las medidas se realizaron usando una celda de policarbonato Malvern Instruments DTS1061, en un equipo Zetasizer Nano Series marca Malvern Instrument, teniendo en cuenta los parámetros usados para obtener DLS, solvente agua, temperatura de 25°C y 12 scan por medida.

2.3.2 Caracterización del producto de la ruta *In situ*

2.3.2.1 Difracción de Rayos X. Las fases cristalinas presentes en el OG, OGR, OGR@Ag@Au, se caracterizaron utilizando un difractómetro de rayos X, X'Pert Pro de Panalytical con detector X'Celerato. El análisis DRX permitió identificar las NPs de oro y plata y la estructura del óxido de grafeno presentes en los materiales sintetizados. Las muestras fueron preparadas en forma de pastilla de un espesor promedio de 1 mm y soportadas en el portamuestra metálico.

En la **Tabla 1** se encuentran las condiciones con las que se operó el equipo:

Tabla 1. Parámetros usados en el equipo DRX.

Parámetros	Descripción
Voltaje	40 kV
Corriente	40 mA
Tamaño de paso (°)	0,0334
Rango de Medición (°)	10-80°
Radiación	Cu K α_1 1,540598 (Å)
Monocromador	Graphite for Cu
Detector	X'Celerator

2.3.2.2 Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS). La composición elemental de los productos obtenidos se determinó por espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS), utilizando un espectrómetro serie PHOIBOS 100/150 fabricado por SPECS, con un analizador hemisférico equipado con una fuente de rayos X Al K α (1486,6 eV) a una presión base de 6×10^{-10} mbar. Las mediciones de alta resolución se llevaron a cabo usando un paso de 0,02 eV de energía. Todos los picos en el espectro se calibraron con la línea C 1s (284,6 eV). Los picos del espectro de las energías de enlace para Ag, Au, O y C se determinaron utilizando el software CASA-XPS.

2.3.2.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM-EDX). Para la obtención de las microfotografías TEM de los productos se utilizó un Microscopio TEM JEOL 2100F con diferencia de potencial de 200 kV de tensión y con un tamaño de sonda en 0,5 nm. Las imágenes fueron grabadas con una cámara CCD de 11 megapíxeles (Gatan Orius). Adicionalmente, se obtuvieron espectros de dispersión electrónica (EDS) utilizando un detector Noran Seven en el modo STEM del equipo y un haz

electrónico de 0,2 nm. La muestra de OG requirió ser redispersada en agua tipo 1 siendo necesario someter a ultrasonido por 5 minutos en 5 ml de agua tipo 1 que, posteriormente, se goteó sobre la rejilla. Para el caso del nanocompuesto, fue necesario realizar una exfoliación mecánica entre dos láminas de vidrio, con el fin de moler los grumos que presentaba la muestra. Luego, la rejilla fue pasada por el polvo obtenido con ayuda de una pinza.

2.3.2.4. Espectroscopia Raman. Los espectros Raman de los productos fueron obtenidos empleando un microscopio Raman Labram Evolution Horiba equipado con un detector CCD enfriado electrónicamente, dos rejillas de dispersión (600 y 1800 líneas por milímetro), tres láseres de 473, 532 y 785 nm y, Microscopio confocal con objetivos de 5x, 10x, 50x y 100x. Las muestras se depositaron en pequeñas cantidades sobre un portamuestras de vidrio y, para la toma de espectros, fue necesario el uso del láser 532nm y un tiempo de adquisición de 5 s. El objetivo escogido fue el de 100x y la rejilla de 1800 gr/mm. Todas las muestras fueron liofilizadas previo al análisis.

2.4. CUARTA FASE: PRUEBAS DE DEGRADACIÓN DE COLORANTES

Las pruebas de degradación se llevaron a cabo con los productos obtenidos en el proceso de preparación denominado como método *In situ* (OGR, OGR-Au, OGR-Ag y OGR@Ag@Au). La elección se hizo teniendo en cuenta pruebas preliminares de fotodegradación determinando que los productos del método *In situ* presentan porcentualmente niveles de fotodegradación superiores a los observados con los materiales obtenidos por el método de Auto-ensamblaje.

En este trabajo se probó la degradación foto-catalítica de los colorantes naranja de metilo (NM) y rodamina B (Rh B). Para cada prueba se utilizaron 1mg de nanocompuesto y se adicionaron en 3ml de una solución de 10ppm del colorante,

junto con 9 μL de peróxido de hidrogeno (H_2O_2) al 30%. La lámpara para la excitación fotónica tiene una potencia de 5.4 mW.

El seguimiento de la dinámica de la fotodegradación se desarrolló a través de la medida de la absorbancia del colorante en el tiempo. Las medidas de absorbancia se hicieron en un espectrómetro ultravioleta-visible (UV-vis) Shimadzu/UV-2400PC, previo a las medidas de la fotodegradación.

2.4.1. Caracterización de los productos de degradación empleando espectrometría de Masas ESI-MS. Se empleó un espectrómetro de masas con analizador de trampa de iones (IT, por su nombre en inglés) e ionización por electronebulización; fabricado por Bruker Daltonics, Inc. modelo Amazon X, con capacidad de rango de masas de 50 a 3000 Da, para lo cual se tomaron solo 5 μl de las muestras a analizar: NM-10ppm, Rh B-10ppm, los productos de fotodegradación de las soluciones de cada colorante después de los 15 minutos de reacción y un blanco que consiste en 3ml de agua tipo 1 y 9 μl de H_2O_2 .

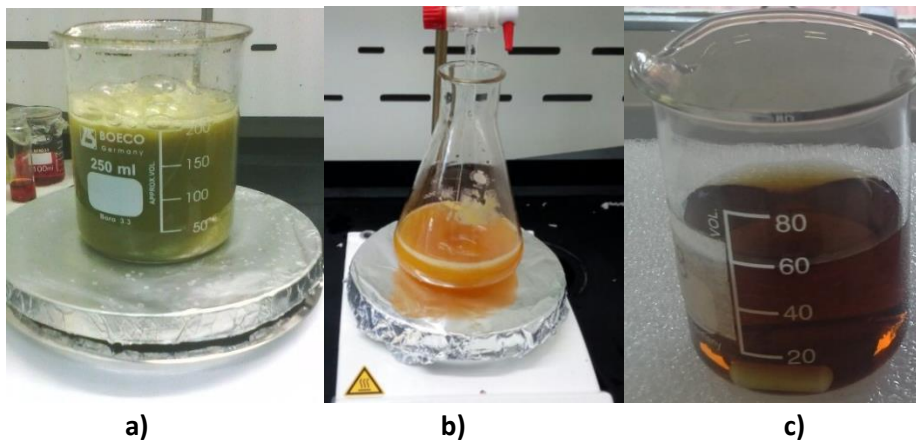
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En concordancia con la metodología propuesta, a continuación se presentan los resultados obtenidos fase por fase, en busca de que el lector tenga mayor comprensión de la importancia del trabajo.

3.1. PRIMERA FASE: SINTESIS DEL ÓXIDO DE GRAFENO

La síntesis de óxido de grafeno se llevó a cabo de acuerdo a un trabajo previo hecho en el grupo de investigación en el que se estudió y planteo una nueva ruta de síntesis para el óxido de grafeno, en este mismo trabajo se reporta la caracterización para el OG sintetizado con distintos tiempo de oxidación. A partir de esta ruta fue obtenido el óxido de grafeno para el actual trabajo, y se empleó un tiempo de oxidación de 24 horas. En la **Figura 5** se puede ver como se ven la formación del óxido de grafeno, en especial como se ve los pasos intermedios más críticos **a** y **b**, y finalmente el paso **c** que muestra como se ve el óxido de grafeno listo para ser usado para la funcionalización.

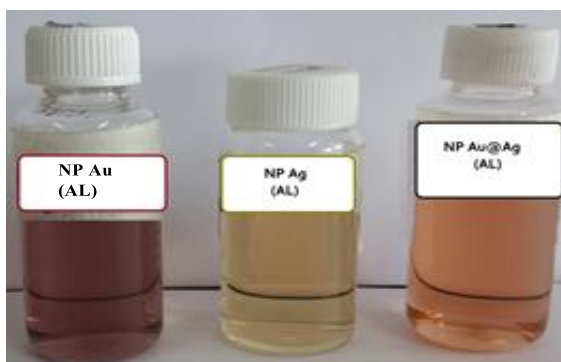
Figura 5. a) Oxidación de grafito, b) Oxido de grafito c) Dispersión de óxido de grafeno.



3.2 SEGUNDA FASE: PREPARACIÓN DEL NANOCOMPUESTO OGR@Ag@Au

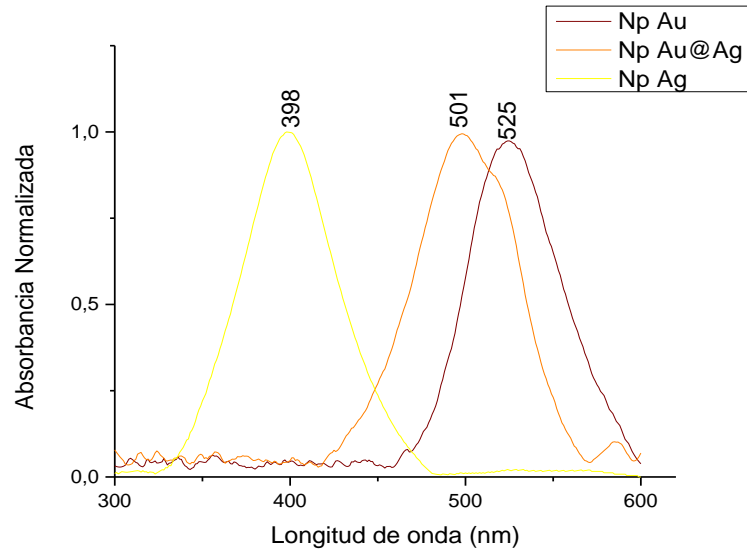
3.2.1 Síntesis por el método de autoensamblaje. Los coloides de nanopartículas de Au, Ag y Au@Ag preparado por el método Auto-ensamblaje fueron caracterizados previamente a su uso en la funcionalización del OG. En la Figura 6 se puede observar la coloración que presentaron los coloides de las NPs obtenidos por la ruta de síntesis propuesta.

Figura 6. Coloides de Au, Ag y Au@Ag preparados usando Ablación Láser.



Como se puede ver en la **Figura 6**, la coloración del Au@Ag es un color intermedio entre el coloide de Ag y el de Au, que se ve reflejado en los espectros UV-Vis (**Figura 7**). Si se toma como límite superior la longitud de onda del coloide de Au y, como límite inferior el valor de la longitud de onda del coloide de Ag con respecto al límite superior NP Au (que para el caso del Au@Ag se constituye en la capa de recubrimiento); el corrimiento de la absorbancia para el coloide Au@Ag se puede suponer que se debe a un efecto hipsocrómico. Dicho corrimiento se da porque la capa puede cambiar completamente la condición de resonancia y alterar el color de la dispersión^[41].

Figura 7. Espectros UV de los coloides de Au, Ag y Au@Ag.



Las carga superficial denominada potencial zeta neta de cada coloide pueden ser vista en la **Figura 8**. En la **Tabla 3** se encuentran tabulados los tamaños medios en cada coloide junto con su potencial zeta.

Figura 8. Carga superficial neta de las NP Ag (A), NP Au (B) y NP Au@Ag (C). El pH para todos los coloides es 7, las muestras A y B fueron preparadas bajo irradiación por cerca de 30 min a diferencia del C, el cual se irradió por 60 min

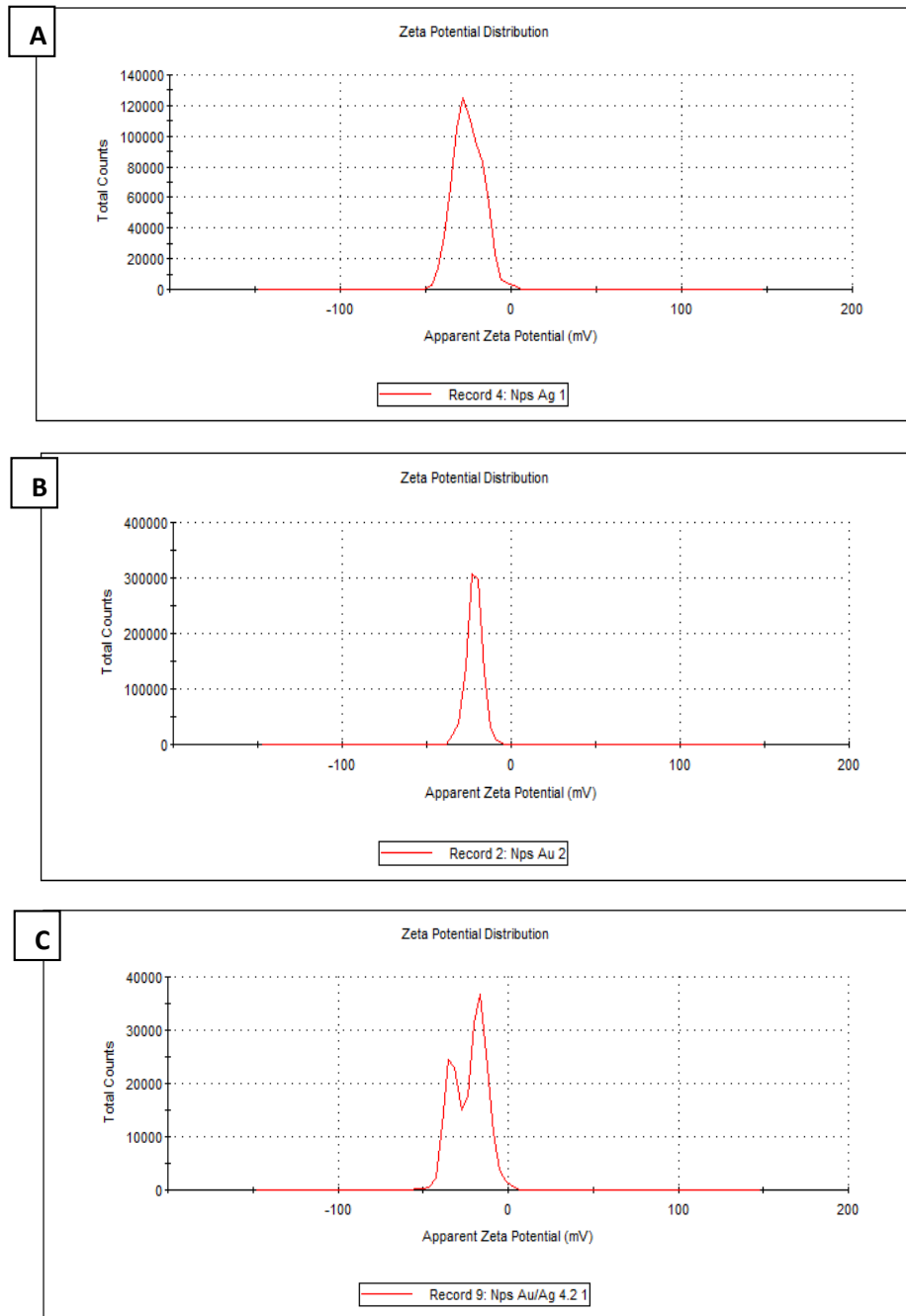


Tabla 2. Cargas superficiales y tamaños medios de los coloides.

NP	Tamaño medio	Potencial(ξ)
Ag	55.89	-25.1
Au	39.74	-21.7
Au@Ag	49.74	-22.8

Las cargas superficiales obtenidas fueron negativas para todos los coloides, presentando valores superiores a -20 mV, lo que indica que son estables ya que se encuentran fuera del rango -20 mV a 20 mV, reflejando que la síntesis por ablación láser es eficiente en la formación de coloides de nanopartículas en agua. Por otro lado, es bueno tener en cuenta que dicha estabilidad y tamaño de NP pueden variar en distintos medios^[42].

Después del proceso de síntesis y de caracterización se realizaron las primeras pruebas de actividad para el nanocompuesto obtenido por esta ruta de síntesis, dejando ver que su actividad no es significativa razón por la cual este método fue descartado en primeras instancias. De estas mismas pruebas de actividad se encontró que el método *in situ* arrojaba mejores resultados, por tal razón se decidió continuar el estudio con este método.

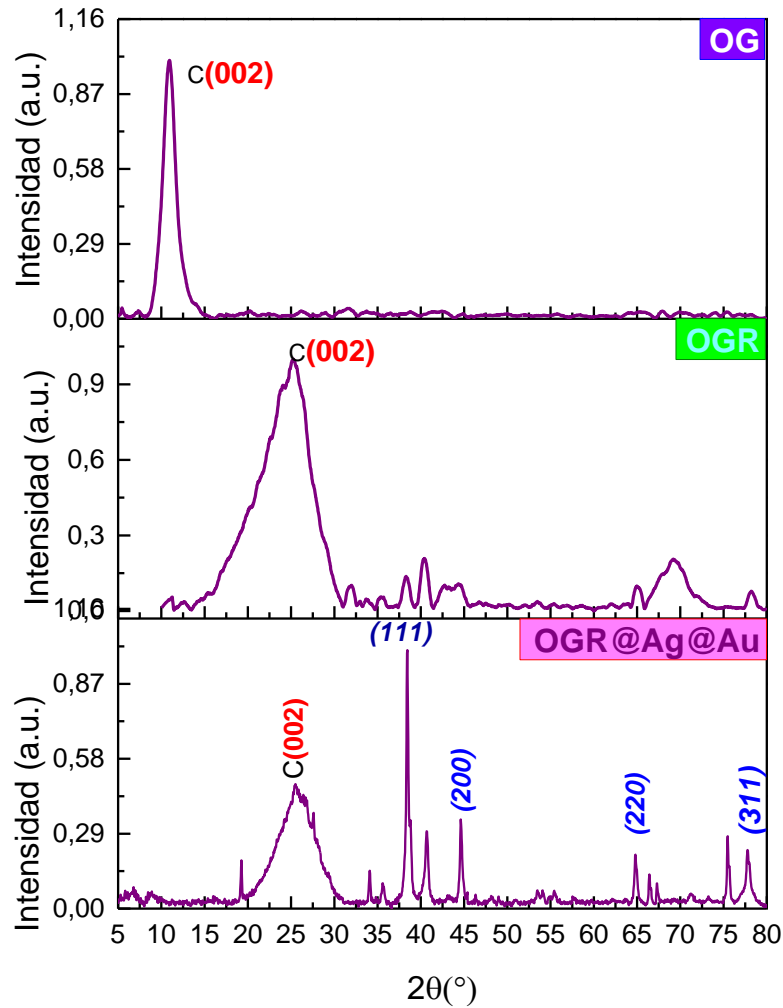
3.2.2 Síntesis por el método *in situ*. Por el método *in situ* se obtuvo un polvo de color negro, el cual presentó mejores resultados en las pruebas preliminares de actividad foto-catalítica; para finalmente caracterizar el nanocompuesto, el OG y OGR, a continuación se presenta el análisis detallado de estos materiales.

3.2.3. Caracterización

3.2.3.1. Difracción de Rayos X. Se caracterizó el nanocompuesto por difracción de rayos X OGR@Ag@Au y se emplearon como los blancos estructurales el OG y el OGR. En la Figura 9 Se observa el difractograma obtenido para OG, donde la banda en la región $2\theta=10,2^\circ$ corresponde a los planos (002) formados por las capas presentes en la estructura del OG^[43], en el caso del OGR se observa un corrimiento a valores de esta banda ancha ($2\theta=13-25^\circ$) con un máximo d. El desplazamiento a un ángulo más alto con respecto al grafito se atribuye a la reducción de las hojas de OG y reapilado en una estructura cristalina ordenada. En el caso del OGR@Ag@Au se puede observar una banda intensa en la región $2\theta=22,2^\circ$ correspondiente al plano (002) del OGR^[10].

Por otra parte, las NPs de Ag, Au y Ag@Au soportadas en óxido son cristalinas y presentan bandas definidas ligeramente ensanchadas debido a los posibles efectos del tamaño de los cristales (**Figura 9**). Todas las bandas aparecen en $2\theta= 38,43^\circ$ (111), 44.59° (200), $64,8^\circ$ (220), 75.47° (311) y 77.77° (311) y pueden ser inequívocamente asignadas a una geometría cúbica centrada en las caras (fcc) de los dos metales Ag y Au^[7].

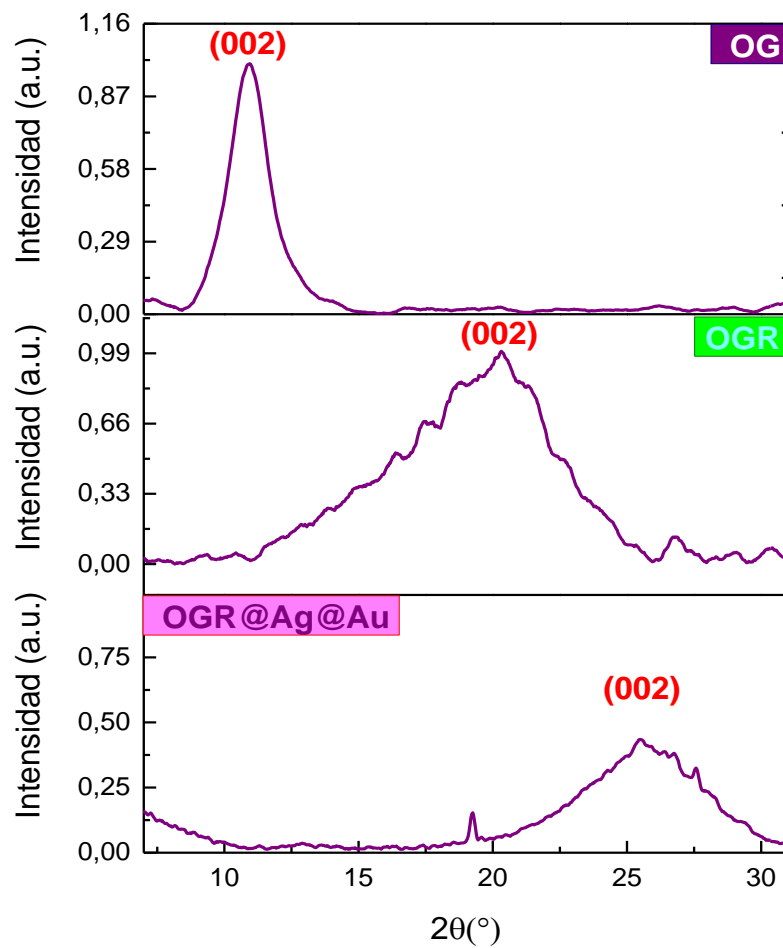
Figura 9. Difractogramas OG, OGR y OGR@Ag@Au.



El grado de grafritización que va ocurriendo en el material pudo ser evaluado a través de la banda de difracción correspondiente al plano (002), el cual puede experimentar corrimientos relacionados con el grado de desorden en la estructura, y fueron comparadas tomando como referencia la señal de grafito en la región 26.6° (2θ). De acuerdo con los difractogramas obtenidos, la señal correspondiente al plano 002 en la estructura del OG apareció en la región 10.92° (2θ), para el caso del OGR se observó esta señal como una banda ensanchada desde $11-26^\circ$ ^[44] y, en el

nanocompuesto se da un corrimiento de esta misma banda apareciendo alrededor de 18-30° atribuida al material carbonoso^[10].

Figura 10. Desplazamiento de la familia de planos (002) para todas las estructuras OG, OGR y OGR@Ag@Au.



Como se puede ver en la **Figura 10**, la región $2\theta=5-30^\circ$ corresponde a la estructura de carbón en el OG, OGR y OGR@Ag@Au. En primera medida el desplazamiento observado en la banda (002) del OG, a valores inferiores con respecto al valor reportado para el grafito, indica un mayor espaciado entre las láminas de carbón.

Ahora bien, para el caso OGR y OGR@Ag@Au se observó un desplazamiento de la banda (002) a regiones altas; sin embargo, al comparar los valores entre OGR y OGR@Ag@Au se pudo inferir que, si bien el proceso de reducción aplicado parece generar en apariencia el mismo producto, el valor de $2\theta = 20,35^\circ$ en el OGR es un valor aún lejano indicando posiblemente que se da un restablecimiento de la estructura del grafito. Por otra parte, para la banda observada del OGR@Ag@Au, el máximo se encuentra en $2\theta = 25,54^\circ$ mucho más cercano al valor determinado para el grafito. Además, este valor corresponde a un apilamiento turboestrático sugerido para el grafeno^[45].

De lo anterior se puede deducir, que no solo el proceso de reducción es suficiente para reorganizar las láminas de grafeno, sino que para este caso, las NPs dentro de la estructura contribuyen a recuperar la estructura sp^2 en las nanoláminas de óxido de grafeno reducido^[10]. Es posible que este proceso se dé como resultado de que las NPs actúan como puntos reactivos durante el proceso de reducción (puntos más calientes) y las láminas de grafeno se pliegan a su alrededor dando como resultado un material amorfo, como papel arrugado alrededor de las NPs.

Tabla 3. Distancias interplanares calculadas para la familia de planos (002).

(002)	Reflexión 002 $2\theta [^\circ]$	$d_{002}(\text{Å})$	$\beta_{002}[\text{rad}]$ FWHM	L_c	Nº Láminas
Grafito	26,6°	0,334			
OG	10,92°	0,809	$3,0568 \cdot 10^{-2}$	46.197	57
OGR	11-26° (máx. 20,35°)	0,436	$8,937 \cdot 10^{-2}$	16.53	38
OGR@Ag@Au	18-30° (máx. 25,54°)	0,348	$8,8587 \cdot 10^{-2}$	14.111	40

El cálculo de las distancias interplanares fue deducido para el plano de difracción (002) empleando la ley de Bragg **Tabla 3**. En la caracterización de la ruta de síntesis

del OG se analizó los tamaños de las distancias interplanares para el grafito y para el OGR o CRG, encontrándose que el OGR presenta valores superiores en comparación de grafito de partida, que puede ser atribuido a defectos estructurales generados durante el proceso de reducción^[36] así mismo si observamos en el nanocompuesto este valor sigue siendo ligeramente superior al medido para el grafito de partida; además de lo anterior con el uso de la ecuación de Scherrel se pudo calcular el número de láminas apiladas de grafeno, como podemos ver para el caso del RGO y del nanocompuesto la diferencia no es muy grande, indicando que estructuralmente estas estructuras son muy similares^[46].

3.2.3.2. Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS). El uso de la técnica de XPS permite principalmente examinar el tipo de enlace y estado químico de los elementos, además de poder calcular: porcentajes de masa y relaciones atómicas. La relación de C/O para el OGR puro y para el fotocatalizador OGR@Ag@Au se pueden encontrar en la **Tabla 4**, este valor se indica el nivel de reducción en el material.

Tabla 4. Porcentajes en masa de OGR comparado con el OGR@Ag@Au.

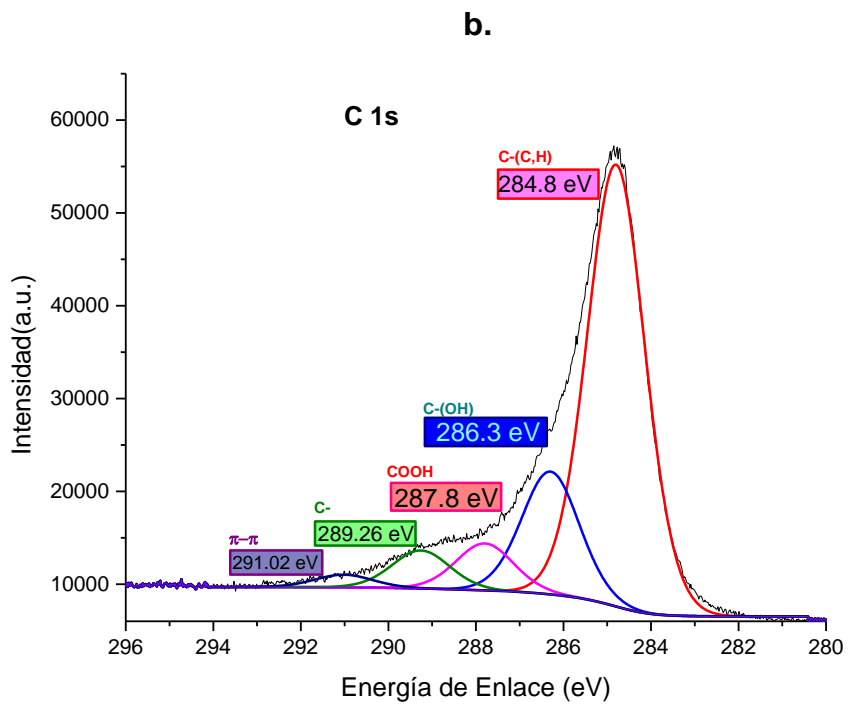
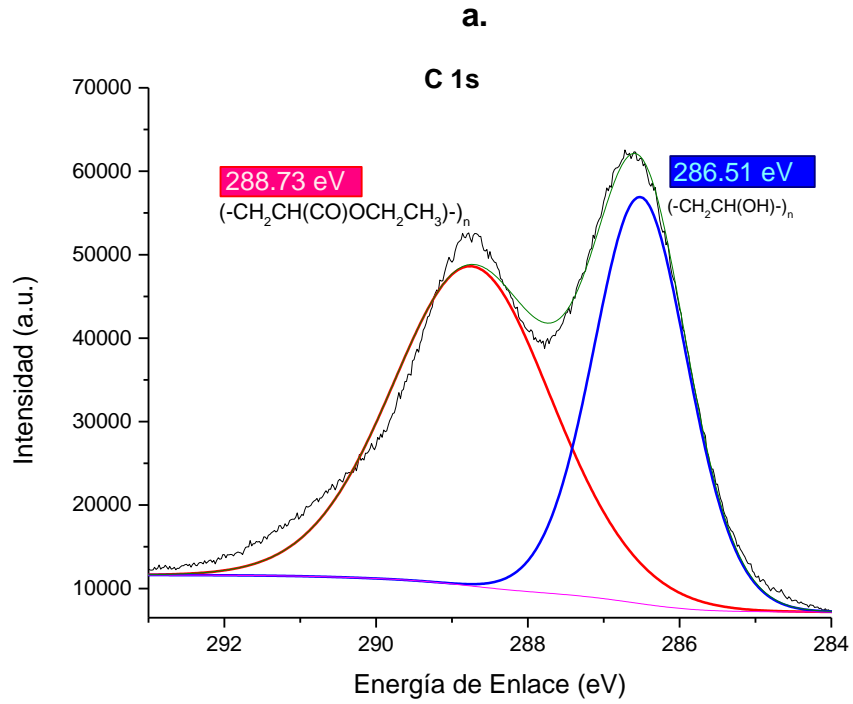
Catalizador	C 1s	O1s	Ag 3d	Au 4f
OGR	288.7 (57.65%) 286.5 (42.95%)	534.4 (100%)		
OGR@Ag@Au	284.7 (66.7%) 286.2 (18.54%) 287.2 (5.75%) 291.0 (1.92%)	530.8 (17.37%) 533.0 (82.63%)	367.5 (59.97%) 373.0 (40.03%)	84.5 (50.66%) 88.0 (49.34%)

Espectros del nivel C1s

El espectro de alta resolución **Figura 11 (a)** del OGR puede descomponerse en dos señales una alrededor de a 288.73 ± 0.8 (eV) que corresponde con el carbono sp^2 dentro de la estructura O-C=O y otra a 286.51 ± 0.8 (eV) corresponde a C-O del OGR@Ag@Au, las dos muestras fueron sometidas al mismo proceso de formación y reducción, para el caso del OGR solo se pueden identificar dos especies de carbono^[47].

En el **Figura 11 (b)** OGR@Ag@Au se encuentra los picos deconvolucionados en componentes gaussianas que permiten revelar cinco especies de carbono en ambientes diferentes: el C sp^2 enlazado con otros C (=C-C, 284.8 eV), los siguientes tipos muestran las especies de carbono enlazados a distintos grupos oxigenados: el C en el grupo hidroxilo C-O 286.3 eV), el carbono en el grupo carbonilo (C=O 287.8 eV) y en el grupo carboxilo (-O-C=O) 289.2 eV^[48] finalmente los enlaces π - π^* deslocalizados de los anillos aromáticos se ven reflejado en este pico 291.0 eV conocido como shake up (pico satélite)^[48].

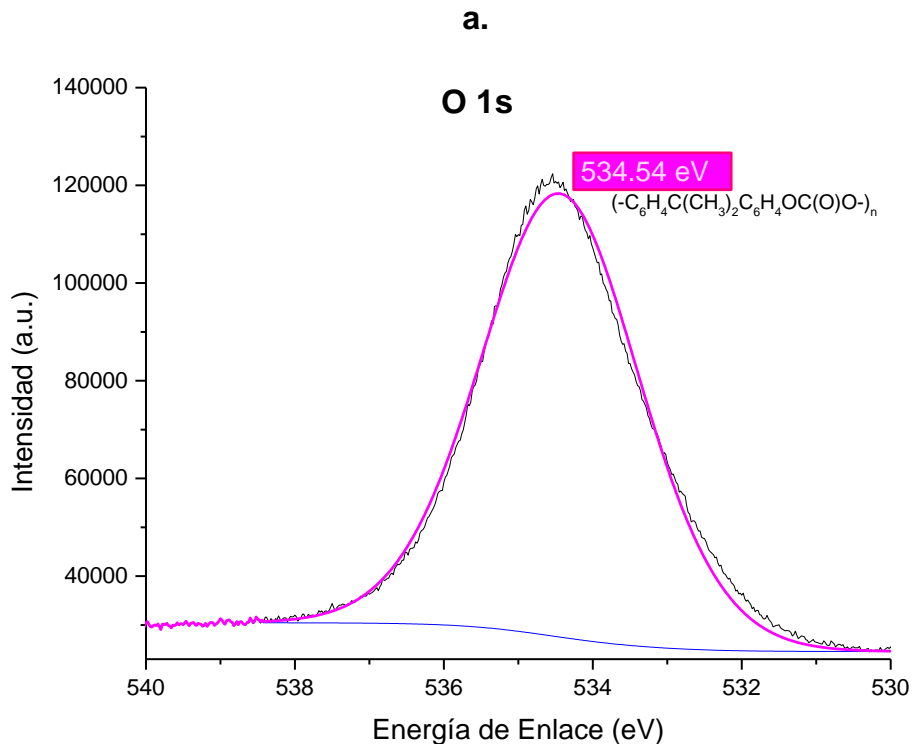
Figura 11. Espectro XPS de C1s para el OGR y OGR@Ag@Au (a y b).

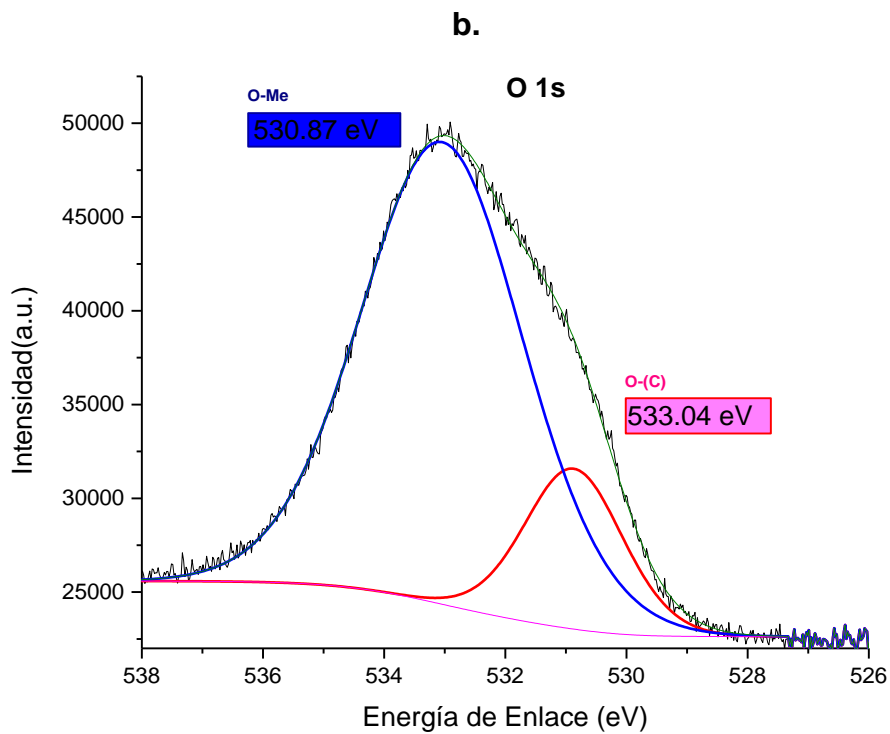


Espectros del nivel O 1s

En la **Figura 12** se pueden ver los espectros del nivel O 1s de las dos muestras evaluadas en XPS. Para el caso del OGR se observa solo una especie de oxígeno, en el intervalo de energías de 537.8–530.8 eV que corresponde al oxígeno dentro de $(-\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^*\text{C}(\text{O})\text{O}^*-\text{})_n$ [49]. Para el caso del OGR@Ag@Au la señal de oxígeno se puede deconvolucionar y encontrar dos especies de oxígeno a 537.3-528.6 eV que puede ser asignada a enlaces $(-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-)_n$ [50] y, la otra a 533.0-528.61 eV para el oxígeno en el enlace O=C-O.

Figura 12. Espectro XPS de O1s para el OGR y OGR@Ag@Au (a y b).





Si se observan las intensidades de la señal del oxígeno (O 1s) presente en las dos muestras se puede apreciar una disminución en el valor en el OGR@Ag@Au; aunque los materiales previamente habían sido sometidos a liofilización y a un proceso de secado a 100°C por 24 horas. El proceso de calentamiento se da para busca garantizar dos puntos importantes: el primero consiste en una condición inicial para el análisis, ya que si la muestra presenta humedad, el equipo no alcanza el nivel de ultra-vacío necesario para operarlo y, como segunda condición, como se desea hacer un análisis elemental es necesario garantizar que no se encuentre CO₂ o H₂O en la muestra ya que alterarían los porcentajes de especies oxigenadas en los materiales analizados.

La reducción de las especies oxigenadas por funcionalización o por el proceso empleado de reducción térmica se puede evidenciar las intensidades de los picos

de O 1s para el OGR@Ag@Au presentando intensidades inferiores al pico de O 1s del OGR^[49].

De igual forma en la **Tabla 5** se presentan los porcentajes de O 1s, indicando que lo observado en otros estudios aplica para los materiales aquí estudiados; esto debido a que el proceso de reducción no es suficiente para sacar de la estructura las especies oxigenadas en su totalidad^[50]. La disminución que presenta este elemento en la estructura OGR@Ag@Au puede deberse en gran medida a que las NPs han remplazado los grupos funcionales oxigenados de partida.

Tabla 5. Comparativa de la concentración de los átomos que constituyen el OGR y el OGR@Ag@Au.

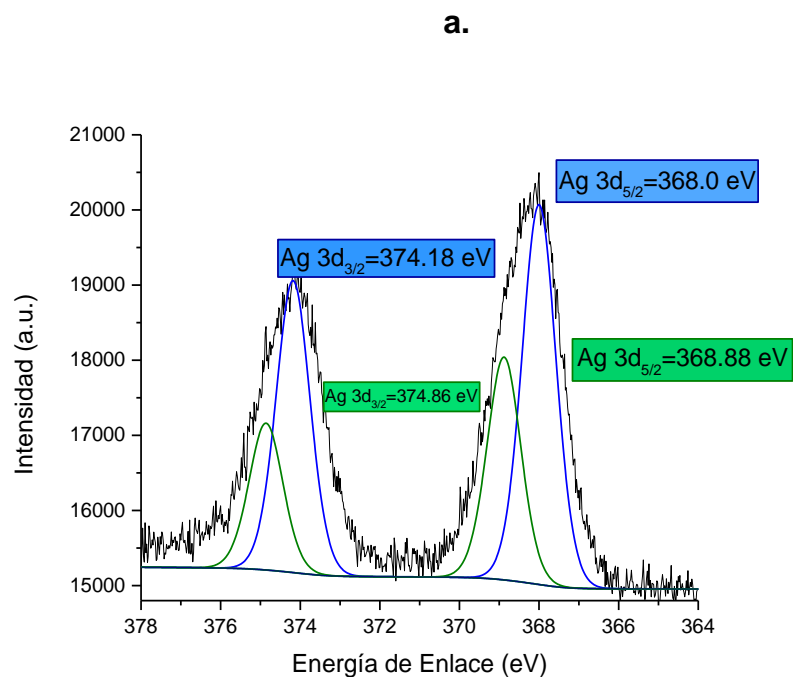
Elementos	OGR@Ag@Au	OGR
O 1s	23.276%	32.247%
C 1s	75.834%	67.753%
Ag 3d	0.81%	
Au 4f	0.079%	

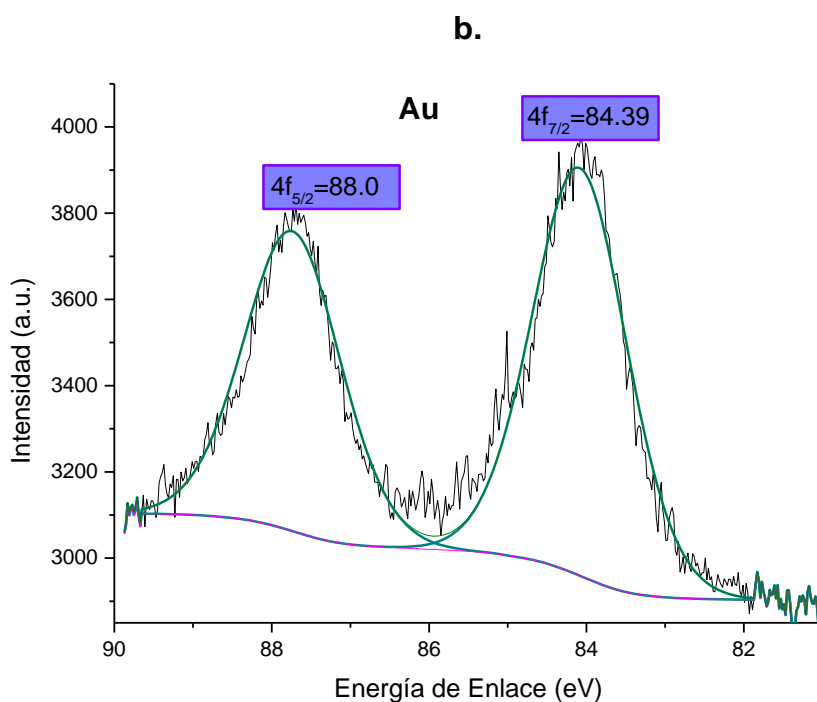
Espectros del nivel Ag 3d y Au 4f

Para estudiar la formación de las estructuras metálicas de Au y Ag se utilizó la técnica XPS, de la cual se obtiene el espectro de energía de enlace del nanocompuesto OGR@Ag@Au, el cual se presenta en la **figura 13**. En esta gráfica, la señal representada por la línea negra es el resultado de la medida y los picos de color azul y verde, son el resultado de la deconvolución de la señal original, también se evidencia la señal background en la parte inferior. En la **figura 13 a**, para el caso de la Ag se identifican dos estructuras: una que presenta el estado de oxidación 0

(Ag⁰), correspondiendo a los picos Ag 3d_{3/2}=374.18 eV y Ag 3d_{5/2}=368 eV con una distancia entre picos de 6.18; la segunda se trata de un óxido de Ag con el estado de oxidación +1(Ag⁺¹) y se encuentran en Ag 3d_{5/2} =374.8 eV Ag 3d_{3/2}= 368.8 eV para una distancia entre picos de 5.98 eV. En la **figura 13 b**, para el caso del Au solo se encuentra una estructura metálica (Au⁰) confirmada por el doblete Au 4f_{7/2} = 84.3 eV y Au 4f_{5/2}= 88.0 eV. Se descarta la presencia de ningún óxido de oro, ya que la curva no mostro ninguna deformación en el pico del doblete^[51].

Figura 13. Espectro XPS de a. Ag 3d y b. Au 4f en el OGR@Ag@Au.





En base a estos resultados se tabularon en la **Tabla 6**, los picos asignados de Au y Ag. De acuerdo con la sensibilidad del equipo, se sabe que la incertidumbre en la medida de la energía es de 0.8V, debido a esto, los valores experimentales pueden estar entre estas bandas químicas (AgO, AgO₂, Au o Ag). Por otro lado, los valores más cercanos son los que corresponden a enlaces metálicos de Au⁰ y Ag⁰.

Tabla 6. Estructuras y corrimientos para NPs Au y Ag.

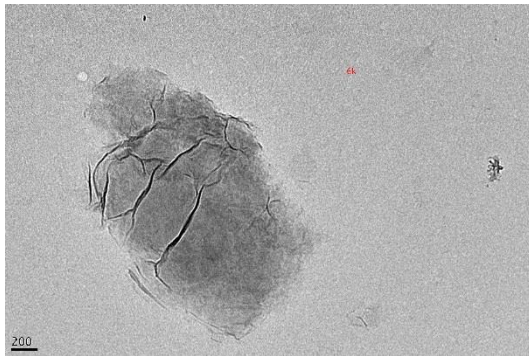
Elemento	Experimental	Teórica	Bandas Químicas	Corrimiento-Teórico
Au 4f _{7/2}	84.39 eV	84.25	Au	+0.14
Au 4f _{5/2}	88.0 eV	87.9	Au	+0.1
Ag 3d _{3/2}	374.18	373.9	AgO ₂ ^[52]	
Ag 3d _{3/2}	374.86	374.27	Ag	+0.59
Ag 3d _{5/2}	368.0	368.0	AgO ^[53]	
Ag 3d _{5/2}	368.88	368.27	Ag	+0.61

Actualmente, se reporta la existencia de corrimientos a altas energías de las señales de los metales cuando estas estructuras metálicas están soportadas y además presentan una fuerte interacción con la superficie^[13], es así que para la señal de Au^o se puede calcular un corrimiento de 0.14 eV. Otra explicación para este corrimiento se adjudica a la formación de enlaces con otros elementos, como sería si se presentara la formación de un óxido de oro o la formación de un enlace con la estructura C-H del OG, este corrimiento podría ser considerado a la formación de un enlace con las estructuras de Ag, sumado a que la distribución de las NPs de Au sobre el soporte también pueden generar corrimiento en las señales. El corrimiento por dicha distribución puede estar condicionado a la naturaleza del metal y del soporte, dimensiones de las NPs^[15]. De igual forma el corrimiento para las bandas de Ag^o experimentales con respecto a los valores teóricos que están en 0.6 y 0.61 eV y son mayores a los de Au, estos corrimientos están relacionados con la transferencia de carga que presentan las estructuras como aleaciones o estructuras tipo Au@Ag@Au, el cual afecta los espectros generando desplazamientos en los valores de las señales de 3d Ag y 4f Au^[13].

3.2.3.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM). En la **Figura 14** se muestran micrografías del óxido de grafeno, usado como sustrato, y del nanocompuesto obtenido OGR@Ag@Au. El objeto de usar estas dos muestras fue hacer un comparativo en tamaño en las micro y nano láminas de óxido de grafeno y los cambios que podría haber sufrido durante todo el proceso, así como ver la distribución de las nanopartículas en el nanocompuesto, además de determinar sus tamaños y formas. En la **Figura 14** se observa el comparativo de los tamaños de las laminillas de OGR y se logra observar, en el caso de la **Figura 14d**. El uso de Micrografía de alta resolución HRTEM, es como darle un zoom a una de las NPs, en algunos estudios en que existe una gran diferencia estructural una imagen de alta resolución de las estructuras metálicas, acercamiento hecho a la **Figura 14b**.

Figura 14. Las micrografías a, c del OGR y b del OGR@Ag@Au en d se puede ver HRTEM del OGR@Ag@Au.

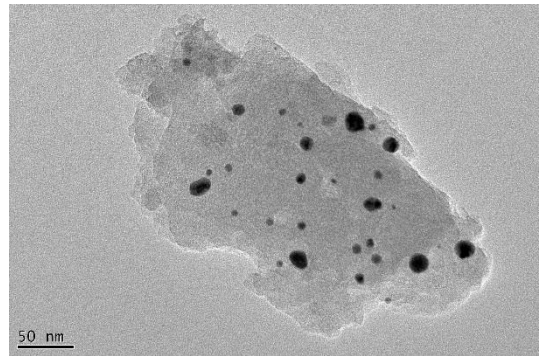
a.



1661.5nm x 771.32nm

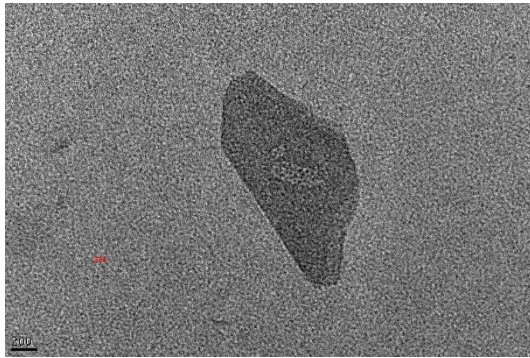
c.

b.

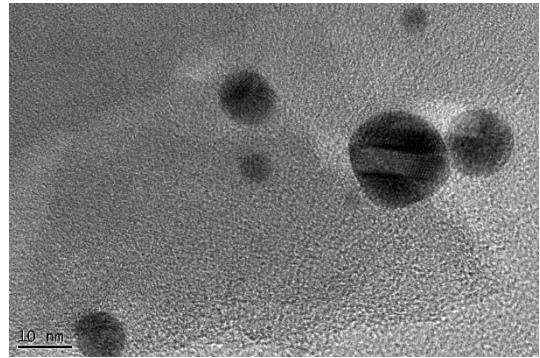


194.62nm x 240.27nm

d.



1.96 μm x 1.6 μm



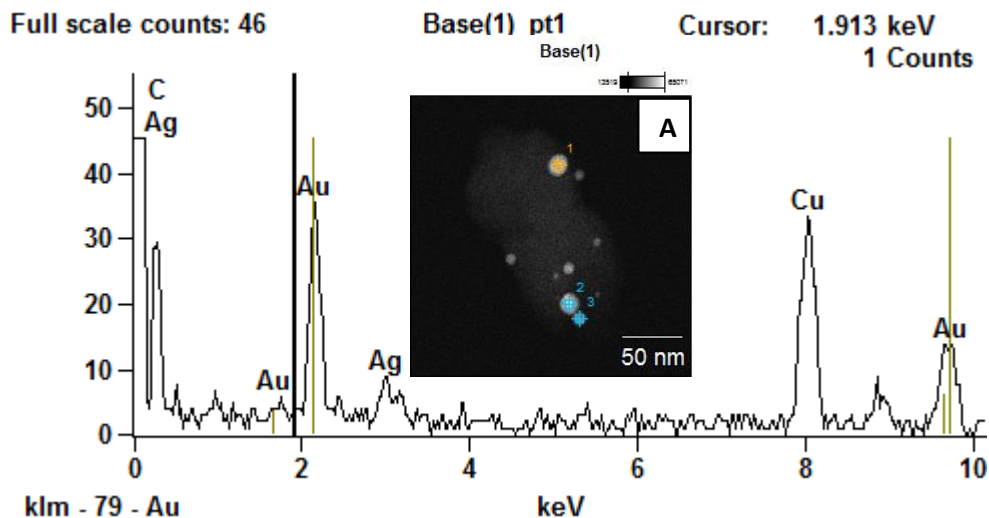
HRTEM

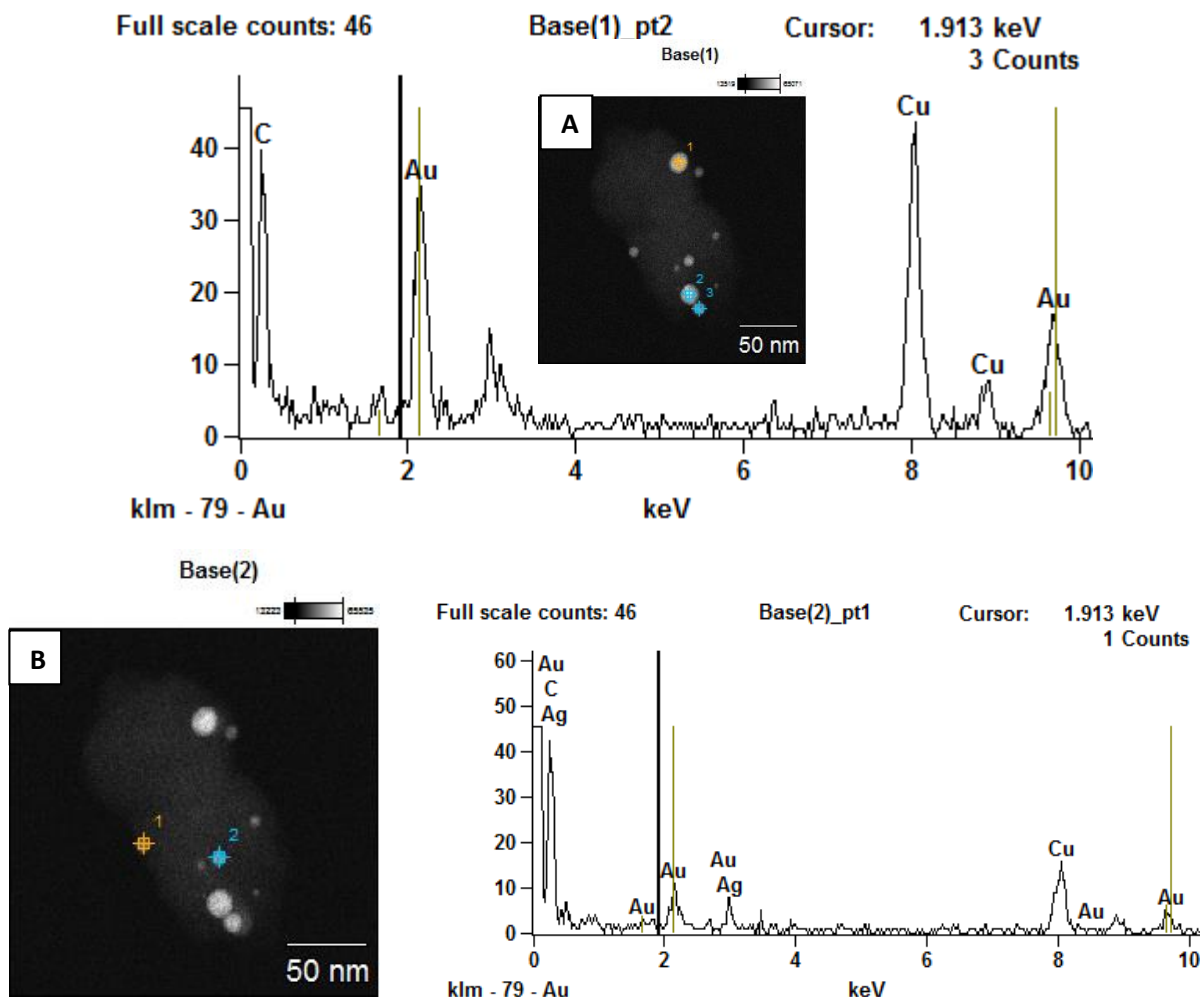
Por otro lado se realizaron espectros de EDS con el fin de establecer la composición de estas nanoestructuras. En los espectros EDS se consiguió ver la coexistencia de nanoestructuras de Au y Ag en las nanoláminas de OG, ya sea como en el caso de **Figura. 15 A**, donde se evidencia la existencia individual de nanoestructuras de Au, o como, en el caso del espectro **Figura. 15 B**. de esta manera se puede inferir la posible existencia de una aleación Au-Ag, aunque también es posible que se dé un recubrimiento parcial de algunas de las NPs de Ag. Es necesario aclarar que de ser así en la **Figura. 14 d** HRTEM de las NPs deberían reflejar una estructura clara de un núcleo y una corteza, como el que se reporta en la obtención de NPs Au@Ag por reducción química^[11], cabe aclarar que en otro estudio que reportan el uso de ablación y las NPs reportadas muestran el mismo estriado superficial muy semejante al de la micrografía **Figura. 14 d**, así mismo el estudio concluyó este estriado sistemático se presenta por la sustitución de átomos de Au sin alterar la distancia interplanar^[54], por lo que el uso de ablación láser genera estructuras tipo core-shell aunque las micrografías no muestren claramente el núcleo y la corteza. Pero la posible presencia de aleación no se descarta ya que en el caso en el que las micrográficas TEM no denoten con toda claridad un núcleo y una corteza puede deberse a la formación de una aleación es más probable debido a que el oro y la plata tienen constantes de red similares (Ag= 0.408nm y Au=0.409nm)^[55].

En la **Figuras 15** podemos ver los distintos espectros de EDS en el que se ve la coexistencia de los dos metales en la misma región, para el caso de la algunos puntos el EDS muestra solo la presencia de una estructura monometálica y por lo que se puede inferir que el método consigue la formación de estructuras bimetalicas y de estructuras monometálicas que pueden estar depositadas sobre una misma nanolámina de OGR.

En estudios semejantes en que se ha empleado EDS para identificar los materiales presentes en un compuesto denominado bimetalico, no se excluye la formación de estas estructuras monometalicas^[10], además de esto los espectros EDS muestran la presencia de carbón y cobre (de la rejilla de cobre).

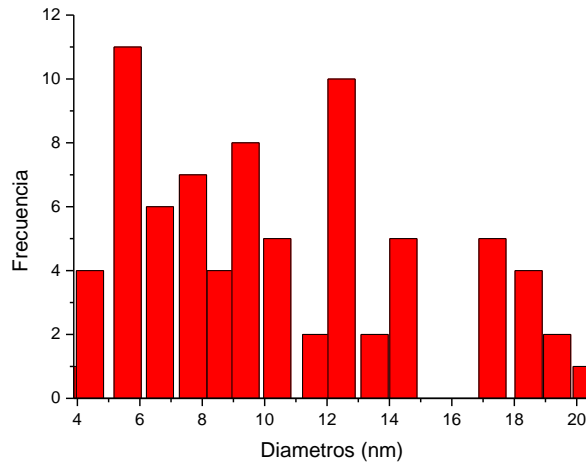
Figura 15. Al lado derecho de cada imagen TEM aparece su correspondiente espectro de EDS para cada punto en la imagen, propio de las NPs sobre la estructura.





De igual forma apartir de las micrografias se obtuvo una distribución de tamaños (**Figura. 16**). Los tamaños así medidos son inferiores a 25 nm la resolución de algunas imágenes no permitió medir con claridad los diámetros. En algunas de estas imágenes se puede creer que se da una especie de ensandushado de las NPs y para el caso de las que presentan mayores diámetros, puede deberse a un solapamiento de estas estructuras.

Figura 16. Distribución de tamaños de las nanopartículas.



Algunas de las imágenes muestran baja resolución, por lo que no se pueden medir con mucha exactitud, esta baja resolución puede ser atribuida a regiones en las que se encuentra una especie de ensanduchamiento de las NPs.

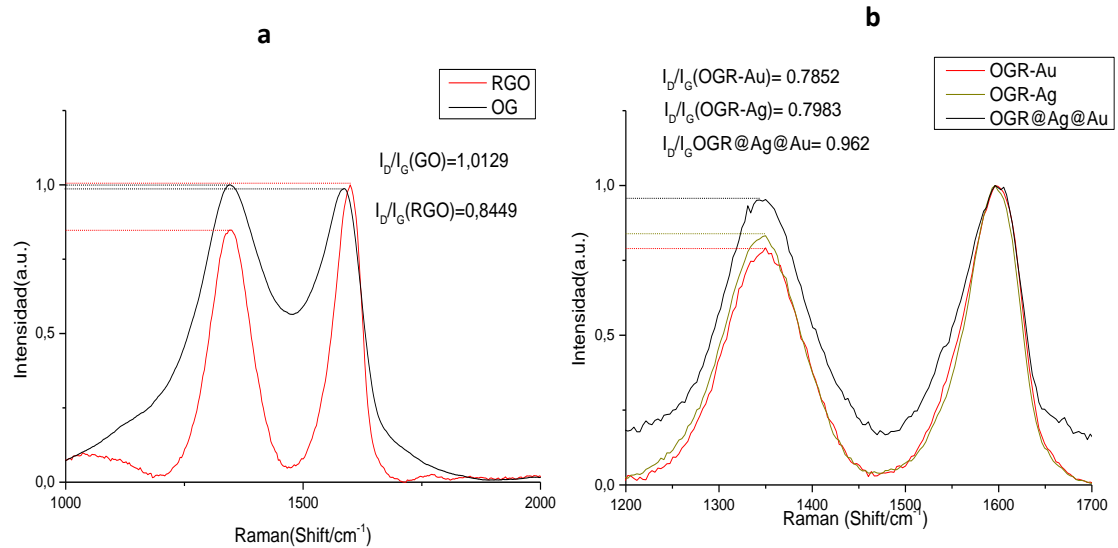
3.2.3.4. Espectroscopia Raman. Además de esto se empleó los espectros Raman de estos mismo materiales con el fin de clasificar y determinar los criterios estructurales de cada uno. En la **Figura 17** se puede identificar claramente los valores para las bandas D ($1200-1500\text{ cm}^{-1}$) y G ($1500-1600\text{ cm}^{-1}$) en la **Tabla 7** se hallan tabuladas las relaciones de intensidad (I_D/I_G), con este valor se puede medir la relación carbono sp^2/sp^3 , la relación disminuye a cero cuando el dominio de carbono sp^2 son mayores (como en el caso del grafeno y del grafito, ya que solo aparece el pico D) dando como resultado una alta simetría cristalina. Comparando la relación de intensidad entre la estructura de carbono de partida (OG) y la de producto (OGR) se consigue verificar que el proceso de reducción es efectivo corroborando los resultados obtenidos por XPS donde se ve la disminución de la concentración de oxígeno en el OGR.

Ahora si se presta especial atención en los valores correspondientes a los materiales compuestos se observa una relación creciente $OGR-Au < OGR-Ag < OGR@Ag@Au$, lo que puede deberse al contenido de carbón amorfo producto del proceso de reducción, o también puede verse atribuido a la presencia en las estructuras metálicas core-shell de una mayor concentración de oro en la cubierta, lo que finalmente genera una señal Raman más fuerte, observación que se ha reportado con anterioridad en otro estudio^[11].

Tabla 7. Valores para las bandas D y G y sus relaciones de intensidad.

Compuestos	D	G	I _D /G
OG-24h	1346.39	1585,09	1,0129
OGR	1346,39	1599,75	0,8449
OGR-Au	1349.39	1598.59	0,7852
OGR-Ag	1347,59	1596.21	0.7983
OGR@Ag@Au	1347,59	1599,49	0,9620

Figura 17. Espectros Raman comparativo de las bandas D y G para OG y OGR (a) y para OGR@Ag@Au, OGR-Ag y OGR-Au (b) y sus relaciones de intensidad.

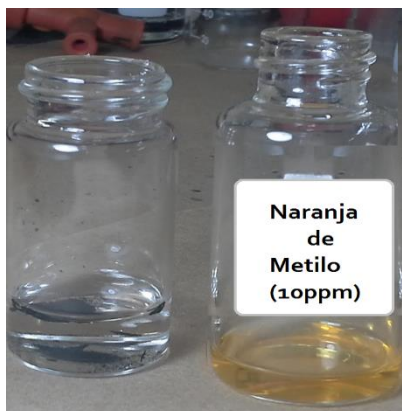


3.3. PRUEBAS DE DEGRADACIÓN DE COLORANTES

La actividad foto-catalítica se puso a prueba para la degradación de los colorantes: rodamina B (Rh B) y naranja de metilo (NM). Con el fin de observa la capacidad que presentan las distintas muestras OGR, OGR-Au, OGR-Ag, OGR@Ag@Au. El estudio comparativo que se encuentra a continuación muestra los posibles efectos sinérgicos que se presentan en el nanocompuesto. Todas las estructuras fueron obtenidas por el método *in situ*.

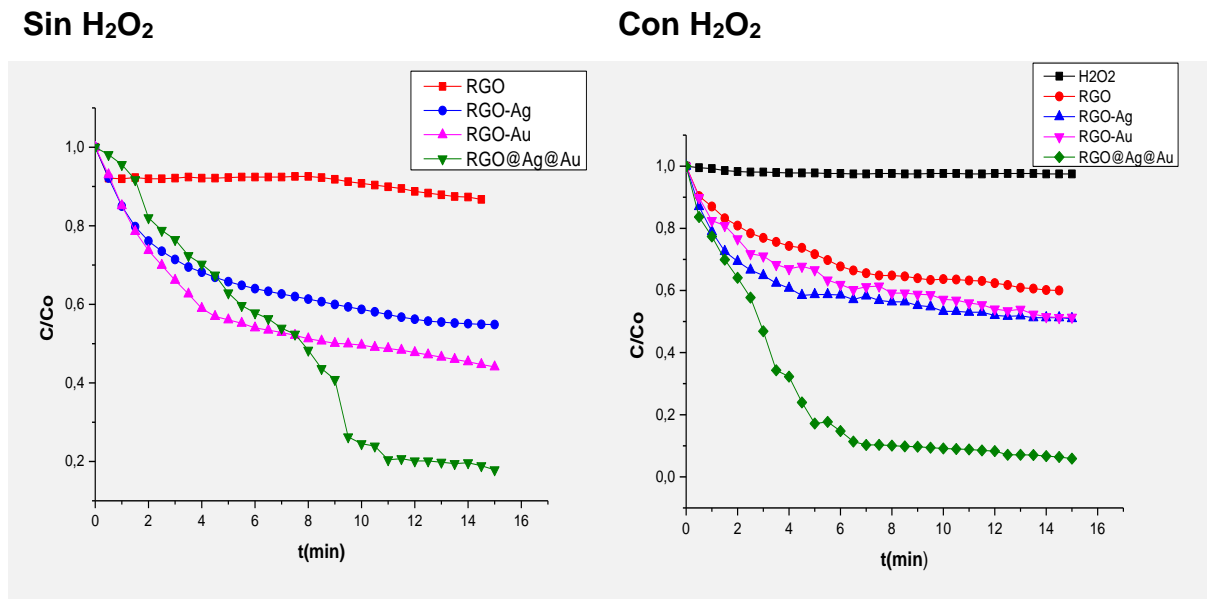
3.3.1. Naranja de Metilo

Figura 18. Estructura molecular para el naranja de metilo, en la fotografía se observa el antes y el después del proceso de fotodegradación.



La reacción de foto-degradación se realizó en la cubeta de cuarzo del espectrómetro UV-vis, (**Figura. 18**). En la **Figura. 19** se observa las dinámicas de degradación del NM por acción de los materiales preparados y su actividad en el tiempo para la degradación de naranja de metilo 10ppm. El NM es un colorante conocido por su fotoestabilidad que además nos permitió probar el efecto de los materiales aquí sintetizados en un colorante aniónico.

Figura 19. Curvas de fotodegradación C/Co vs t (min) para el NM.



A partir de la ecuación obtenida de la curva de calibración para un rango de concentración de 0-15ppm de colorante **Anexo 1**, se determinó las concentraciones finales de las soluciones de color sometidas al proceso de fotocatalisis **tabla 8**. Los valores obtenidos están sujetos a errores en la medición, principalmente se deben a la presencia de partículas de los catalizadores que se encuentran suspendidas en la solución y que después de los 15 min de reacción aún no se han decantado en su totalidad, a pesar de que la coloración de la mezcla en particular sea traslucida, esta dispersión genera absorbancias superiores, debido a esto se tomó el sobrenadante del proceso fotocatalítico con OGR@Ag@Au para ser analizado por MS-ESI con el fin de determinar si en el sobrenadante aún se encuentra la estructura del NM en la solución.

Tabla 8. Concentraciones finales del colorante.

Compuesto	Sin H ₂ O ₂	Con H ₂ O ₂
H ₂ O ₂	-----	14.7 ppm
RGO	13.3 ppm	9.3 ppm
RGO-Ag	8.6 ppm	8.3 ppm
RGO-Au	7.2 ppm	8.3 ppm
RGO@Ag@Au	3.5 ppm	1.8 ppm

En la **Tabla 9** se encuentran tabulados los porcentajes de degradación de para la solución del colorante NM, para empezar se empleó como blanco la adición de H₂O₂, como se puede determinar el porcentaje de degradación no es superior al 3%; el proceso de reducción del OG (el cual en estudios previos a demostrado que no tiene propiedades absorbentes para colorantes aniónicos), dejó paso a un material granular que presenta un porcentaje de absorción de 13,3% (**Tabla 9**), el mismo material con adición de H₂O₂ mejora los porcentajes de remoción hasta un 40%; dejando claro que el proceso de reducción logra mejorar las propiedades semiconductoras al material base (OGR); así mismo los materiales compuestos (OGR-Au y OGR-Ag) mejoran los niveles de remoción hasta en un 56%, pero entre ellos el que presentan mayor porcentaje es el OGR-Au.

Tabla 9. Porcentajes de remoción para el colorante naranja de metilo.

Material	% Degradación	
	Sin H ₂ O ₂	Con H ₂ O ₂
NM-10ppm		
H ₂ O ₂	---	2.51%
OGR	13,3%	40%
OGR-Ag	45.2%	49.1%
OGR-Au	56%	48.8%
OGR@Ag@Au	82.11%	94.2 %

Los resultados para el OGR@Ag@Au muestran que existe una sinergia en la actividad de las NPs de plata y oro sumadas a la capacidad de absorción del OGR. Los porcentajes de remoción son extremadamente altos, 86% y 96% sin y con H₂O₂, respectivamente.

Adicionalmente hay que tener en cuenta que los resultados por TEM-EDX muestran que, además de la formación de NPAu y NPAg, también se forman NPs en las que coexisten los dos metales en una nanoestructura Ag@Au. Es posible que las partículas formadas sean del tipo núcleo-corteza, sin embargo, las observaciones realizadas no son del todo concluyentes. Adicionalmente a esto se ha reportado que las nanoestructuras de Ag@Au incrementan la actividad catalítica en comparación con nanoestructuras de metales individuales^[14].

En ese trabajo se propusieron dos mecanismos con los que se explican por qué se presentan estos resultados; en primer lugar sugieren que el recubrimiento con Au de las NPs de Ag protegen a estas últimas contra procesos corrosivos que se presentan bajo irradiación durante la fotodegradación y como segunda medida se sabe que el Au tiene mayor capacidad en la transferencia de electrones gracias a su gran eficiencia en la separación de cargas. La generación del par hueco (h⁺/e⁻) en procesos fotónicos se da por la absorción de energía (UV, Visible, IR, etc.), y se considera que un material tiene aplicaciones en foto-catálisis, si es capaz de mantener dicha excitación por un largo tiempo de vida media. Así que los electrones de esta forma generados pueden migrar a la superficie del semiconductor en donde participan en reacciones Redox de contaminantes orgánicos que se encuentren cercanos o absorbidos sobre su superficie.

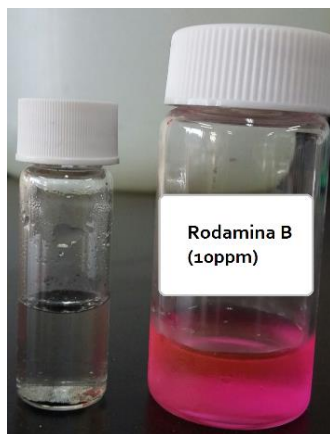
El uso de proceso de fotodegradación genera una disminución en los valores de pH, indicando la capacidad que presenta el OGR para absorber superficialmente el naranja de metilo, aumentando las especies H⁺ en la solución, como podemos observar en la **Tabla 10**.

Tabla 10. Comparativo de pH de la solución de partida a la final.

	pH (inicio)	pH (final)
OGR (7.0)		5.0±0.3
OGR-Ag (7.0)		4.0±0.3
OGR-Au (7.0)		4.0±0.3
OGR@Ag@Au (7.0)		4.0±0.3

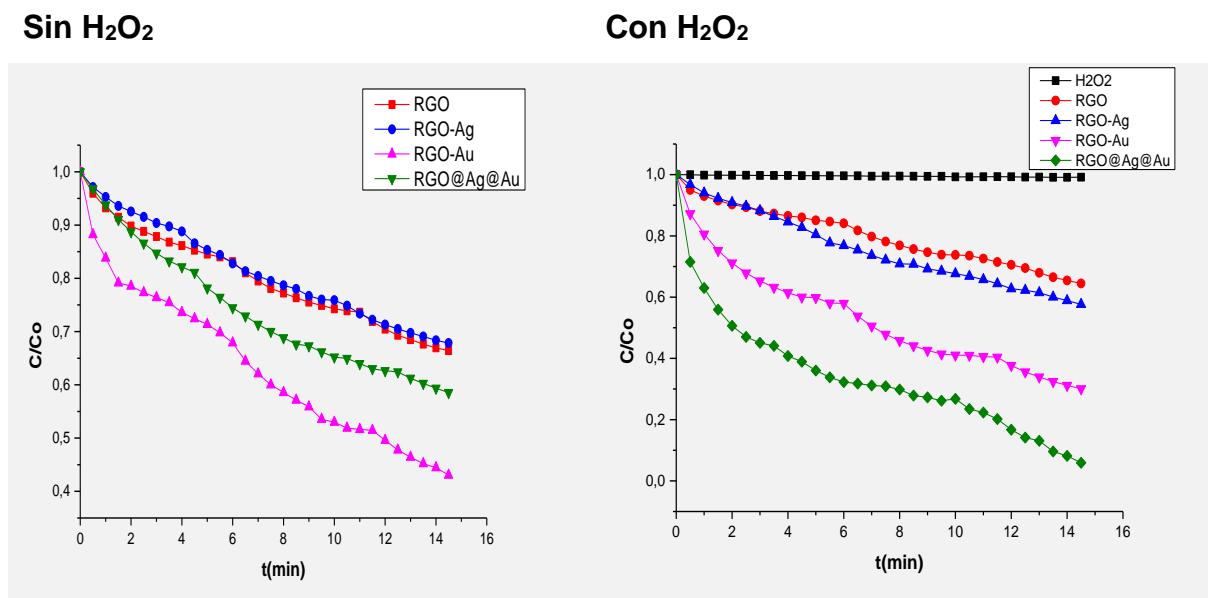
3.3.2. Rodamina B

Figura 20. Fotografía de la solución de Rh B antes y después del proceso de fotodegradación



La **Figura 21** muestra la dinámica de la fotodegradación en un periodo de 15 minutos, se observa que el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) por sí solo (blanco) no degrada el colorante, mientras que la presencia de los materiales aquí sintetizados, en especial el caso del nanocompuesto de OGR@Ag@Au, lleva a la degradación completa del material.

Figura 21. Curvas de fotodegradación C/Co vs t (min) para la Rh B.



A partir de la ecuación obtenida de la curva de calibración para un rango de concentración de 0-15ppm de colorante **ANEXO 2**, se tomaron las absorbancias finales de las curvas de fotodegradación **Figura 21**, empleando la ecuación de la curva de calibración se determinó la concentración final de cada sobrenadante después de los 15 minutos de reacción. Se tuvo en cuenta los resultados y observaciones obtenidos para las soluciones del colorante NM, observándose el mismo comportamiento durante el proceso para el colorante Rh B. Las concentraciones determinadas se encuentran tabuladas en la **Tabla 11** mostrando en términos de concentración cual fue el material catalítico el que mejor removió el color, así mismo se tomó el sobrenadante de proceso fotocatalítico con OGR@Ag@Au para ser analizado por MS- ESI.

Tabla 11. Concentraciones finales del colorante rodamina B.

Compuesto	Sin H ₂ O ₂	Con H ₂ O ₂
H ₂ O ₂	---	6.2 ppm
RGO	4.3 ppm	4.1 ppm
RGO-Ag	4.4 ppm	3.7 ppm
RGO-Au	3.8 ppm	2.1 ppm
RGO@Ag@Au	2.9 ppm	0.7 ppm

De la **Figura 21** también se puede observar que todos los materiales preparados en este trabajo presentan actividad foto-catalítica, incluso sin la presencia del peróxido de hidrógeno. En este caso es probable que actúen como iniciadores de la reacción algunas especies oxigenadas disueltas en la solución del colorante o los grupos oxigenados aún presentes en el óxido de grafeno reducido. En la **Tabla 12** se presenta los porcentajes de degradación de los materiales sintetizados.

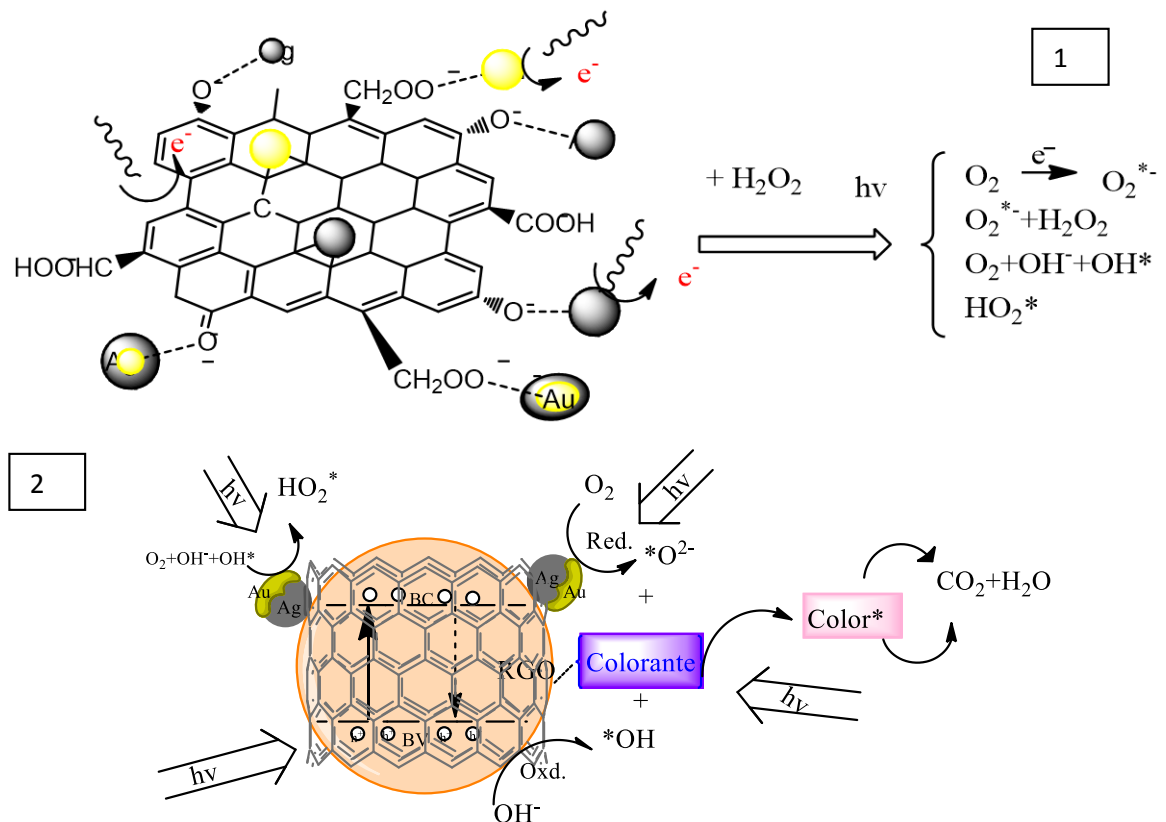
Tabla 12. Porcentajes de remoción para el colorante Rh B.

Material	% Degradación	
	Sin H ₂ O ₂	Con H ₂ O ₂
Rh B		
H ₂ O ₂		0,84%
OGR	33,6%	35,6%
OGR-Ag	32,2%	42,35%
OGR-Au	56,95%	69,91%
OGR@Ag@Au	41,5%	94,1%

A pesar de esto los resultados observados, estos solo se ven mejorados en presencia de H₂O₂; los porcentajes de actividad dejan claro que la presencia de este iniciador es indispensable para alcanzar altos porcentajes de degradación, hasta llegar a porcentajes superiores al 90% tras solo 15 minutos de reacción, como

ocurre con el nanocompuesto de OGR@Ag@Au. En la **Figura 22** se esquematiza una posible ruta del proceso de degradación, aquí se sugiere la formación de especies oxigenadas de alta actividad oxidante a partir del peróxido de hidrógeno y los electrones provenientes de la interacción de la radiación electromagnética con las NPs metálicas. Estas especies altamente oxidantes interactúan con el colorante descomponiéndolo a especies más pequeñas, que serán también degradadas hasta la mineralización (CO_2 , N_2 y H_2O).

Figura 22. (1) Esquema de formación de especies oxigenadas sobre la superficie del nanocompuesto OGR@Ag@Au; (2) Absorción y degradación del colorante en la estructura del OGR@Ag@Au^[56].



En otros estudios se sugirió la ruta de fotodegradación^[57] para este colorante, además de esto se reporta la formación del intermedio radicalario de Rh B* el cual se da por la N-desetilación de Rh B que a su vez es necesario para la degradación completa de esta^[58]. La absorción superficial de la Rh B⁺ se da por la interacción de los grupos COOH del OGR que no fueron funcionalizados dando como resultado $\text{COOH} + \text{Rh B}^+ \Rightarrow \text{COO-Rh B} + \text{H}^+$; y un aumento en la acidez^[57]. **Tabla 13.**

Tabla 13. Comparativo de pH de la solución de partida a la final.

	pH (inicio)	pH (final)
OGR (7.0)		5.0±0.3
OGR-Ag (7.0)		5.0±0.3
OGR-Au (7.0)		5.0±0.3
OGR@Ag@Au (7.0)		5.0±0.3

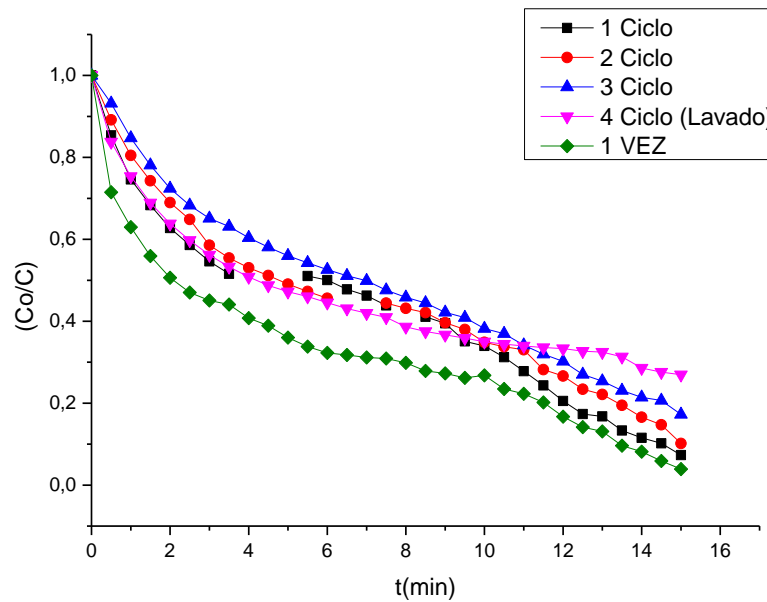
Después de ser absorbida las moléculas de Rh B están más susceptibles a la N-desetilación de Rh B es debido a que esta puede actuar como sensibilizador presentando mayor facilidad para absorber luz, por lo que los electrones generados por esta excitación pueden ser transferidos a un electrón-aceptor^[58] como es el OGR o a las NPs de Au/Ag, Ag y Au, permitiendo que los electrones de la banda de conducción salgan y sean atrapados por las moléculas de O₂ y H₂O₂, generando especies reactivas oxidantes (O₂^{-*}, OH^{*}, OH⁻, OOH^{*}) capaces de oxidar-degradar hasta la mineralización al colorante^[56].

Como se puede observar la degradación es mucho más factible y segura debido al efecto sinérgico en el nanocompuesto (OGR@Ag@Au): por un lado está la mejora de las capacidades como absorbente del OGR-M (Au, Ag), que como se ha reportado puede verse mejorada por la presencia en la estructura de las NPs

individuales, sumándose a esto también se sabe que las NPs tiene capacidades catalíticas, y que a su vez se esta propiedad se ven mejorada si las NPs encuentran depositas sobre un sustrato adecuado. Si las NPs no se depositan sobre un sustrato son susceptibles a desestabilizarse perdiendo sus propiedades catalíticas por aglomerarse, lo que disminuye significativamente su actividad; y finalmente están las estructuras Au@Ag (core-shell, aleación o recubrimiento parcial) quienes presentan una mayor actividad como mediadores de electrones, lo que da una transferencia de electrones de un metal a otro^[60], sin obviamente olvidarnos de la importancia y características por las que se ha empleado el OGR (gran área superficie, sistema aromático conjugado, etc.) como superficie ideal para su anclaje; se debe recordar que es su estructura carbonada con especies oxigenadas reactivas que se encuentran funcionalizando la estructura (hidroxilo, epoxi, carbonilo, grupos funcionales carboxilos y defectos o vacantes); sitios que no son solo los responsables del anclaje de las NPs antes mencionadas, sino que además son con mucho las responsables de las actividades fotoinducidas o de transferencia de carga a moléculas de O₂ y H₂O₂ con lo cual se convierte en una superficie capaz de la generación instantánea de especies oxidantes^[60], responsables en gran medida de la degradación de los colorantes.

3.3.3. Pruebas de reutilización del nanocompuesto. El nanocompuesto fue puesto a prueba hasta la disminución significativa de su actividad fotodegradativa, en la **Figura 23** se observan las curvas de C/Co vs t (min) de varios ciclos de uso del nanocompuesto de OGR@Ag@Au en las mismas condiciones del uso inicial.

Figura 23. Curvas de fotodegradación C/C_0 vs t (min).



En la siguiente tabla se pueden ver los porcentajes de degradación de acuerdo al ciclo de usos. Es bueno aclarar que este material no fue sometido a lavado previo hasta el ciclo 4 **Tabla 14**; el lavado que se hizo fue con agua tipo uno y antes de nuevamente usarlo se filtró para recuperar la mayor parte, aunque el material puede ser recuperado por filtración, con el fin de no alterar los valores de remoción de este se realiza centrifugación, pero dicho proceso genera pérdidas de la masa inicial del nanocompuesto al finalizar cada ciclo, ya que su recuperación total es difícil porque el material tiene capacidad para dispersarse y su aglomeración es lenta, por lo anterior los factores que afectan los porcentajes de degradación en cada ciclo se pueden deber a: la disminución en la masa inicial, la aglomeración en el tiempo, y la posible saturación de los sitios disponibles para la absorción de los colorantes, además de una posible disminución en la velocidad por la pérdida de NPs escindidas de la superficie.

Tabla 14. Porcentajes de remoción calculada para 4 ciclos.

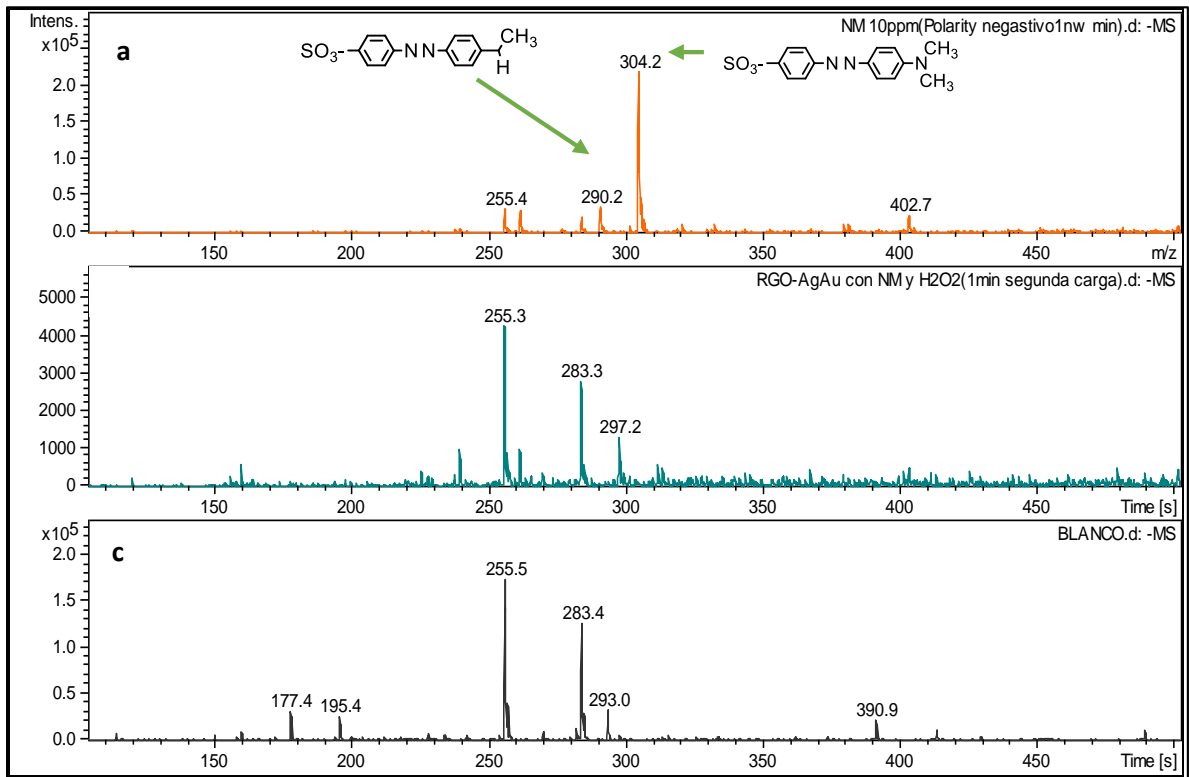
Usos	% Fotodegradación
1 ciclo	96.02
2 ciclo	92.66
3 ciclo	89.82
4 ciclo	82.74
5 ciclo	74.06

Se observa en el 4 ciclo una disminución del 24% en la remoción con respecto al primer uso, dicha disminución sigue aun siendo superior a los porcentajes conseguidos por las estructuras que presentan solo NPs metálicas de manera individual en su estructura.

3.3.4. Caracterización de los productos de degradación. Después del proceso de fotodegradación de las soluciones de los colorantes naranja de metilo y rodamina B se determinó por medio de ESI-MS, en modos negativo y positivo respectivamente. En la **Figura 24** se encuentra los espectros de masas de la solución de NM, el producto de fotodegradación obtenidos después de 15 minutos de reacción y finalmente el espectro del agua tipo 1 como blanco de reacción a la cual se le adiciono 9µl de H₂O₂.

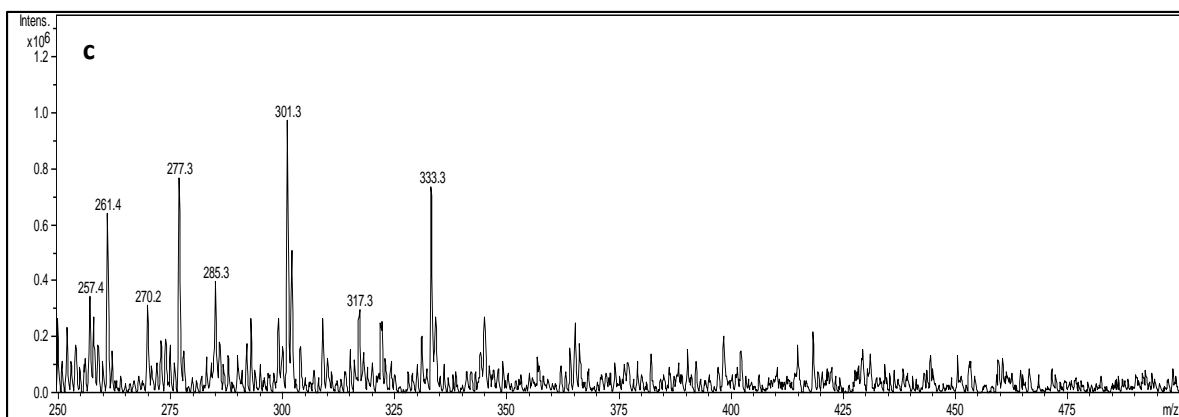
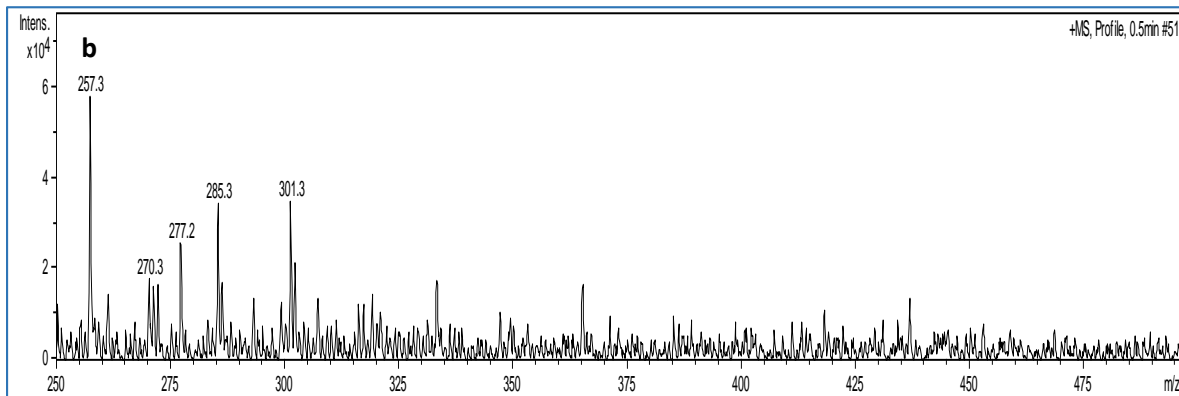
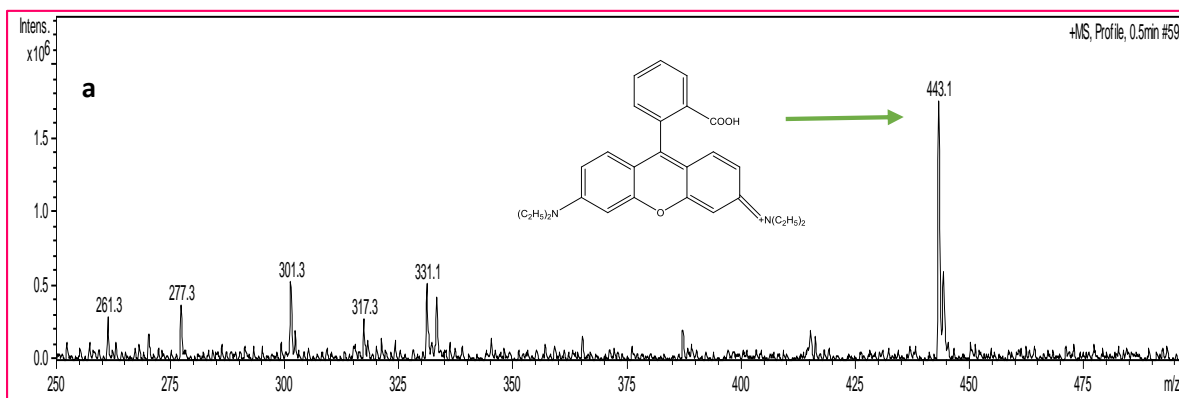
En la **Figura 24a** el ion molecular de NM (m/z 304,1) corresponde al anión [M - H]⁻, y el ion molecular [M-H-CH₃]⁻ a m/z 290,1^[61]. Como se puede ver el efecto fotodegradación en la **Figura 24b** en la cual no se observan ninguno de los picos correspondientes al colorante NM, pero aparecen en su lugar los picos que aparecen en el blanco (**Figura 24c**). Con lo que se puede decir que el pico de m/z 255, 283 y 293 puede corresponder a contaminantes presentes en el H₂O₂.

Figura 24. a. Espectro ESI-MS de la solución de Naranja de Metilo, b. Espectro ESI-MS del producto de fotodegradación empleando el OGR@Ag@Au. c. Espectro ESI-MS de agua tipo 1 con H₂O₂ como blanco.



En la **Figura 25a** el ion molecular de Rh B (m/z 443,1) corresponde al catión $[M - H]^+$ [62]. Como se puede ver el efecto fotodegradación en la **Figura 25b** genera una solución en la cual no se alcanza a distinguir ningún pico correspondiente a cationes intermedio o propios del colorante de partida, solo se pueden identificar los picos que así mismo aparecen en el blanco **Figura 25c**. Con lo que se puede ver que los picos que aparecen después del proceso de degradación corresponden a los mismos encontrados en el blanco que se puede deber a contaminantes presentes en el H₂O₂.

Figura 25. a. Espectro ESI-MS de la solución de Rodamina B, b. Espectro ESI-MS del producto de fotodegradación empleando el OGR@Ag@Au, c. Espectro ESI-MS de agua tipo 1 con H₂O₂ como blanco.



4. CONCLUSIONES

Se demostró que esta ruta In situ contribuye a mejorar las propiedades del OG. Obteniendo un porcentaje de remoción del colorante aniónico del 40% con el uso de H₂O₂ (como iniciador de reacción), mientras que sin el uso del iniciador el porcentaje de remoción fue del 13.3%. Esto indica que no solo las propiedades absorbentes mejoran, si no que el restablecimiento de la estructura sp² en la red carbonacea es adecuada para mejorar sus propiedades eléctricas.

Se verifico el anclaje de las nanopartículas de Ag y Au por medio de la técnica XPS, la cual muestra corrimiento en las señales de los metales puros con respecto a los que se encuentran depositados. Dicho corrimiento está directamente relacionado con la fuerza en la integración con la superficie o con el establecimiento de enlaces con otras especies. En el caso particular de este nanocompuesto se ve la formación de óxidos de Ag y la posibilidad de que el corrimiento en la señal de Au se deba a su interacción con las Nps de Ag ya que no aparece ninguna señal que pueda indicar formación de óxidos.

Se usó microscopia electrónica de transmisión en sus tres modalidades TEM, HRTEM y TEM-EDS para visualizar la distribución de las NPs de Ag y Au en la estructura final del nanocompuesto. Por la técnica convencional TEM se observaron estructuras semiesféricas polidispersas de tamaños inferiores a 25 nm. Con el uso de HRTEM se observó el estriado que corresponde al recubrimiento del núcleo de Ag con Au, además de esto no se descartó la presencia de aleaciones o recubrimientos parciales. Los espectros EDS sobre NPs depositadas dejo entrever

que a la par de la existencia de estructuras monometálicas aparecen las estructuras bimetálicas antes mencionadas.

Para poder determinar la estructura cristalina del nanocompuesto se empleó la técnica DRX. A partir de los difractogramas obtenidos se concluye que el proceso de funcionalización y reducción da paso a una estructura turbostática (amorfa), la cual podría atribuirse a la presencia de las NPs. Debido a que éstas evitan que el proceso de reducción genere un material de alta cristalinidad por apilamiento. Este efecto se observó directamente en el ensanchamiento y corrimiento del pico ubicado en la región $2\theta=20-30$ que corresponde a la familia de planos (002), con un máximo en $25,54^\circ$. El ensanchamiento de esta señal indica un alto grado de amorficidad del nanocompuesto con respecto al grafito, a pesar de que el valor de la distancia interplanar sean muy semejantes con $d=0.348$ para el nanocompuesto y $d=0.334$ para el grafito. El número de láminas apiladas en las estructuras OGR y OGR@Ag@Au es muy semejante ya que el espesor del cristal después del proceso de reducción es equivalente.

Se utilizó la técnica de espectroscopia Raman para estudiar el proceso de reducción con y sin presencia de NPs en la estructura final. En este análisis se relacionó la intensidad de los picos D y G ($I_{D/G}$), encontrando que el nanocompuesto de OGR@Ag@Au tiene una $I_{D/G}$ de 0,9620 y el OGR tiene una $I_{D/G}$ de 0,8449. Esta relación de intensidades permite concluir que las NPs actúan como nano-reactores o puntos más calientes en el nanocompuesto, lo que conlleva a que el proceso de reducción aumente notoriamente, corroborando los resultados obtenidos por la técnica XPS donde se ve la disminución de la concentración de oxígeno en OGR@Ag@Au en comparación con OGR.

Se probaron los diferentes intermedios monometálicos y el nanocompuesto OGR@Ag@Au en el proceso de fotodegradación de los colorantes, naranja de metilo y rodamina B en condiciones suaves de reacción. De este proceso se concluye que el nanocompuesto presenta niveles de remoción superiores al 95%, porcentajes superiores a los observados para estructuras monometálicas.

5. RECOMENDACIONES

Se recomienda probar diferentes matrices para encapsular el OGR@Ag@Au con el fin de que pueda ser de fácil aplicación para tratamientos a gran escala.

Es recomendable realizar una caracterización minuto a minuto durante el proceso de foto-catálisis para establecer la ruta de degradación que se lleva a cabo.

Se recomienda realizar nuevos ensayos con colorantes de diferentes estructuras, y realizar la caracterización de sus productos.

Se recomienda probar su capacidad fotodegradativa en aguas residuales de industria por su alto grado de complejidad.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

[1] www.scopus.com palabra clave: Dyes in water, periodo de tiempo: 1996-2016 consultada el 15 de febrero de **2016** hora 9:46 am.

[2] ACOSTA SILVA, Y de J. Degradación Fotocatalítica heterogénea de Contaminantes orgánicos en el agua. Doctor en ingeniería, **2013** p27-30. Santiago de Querétaro. Universidad Autónoma de Querétaro. Facultad de Ingeniería.

[3] FRANCESCHI ARRIETA, Marcos Rafael; GUERRA GUERRA, Mary Paola. Estudio de agotamiento de columnas de carbón activado granular usadas para el manejo de un lixiviado previamente tratado mediante proceso de oxidación avanzada. (M.Sc. Ingeniero Civil). **2015** p 14 Cartagena de Indias, Universidad de Cartagena, Facultad de Ingeniería Civil.

[4] ROBINSON T.; McMULLAN G.; MARCHANT R.; NIGAM P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*. **2001**, 77(3). Pág: 247-255.

[5] NOVOSELOV K.S.; GEIM A.K.; MOROZOV S.V.; JIANG D.; ZHANG Y.; DUBONOS S.V.; GRIGORIEVA I.V.; FIRSOV A.A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*. **2004**, 306, Pág: 666-669.

[6] CHEN P.; YIN Z.; HUANG X.; WU, S.; LIEBERG B.; ZHANG, H. Assembly of Graphene Oxide and Au_{0.7}Ag_{0.3} Alloy Nanoparticles on SiO₂: A New Raman Substrate with Ultrahigh Signal-to-Background Ratio. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, Pág: 24080–24084.

- [7] ZHOU L.; GU H.; WANG C.; ZHANG J.; LV M.; HE R. Study on the synthesis and surface enhanced Raman spectroscopy of graphene-based nanocomposites decorated with noble metal nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng.* **2013**, 430, Pág: 103– 109.
- [8] WANG L, WANG J. Ferritin-mediated biomimetic synthesis of bimetallic Au-Ag nanoparticles on graphene nanosheets for electrochemical detection of hydrogen peroxide. *World Scientific Publishing Company.* **2015**, 8(4), Pág: 155044(1-4).
- [9] GUPTA V.K ; YOLA M L; ATAR N; ÜSTÜNDAĞ Z; SOLAK, A O. Electrochemical studies on graphene oxide-supported metallic and bimetallic nanoparticles for fuel cell applications. *Journal of Molecular Liquids*, **2014**, 191, Pág: 172–176.
- [10] POGACEAN, F.; BIRIS, A. R; COROS, M.; LAZAR, M D; WATANABE, F.; KANNARPADY, G K ; FARHA AL SAID, S A.; BIRIS, A S; PRUNEANU S. Direct electrochemical oxidation of S-captopril using gold electrodes modified with graphene-AuAg nanocomposites. *International Journal of Nanomedicine*, **2014**, 9, Pág:1111–1125.
- [11] GUPTA V. K.; ATAR N.; YOLA M. L.; ERYILMAZ M.; TORUL H.; TAMER U.; BOYACI I. H.; USTUNDAG Z. A novel glucose biosensor platform based on Ag@AuNPs modified graphene oxide nanocomposite and SERS application. *Journal of Colloid and Interface Science.* **2013**, 406, Pág: 231–237.
- [12] MANSHINA A.; POVOLOTCKAIA A.; BASHOUTI M.; POVOLOTSKIY A.; PETROV Y.; KOSHEVOY I.; CHRISTIANSEN S.; TUNIK S.; LEUCHS G. Direct laser planting of hybrid Au-Ag/C nanostructures - nanoparticles, flakes and flowers. *Chemical Physics.* **2015**. <http://arxiv.org/abs/1509.02690>.

- [13] MANSHINA A. A.; GRACHOVA E. V.; POVOLOTSKIY A. V.; POVOLOTCKAIA A. V.; PETROV Y. V.; KOSHEVOY I. O.; MAKAROVA A. A.; VYALIKH D. V.; TUNIK S. P. Laser-induced transformation of supramolecular complexes: approach to controlled formation of hybrid multi-yolk-shell Au-Ag@a-C:H nanostructures. *Sci Rep.* **2015**; 5, Pág: 12027.
- [14] WU T.; MA J.; WANG X.; LIU Y.; XU H.; GAO J.; WANG W.; LIU Y.; YAN J. Graphene oxide supported Au–Ag alloy nanoparticles with different shapes and their high catalytic activities. *Nanotechnology*, **2013**, 24, Pág: 125301.
- [15] LIU C.; CHEN X.; HU Y.; SHAM T.; SUN Q.; CHANG J.; GAO X.; SUN X.; WANG S. One-Pot Environmentally Friendly Approach toward Highly Catalytically Active Bimetal-Nanoparticle-Graphene Hybrids. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, 5, Pág: 5072–5079
- [16] RAJESH, R.; KUMAR S.S.; VENKATESAN R. Efficient degradation of azo dyes using Ag and Au nanoparticles stabilized on graphene oxide functionalized with PAMAM dendrimers. *New J. Chem.*, **2014**, 38, Pág: 1551-1558.
- [17] BENAVIDES CALDERON, Oscar Fernando. Tesis de pregrado. Síntesis y caracterización de nanopartículas anisotrópicas de plata sobre fibras de fique. Universidad Industrial de Santander, **2013**.
- [18] ZAMIRI, R., AZMI, B.Z., AHANGAR, H.A., ZAMIRI, G., HUSIN, M.S., WAHAB, Z.A., Preparation and characterization of silver nanoparticles in natural polymers using laser ablation. *Bulletin of Materials Science.*, **2012**, 35 (5), pp. 727-731.
- [19] C.I. 13025 No. CAS 547-58-0. Ficha de datos de seguridad de acuerdo al Reglamento (CE) No. 1907/2006 Fecha de revisión 12/06/2012. Versión 8.1. Merck KGaA. www.merck-chemicals.com.

[20] C.I. 45170 No. CAS 81-88-9. Ficha de datos de seguridad de acuerdo al Reglamento (CE)No. 1272/2008 Fecha de revisión 07/11/2010. Versión 6.8. Merck KGaA. www.merck-chemicals.com.

[21]LERF, A.; KLINOWSKI, J.; HE, H.; RIEDL, T. Solid-State NMR Studies of the Structure of Graphite Oxide. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, Pág: 19954-19958.

[22]GUARDIA L.; VILLAR-RODIL S.; PAREDES J.I.; ROZADA R.; MARTÍNEZ-ALONSO A.; TASCÓN J.M.D. UV light exposure of aqueous graphene oxide suspensions to promote their direct reduction, formation of graphene–metal nanoparticle hybrids and dye degradation. *Carbon.* **2012**, 50, Pág: 1014–1024.

[23]GEORGAKILAS V.; OTYEPKA M.; BOURLINOS A. B.; CHANDRA V.; KIM N.; KEMP K. C., HOBZA, P.; ZBORIL R.; KIM K. S. Functionalization of Graphene: Covalent and Non-Covalent Approaches, Derivatives and Applications. *Chem. Rev.* **2012**, 112, Pág: 6156–6214.

[24] PHAM C. V., ECK M., KRUEGER M. Thiol functionalized reduced graphene oxide as a base material for novel graphene-nanoparticle hybrid composites. *Chemical Engineering Journal.***2013**, 231, Pág: 146–154.

[25] PHAM T. A.; CHOI B. C.; LIM K. T.; JEONG Y. T. A simple approach for immobilization of gold nanoparticles on graphene oxide sheets by covalent bonding. *Applied Surface Science.* **2011**, 257, Pág: 3350–3357.

[26] GUPTA V.K.; YOLAC M. L.; QURESHIE M. S.; SOLAKF A. O.; ATARE N.; ÜSTÜNDAG Z. A novel electro analytical nanosensor based on graphene oxide/silver nanoparticles for simultaneous determination of quercetin and morin. *Sensors and Actuators B.* **2013**, 188, Pág: 1201– 121.

[27] LIU S.; WANG L.; TIAN J.; LUO Y.; ZHANG X.; SUN X. Aniline as a dispersing and stabilizing agent for reduced graphene oxide and its subsequent decoration with Ag nanoparticles for enzymeless hydrogen peroxide detection. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2011**, 363, Pág: 615–619.

[28] FAN L.; LUO C.; LI X.; LU F.; QIU H.; SUN M. Fabrication of novel magnetic chitosan grafted with graphene oxide to enhance adsorption properties for methyl blue. *Journal of Hazardous Materials*. **2012**, 216, Pág: 272– 279.

[29] SHI P.; SU R.; ZHU S.; ZHU M.; LI D.; XU S. Supported cobalt oxide on graphene oxide: Highly efficient catalysts for the removal of Orange II from water. *Journal of Hazardous Materials*. **2012**, 229– 230, Pág: 331– 339.

[30] LIU X.; PAN L.; LV T.; SUN Z.; SUN C. Q. Visible light photocatalytic degradation of dyes by bismuth oxide-reduced graphene oxide composites prepared via microwave-assisted method. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2013**, 408, Pág: 145–150.

[31] HOU C.; ZHANG Q.; LI Y.; WANG H. P25-graphene hydrogels: Room-temperature synthesis and application for removal of methylene blue from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, **2012**, 205– 206, Pág: 229– 235

[32] FAN L.; LUO C.; SUN M.; LI X.; LU F.; QIU H. Preparation of novel magnetic chitosan/graphene oxide composite as effective adsorbents toward methylene blue. *Bioresource Technology*, **2012**, 114, Pág: 703–706

[33] ZHANG D.; FU L.; LIAO L.; DAI B.; ZOU R.; ZHANG C. Electrochemically functional graphene nanostructure and layer-by-layer nanocomposite incorporating

adsorption of electroactive methylene blue. *Electrochimica Acta*, **2012**, 75, Pág: 71–79

[34] WANG P.; AO Y.; WANG C.; HOU J.; QIAN J. Enhanced photoelectrocatalytic activity for dye degradation by graphene–titania composite film electrodes. *Journal of Hazardous Materials*. **2012**, 223– 224, Pág: 79– 83.

[35] LIU S., WANG L., TIAN J., LUO Y., ZHANG X., SUN X.. Aniline as a dispersing and stabilizing agent for reduced graphene oxide and its subsequent decoration with Ag nanoparticles for enzymeless hydrogen peroxide detection. *Journal of Colloid and Interface Science.*, **2011**, 363, 615–619

[36] GÓMEZ, Ivan Dario, Tesis de pregrado. Síntesis y caracterización de grafeno químicamente reducido (CRG), empleando técnicas espectroscópicas y microscopía electrónica de barrido. Universidad Industrial de Santander. 2012.

[37] VARGAS RUEDA, Lelys Victoria. Tesis de pregrado. Síntesis y caracterización de nanopartículas de oro y de plata obtenidas por reducción química y ablación laser para estudios en Raman intensificado por efecto de superficie (SERS). Universidad Industrial de Santander. 2013

[38] WERNER, D.; HASHIMOTO, S.; TOMITA, T.; MATSUO S.; MAKITA, Y. In-Situ Spectroscopic Measurements of Laser Ablation-Induced Splitting and Agglomeration of Metal Nanoparticles in Solution. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112 (43), Pág: 16801–16808.

[39] WAGNER C.D.; RIGGS W.M.; DAVIS L.E.; MOULDER J.F.; MUILENBERG G.E. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation, *Physical Electronics Division*, **1979**, Pág: 55344.

[40]RUANO D. M. M., Fabricación de nanopartículas metálicas por métodos físicos con tamaño, composición química y estructura controlados. Nanopartículas de Co, Au, Ag, aleación Ag-Au y Ag-Au-Pd, y Ag@Au. España, 2013. Pág: 113-127. Tesis doctoral inédita. Universidad Autónoma de Madrid, Facultad de Ciencias.

[41] MAFUNÉ, F., KEN, M., SOBHAN, M. A. Nanoalloys: From Fundamentals to Emergent Applications. Physical preparation of nanoalloys. Department of Basic Science, School of Arts and Sciences, The University of Tokyo, Meguro, Tokyo, Japan 2013 Pág 43-45.

[42]RODRÍGUEZ, J. Licesio. (2006) Estabilidad de los Sistemas coloidales. Universidad de Salamanca. Departamento de Química física. Facultad de Farmacia .Pág:21-22. http://campus.usal.es/~licesio/Sistemas_Coloidales/SC_05.pdf

[43] KUMAR, V.; BAHADUR, N.; SACHDEV, D.; GUPTA, S.; REDDY, G.B.; PASRICHA, R. Restructural confirmation and photocatalytic applications of graphene oxide–gold composites synthesized by Langmuir–Blodgett method. *Carbon*. **2014**, 80, Pág: 290–304.

[44] HU, Y., SONG, S., LOPEZ-VALDIVIESO, A., Effects of oxidation on the defect of reduced graphene oxides in graphene preparation. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2015**, 450, Pág: 68-73.

[45] LI Z.Q, LU C. J, XIA P, ZHOU Y, LUO Z. X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbón. *Carbon*. **2007**, 45. Pág: 1686-1695.

[46] MARTINEZ, M., VIVAS, M., MARREO, S., MELÉNDEZ, W. GARBÁN, G., BENAVIDES, A. Características morfológicas y cristalográficas del grafito de Osumita, Venezuela, y su uso como geotermómetro. *Estudios Geol.*, **2003**, 58. Pp 267-276.

- [47] PERTSIN A.J.; GORELOVA M.M.; LEVIN V.Y.; MAKAROVA L.I. An XPS study of the surface–bulk compositional differences in siloxane-containing block copolymers and polymer blends. *J. Appl. Polymer Science*. **1992**, 45, Pág: 1195.
- [48] BEAMSON B.G.; BRIGGS D. High Resolution XPS of Organic Polymers: the Scienta ESCA300 Database, *Advanced Materials*, **1992**, 5 (10), Pág: 295.
- [49] POLEUNIS, C.; WENG, L.T.; SCLAVONS, M., BERTRAND, P.; FRANQUINET, P.; LEGRAS, R.; CARLIER. V. Sizing removal and functionalization of carbon fiber surface studied by combined TOF SIMS and XPS. *Journal adhesion Sci. Technol.*, **1995**, 9 (7), Pág: 859-871.
- [50] STOBINSKIA, L.; LESIAK, B.; MALOLEPSZY, A.; MAZURKIEWICZ, M.; MIERZWA, B.; ZEMEK, J.; JIRICEK , P. ; BIELOSHAPKA, I. Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **2014**, 195, Pág: 145–154.
- [51] MINATI L.; SPERANZA G.; CALLIARI L.; MICHELI V.;BARANOV A.; FANCHENKO S. FBK, Sommarè Street 18, 38050 PoVo-Trento, Italy, MATI-RGTU, Moscow, Russia, and RRC Kurchatov Institute, Moscow, Russia. *J. Phys. Chem. A*, **2008**, Vol. 112, No. 34, 7856-7861.
- [52] TJENG L.H.; MEINDERS M.B.J.; VAN ELP J.; GHIJSEN J.; SAWATZKY G.A.; JOHNSON R.L. Electronic structure of Ag₂O. *Phys. Rev. B*, **1900**, 41, Pág: 3190.
- [53] WAGNER C.D.; RIGGS W.M.; DAVIS L.E.; MOULDER J.F.; MUILENBERG G.E. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation, *Physical Electronics Division*, **1979**, Pág: 55344.

[54] COMPAGNINI, G., MESSINA, E., PUGLISI, O., CATALIOTTI, R.S., NICOLOSI, V. Spectroscopic evidence of a core-shell structure in the earlier formation stages of Au-Ag nanoparticles by pulsed laser ablation in water. *Chemical Physics Letters*. **2008**, 457, Pág: 386-390.

[55] LINK, S.; WANG, Z.L; EL-SAYED, M.A. Alloy formation of Gold-Silver nanoparticles and the Dependence of the Plasmon Absorption on Their Composition. *J. Phys. Chem B*, **1999**, 103, Pág: 3529-3533.

[56] RODRÍGUEZ N C, PEDRAZA-CHAVERRI J. Especies reactivas de oxígeno y sistemas antioxidantes: aspectos básicos. *Profesores al día (Biomedicina)*, **2006**, Pág: 164-173.

[57] XIONG, Z.; ZHANG, L L; ZHAO, X S. Visible-Light-Induced Dye Degradation over Copper-Modified Reduced Graphene Oxide. *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 2428 – 2434.

[58] WILHELM, P.; STEPHAN, D. Photodegradation of rhodamine B in aqueous solution via SiO₂@TiO₂ nano-spheres. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2007**, 185(1), Pág: 19-25.

[59] NEPPOLIAN, B.; WANG, C.; ASHOKKUMAR, M. Sonochemically synthesized mono and bimetallic Au–Ag reduced graphene oxide based nanocomposites with enhanced catalytic activity. *Ultrasonics Sonochemistry*, **2014**, 21(6), Pág: 1948-1953.

[60] VELASCO, L. F.; MAURINO, V.; LAURENTI, E.; FONSECA, I. M.; LIMA, J. C.; ANIA, C. O. Photoinduced reactions occurring on activated carbons. A combined photooxidation and ESR study. *Applied Catalysis A: General*, **2013**, 452, Pág: 1-8.

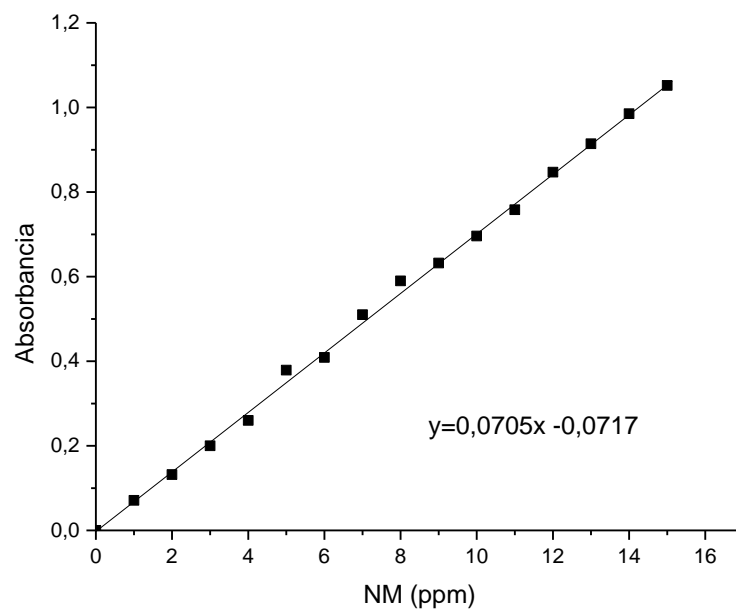
[61] BAIOCCHIA, C; BRUSSINO, M. C; PRAMAURO, E; PREVOT, A. B; PALMISANO, L; MARC, G. Characterization of methyl orange and its photocatalytic degradation products by HPLC/UV–VIS diode array and atmospheric pressure ionization quadrupole ion trap mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, **2002**, 214, Pág: 247–256.

[62] SOLTANI, T; ENTEZARI, M. H. Sono-synthesis of bismuth ferrite nanoparticles with high photocatalytic activity in degradation of Rhodamine B under solar light irradiation. *Chemical Engineering Journal*, **2013** 223, Pág: 145–154.

ANEXOS

Anexo A. Curva de calibración para el naranja de metilo

En el **anexo A** se puede encontrar la curva de calibración para el NM, la cual puede ser usada para determinar la concentración del colorante a lo largo de la dinámica de degradación.



Anexo B. Curva de calibración para el naranja de metilo

Previo a las medidas de la fotodegradación, se construyó la curva de calibración **anexo B** para la rodamina B, se estableció la ecuación de linealidad con la cual se pudo hacer una determinación en ppm del colorante presente en el sobrenadante después del proceso de fotodegradación.

