

**Funcionalización de Espuma de Óxido de Grafeno con Nanopartículas de Oro y Plata, y
su Evaluación en la Degradación de Azul de Índigo y 2-Clorofenol en Medio Acuoso**

Olga Viviana Cárdenas Luna

Yesica Lorena Hernández Delgado

Trabajo de grado para optar el título de Químico

Director

Enrique Mejía Ospino

Doctor en Ciencias Químicas

Codirector

Wilmar Antonio Contreras Toloza

Químico

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2019

Dedicatoria

A Dios principalmente por permitirme iniciar y culminar este camino.

A mis padres Claudia Delgado Caro y Javier Hernández Laverde por ser los motores de mi vida, por su amor, comprensión y apoyo incondicional en este recorrido.

A mis familiares por su constante apoyo y confianza.

A Juliana y Alejandra por ser compañeras, amigas de carrera y principalmente de vida.

A los integrantes del laboratorio de aguas CEIAM, Yaneth, Patricia, Tania, Alejandra, Víctor y Natalia por su acompañamiento.

A Olga Cárdenas por su paciencia y dedicación para la ejecución de este trabajo.

Gracias

Yesica Lorena Hernández Delgado

Dedicatoria

A Dios, por haberme dado la vida, guiarme, bendecirme y regalarme la alegría de cumplir mi sueño de ser profesional.

A mis padre Alejandro Cárdenas Gómez (q. e. p. d), a pesar de nuestra distancia física, siento que estás conmigo siempre y aunque nos faltaron muchas cosas por vivir juntos, sé que este momento hubiera sido tan especial para ti como lo es para mí.

A mi madre Olga Luna Monoga y a mi tía Magola luna Monoga, las amo profundamente, les dedico esta tesis por haberme brindado su comprensión y apoyo incondicional, por sus consejos que me orientaron a tomar las mejores decisiones y por creer en mí. Gracias a ustedes, hoy puedo ver alcanzada mi meta, ya que siempre estuvieron impulsándome en los momentos más difíciles de mi carrera y porque el orgullo que sienten por mí fue lo que me hizo llegar hasta el final y no desfallecer. Va por ustedes, porque admiro su fortaleza y por el sacrificio que han hecho para que yo pueda salir adelante.

A mis amigas de toda la vida, Mayerly, Laura, Luz, Silvia, Vanessa y Viviana, gracias por su cariño, confianza, respeto y lealtad, ustedes son más que amigas, son mis hermanitas, gracias por estar en cada momento de mi vida.

A mi amiga y compañera de tesis Yesica Hernández, por vivir esta experiencia conmigo, por ser una buena compañera de tesis, porque siempre nos apoyamos en los momentos difíciles de este proceso y al final logramos culminar este proceso juntas.

A Yaneth Quintero, Patricia Pico y Tania Ceballos por ser un apoyo incondicional en la finalización de este proyecto, por darme la oportunidad de trabajar con ustedes en el laboratorio de aguas del CEIAM, adquirí experiencias invaluable que me servirán para mi vida profesional.

A mis compañeros Alejandra, Natalia y Víctor gracias porque me alegraron los días y noches largas en el laboratorio y porque de alguna manera todos aportaron algo a la realización de esta tesis.

Gracias,

Olga Viviana Cárdenas Luna

Agradecimientos

Al D.r Enrique Mejía y al Dr. Rafael Cabanzo por su disposición y acompañamiento durante el desarrollo de este trabajo.

A Wilmar Contreras por su colaboración y coordinación. Al grupo de investigación LEAM, especialmente a Ximena Calderón por su colaboración y disposición con el préstamo de implementos y equipos necesarios para el desarrollo del trabajo. Al laboratorio de Microscopía por permitirnos realizar pruebas de Microscopía Electrónica de barrido. Al CICAT donde se realizaron los ensayos de fisisorción. Al laboratorio de aguas del CEIAM y a cada uno de sus integrantes por el apoyo brindado.

Contenido

	Pág.
Introducción	17
1. Objetivos.....	19
1.1 Objetivo General.....	19
1.2 Objetivos Específicos.....	19
2. Marco de referencia	20
2.1. Estado del arte.....	20
2.2 Marco conceptual.....	24
2.2.1 Grafeno	24
2.2.2 Oxido de grafeno a partir del grafito.....	26
2.2.3 Fotocatálisis.	28
2.2.4 Nanopartículas.	28
2.2.5 Fotocatalizadores plasmónicos.	29
2.2.6 Mecanismo de reacción fotocatalítica de nanopartículas metálicas soportadas en óxido de grafeno.	30
2.2.7 Azul de índigo.....	31
2.2.8 2-Clorofenol.....	32
2.2.9 Técnicas Espectroscópicas.....	32

3. Marco Legal	36
4. Sección Experimental	37
4.1 Nanopartículas de Oro y Plata	37
4.1.1 Síntesis de nanopartículas.....	37
4.1.2 Caracterización de nanopartículas	38
4.2 Síntesis de óxido de grafeno	39
4.3 Funcionalización de espuma de óxido de grafeno con de nanopartículas de oro y plata	40
4.4 Caracterización	42
4.5 Remoción de azul de índigo y 2-clorofenol.....	42
5. Análisis y discusión de resultados	43
5.1 Caracterización de nanopartículas de oro y plata por espectroscopia ultravioleta-visible	43
5.2 Caracterización de nanopartículas de oro y plata por Dispersión Dinámica de Luz	44
5.3 Caracterización de nanopartículas de oro y plata por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	46
5.3.1 Caracterización del óxido de grafeno por espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR).....	47
5.3.2 Caracterización del óxido de grafeno por espectroscopía Raman.	49
5.3.3 Caracterización de la espuma funcionalizada con nps de Au y Ag por microscopia SEM.	50
5.3.4 Análisis textural: isoterma de adsorción/desorción.	52
5.3.5 Degradación de Azul de Índigo.	54
5.3.6 Degradación del 2-clorofenol	56
6. Conclusiones	58
7. Recomendaciones	59
Referencias Bibliográficas	60

Apéndices.....	69
----------------	----

Lista de Figuras

	Pág.
<i>Figura 1.</i> a) Lámina de grafeno 2D. b) Grafito 3D.	25
<i>Figura 2.</i> Formación de heptóxido de dimanganeso (Mn_2O_7) a partir de la reacción entre ácido sulfúrico y permanganato de potasio.	26
<i>Figura 3.</i> Mecanismo de oxidación y exfoliación del grafito.....	26
<i>Figura 4.</i> Mecanismo de reducción del óxido de grafeno.	27
<i>Figura 5.</i> Resonancia plasmónica de una nanopartícula metálica.	30
<i>Figura 6.</i> Reducción Química del Índigo Azul.	32
<i>Figura 7.</i> (a) Montaje de reflujo para la síntesis de nanopartículas. (b) Formación de nanopartículas de oro. (c) Formación de nanopartículas de plata.....	37
<i>Figura 8.</i> (a) Baño frío a 5°C. (b) Baño de aceite a 50°C. (c) Eliminación de agente reductor remanente.	39
<i>Figura 9.</i> (a) Aplicación de ultrasonido a la solución de óxido de grafito. (b) Montaje de baño de aceite para la reducción del óxido de grafeno (c) Óxido de grafeno reducido funcionalizado con nanopartículas metálicas.	41
<i>Figura 10.</i> Espumas de óxido de grafeno funcionalizadas con nanopartículas de oro y plata.	41
<i>Figura 11.</i> Azul de índigo con espuma de óxido de grafeno funcionalizada.	43

<i>Figura 12.</i> a) Espectro UV-VIS de nanopartículas de oro. b) Espectro UV-VIS de nanopartículas de plata.	44
<i>Figura 13.</i> Análisis por DLS del tamaño hidrodinámico de AuNPs.	45
<i>Figura 14.</i> Análisis por DLS del tamaño hidrodinámico de AgNPs	45
<i>Figura 15.</i> Imágenes SEM con el correspondiente espectro EDS. a) Nanopartículas de oro b) Nanopartículas de plata.	47
<i>Figura 16.</i> Espectro infrarrojo del óxido de grafeno.	48
<i>Figura 17.</i> Espectro Raman a) Grafito b) Óxido de grafeno c) Espuma de óxido de grafeno	49
<i>Figura 18.</i> Imágenes microscópicas de la espuma funcionalizada.	51
<i>Figura 19.</i> Imágenes de la funcionalización del óxido de grafeno con las nps de Au y Ag.	52
<i>Figura 20.</i> Isoterma de adsorción/desorción de la espuma de óxido de grafeno funcionalizada.	53
<i>Figura 21.</i> a) Espectro UV-VIS fotolisis del azul de indigo b) Espectro UV-VIS en ausencia de radiación visible c) Espectro UV-VIS bajo radiación visible.	54
<i>Figura 22.</i> a) Espectro UV-VIS sin compuesto y en presencia de la luz.	56
<i>Figura 23.</i> a) Espectro UV-VIS en ausencia de luz visible b) Espectro UV-VIS en presencia de luz visible.	57

Lista de Tablas

Pág.

Tabla 1. *Datos correspondientes al proceso de fotodegradación.* 55

Tabla 2. *Datos correspondientes al proceso de fotocátalisis 2-clorofenol.* 58

Lista de Apéndices

	Pág.
Apéndice A. Parámetros del equipo de Ultrasonido	69
Apéndice B. Curva de calibración del azul de índigo.....	70
Apéndice C. Curva de calibración 2-clorofenol	73
Apéndice D. Espectros de adsorción y degradación del 2-clorofenol	76

Resumen

Título: Funcionalización de espuma de óxido de grafeno con nanopartículas de oro y plata, y su evaluación en la degradación de azul de índigo y 2-clorofenol en medio acuoso*

Autor: Olga Viviana Cárdenas Luna, Yesica Lorena Hernández Delgado**

Palabras clave: Óxido de grafeno, nanopartículas de oro y plata, funcionalización, degradación, azul de índigo, 2-clorofenol

Descripción

El azul de índigo es un contaminante que se encuentran en las aguas residuales de las industrias textiles. Este compuesto se clasifica como sustancia peligrosa para el medio ambiente debido a que la descarga de estas aguas residuales es altamente coloreada y en el ecosistema implica problemas como la contaminación estética y la perturbación de la vida acuática. Por otro lado, los clorofenoles afectan severamente el sistema nervioso y respiratorio humano causando serios riesgos para la salud, son persistentes en el medio ambiente con un olor fuerte y tienen poca biodegradabilidad, además de poseer características tóxicas y cancerígenas. Su naturaleza recalcitrante indica que su descarga a la hidrosfera representa una fuente importante de contaminación. En el presente trabajo se evaluó la degradación fotocatalítica del azul de índigo y el 2 clorofenol usando una espuma de óxido de grafeno funcionalizada con nps de oro y plata activado como catalizador en presencia de radiación visible. La espuma de óxido de grafeno (GO) se preparó a partir del método de Hummers modificado y las nanopartículas de oro y plata (AuNPs) por el método de Turkevich. También, se caracterizaron por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopia Raman, espectroscopia UV-vis, dispersión dinámica de luz (DLS), microscopia electrónica de barrido (SEM) e isothermas de adsorción-desorción. La eficiencia fotocatalítica del composito sintetizado fue determinada por la eliminación de los compuestos azul de índigo y 2-clorofenol en agua bajo radiación solar usando como técnica de medición espectroscopia UV-vis, donde se observó una reducción de las bandas asociadas a las moléculas en intervalos de tiempo definidos.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Enrique Mejía Ospino, Doctor en Ciencias Químicas. Co-Director: Wilmar Antonio Contreras Toloza, Químico

Abstract

Title: Functionalization of graphene oxide foam with gold and silver nanoparticles, and its evaluation in the degradation of indigo blue and 2-chlorophenol in aqueous medium*

Author: Olga Viviana Cárdenas Luna Yesica Lorena Hernández Delgado**

Keywords: Graphene oxide, gold and silver nanoparticles, functionalization, degradation, indigo blue, 2-chlorophenol

Description

Indigo blue is a pollutant found in sewage from textile industries. This compound is classified as a dangerous substance for the environment because the discharge of these wastewaters is highly colored and in the ecosystem, it implies problems such as aesthetic pollution and the disturbance of aquatic life. On the other hand, chlorophenols severely affect the human nervous and respiratory system causing serious health risks. They are persistent in the environment with a strong smell and have poor biodegradability, in addition to possessing toxic and carcinogenic characteristics. Its recalcitrant nature means that its discharge to the hydrosphere represents an important source of contamination. In the present work, the photocatalytic degradation of indigo blue and 2-chlorophenol was evaluated using a graphene oxide foam functionalized with NPS of gold and activated silver as a catalyst in the presence of visible radiation. The graphene oxide (GO) foam was prepared from the modified Hummers method and the gold and silver nanoparticles (AuNPs) by the Turkevich method. Also, they were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), Raman spectroscopy, UV-vis spectroscopy, dynamic light scattering (DLS), scanning electron microscopy (SEM) and adsorption-desorption isotherms. The photocatalytic efficiency of the synthesized compound was determined by the elimination of the indigo blue and 2-chlorophenol compounds in water under solar radiation using UV-vis spectroscopy as a measurement technique, where a reduction of the bands associated with the molecules in intervals was observed of defined time.

* Degree thesis

** Science Faculty. School of Chemistry Enrique Mejía Ospino, Doctor of Chemical Sciences. Co-Director: Wilmar Antonio Contreras Toloza, Chemist

Introducción

En Colombia el sector textil y de confección es de gran importancia debido a que representa una parte significativa de las exportaciones y de la maquinaria productiva del país, parte de este sector productivo está involucrado en la elaboración de fibras naturales y sintéticas que ante los cambios en la industria mundial ha venido modernizando sus procesos productivos en aspectos como el color, diseño y calidad, reflejando una industria más versátil sin considerar seriamente las repercusiones sobre el medio ambiente, puesto que en procesos como el tintado se utilizan un número considerable de reactivos que en últimas se convierten en residuos contaminantes y tóxicos vertidos a fuentes hídricas, afectando negativamente la salud humana, la fauna y el medio ambiente.

La industria textil es responsable de la generación de grandes cantidades de agua residual contaminada con azul de índigo cuyo tratamiento es uno de los más complicados debido a su compleja estructura molecular aromática que lo hace más estable y más difícil de biodegradar, afectando la transparencia del agua, la penetración del oxígeno disuelto y dotando a las fuentes hídricas de un carácter carcinógeno y mutagénico; (Kim, y otros, 2004, págs. 287–293), (Roessler, Crettenand, Dossenbach, Marte, & Rys, 2002, págs. 1989–1995) por otro lado, el 2-clorofenol es un compuesto orgánico utilizado como biocida para eliminar impurezas de las fibras antes del proceso de tintado, otras industrias lo emplean como insecticidas, fungicidas y conservantes para madera, pegamento, pintura y cuero, en consecuencia, se puede encontrar en las aguas residuales de diferentes industrias tales como la petroquímica, papelera, química, farmacéutica, siderúrgica y curtidora, adicionalmente considerado como una sustancia recalcitrante, debido al enlace aril-Cl

de su estructura que lo hace químicamente estable, de baja biodegradabilidad y persistente en el medio ambiente convirtiéndose en una sustancia altamente tóxica que puede ser rápidamente absorbida por el tracto gastro-intestinal afectando la salud del ser humano y al ecosistema. (He, Liu, & Xiao, 2013, págs. 2791–2795)

El óxido de grafeno reducido es un material poseedor de propiedades eléctricas, ópticas, magnéticas y mecánicas deseables para múltiples aplicaciones; funciona como soporte para la nucleación, crecimiento y fijación de otros materiales nanoestructurados (Kyzas, Deliyanni, Bikiaris, & Mitropoulos, 2018, págs. 75–88) o como parte de un conjunto sinérgico con estos mismos, dentro de los que cabe resaltar, por su alta eficiencia, las nanopartículas de oro y plata que poseen una gran área superficial traducida en una mayor cantidad de sitios activos y una resonancia plasmónica de superficie que les confiere mayor capacidad de adsorción de radiación, permitiendo su utilización en degradación fotocatalítica de diversos contaminantes del agua. (Zhang, y otros, 2016, págs. 22–39) La unión sinérgica entre nanopartículas de oro y plata con materiales basados en el grafeno ya ha sido probada en degradación fotocatalítica de algunos colorantes con excelentes resultados. (Jiang, y otros, 2011, págs. 2693–2701)

Este proyecto se enfoca en el desarrollo y uso de espumas de óxido de grafeno, las cuales poseen altas capacidades de absorción y de adsorción, alta resistencia mecánica y estabilidad a amplios rangos de temperatura y acidez que, al ser funcionalizadas con nanopartículas de oro y plata, supone un material con alta actividad fotocatalítica y una mayor área superficial de contacto.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Sintetizar una espuma de óxido de grafeno funcionalizada con nanopartículas de oro y plata, capaz de degradar azul de índigo y 2-clorofenol en medio acuoso.

1.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar espuma de óxido de grafeno mediante el método de Hummers modificado.
- Funcionalizar la espuma de óxido de grafeno con nanopartículas de oro y plata.
- Caracterizar los materiales obtenidos mediante técnicas espectroscópicas.
- Evaluar la eficiencia de la espuma funcionalizada en la degradación del azul de índigo y 2-clorofenol del agua.

2. Marco de referencia

2.1. Estado del arte

El grafeno es un material que ha despertado gran interés en los últimos años debido a sus extraordinarias propiedades eléctricas, físicas y químicas que le han permitido ser utilizado en muchas aplicaciones científicas y tecnológicas. La escisión micromecánica del grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) es el primer método propuesto para aislar una sola capa de grafeno y fue descrito por Andre K. Geim y Konstantin S. Novoselov en 2004 (Novoselov, 2004, págs. 666–669), premio Nobel de física 2010; este método consiste en aislar capas de grafito HOPG repetidamente, mediante el uso de una cinta adhesiva para separar las láminas de grafeno eliminando las interacciones de Van Der Waals, con el fin de obtener capas individuales de un átomo de espesor que pueden transferirse sucesivamente a una superficie. (Geim, 2009, págs. 1530–1534); (Geim & Novoselov, The rise of graphene. , 2007, págs. 183–191) Más popular, especialmente por sus rendimientos de proyección industrial, es la exfoliación química que consiste en la introducción de grupos funcionales entre las capas a través de la utilización de fuertes agentes oxidantes en presencia de ácido sulfúrico y nítrico concentrado; Brodie en 1859 usó clorato de potasio como oxidante generando grafito altamente oxidado, (Brodie, 1859, págs. 249–259) sin embargo este método fue perfeccionado y mejorado sucesivamente por los trabajos de Staudenmaier (1898), Hofmann y König (1937), Hummers y Offeman (1958), siendo estos últimos los responsables de sintetizar óxido grafitico a partir del tratamiento de grafito con permanganato de potasio (KMnO_4) y nitrato de sodio (NaNO_3) en ácido sulfúrico (H_2SO_4)

concentrado, (Hummers & Offeman, 1958, págs. 1339–1339) estableciéndose así el denominado método de Hummers como uno de los más usados y referenciados en publicaciones actuales alrededor del mundo.

En la síntesis del óxido de grafito como precursor del grafeno, se requiere hacer una reducción para restablecer la estructura prístina y para eliminar la mayoría de los grupos funcionales oxigenados. El grafeno térmicamente reducido muestra mejor conductividad, pero sufre daños y defectos estructurales. Otro tipo de reducción es la reducción química que consiste en hacer una dispersión del óxido de grafito en solución acuosa para obtener óxido de grafeno y luego usar agentes reductores para eliminar la mayoría de los grupos funcionales que contienen átomos de oxígeno. (Ambrosi, Chua, Bonanni, & Pumera, 2014, págs. 7150–7188)

Uno de los primeros y más utilizados agentes reductores es la hidrazina que fue probada en 1937 por Hofmann y König, es el mejor agente reductor para producir láminas de grafeno muy finas. Además, no reacciona con el agua y durante el proceso de reducción los átomos de oxígeno se pueden eliminar, lo que resulta en una naturaleza menos hidrófila de las láminas de óxido de grafeno obtenidas (Stankovich, y otros, 2007, págs. 1558–1565). Las investigaciones apuntan a remplazar la hidrazina por agentes reductores menos perjudiciales, como borohidruro sódico (Bourlinos, y otros, 2003, págs. 6050–6055), hidroquinona (Wang, y otros, 2008, págs. 8192–8195), ácido ascórbico (Dua, y otros, 2010, págs. 2154–2157) y otros más ecológicos como sacáridos (Zhu, Guo, Fang, & Dong, 2010, págs. 2429–2437), extracto de té, raíz de zanahoria, cocos nucifera L. (agua de coco) (Abdolhosseinzadeh, Asgharzadeh, & Seop Kim, 2015) e incluso bacterias. (Akhavan & Ghaderi, 2012, págs. 1853–1860)

Con respecto al desarrollo de investigaciones sobre nanopartículas metálicas (MNPs), se han venido realizando diversos estudios sobre la actividad catalítica para una gran variedad de

reacciones, desde entonces, este tema ha sido muy activo por su aplicabilidad en distintas áreas de la química, sobre todo en el campo de la catálisis, debido al desarrollo de nuevos nanomateriales híbridos de MNPs y grafeno. Los métodos de preparación de estos nanocatalizadores, se clasifican en dos formas: *in situ* (reducción química, métodos hidrotérmicos y electroquímicos) y *ex-situ* como las mezclas físicas entre NPs presintetizadas con derivados de grafeno. La co-reducción es el método *in situ* más usado puesto que es fácil y directo para generar híbridos NPs/grafeno. En una síntesis típica, el precursor del metal se mezcla con los precursores del grafeno en una solución acuosa y se agrega el agente reductor, siendo el NaBH_4 y el ácido ascórbico los más utilizados, otros compuestos probados son ácido tánico, metilamina borano, hidracina, amoníaco sódico (NaNH_3), dimetilamino-borano (DMAB). Durante la síntesis, el precursor del metal se reduce a su forma metálica a medida que el grafeno también se reduce. En este método, el óxido de grafeno es frecuentemente usado porque proporciona solubilidad en el agua y los grupos funcionales en la superficie del GO estabilizan a las NPs. (Wang & Astruc, 2018, págs. 306–383)

Otros métodos para las preparaciones de nanocompuestos MNPs/grafeno son los que se clasifican como *ex-situ*. En estos tipos de síntesis, las nanopartículas se preparan primero y luego son ensambladas en la superficie del grafeno a través de interacciones covalentes o no covalentes entre las NPs y los grupos funcionales de superficie de los derivados de grafeno. Por ejemplo, se han sintetizado nanocristales de Au-Pd de estructura core-shell soportados en grafeno (Yousaf, 2016, págs. 4794–4801), grafeno y nanotubos de carbono de pared múltiple compatibles con nanocubos de Paladio (Xu, Hui, Huang, Chen, & Lee, 2015, págs. 393–399) y nanocuboides de platino soportados en rGO (Kharismadewi, Haldorai, Nguyen, Tuma, & Shim, 2016, págs. 719–739). Otro ejemplo de preparación de nanocompuestos MNPs/grafeno, son los métodos físicos como el tratamiento con ultrasonido para llevar a cabo la reducción química. P. Acar Bozkurt

preparo un compuesto de Ag y óxido de grafeno usando citrato de sodio como agente reductor verde, el óxido de grafeno fue sintetizado usando el método de Hummers y se redujo aplicando sonicación. Como resultado del efecto de irradiación ultrasónica, partículas disueltas se dispersan homogéneamente en la mezcla evitando la aglomeración de las nanopartículas, comprobándose que la sonicación no solo induce la reducción de iones metálicos, sino que también controla la formación de NP ultrafinas en el soporte de grafeno. Además, aceleran positivamente la velocidad de deposición, mejoran la unión interfacial de MNP-grafeno y evitan que los nanocompuestos se agreguen. (Cho, y otros, 2015, págs. 20471–20476)

El uso de derivados de grafeno, óxidos de grafeno y óxido de grafeno reducido (rGO) está avanzando junto con el desarrollo de sus procesos de síntesis. Los derivados del grafeno tienen diversas aplicaciones como en nanocompuestos poliméricos industriales, almacenamiento o conversión de energía (baterías, pilas de combustible, células solares y supercapacitores, sensores electroquímicos, dispositivos ópticos, membranas de nanofiltración, adsorbentes para la eliminación de diversos contaminantes de los efluentes, entre otros. (Anand, Unnikrishnan, Mao, Lin, & Huang, 2018, págs. 119–133)

Para mejorar la actividad fotocatalítica, las nanopartículas metálicas soportadas en semiconductores se han utilizado para actuar como centros de captura a fin de evitar la recombinación. Zhu y colaboradores prepararon nanopartículas de plata soportadas en una espinela como MFe_2O_4 ($M = Co, Zn, Cu, Ni$). El soporte se preparó mediante un método de coprecipitación química modificado, mientras que las nanopartículas de plata se introdujeron en el soporte mediante impregnación. El fotocatalizador $Ag/CoFe_2O_4$ demostró los mejores rendimientos en la oxidación del 4-clorofenol (20 mg/L 4-CP, 0.01 g fotocatalizador), simultáneamente, se mejoró la absorción de luz visible por el fotocatalizador. (Zhu, Liu, Zhang, Zhang, & Han, 2015, págs.

55499–5551) También se han utilizado diferentes adsorbentes de carbono que incluyen nanotubos de carbono de paredes simples y múltiples, nanofibras de carbono, grafeno nanoporoso y carbono mesoporoso ordenado, presentan capacidades de adsorción en el rango de 58,82 a 334,34 mg/g. (Madannejad, Rashidi, Sadeghassani, Shemirani, & Ghasemy, 2018, págs. 877–885)

Recientemente, se ha considerado que el grafeno tiene una amplia posibilidad de aplicación, en especial el grafeno 3D, debido a su gran área superficial, alta conductividad eléctrica y buena integridad estructural. Z. Chen en el 2011 sintetizó espuma de grafeno con un poro de 5 nm de tamaño, mediante deposición química en fase vapor (CVD) a presión ambiente utilizando como soporte espuma de Ni (Chen, y otros, 2011, págs. 424–428). Yunjie Ping y colaboradores informaron una ruta simple y eficiente para preparar la espuma de grafeno 3D, material que fue probado como un supercondensador de alto rendimiento. En primer lugar, el grafeno se prepara mediante exfoliación electroquímica de grafito, que es un tipo de proceso respetuoso con el medio ambiente; y luego la espuma de grafeno 3D se fabrica utilizando espumas de níquel como plantillas y una solución de FeCl_3/HCl como reactivos de ataque (Ping, Gong, Fu, & Pan, 2017, págs. 177–181). Otra síntesis de espuma de grafeno co-dopadas (GF) se hizo mediante reducción química y tratamiento hidrotérmico, en la que se utilizaron espumas de melamina no sólo como fuente de grupos funcionales de nitrógeno y oxígeno sino también como molde para inhibir la aglomeración de grafeno. (Jinlong, Meng, Suzuki, & Miura, 2017)

2.2 Marco conceptual

2.2.1 Grafeno. El carbono es un elemento ampliamente investigado debido a que presenta diversas estructuras alotrópicas como el fullereno (0D), los nanotubos de carbono (1D), el grafito

(3D), el diamante (3D), y el grafeno (2D). (Katsnelson, 2007, págs. 20–27) Este último es simplemente una monocapa de grafito con espesor de un átomo, organizados en una estructura hexagonal mediante enlaces covalentes que, al apilarse, forman la estructura tridimensional del grafito (Figura 1); (Rodríguez González, 2011) en su arreglo hexagonal, cada átomo de carbono interactúa por medio de una hibridación sp^2 con tres átomos de carbono originando un enlace π deslocalizado que le confiere propiedades excepcionales como la dureza y la rigidez, confirmándolo como el material más fuerte jamás medido. (Lee, Wei, Kysar, & Hone, 2008, págs. 385–388)

Si bien el grafeno resalta por sus propiedades, existen materiales derivados de este que también poseen características importantes, uno de ellos es el óxido de grafeno, que se obtiene como producto de la oxidación del grafito y que se puede ver como una hoja de grafeno con grupos funcionales hidroxilo y epóxido en su plano basal y con funciones carbonilo y carboxilo en los bordes, (Kyzas, Deliyanni, Bikiaris, & Mitropoulos, 2018) dotándole de algunas propiedades, adicionales a las del grafeno. (Nupearachchi, Mahatantila, & Vithanage, 2017, págs. 206–215)

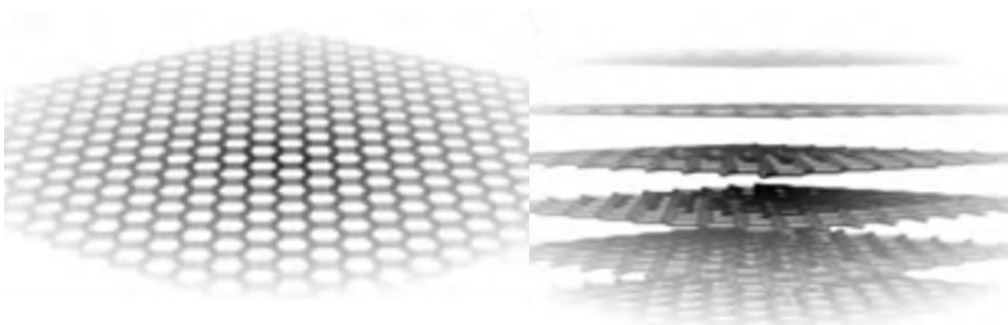


Figura 1. a) Lámina de grafeno 2D. b) Grafito 3D. Recuperado de: Jinlong, L., Meng, Y., Suzuki, K., & Miura, H. (2017). Fabrication of 3D graphene foam for a highly conducting electrode. Materials Letters, 196, 369–372. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.03.079>

2.2.2 Óxido de grafeno a partir del grafito. Inicialmente se realiza un proceso de oxidación mediante el uso de ácido sulfúrico y permanganato de potasio en donde se forma la especie química heptóxido de dimanganeso, que es el agente oxidante (Figura 2). Este compuesto es mucho más reactivo que el tetraóxido monometálico, además es explosivo cuando se calienta a temperaturas mayores de 55°C, por tal motivo, esta primera fase se trabaja a una temperatura menor a 10°C. (Dreyer, Park, Bielawski, & Ruoff, 2010, págs. 228–240)

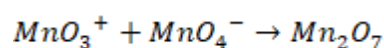
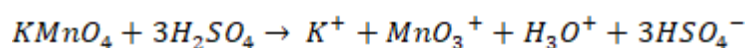


Figura 2. Formación de heptóxido de dimanganeso (Mn_2O_7) a partir de la reacción entre ácido sulfúrico y permanganato de potasio.

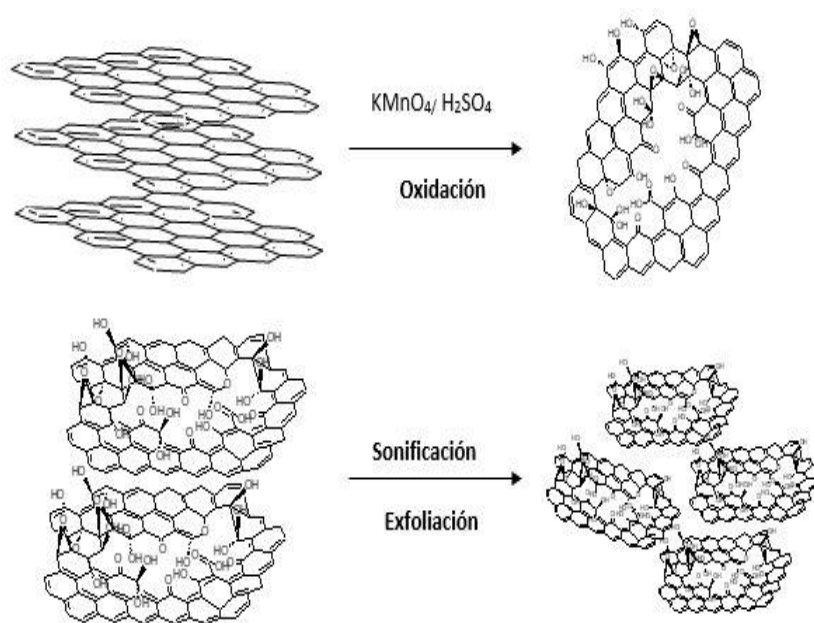


Figura 3. Mecanismo de oxidación y exfoliación del grafito

Para realizar la espuma de óxido de grafeno se parte de grafito natural, este mineral contiene numerosos defectos localizados en su estructura, lo que proporciona una ventaja ya que estos sirven como puntos semilla para enlazar grupos funcionales oxigenados, con la adición de estos grupos la hibridación del carbono sp^2 cambia a sp^3 , además aumenta el espaciado entre las capas y también disminuye las fuerzas de interacción de van der Waals entre las láminas de carbono, proporcionándole carácter hidrofílico. (L. Yapu, Blanco, Cabrera, Balanza, & Yapu, 2013, págs. 156–161), (Pei & Cheng, 2012, págs. 3210–3228)

La posterior aplicación de energía mediante sonicación, separa las láminas convirtiendo el óxido de grafito en óxido de grafeno. Este paso incrementa el área superficial efectiva del material oxidado y le proporciona mayor capacidad de solvatación, obteniéndose la dispersión acuosa de óxido de (Figura 3). (Marcano, y otros, 2010, págs. 4806–4814)

La reducción química de las láminas de óxido de grafeno se da por la adición de ácido ascórbico (Figura 4), este agente reductor elimina gran parte de los grupos oxigenados, causando una restauración significativa de los enlaces sp^2 del carbono, dando como resultado una naturaleza menos hidrófila de las láminas de óxido de grafeno. (Stankovich, y otros, 2007)

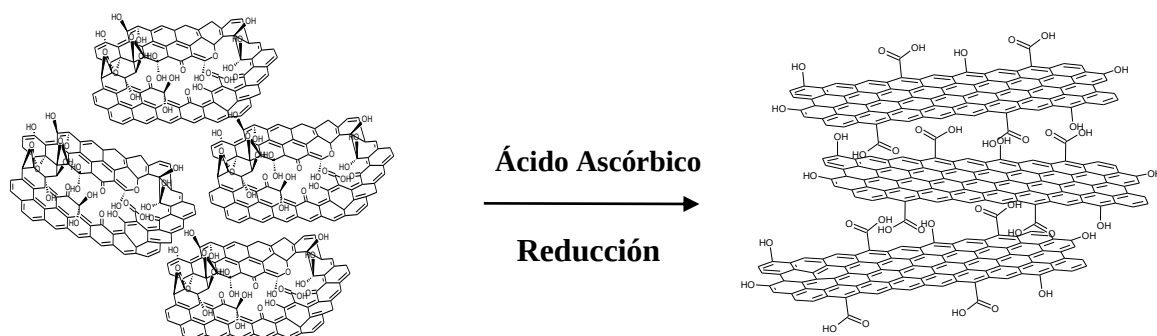


Figura 4. Mecanismo de reducción del óxido de grafeno.

2.2.3 Fotocatálisis. La fotocatálisis, es un proceso en el que la radiación del sol se convierte en energía química en presencia de un catalizador. Es útil en la descontaminación química del ambiente debido a la capacidad de destruir compuestos orgánicos, tales como alcoholes, ácidos carboxílicos, aminas, aldehídos, etc. A diferencia de los métodos convencionales de tratamiento que se realizan en dos pasos, en los que primero se concentra el analito y luego se elimina, los fotocatalizadores convierten directamente los productos químicos en desechos no tóxicos. (Saura & Galindo, 2016, págs. 133–138)

2.2.4 Nanopartículas. Una nanopartícula es una partícula cuyo tamaño está en la escala de nanómetros y se definen como agregados aislados de tamaños entre 1 y 50 nm. Las NP no son moléculas simples, se componen de tres capas, la primera capa o capa superficial, es la que permite que pueda funcionalizarse con una variedad de moléculas pequeñas, iones metálicos, surfactantes y polímeros, la segunda capa o capa de caparazón y la tercera capa o núcleo que es esencialmente la porción central de las NP. Están ampliamente divididas según su morfología, tamaño y propiedades químicas, entre ellas están las nanopartículas metálicas hechas exclusivamente de precursores metálicos y debido sus características de resonancia de plasmón de superficie localizada, poseen propiedades optoelectrónicas únicas.

Las NP de los metales alcalinos y nobles, es decir, Cu, Ag y Au, tienen una amplia banda de absorción en la zona visible del espectro solar electromagnético. (Khan, Saeed, & Khan, 2017) Las AgNPs se están convirtiendo en uno de los productos de mayor crecimiento en la industria de la nanotecnología, en los últimos años la plata se ha convertido en uno de los materiales de mayor interés debido a su buena conductividad, estabilidad química y su actividad catalítica y antibacteriana. (Ávalos, Haza, & Morales, 2013)

En la actualidad la preparación de nanopartículas metálicas ha despertado gran interés en la comunidad científica, debido a las propiedades catalíticas, ópticas, electrónicas, magnéticas y bactericidas que presentan estos sistemas, lo que significa que son de gran utilidad tecnológica. (Sifontes, y otros, 2010, págs. 1266–1269)

2.2.5 Fotocatalizadores plasmónicos. Estructuras como las nanopartículas de plata (Ag) y oro (Au) exhiben colores vívidos, cuando están en solución, debido a un fenómeno llamado resonancia de plasmón de superficie localizada (RPSL) que se define como la oscilación colectiva localizada de los electrones de conducción en una nanopartícula metálica inducida por el componente del campo eléctrico oscilante de una onda electromagnética entrante. (Chavan, 2015, págs. 37–67)

Esta condición se establece cuando la frecuencia de la onda electromagnética coincide con la de los electrones libres que oscilan en la banda de conducción de la superficie de las nanopartículas metálicas. (Figura 5) Por ejemplo, para metales como Ag y Au, la excitación RPSL tiene lugar en los rangos visible e infrarrojo cercano, permitiendo la utilización de la energía solar para lograr la resonancia de plasmónica de los electrones. (Chavan, 2015, págs. 37–67)

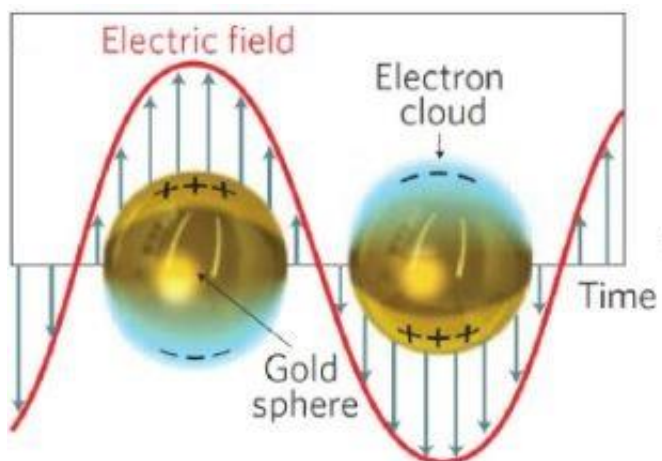


Figura 5. Resonancia plasmónica de una nanopartícula metálica. Recuperado de: Araujo, T. P., Quiroz, J., Barbosa, E. C. M., & Camargo, P. H. C. (2019). Understanding plasmonic catalysis with controlled nanomaterials based on catalytic and plasmonic metals. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 39, 110–122. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2019.01.014>

2.2.6 Mecanismo de reacción fotocatalítica de nanopartículas metálicas soportadas en óxido de grafeno. La fotocatalisis producida por la absorción de fotones por parte de las nanopartículas de oro y plata, ocasionan un movimiento en la banda de valencia hacia la banda de conducción formando pares de electrón-hueco. El exceso de carga negativa en la banda de conducción y la baja energía (0,20 eV) de la banda prohibida del grafeno, permite la fácil migración de electrones a su estructura, lo que mejora la vida útil de los portadores de carga fotogenerados al reducir su probabilidad de recombinación. Los electrones fotoexcitados reaccionan con moléculas de oxígeno disuelto para producir radicales super oxido (O_2^-) e hidróxido (OH^-) que conducen a la degradación del azul de índigo a través de reacciones de óxido-reducción. (Makal & Das, 2019)

2.2.7 Azul de índigo. También conocido como Añil o Índigo tina, el azul de índigo es un colorante indólico, azul oscuro con brillo cobrizo que debe su color profundo a la conjugación de los dobles enlaces, emite a longitudes de onda de 420 a 450 nm ubicándose en la región visible azul-violeta del espectro electromagnético. (Gilabert Pérez, 2003)

El uso del índigo azul en teñido de fibras se realiza mediante una reacción química de óxido/reducción convirtiéndose en un anión leuco enolato soluble en agua y con alta afinidad por la fibra. (Dobaradaran, y otros, 2018, págs. 172–189) Este proceso se lleva a cabo en una tina (de donde se deriva su nombre) sumergiendo varias veces la fibra para que mecánicamente se impregne el colorante sobre ella, posteriormente se realiza un proceso de aireación donde la molécula del colorante se oxida retornando a su forma ceto, entonces, las partículas del colorante quedan atrapadas dentro de la fibra coloreándola permanentemente. El índigo puede ser reducido por diferentes métodos como: fermentación de bacterias, reducción química, reducción electroquímica e hidrogenación catalítica. La reducción química es el más común y el agente reductor más utilizado es el ditionito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), el proceso se lleva a cabo en medio alcalino (pH 11-14) empleando compuestos como hidróxido de sodio y sales metálicas (Figura 6). (Lesmes & Castro, 2016)

El uso de este colorante es importante para tratar algunas telas como los jeans pero a su vez presenta una serie de desventajas ya que es tóxicos y persistente en la naturaleza. La descarga indiscriminada de aguas residuales contaminadas provenientes de procesos como el tintado en efluentes naturales representa un gran problema ya que la presencia de estas sustancias impide la realización de fotosíntesis por parte de las plantas acuáticas provocando serios problemas a estos ecosistemas.

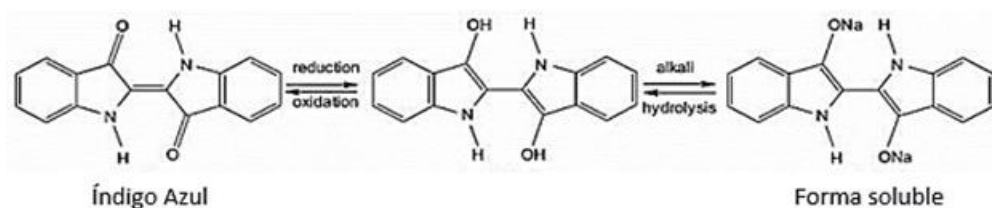


Figura 6. Reducción Química del Índigo Azul.

2.2.8 2-Clorofenol. Pertenece al grupo de los clorofenoles los cuales resultan de la cloración de los fenoles como subproductos de la reacción del hipoclorito con ácidos fenólicos, como biocidas o como productos de degradación de herbicidas fenoxiácidos. El 2-clorofenol, el 2,4-diclorofenol y el 2,4,6-triclorofenol son los que aparecen con mayor frecuencia en el agua de consumo como subproductos de la cloración. Todos los clorofenoles son sólidos a temperatura ambiente a excepción del 2-clorofenol que es líquido, tienen un fuerte olor y sabor. (Gorup, Longo, Leite, & Camargo, 2011, págs. 355–358)

Los clorofenoles muestran grados de toxicidad variable dependiendo de la cantidad de cloros presentes en el anillo aromático. El 2-clorofenol y el 3-clorofenol son considerablemente los más tóxicos. La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos ha destacado al 2-clorofenol debido a su alta toxicidad, carácter carcinogénico, persistencia en el medio ambiente y baja biodegradabilidad entre los contaminantes prioritarios. (Wong, y otros, 2014, págs. 13774–13779)

2.2.9 Técnicas Espectroscópicas. La espectroscopia proporciona información de las especies químicas, al medir la radiación electromagnética que interacciona con la materia, ya sea al ser emitida cuando regresa a su estado basal o al medir la cantidad de radiación absorbida o difundida como resultado de la excitación.

2.2.9.1 Espectroscopía Ultravioleta-Visible: La espectroscopia UV-Vis permite analizar las transiciones electrónicas de moléculas orgánicas e inorgánicas que ocurren en la región ultravioleta-visible del espectro electromagnético. A través de esta técnica se determinan las longitudes de onda de máxima absorbancia de cada analito que pueda excitarse electrónicamente en esta región. (Chua, y otros, 2014, págs. 15760–15767)

La absorción de radiación ultravioleta o visible resulta de la excitación de los electrones de enlace. Debido a esto, las longitudes de onda de las bandas de absorción se correlacionan con los tipos de enlaces de las especies en estudio contribuyendo a la identificación de grupos funcionales en una molécula. (Chua, y otros, 2014, págs. 15760–15767)

La identificación de compuestos orgánicos se basa en detectar la máxima absorbancia de las transiciones de los electrones n y π al estado excitado π^* porque la mayoría de las bandas de absorción de estos procesos aparecen en la región ultravioleta-visible (200-700 nm). A las moléculas que contienen dichos grupos funcionales y absorben en la región UV-Vis se le denomina cromóforos. (Chua, y otros, 2014, págs. 15760–15767)

La espectroscopia por absorción molecular también permite la determinación cuantitativa de un analito a través de la ley de Beer que se basa en la medición de la transmitancia T o de la absorbancia A de soluciones que están en una celda transparente que tienen una longitud de trayectoria de b [cm]. Normalmente, la concentración de un analito absorbente se relaciona en forma lineal con la absorbancia según la ecuación:

$$A = -\log T = \epsilon bc$$

El coeficiente de absortividad molar (ϵ) es característico de cada sustancia y su determinación proporciona información sobre la identidad de esta. (Chua, y otros, 2014, págs. 15760–15767)

Por medio de esta técnica es posible determinar las longitudes de onda de máxima absorbancia del azul de índigo, el compuesto 2-clorofenol y también se detecta la señal de la resonancia plasmónica superficial de las nanopartículas de oro y plata, facilitando la identificación de estos compuestos de forma cualitativa.

2.2.9.2 Espectroscopía Raman: La espectroscopia Raman se fundamenta en el análisis de la luz dispersada por un analito al incidir sobre el un haz de radiación monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independientes de la frecuencia de la luz incidente. La mayor parte de la radiación dispersada mantiene la misma frecuencia que la luz incidente y se conoce como la dispersión de Rayleigh y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. En cambio, la luz dispersada de frecuencias diferentes a la de la radiación incidente, es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman.

Se realiza directamente sobre el material sin necesitar este algún tipo de preparación y no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es no destructiva. (Chua, y otros, 2014, págs. 15760–15767)

2.2.9.3 Dispersión Dinámica de Luz (DLS): Es una técnica muy eficaz para medir tamaños de particular de proteínas, polímeros y dispersiones coloidales. El movimiento Browniano de las partículas o moléculas en suspensión hace que la luz láser se disperse en diferentes intensidades.

(Malvern Panalytical Ltd., 2019) Del análisis de estas fluctuaciones de intensidad se obtiene la velocidad del movimiento browniano y por lo tanto el tamaño de partícula o diámetro hidrodinámico d_h utilizando la relación de Stokes - Einstein:

$$d_h = \frac{kT}{3\pi\eta D_t}$$

Donde k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta y η es la viscosidad del medio. También se puede usar para dar distribuciones de tamaño de partícula, aunque esto requiere una preparación de la muestra más cuidadosa y tiempos de análisis más largos. (Chua, y otros, 2014)

La técnica presenta valores de índice de polidispersidad (PDI), cuando son menores que 0,05 son típicos de soluciones coloidales monodispersas, mientras que valores mayores de 0,7 representan una amplia distribución de tamaño de partícula. Un valor de PDI de rango medio entre 0,05 y 0,7 presentan un grado de dispersión moderado. (Marassi, y otros, 2015, págs. 92–99)

2.2.9.4 Técnicas Microscópicas: Estas técnicas involucran la obtención de imágenes de las superficies por microscopia óptica y electrónica, así como mediciones de las isothermas de adsorción, el área y la rugosidad de la superficie, el tamaño de los poros y la flexibilidad.

2.2.9.5 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM): En la microscopia (SEM) la superficie del material es barrida con un haz de electrones que es focalizada por un sistema de lentes y un par de bobinas electromagnéticas. En este proceso se producen varios tipos de señales desde la superficie que son: electrones retrodispersados, secundarios y Auger; fotones debido a la fluorescencia de rayos x y otros fotones de diversas energías. Las señales que se utilizan para construir la imagen son los electrones retrodispersados y secundarios. (Chua, y otros, 2014)

3. Marco Legal

La normatividad vigente en el territorio nacional para aguas residuales domésticas y no domésticas es el decreto único del sector ambiente 1076 del 26 de mayo de 2015 en apoyo de la resolución 0631 del 17 de marzo del 2015 en la cual se establecen los parámetros y los valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público.

En el artículo 13. Parámetros fisicoquímicos que monitorear y sus valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales de aguas residuales no domésticas (ARND) a cuerpos de aguas superficiales de actividades asociadas con fabricación y manufactura de bienes, se establece que el límite máximo permisible de los fenoles totales es de 0,2 mg/l, En cuanto al azul de índigo, no está establecido un límite máximo permitido, pero se puede asociar con la demanda química de oxígeno (DQO) puesto que es una especie química capaz de consumir el oxígeno presente en el

agua, el límite máximo es de 400 mg/L de O_2 . (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, 2015, March 17)

4. Sección Experimental

4.1 Nanopartículas de Oro y Plata

4.1.1 Síntesis de nanopartículas. Las nanopartículas metálicas fueron sintetizadas por reducción química según el método descrito por Turkevich (Turkevich, Stevenson, & Hillier, 1951), usando $HAuCl_4$ (1mM) y $AgNO_3$ (1Mm) como soluciones precursoras para las nanopartículas de oro y plata respectivamente.

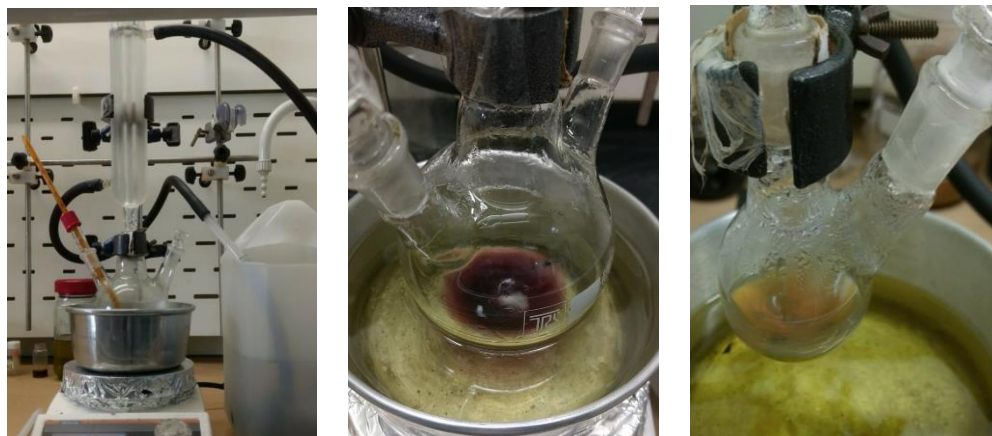


Figura 7. (a) Montaje de reflujo para la síntesis de nanopartículas. (b) Formación de nanopartículas de oro. (c) Formación de nanopartículas de plata.

Se realizó el montaje de la Figura 6 a una temperatura máxima de 95°C. Se agregó 10 ml de solución precursora hasta ebullición, inmediatamente se agregó 1 ml de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (1% p/v) y se agitó a 1000 rpm durante 10 minutos. El montaje se retiró del baño de aceite y se dejó agitando a 1000 rpm durante 15 minutos aproximadamente.

4.1.2 Caracterización de nanopartículas

Las nanopartículas obtenidas se caracterizaron mediante las siguientes técnicas:

- **Espectroscopía UV-VIS:** Se utilizó el Espectrómetro UV-Vis UV2600 de Shimadzu, con doble haz y un rango espectral de 200-850 nm. Se tomó una alícuota de 4ml la solución de las nanopartículas en una celda de cuarzo de 1cm de paso óptico.
- **Dispersión de luz dinámica:** Las medidas de tamaño de partícula se realizaron en el equipo Zetasizer nano Ze3690 de Malvern Durómetro, se colocaron los diferentes coloides de oro y plata en una celda de poliestireno bajo las condiciones de temperatura de 20°C, y usando como dispersante el agua con un índice de refracción de 1,333.
- **Microscopía electrónica de barrido SEM:** Las imágenes fueron tomadas con un Microscopio Electrónico de Barrido FEG (Field Emission Gun) QUANTA FEG 650 bajo las características de alto vacío y con voltaje de aceleración de 25 kV. Las muestras se colocaron sobre stubs metálicos con cinta adhesiva de carbón y recubiertas con carbono.

4.2 Síntesis de óxido de grafeno

- **Oxidación en fase líquida del grafito**

Inicialmente se realizó el montaje de un baño frío con una temperatura máxima de 5°C, dentro del baño, en un vaso de precipitado se mezcló 1 g de grafito previamente tamizado (tamaño menor a 38 μm) con 60 ml de H_2SO_4 concentrado refrigerado con anterioridad a una temperatura de 2°C aproximadamente. Se agregó 3 g de KMnO_4 adicionando 0,5 g/min con agitación de 250 rpm. La mezcla de ácido sulfúrico y permanganato de potasio, forman óxido de manganeso (VII) especie que actúa como agente oxidante.

Después de 2 h se retiró del baño frío y se incrementó la temperatura a 50 °C con agitación de 200 rpm durante 6 h, la mezcla formada se enfrió a temperatura ambiente. Con el fin de eliminar las especies oxidantes remanentes se adicionó gota a gota H_2O_2 al 30% hasta observar disminución del burbujeo. Por último, se realizó la adición de agua fría hasta un volumen de 250 ml.

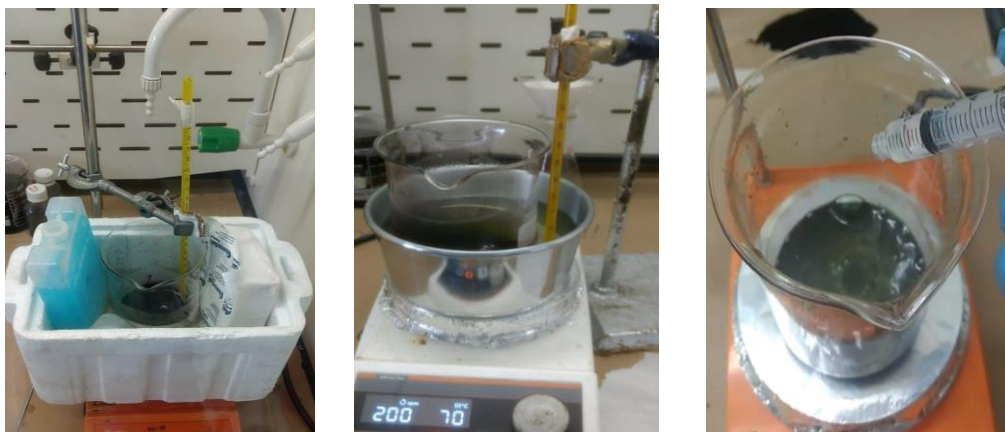


Figura 8. (a) Baño frío a 5°C. (b) Baño de aceite a 50°C. (c) Eliminación de agente reductor remanente.

- **Purificación del óxido de grafeno**

Después de 24 h de reposo, se decantó la solución eliminando la mayor cantidad de líquido, se llevó de nuevo a un volumen de 150 mL. Para iniciar el proceso de purificación, se centrifugó a 6000 rpm durante 20 minutos. A continuación, se eliminó la fase acuosa y se siguió con el proceso de centrifugación hasta alcanzar un pH 6 ligeramente ácido. En un vaso de precipitado, se vació todo el producto contenido en los tubos y se agregó agua destilada hasta un volumen de 250 mL.

4.3 Funcionalización de espuma de óxido de grafeno con de nanopartículas de oro y plata

Con el objetivo de estudiar la degradación de los contaminantes, el óxido de grafeno reducido se funcionalizó con nanopartículas de oro y plata utilizando el enfoque ex situ, en el que las nanopartículas se sintetizan por separado y posteriormente se ubican en la superficie de las láminas del óxido de grafeno reducido, permitiendo un buen control sobre la morfología, el tamaño y la distribución de las Nps de Au y Ag. Esta fijación se facilita por las fuerzas electrostáticas entre las láminas del GO y las NPS de oro y plata. (Khalil, Julkapli, Yehye, Basirun, & Bhargava, 2016, pág. 406)

En un recipiente de vidrio, se agregaron 20 mL de solución de óxido de grafito (4 mg/L) y 1 mL de nanopartículas de oro y de plata de concentración 1mM, a continuación, se realizó la exfoliación y dispersión del óxido de grafito mediante la aplicación de ultrasonido durante un tiempo de 30 s. Los parámetros de ultrasonido se reportan en el apéndice A. Se agregaron 160 mg de L-ácido ascórbico (agente reductor), se debe tener en cuenta la relación 1:2 óxido de grafeno respecto al L-ácido ascórbico, después de la adición se agitó vigorosamente. Se sumergió durante 1 hora en un baño de aceite a una temperatura de 95°C, pasado el tiempo se retiró del baño y se

dejó enfriar a temperatura ambiente. Posteriormente, se realizó el lavado del composito con la adición de agua desionizada, este proceso se realizó 5 veces, por último, se le agregó agua hasta la mitad de la espuma y se preservó en el congelador.

El secado se realizó mediante liofilización en el equipo Labconco a 0.07 mBar y a una temperatura de -80°C obteniendo las espumas funcionalizadas como se muestra en la Figura 8.



Figura 9. (a) Aplicación de ultrasonido a la solución de óxido de grafito. (b) Montaje de baño de aceite para la reducción del óxido de grafeno (c) Óxido de grafeno reducido funcionalizado con nanopartículas metálicas.



Figura 10. Espumas de óxido de grafeno funcionalizadas con nanopartículas de oro y plata.

4.4 Caracterización

- **Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR):** Se utilizó el equipo Nicolet Is50 FT-IT de Thermo Scientific bajo un rango espectral de 400 a 4000 cm^{-1} .
- **Espectroscopía Raman:** Se utilizó el equipo de microscopio con Focal Raman: LadRam HR Evolution, Horiba Scientific, con un láser de 532nm y un rango de 50 a 4000 cm^{-1} .
- **Análisis textural: isoterma de adsorción/desorción:** Las muestras se pesaron en celdas de 9 mm de diámetro fabricadas en vidrio borosilicato MICROMERITICS. La desgasificación se realizó a temperatura (60°C) y presión de vacío (6 Pa), en un equipo VacPrep 061 MICROMERITICS. La captura de isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno se realizó a 77 K en un equipo de caracterización de superficie 3FLEXTM de MICROMERITICS, en un rango de presión relativa (P/P_0) desde 0.0025 hasta 0.95. El análisis de los datos fue realizado en el software 3FLEX V.4.03 de MICROMERITICS.
- **Microscopía electrónica de barrido SEM:** Las imágenes fueron tomadas con un Microscopio Electrónico de Barrido FEG (Field Emission Gun) QUANTA FEG 650 bajo las características de alto vacío y con voltaje de aceleración de 25 kV. Las muestras se colocaron sobre stubs metálicos

4.5 Remoción de azul de índigo y 2-clorofenol

Los procesos de adsorción y actividad fotocatalítica de los compuestos azul de índigo y 2-clorofenol se determinaron por espectroscopia UV-Vis en ausencia y presencia de luz de una bombilla de 12W que emite radiación en el rango visible. Se prepararon 20 mL de solución patrón

de azul de índigo (23 mg/L) y de 2-clorofenol (20 mg/L). Luego se sumergió 0,070 mg de la espuma de óxido de grafeno funcionalizada con las nanopartículas metálicas en la solución preparada anteriormente y se sometió a agitación constante a 300 rpm (Figura 11). Se tomaron alícuotas de cada muestra para la lectura en el espectrofotómetro UV-Vis cada hora hasta la remoción completa de los contaminantes. Para determinar las concentraciones de los contaminantes se prepararon patrones a diferentes concentraciones obteniendo la curva de calibración para los dos compuestos (apéndice B y C).

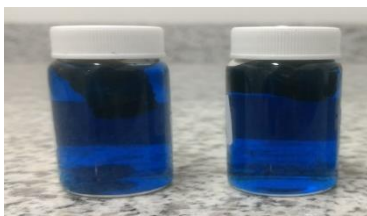


Figura 11. Azul de índigo con espuma de óxido de grafeno funcionalizada.

5. Análisis y discusión de resultados

5.1 Caracterización de nanopartículas de oro y plata por espectroscopia ultravioleta-visible

Los espectros obtenidos de las nanopartículas metálicas de Au y Ag, evidencian una banda de absorción característica entre las regiones de 500 -550 nm y 400-480 respectivamente.

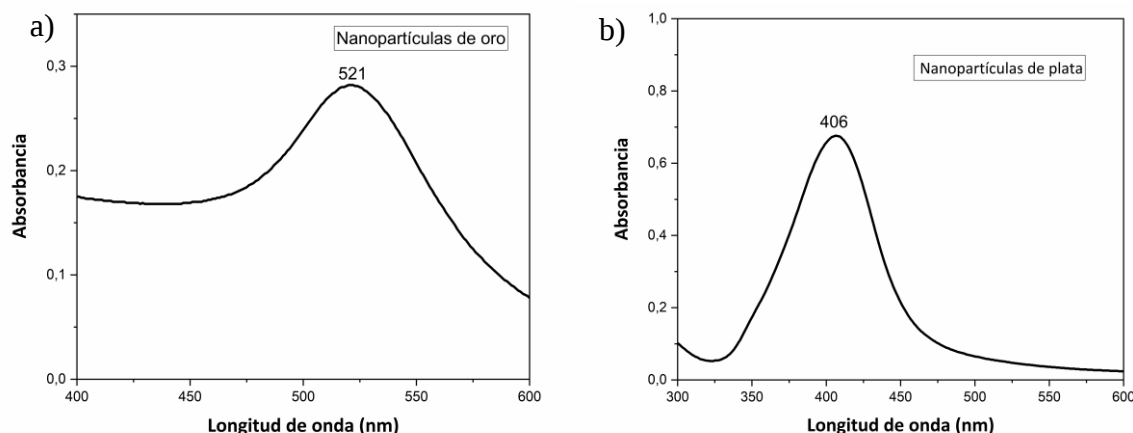


Figura 12. a) Espectro UV-VIS de nanopartículas de oro. b) Espectro UV-VIS de nanopartículas de plata.

Como se observa en los espectros de la Figura 12, las señales de las bandas en 521 nm y 406 nm corresponden al efecto de resonancia plasmónica de superficie, efecto exclusivo de los metales nobles Au, Ag, Pt, Pd y Cu, esta propiedad óptica se da por la interacción de la luz con las nanopartículas metálicas causando que los electrones de la banda de conducción oscilen a frecuencias específicas como respuesta al campo magnético alternante, esta propiedad depende de tamaño, composición, entorno y espacio entre partículas. (Tang, y otros, 2011, págs. 513–518)

5.2 Caracterización de nanopartículas de oro y plata por Dispersión Dinámica de Luz

En la Figura 13 y Figura 14 se muestran las determinaciones del diámetro hidrodinámico de las nanopartículas de oro y plata obtenidas mediante la técnica de dispersión dinámica de luz (DLS). El análisis por DLS indica que las nanopartículas de oro y de plata tienen un tamaño promedio de 22 nm y 13 nm respectivamente, además, los resultados concuerdan con los espectros de absorción

ya que tienen una banda característica a 521 y 406 nm, correspondientes a tamaños de partícula mayores a 10 nm. (Avalos Murillo & Tchaikina Kolesnikova, 2014)

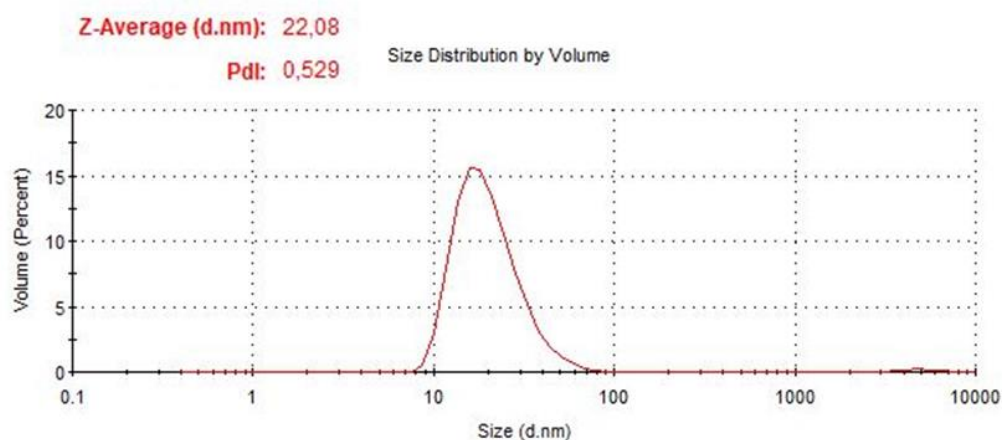


Figura 13. Análisis por DLS del tamaño hidrodinámico de AuNPs.

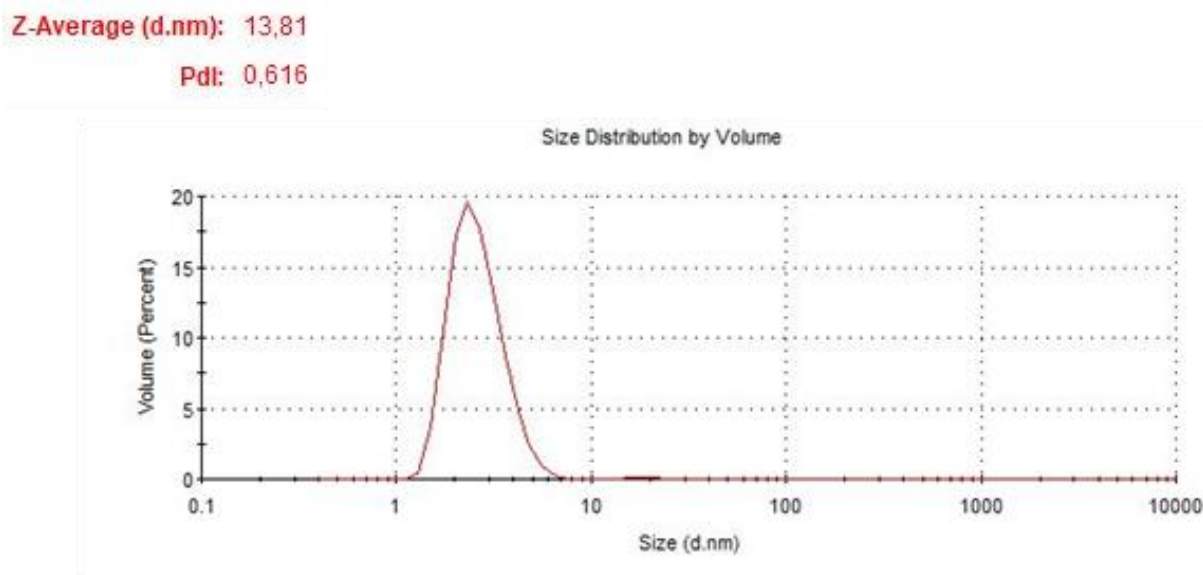


Figura 14. Análisis por DLS del tamaño hidrodinámico de AgNPs

El análisis de DLS también proporciona los valores del índice de polidispersidad (PDI), que varían entre 0 y 1, cuantificando el grado de dispersión del tamaño de las partículas.

En este análisis se obtuvieron PDI de 0,529 para las nanopartículas de oro y 0,616 para las nanopartículas de plata indicando que hay dispersión de tamaño en las soluciones coloidales.

5.3 Caracterización de nanopartículas de oro y plata por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En las imágenes tomadas por microscopia electrónica de barrido se observa la morfología esférica de las nanopartículas de oro y plata, además en el análisis EDS se confirma la presencia de las nanopartículas metálicas debido a las señales intensas que se presentan, además la aparición de señales como las del carbono, oxígeno y sodio se deben posiblemente a la presencia del citrato de sodio que actúa como agente reductor y estabilizador de las nanopartículas (Figura 15).

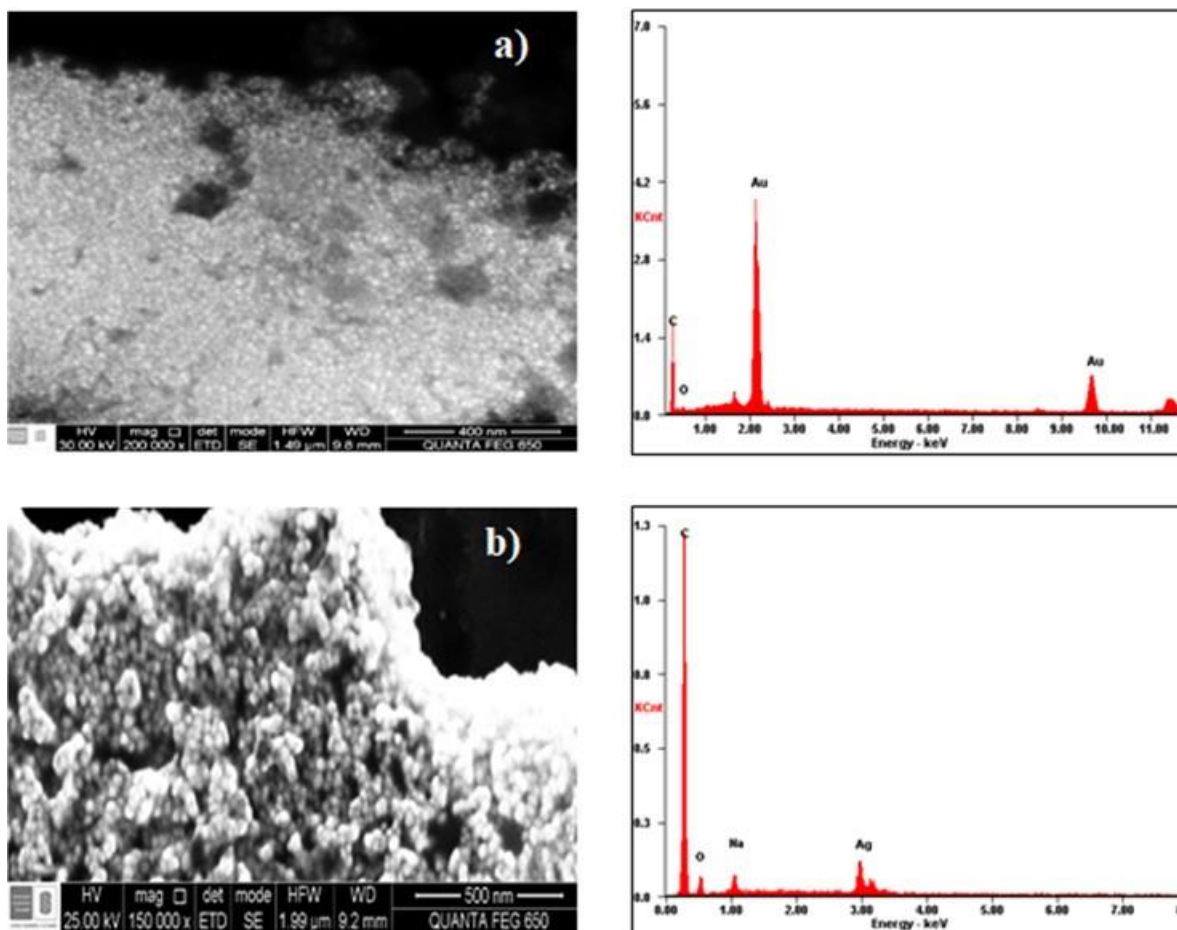


Figura 15. Imágenes SEM con el correspondiente espectro EDS. a) Nanopartículas de oro b) Nanopartículas de plata.

5.3.1 Caracterización del óxido de grafeno por espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR). Para la comprobación del paso de grafito a óxido de grafeno se caracteriza mediante espectroscopía infrarrojo (FT-IR). En la Figura 16 se muestra el espectro IR del óxido de grafeno donde observan las bandas características de su estructura y se confirma la presencia de algunos grupos funcionales como hidroxilos, carbonilos, carboxilos y epoxi.

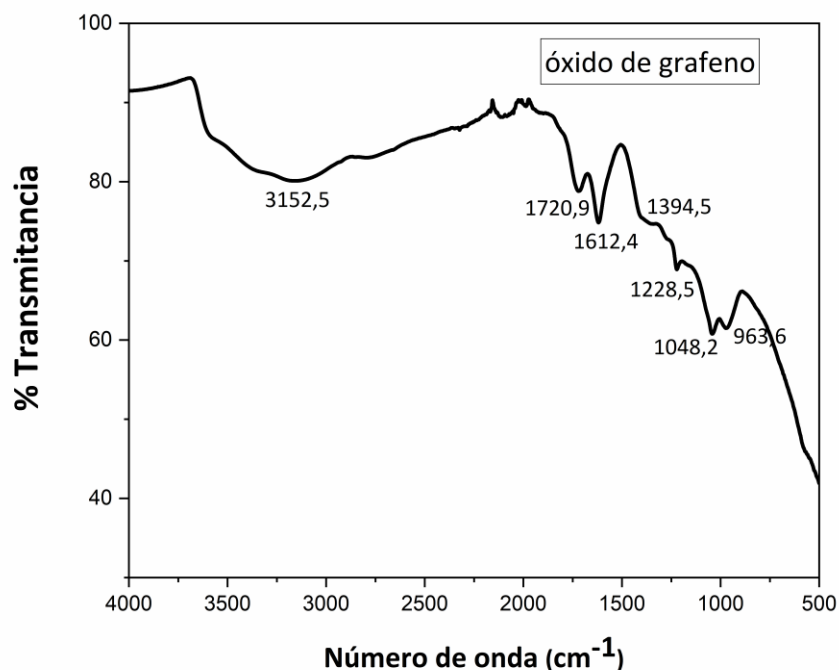


Figura 16. Espectro infrarrojo del óxido de grafeno.

La existencia de múltiples enlaces C=C se evidencia con la banda en $1612,4\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la vibración de estiramiento de este enlace, la banda presentada en $1720,9\text{ cm}^{-1}$ hace referencia al estiramiento de grupos carbonilo C=O, además la formación de ácidos carboxílicos se reafirma con la señal de la banda ancha entre los 3000 y 3500 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del enlace O-H, las dos señales en $1394,5\text{ cm}^{-1}$ y $1228,5\text{ cm}^{-1}$ evidencian la torsión y estiramiento del carboxilo y vibraciones del grupo epoxi, la banda en $963,6\text{ cm}^{-1}$ pertenece a la torsión fuera del plano del carboxilo y por último, la banda en $1048,2\text{ cm}^{-1}$ se debe a la tensión de enlaces C-O. (Divya, Chandran, Reethu, & Mathew, 2018, págs. 811–818)

5.3.2 Caracterización del óxido de grafeno por espectroscopía Raman. En la Figura 17 se representan los espectros Raman de las diferentes estructuras de carbono como lo son el grafito, óxido de grafeno y de la espuma de óxido de grafeno. La característica principal que presentan estas estructuras es la presencia de dos bandas, la banda D que aparece en los 1350 cm^{-1} y la banda G que se encuentra en los 1580 cm^{-1} .

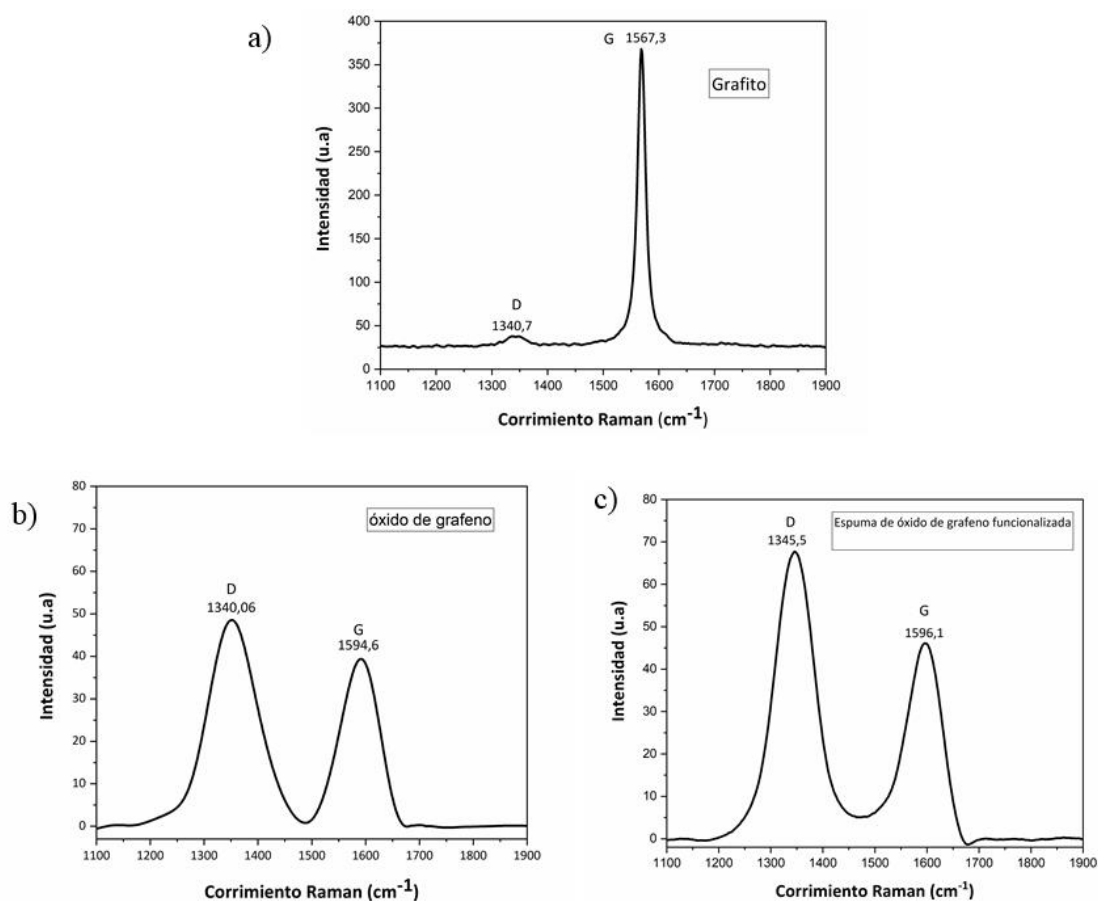


Figura 17. Espectro Raman a) Grafito b) Óxido de grafeno c) Espuma de óxido de grafeno

La presencia de vacantes, defectos o desorden en la red se identifica con la formación de la banda D, una lámina de grafito de alta calidad no debería mostrar esta banda o muestra una señal débil como se observa en la Figura 16 a. En el proceso de síntesis del compuesto, se va aumentando

el grado de exfoliación entre sus capas y se empiezan a presentar defectos estructurales, por esta razón se evidencia un aumento en la señal de la banda D asociada a el óxido de grafeno y la espuma de óxido de grafeno. Por otro lado, la banda G se relaciona con el modo vibracional de los átomos de carbono con hibridación sp^2 característicos en la lámina de grafito como se observa en la Figura 16 a. Para las señales atribuidas a la banda G del óxido de grafeno y la espuma de óxido de grafeno (Figura 18 b y c) se evidencia una reducción significativa en su intensidad que se debe a la disminución de carbonos con hibridación sp^2 relacionado con el aumento de grupos funcionales para estas estructuras. (Šest, Dražič, Genorio, & Jerman, 2018, págs. 19–29)

5.3.3 Caracterización de la espuma funcionalizada con nps de Au y Ag por microscopia SEM. La espuma funcionalizada se caracterizó por microscopia electrónica de barrido SEM, con el fin de conocer su estructura morfológica y determinar si las nanopartículas de oro y plata se encuentran en la superficie del grafeno. En la Figura 18 (a) se observa que en algunas partes de la superficie de la espuma hay apilamiento de las hojas de grafeno debido a las interacciones π - π . A medida que se hace un acercamiento a la superficie se evidencian poros de tamaños dispersos (Figura 18 b-c). También se evidencia que la estructura porosa se encuentra interconectada lo que proporciona vías de transporte de electrones (Figura 18 d). (Zhang, Li, Li, Tang, & Xu, 2019, págs. 365–376)

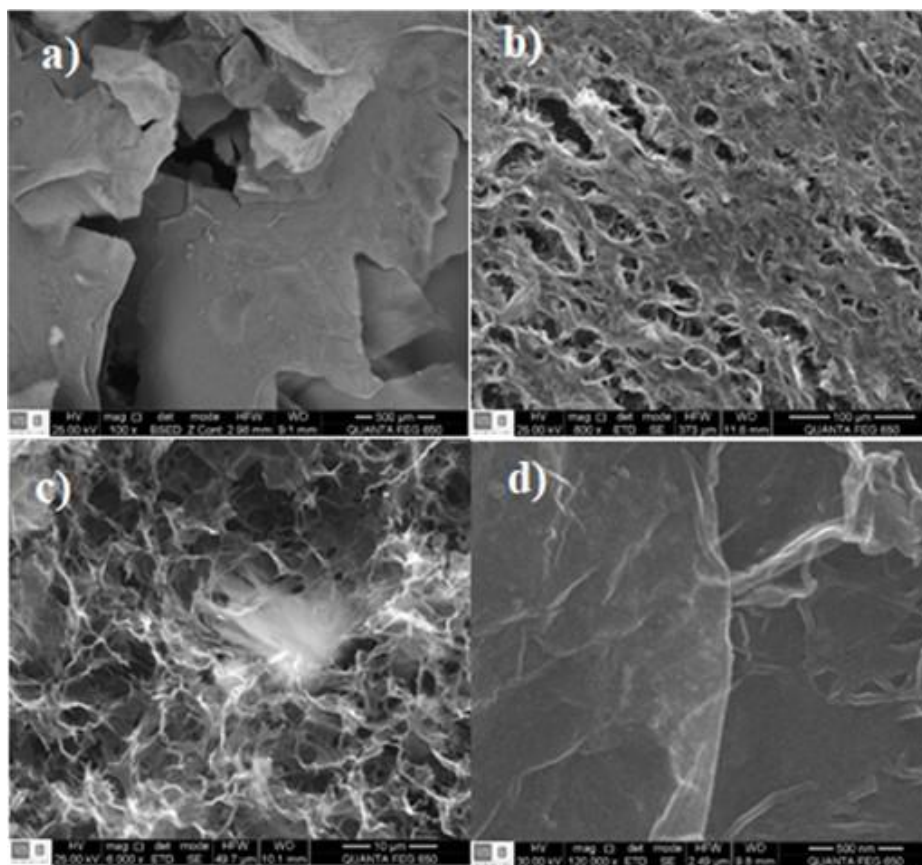


Figura 18. Imágenes microscópicas de la espuma funcionalizada.

El análisis SEM-EDS muestra las nanopartículas de oro y plata sobre la superficie del grafeno. En la Figura 18 (a) los puntos brillantes señalan los sitios de la superficie del material donde se encuentran presencia de metales. Además, se observan conglomerados de nanopartículas metálica entre las hojas de grafeno que se encuentran dispersas en la superficie Figura 19 b-c y su composición elemental se confirma mediante el análisis de Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) mostrando que los metales presentes son plata y oro.

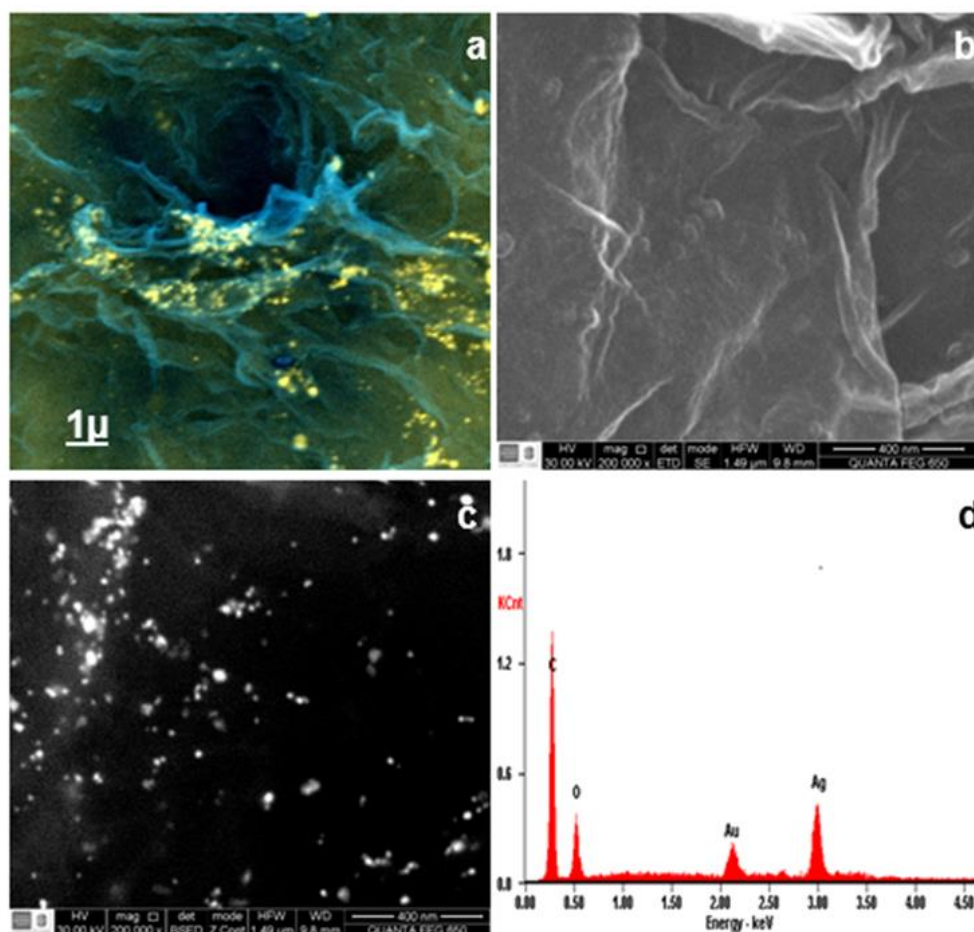


Figura 19. Imágenes de la funcionalización del óxido de grafeno con las nps de Au y Ag.

5.3.4 Análisis textural: isoterma de adsorción/desorción. La isoterma de adsorción/desorción de la espuma de óxido de grafeno funcionalizada presentada en la Figura 20, corresponde a una isoterma tipo IV según la clasificación BDDT.

La etapa de adsorción se identificaría como una isoterma tipo II que describe la presencia de un material no poroso a presiones relativamente bajas o de un material macroporoso, su total reversibilidad en la isoterma adsorción desorción caracteriza este tipo de isoterma, pero a presiones relativamente altas se detecta el ciclo o lazo de histéresis causado por el fenómeno de condensación capilar del gas dentro de los mesoporos del material adsorbente, lo que confirma que es un material

que contiene diversos poros con tamaños entre 2 y 50 nm. Según el método de BJH (Barret-Joyner-Halenda) el tamaño promedio del poro es de 9,47 nm describiendo así su mesoporosidad, además la superficie específica BET para la espuma funcionalizada es de 372,46 m²/g lo que indica que tiene gran área superficial y por lo tanto mayor cantidad de sitios activos para los diferentes procesos de adsorción y degradación. (Giraldo, García, & Moreno, 2008, págs. 7–16)

El ciclo de histéresis para la espuma de GO funcionalizada se clasifica como tipo H3 según la IUPAC, este tipo de histéresis se presenta en materiales con poros en forma de rendija. (Thommes, y otros, 2015, págs. 1051–1069)

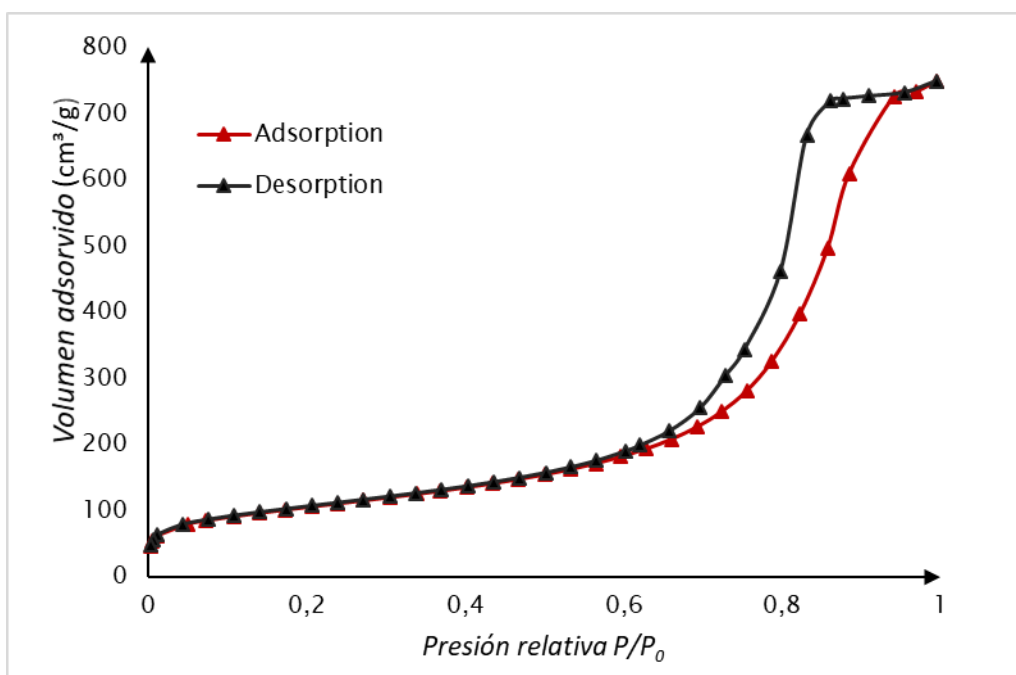


Figura 20. Isotherma de adsorción/desorción de la espuma de óxido de grafeno funcionalizada.

5.3.5 Degradación de Azul de Índigo. Inicialmente la muestra se sometió bajo radiación de luz visible con el objetivo de observar su autodegradación. Como se evidencia en la Figura 21 a, no hay variación significativa en la banda de absorción a 609 nm respecto al tiempo lo que indica que su concentración se mantiene constante y que no hay fotolisis.

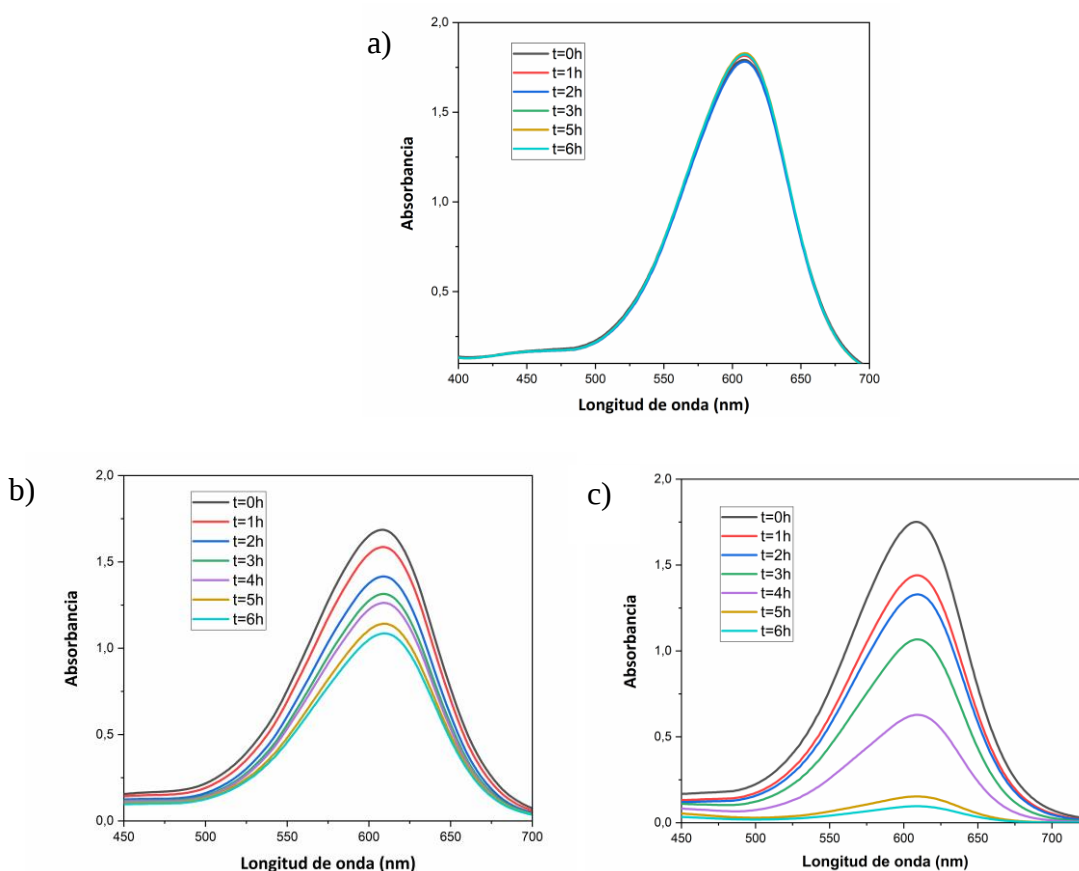


Figura 21. a) Espectro UV-VIS fotolisis del azul de indigo b) Espectro UV-VIS en ausencia de radiación visible c) Espectro UV-VIS bajo radiación visible.

En la Figura 21 b se presenta el espectro UV del azul de índigo en ausencia de luz visible. Debido a la naturaleza adsorbente del óxido de grafeno se evidencia una disminución en la banda de absorción a 609 nm característica de este compuesto. En la Figura 21 c se muestra el espectro

UV en presencia de luz visible, en el que se exhibe una disminución significativa de las señales en comparación con el espectro de adsorción, esta diferencia es atribuida a la actividad fotocatalítica de las nps de oro y plata. Finalmente, en la Tabla 1 se muestra la eficiencia de degradación, a las 6 horas se obtuvo un porcentaje de remoción del 100% lo que muestra la actividad fotocatalítica de las nanopartículas metálicas en la espuma de óxido de grafeno.

Tabla 1. *Datos correspondientes al proceso de fotodegradación.*

Eficiencia de degradación		
Tiempo (h)	Concentración (mg/L)	% Remoción
0	23,7	0
1	19,2	19
2	17,6	26
3	13,9	41
4	8,6	64
5	0,8	97
6	0	100

5.3.6 Degradación del 2-clorofenol

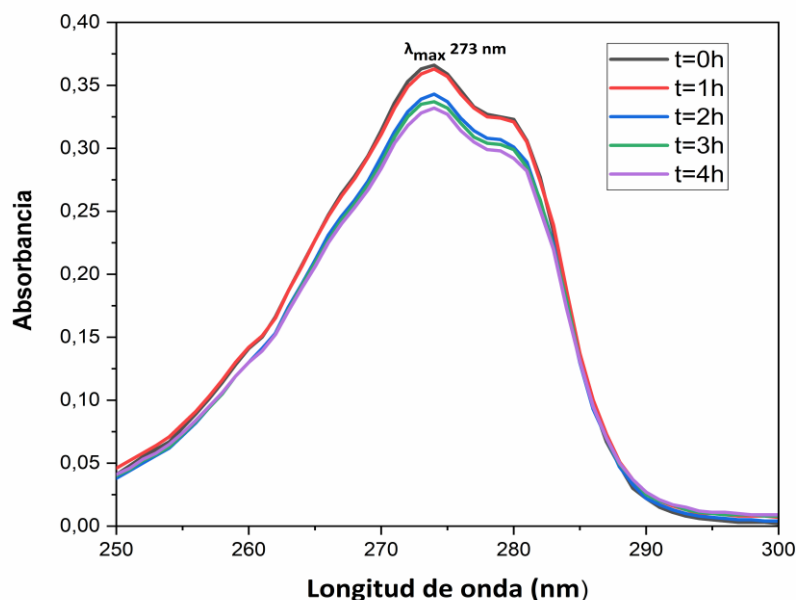


Figura 22. a) Espectro UV-VIS sin compuesto y en presencia de la luz.

Al igual que el azul de índigo, el 2-clorofenol se sometió bajo radiación de luz visible para observar si se descompone en presencia de ésta con respecto al tiempo, como se observa en la Figura 21 a la banda representativa del compuesto, muestra una variación en su banda de adsorción (273 nm) evidenciando que hay una descomposición sólo con la presencia de la luz.

Para el análisis de la degradación del 2-clorofenol usando el compuesto funcionalizado, la muestra del contaminante se trató durante 4h bajo dos condiciones, la primera en oscuridad para estudiar la adsorción y la segunda en presencia de radiación para observar la actividad fotocatalítica. En los espectros de adsorción de la Figura 23, el tiempo 0 h corresponde a la concentración inicial del contaminante y se evidencia la banda de absorción característica del 2-clorofenol, a medida que avanza el tiempo, aparece una señal entre la región de 250 a 300 nm que

solapa completamente la del 2-clorofenol (apéndice d), lo que dificulta observar la variación de la concentración mediante la disminución de la banda característica del compuesto, por tal razón, se utilizó el programa scilab para tratamiento de datos, que permitió ver la disminución de la banda asociada al 2-clorofenol como se observa en la Figura 23 a y b.

Durante la primera hora se evidencia la rápida adsorción del 2-clorofenol debido a la disponibilidad de numerosos sitios activos vacantes en la superficie del grafeno en la etapa inicial, a partir de la 2 hora los sitios vacantes restantes fueron difíciles de ocupar debido a las fuerzas repulsivas entre las moléculas de 2-clorofenol en la espuma. La reducción de adsorción respecto al tiempo se atribuye a la saturación y disminución de los sitios activos disponibles. (Garba, y otros, 2019, págs. 59–75)

Los resultados de la Figura 23 c; **Error! No se encuentra el origen de la referencia.** muestran la disminución de la concentración del 2-clorofenol a través del tiempo. El porcentaje de remoción a las 4 horas es del 97%, lo que muestra la eficiencia de degradación de la espuma funcionalizada.

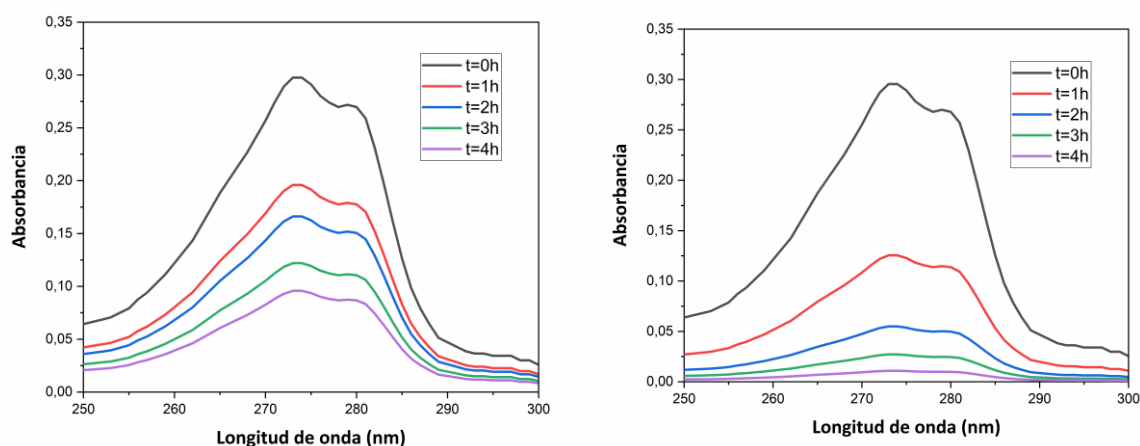


Figura 23. a) Espectro UV-VIS en ausencia de luz visible b) Espectro UV-VIS en presencia de luz visible.

Tabla 2. *Datos correspondientes al proceso de fotocatálisis 2-clorofenol.*

Tiempo (H)	Concentración (MG/L)	% Remoción
0	20,3	0
1	6,8	67
2	3,6	82
3	1,7	91
4	0,6	97

6. Conclusiones

- Fue posible la síntesis espumas de óxido de grafeno y nanopartículas de oro y plata mediante los métodos de Hummers modificado y Turkevich respectivamente.
- Fue posible la síntesis espumas de óxido de grafeno y nanopartículas de oro y plata mediante los métodos de Hummers modificado y Turkevich respectivamente.
- Se realizó la funcionalización ex situ de las nanopartículas de oro y plata sobre la superficie del óxido de grafeno, evidenciándose en la caracterización del material mediante técnicas como IR, Raman, UV-VIS, DLS, SEM y análisis de fisisorción, que permitieron observar las características estructurales y morfológicas, entre las que se destacan el área específica de superficie de 372,46 m²/g y un tamaño promedio de poro de 9,47 nm lo que permite disponer de una gran cantidad de sitios activos en la superficie del compuesto para la degradación, debido a que a mayor área superficial habrán mayor cantidad de sitios activos disponibles para interactuar con las moléculas de los contaminantes.

- La espuma de óxido de grafeno funcionalizada con Nps de oro y plata, además de ser un gran adsorbente también es un excelente fotodegradador de compuestos como el azul de índigo y el 2- clorofenol, considerados como sustancias de alta toxicidad para el medio ambiente, esto evidenciado en el porcentaje de remoción que fue del 100% y el 97% respectivamente.

7. Recomendaciones

- Se recomienda el uso de la técnica de microscopio electrónico de transmisión (TEM) con el fin de mejorar la visualización de la funcionalización de la espuma con las nanopartículas de oro y plata.
- Caracterizar el material por medio de la técnica espectroscopia fotoelectronica de rayos x (XPS) para obtener más información sobre la funcionalización de la espuma con las Nps metálicas.
- Para la degradación del azul de índigo y 2-clorofenol, caracterizar y cuantificar los posibles intermediarios de la reacción usando técnicas como cromatografía y espectrometría de masas.

Referencias Bibliográficas

- Abdolhosseinzadeh, S., Asgharzadeh, H., & Seop Kim, H. (2015). *Fast and fully-scalable synthesis of reduced graphene oxide*. Scientific Reports, 5(1), 10160. <https://doi.org/10.1038/srep10160>
- Akhavan, O., & Ghaderi, E. (2012). *Escherichia coli bacteria reduce graphene oxide to bactericidal graphene in a self-limiting manner*. Carbon, 50(5), 1853–1860. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.12.035>
- Ambrosi, A., Chua, C. K., Bonanni, A., & Pumera, M. (2014). *Electrochemistry of Graphene and Related Materials*. Chemical Reviews, 114(14), 7150–7188. <https://doi.org/10.1021/cr500023c>
- Anand, A., Unnikrishnan, B., Mao, J.-Y., Lin, H.-J., & Huang, C.-C. (2018). *Graphene-based nanofiltration membranes for improving salt rejection, water flux and antifouling—A review*. Desalination, 429, 119–133. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.12.012>
- Ávalos, A., Haza, A., & Morales, P. (2013). Nanopartículas de plata: aplicaciones y riesgos tóxicos para la salud humana y el medio ambiente. *Revista Complutense de Ciencias Veterinarias*, 7(2). https://doi.org/10.5209/rev_RCCV.2013.v7.n2.43408
- Avalos Murillo, L., & Tchaikina Kolesnikova, E. (2014). *Resonancias ópticas en las nanopartículas metálicas*. Centro de Investigacion Cientifica y de Educacion Superior de Ensenada.
- Bourlinos, A. B., Gournis, D., Petridis, D., Szabó, T., Szeri, A., & Dékány, I. (2003). *Graphite Oxide: Chemical Reduction to Graphite and Surface Modification with Primary Aliphatic Amines and Amino Acids*. Langmuir, 19(15), 6050–6055. <https://doi.org/10.1021/la026525h>

- Brodie, B. C. (1859). XIII. *On the atomic weight of graphite*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 149, 249–259. <https://doi.org/10.1098/rstl.1859.0013>
- Chavan, R. B. (2015). *Indigo dye and reduction techniques*. In Denim (pp. 37–67). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-85709-843-6.00003-2>
- Chen, Z., Ren, W., Gao, L., Liu, B., Pei, S., & Cheng, H.-M. (2011). *Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition*. Nature Materials, 10(6), 424–428. <https://doi.org/10.1038/nmat3001>
- Cho, K. Y., Yeom, Y. S., Seo, H. Y., Kumar, P., Lee, A. S., Baek, K.-Y., & Yoon, H. G. (2015). *Ionic block copolymer doped reduced graphene oxide supports with ultra-fine Pd nanoparticles: strategic realization of ultra-accelerated nanocatalysis*. Journal of Materials Chemistry A, 3(41), 20471–20476. <https://doi.org/10.1039/C5TA06076A>
- Chua, C. K., Ambrosi, A., Sofer, Z., Macková, A., Havránek, V., Tomandl, I., & Pumera, M. (2014). *Chemical Preparation of Graphene Materials Results in Extensive Unintentional Doping with Heteroatoms and Metals*. Chemistry - A European Journal, 20(48), 15760–15767. <https://doi.org/10.1002/chem.201404205>
- Divya, K. S., Chandran, A., Reethu, V. N., & Mathew, S. (2018). *Enhanced photocatalytic performance of RGO/Ag nanocomposites produced via a facile microwave irradiation for the degradation of Rhodamine B in aqueous solution*. Applied Surface Science, 444, 811–818. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.303>
- Dobaradaran, S., Nodehi, R. N., Yaghmaeian, K., Jaafari, J., Niari, M. H., Bharti, A. K., ... Shariatifar, N. (2018). *Catalytic decomposition of 2-chlorophenol using an ultrasonic-assisted Fe₃O₄-TiO₂@MWCNT system: Influence factors, pathway and mechanism study*. Journal of Colloid and Interface Science, 512, 172–189. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.10.015>

- Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., & Ruoff, R. S. (2010). *The chemistry of graphene oxide*. Chem. Soc. Rev., 39(1), 228–240. <https://doi.org/10.1039/B917103G>
- Dua, V., Surwade, S. P., Ammu, S., Agnihotra, S. R., Jain, S., Roberts, K. E., ... Manohar, S. K. (2010). *All-Organic Vapor Sensor Using Inkjet-Printed Reduced Graphene Oxide*. Angewandte Chemie International Edition, 49(12), 2154–2157. <https://doi.org/10.1002/anie.200905089>
- Garba, Z. N., Zhou, W., Lawan, I., Xiao, W., Zhang, M., Wang, L., ... Yuan, Z. (2019). *An overview of chlorophenols as contaminants and their removal from wastewater by adsorption: A review*. Journal of Environmental Management, 241, 59–75. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.04.004>
- Geim, A. K. (2009). *Graphene: Status and Prospects*. Science, 324(5934), 1530–1534. <https://doi.org/10.1126/science.1158877>
- Geim, A. K., & Novoselov, K. S. (2007). *The rise of graphene*. Nature Materials, 6(3), 183–191. <https://doi.org/10.1038/nmat1849>
- Gilabert Pérez, E. (2003). *Química Textil. Tomo II. Materias Colorantes*. Valencia: Universitat Politècnica de Valencia Serv. Publ.
- Giraldo, L., García, V., & Moreno, J. C. (2008). *Caracterización superficial en fase gas y líquida de carbones activados*. Revista de Ingeniería, (27), 7–16. Retrieved from http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0121-49932008000100002&nrm=iso
- Gorup, L. F., Longo, E., Leite, E. R., & Camargo, E. R. (2011). *Moderating effect of ammonia on particle growth and stability of quasi-monodisperse silver nanoparticles synthesized by the Turkevich method*. Journal of Colloid and Interface Science, 360(2), 355–358. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.04.099>

- He, Z., Liu, Y., & Xiao, Y. (2013). *Optimization of Fenton pretreatment for 2-chlorophenol solution*. Journal of Central South University, 20(10), 2791–2795. <https://doi.org/10.1007/s11771-013-1798-y>
- Hummers, W. S., & Offeman, R. E. (1958). *Preparation of Graphitic Oxide*. Journal of the American Chemical Society, 80(6), 1339–1339. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>
- Jiang, G., Lin, Z., Chen, C., Zhu, L., Chang, Q., Wang, N., ... Tang, H. (2011). *TiO₂ nanoparticles assembled on graphene oxide nanosheets with high photocatalytic activity for removal of pollutants*. Carbon, 49(8), 2693–2701. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.02.059>
- Jinlong, L., Meng, Y., Suzuki, K., & Miura, H. (2017). *Fabrication of 3D graphene foam for a highly conducting electrode*. Materials Letters, 196, 369–372. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.03.079>
- Katsnelson, M. I. (2007). *Graphene: carbon in two dimensions*. Materials Today, 10(1–2), 20–27. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(06\)71788-6](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(06)71788-6)
- Khalil, I., Julkapli, N., Yehye, W., Basirun, W., & Bhargava, S. (2016). *Graphene–Gold Nanoparticles Hybrid—Synthesis, Functionalization, and Application in a Electrochemical and Surface-Enhanced Raman Scattering Biosensor*. Materials, 9(6), 406. <https://doi.org/10.3390/ma9060406>
- Khan, I., Saeed, K., & Khan, I. (2017). *Nanoparticles: Properties, applications and toxicities*. Arabian Journal of Chemistry. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>
- Kharismadewi, D., Haldorai, Y., Nguyen, V. H., Tuma, D., & Shim, J.-J. (2016). *Synthesis of graphene oxide-poly(2-hydroxyethyl methacrylate) composite by dispersion polymerization in supercritical CO₂: adsorption behavior for the removal of organic dye*. Composite Interfaces, 23(7), 719–739. <https://doi.org/10.1080/09276440.2016.1169707>

- Kim, T.-H., Lee, Y., Yang, J., Lee, B., Park, C., & Kim, S. (2004). *Decolorization of dye solutions by a membrane bioreactor (MBR) using white-rot fungi*. *Desalination*, 168, 287–293. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.07.011>
- Kyzas, G. Z., Deliyanni, E. A., Bikiaris, D. N., & Mitropoulos, A. C. (2018). *Graphene composites as dye adsorbents: Review*. *Chemical Engineering Research and Design*, 129, 75–88. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.11.006>
- L. Yapu, E., Blanco, M., Cabrera, S., Balanza, R., & Yapu, W. (2013). *Oxido de grafito expandido*. *Bolivian Journal of Chemistry*, 30(2), 156–161. Retrieved from <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=426339680009>
- Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., & Hone, J. (2008). *Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene*. *Science*, 321(5887), 385–388. <https://doi.org/10.1126/science.1157996>
- Lesmes, S., & Castro, O. (2016). *Síntesis de espuma de grafeno químicamente reducido y su aplicación como material adsorbente de crudo en agua*. Universidad Industrial de Santander.
- Madannejad, S., Rashidi, A., Sadeghhassani, S., Shemirani, F., & Ghasemy, E. (2018). *Removal of 4-chlorophenol from water using different carbon nanostructures: A comparison study*. *Journal of Molecular Liquids*, 249, 877–885. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.11.089>
- Makal, P., & Das, D. (2019). *Superior photocatalytic dye degradation under visible light by reduced graphene oxide laminated TiO2-B nanowire composite*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 103358. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103358>
- Malvern Panalytical Ltd. (2019). *Dispersión Dinámica de Luz*. Retrieved August 23, 2019, from <https://www.malvernpanalytical.com/es/products/technology/light-scattering/dynamic-light-scattering>

- Marassi, V., Casolari, S., Roda, B., Zattoni, A., Reschiglian, P., Panzavolta, S., ... Costa, A. L. (2015). *Hollow-fiber flow field-flow fractionation and multi-angle light scattering investigation of the size, shape and metal-release of silver nanoparticles in aqueous medium for nano-risk assessment*. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 106, 92–99. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2014.11.031>
- Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., ... Tour, J. M. (2010). *Improved Synthesis of Graphene Oxide*. ACS Nano, 4(8), 4806–4814. <https://doi.org/10.1021/nn1006368>
- McAllister, M. J., Li, J.-L., Adamson, D. H., Schniepp, H. C., Abdala, A. A., Liu, J., ... Aksay, I. A. (2007). *Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite*. Chemistry of Materials, 19(18), 4396–4404. <https://doi.org/10.1021/cm0630800>
- Novoselov, K. S. (2004). *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*. Science, 306(5696), 666–669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
- Nupearachchi, C. N., Mahatantila, K., & Vithanage, M. (2017). *Application of graphene for decontamination of water; Implications for sorptive removal*. Groundwater for Sustainable Development, 5, 206–215. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2017.06.006>
- Pei, S., & Cheng, H.-M. (2012). *The reduction of graphene oxide*. Carbon, 50(9), 3210–3228. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.010>
- Ping, Y., Gong, Y., Fu, Q., & Pan, C. (2017). *Preparation of three-dimensional graphene foam for high performance supercapacitors*. Progress in Natural Science: Materials International, 27(2), 177–181. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2017.03.005>
- Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. (2015, March 17). Resolución 0631 de 2015.
- Rodríguez González, V. (2011). *Síntesis y caracterización de materiales compuestos de óxido de*

grafeno con nanopartículas de plata y con dióxido de titanio. Instituto Potosino de investigación científica y tecnología.

Roessler, A., Crettenand, D., Dossenbach, O., Marte, W., & Rys, P. (2002). *Direct electrochemical reduction of indigo*. *Electrochimica Acta*, 47(12), 1989–1995. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00028-2](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00028-2)

Saura, A. V., & Galindo, F. (2016). *Utilización del colorante índigo en el laboratorio docente de Química Orgánica*. *Educación Química*, 27(2), 133–138. <https://doi.org/10.1016/j.eq.2015.11.005>

Schniepp, Hannes C.1. Schniepp, H. C. et al. (2006). *Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide*. *J. Phys. Chem. B* 110, 8535–8539, Li, J.-L., McAllister, M. J., Sai, H., Herrera-Alonso, M., Adamson, D. H., ... Aksay, I. A. (2006). *Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(17), 8535–8539. <https://doi.org/10.1021/jp060936f>

Šest, E., Dražič, G., Genorio, B., & Jerman, I. (2018). *Graphene nanoplatelets as an anticorrosion additive for solar absorber coatings*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 176, 19–29. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.11.016>

Sifontes, Á. B., Melo, L., Maza, C., Mendes, J. J., Mediavilla, M., Brito, J. L., ... Albornoz, A. (2010). *Preparación de nanopartículas de plata en ausencia de polimeros estabilizantes*. *Química Nova*, 33(6), 1266–1269. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000600009>

Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Kleinhammes, A., Jia, Y., ... Ruoff, R. S. (2007). *Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide*. *Carbon*, 45(7), 1558–1565. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.034>

Tang, B., Wang, J., Xu, S., Afrin, T., Xu, W., Sun, L., & Wang, X. (2011). *Application of*

- anisotropic silver nanoparticles: Multifunctionalization of wool fabric*. Journal of Colloid and Interface Science, 356(2), 513–518. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.01.054>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*. Pure and Applied Chemistry, 87(9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Turkevich, J., Stevenson, P. C., & Hillier, J. (1951). *A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold*. Discussions of the Faraday Society, 11, 55. <https://doi.org/10.1039/df9511100055>
- Wang, C., & Astruc, D. (2018). *Recent developments of metallic nanoparticle-graphene nanocatalysts*. Progress in Materials Science, 94, 306–383. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.01.003>
- Wang, G., Yang, J., Park, J., Gou, X., Wang, B., Liu, H., & Yao, J. (2008). *Facile Synthesis and Characterization of Graphene Nanosheets*. The Journal of Physical Chemistry C, 112(22), 8192–8195. <https://doi.org/10.1021/jp710931h>
- Wong, C. H. A., Sofer, Z., Kube ova, M., Ku era, J., Mat jkova, S., & Pumera, M. (2014). *Synthetic routes contaminate graphene materials with a whole spectrum of unanticipated metallic elements*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 111(38), 13774–13779. <https://doi.org/10.1073/pnas.1413389111>
- Xu, G.-R., Hui, J.-J., Huang, T., Chen, Y., & Lee, J.-M. (2015). *Platinum nanocuboids supported on reduced graphene oxide as efficient electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction*. Journal of Power Sources, 285, 393–399. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.131>
- Yousaf, A. Bin, Imran, M., Zeb, A., Xie, X., Liang, K., Zhou, X., ... Xu, A.-W. (2016). *Synergistic*

- effect of graphene and multi-walled carbon nanotubes composite supported Pd nanocubes on enhancing catalytic activity for electro-oxidation of formic acid*. Catalysis Science & Technology, 6(13), 4794–4801. <https://doi.org/10.1039/C5CY02217G>
- Zhang, F., Li, Y.-H., Li, J.-Y., Tang, Z.-R., & Xu, Y.-J. (2019). *3D graphene-based gel photocatalysts for environmental pollutants degradation*. Environmental Pollution, 253, 365–376. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.06.089>
- Zhang, Q., Guo, X., Cao, X., Wang, D., & Wei, J. (2015). *Facile preparation of a Ti/ α -PbO₂/ β -PbO₂ electrode for the electrochemical degradation of 2-chlorophenol*. Chinese Journal of Catalysis, 36(7), 975–981. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)60851-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)60851-8)
- Zhang, Y., Wu, B., Xu, H., Liu, H., Wang, M., He, Y., & Pan, B. (2016). *Nanomaterials-enabled water and wastewater treatment*. NanoImpact, 3–4, 22–39. <https://doi.org/10.1016/j.impact.2016.09.004>
- Zhu, C., Guo, S., Fang, Y., & Dong, S. (2010). *Reducing Sugar: New Functional Molecules for the Green Synthesis of Graphene Nanosheets*. ACS Nano, 4(4), 2429–2437. <https://doi.org/10.1021/nn1002387>
- Zhu, Z., Liu, F., Zhang, H., Zhang, J., & Han, L. (2015). *Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol over Ag/MFe₂O₄ (M = Co, Zn, Cu, and Ni) prepared by a modified chemical co-precipitation method: a comparative study*. RSC Advances, 5(68), 55499–55512. <https://doi.org/10.1039/C5RA04608D>

Apéndices

Apéndice A. Parámetros del equipo de Ultrasonido

Tabla 3. *Parámetros del equipo ultrasonido Sonics Vibra Cell*

Parámetro	
Frecuencia	20 kHz
Amplitud	40%
Pulso On/Off	1:1 (s)
Tiempo	30 s
Diámetro de sonda	19 mm

Apéndice B. Curva de calibración del azul de índigo

Se realizó un barrido de 195 a 700 nm para determinar la longitud de onda de máxima absorción característica del azul de índigo *Figura* . A partir del espectro UV-Vis se determinó que la longitud de onda de 609 nm es a la cual se debían hacer las mediciones.

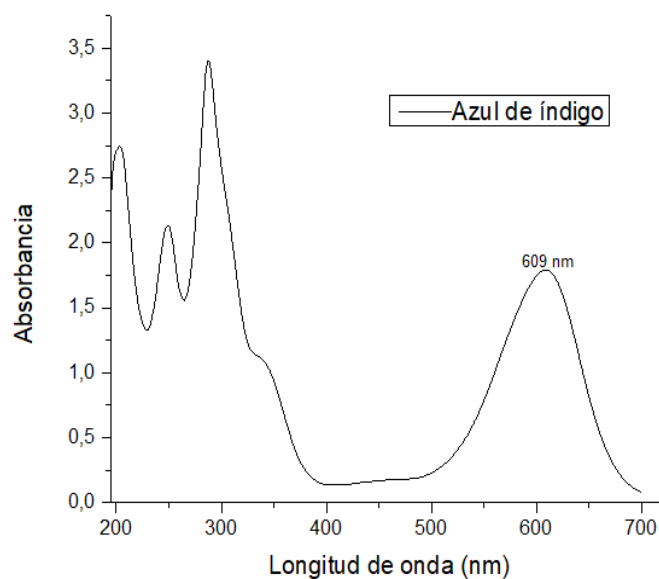


Figura 23. Espectro UV-Vis azul de Índigo

- **Preparación de patrones**

Se preparó una solución stock de azul de índigo de 100 mg/L en un balón de 250 ml, de esta solución se prepararon los patrones de 5, 10, 15, 20 25 30 mg/L.

- **Evaluación de la linealidad del método**

La curva de calibración escogida es $Y=0,0699x+0,0971$ fue obtenida a partir de los siguientes datos y del ajuste por mínimos cuadrados, ver Tabla .

Tabla 4. *Respuestas del instrumento para cada ensayo de linealidad del método.*

Concentración	Respuesta del instrumento (Absorbancia)		
[mg/L]	Curva 1	Curva 2	Curva 3
5	0,45	0,453	0,45
10	0,794	0,792	0,793
15	1,151	1,149	1,14
20	1,486	1,479	1,492
25	1,841	1,845	1,843
30	2,202	2,221	2,214
Pendiente	0,0699	0,0705	0,0704
Intercepto	0,0971	0,0903	0,0898
Coef. Correlación (R^2)	0,99995	0,99980	0,99992

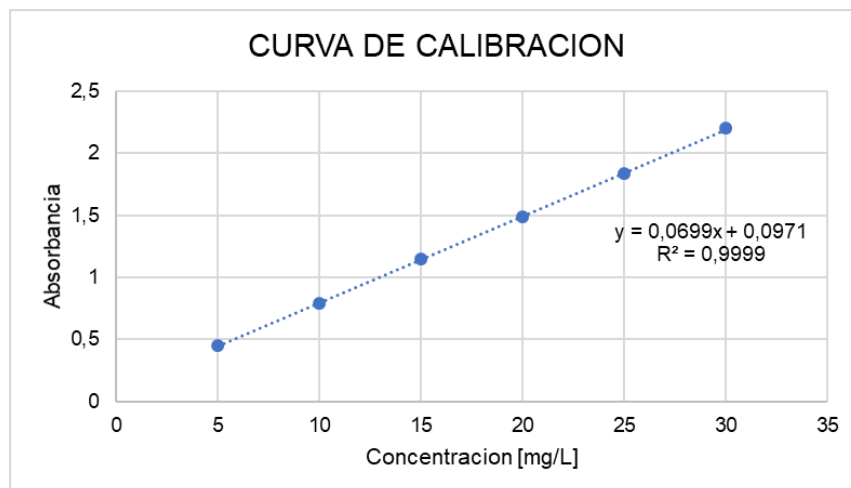


Figura 24. Curva de calibración para la determinación de las concentraciones de azul de índigo.

Se observó una respuesta lineal en todo el intervalo de concentraciones comprendido entre 5,0 a 30 mg/L. Esto reflejado en los valores considerablemente bajos de las desviaciones estándar (0,0010 - 0,0096) y de los coeficientes de variación (0,11%–0,51%) para cada nivel de concentración analizado como se puede observar en la Tabla 5. Por lo que se infirió que el método cumplió la ley de Beer en dicho rango de concentraciones.

Tabla 5. Evaluación del intervalo de respuesta lineal del método espectrofotométrico

Concentración	Absorbancia	Desviación	Coefficiente
[mg/L]	Promedio	Estándar	Variación (%)
5	0,451	0,0017	0,38
10	0,793	0,0010	0,13
15	1,147	0,0059	0,51
20	1,486	0,0065	0,44
25	1,843	0,0020	0,11
30	2,212	0,0096	0,43

Apéndice C. Curva de calibración 2-clorofenol

Se realizó un barrido de 195 a 700 nm para determinar la longitud de onda de máxima absorción característica del 2-clorofenol *Figura* . A partir del espectro uv-vis se determinó que la longitud de onda de 273 nm es a la cual se debían hacer las mediciones.

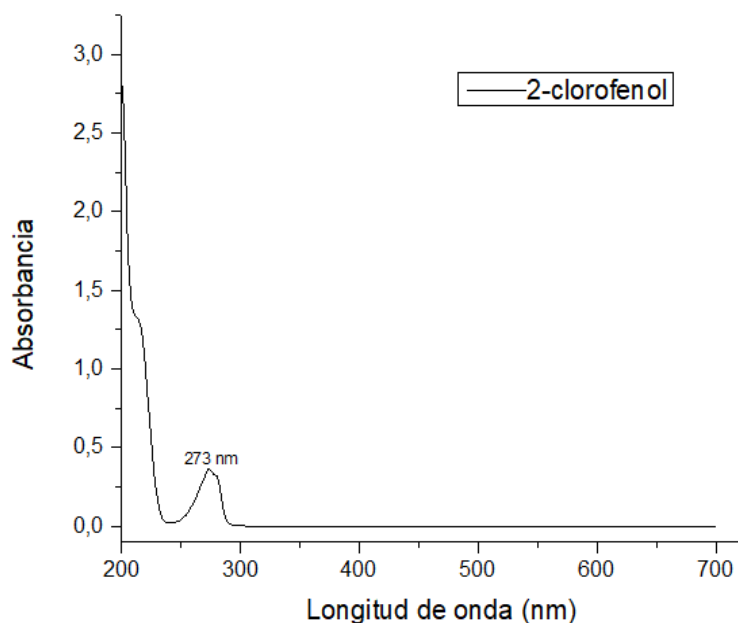


Figura 25. Espectro UV-VIS 2-clorofenol

- **Preparación de patrones**

Se preparó una solución stock de 2 clorofenol de 100 mg/L en un balón de 250 ml, de la cual se partió para preparar los patrones de 0,1, 0,2, 0,5, 1, 3, 5, 15 y 25 mg/L.

- **Evaluación de la linealidad del método**

La curva de calibración escogida es $Y=0,0144x+0,0022$ fue obtenida a partir de los siguientes datos y del ajuste por mínimos cuadrados, ver Tabla .

Tabla 6. *Respuestas del instrumento obtenidas para cada ensayo del intervalo de linealidad del método.*

Concentración	Respuesta del instrumento (absorbancia)		
[mg/L]	Curva 1	Curva 2	Curva 3
25	0,362	0,364	0,362
15	0,22	0,224	0,224
5	0,076	0,074	0,081
3	0,046	0,049	0,051
1	0,017	0,016	0,016
0,5	0,008	0,007	0,007
0,2	0,004	0,004	0,004
Pendiente	0,0144	0,0146	0,0145
Intercepto	0,0022	0,0020	0,0038
Coef. Correlación (R ²)	0,99996	0,99985	0,99960

Se observó una respuesta lineal en todo el intervalo de concentraciones comprendido entre 0,2 a 25 mg/L. Esto reflejado en las desviaciones estándar (0,0 - 0,0036) y de los coeficientes de variación (0,00%-7,87%) para cada nivel de concentración analizado. Además, se observa que estos valores no sobrepasan el 10% por lo que se infirió que el método cumplió con la ley de Beer en dicho rango de concentraciones.

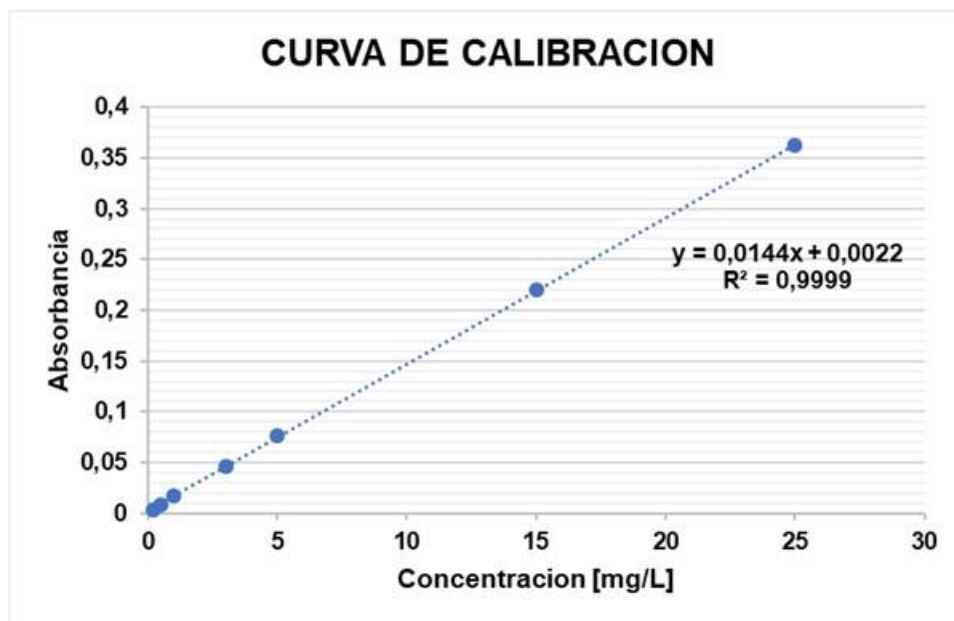


Figura 26. Curva de calibración para la determinación de las concentraciones de azul de índigo.

Tabla 7. Evaluación del intervalo de respuesta lineal del método espectrofotométrico

Concentración	Absorbancia	Desviación	Coefficiente
[mg/L]	Promedio	Estándar	Variación (%)
25	0,363	0,0012	0,32
15	0,223	0,0023	1,04
5	0,077	0,0036	4,68
3	0,049	0,0025	5,17
1	0,016	0,0006	3,53
0,5	0,007	0,0006	7,87
0,2	0,004	0,0000	0,00

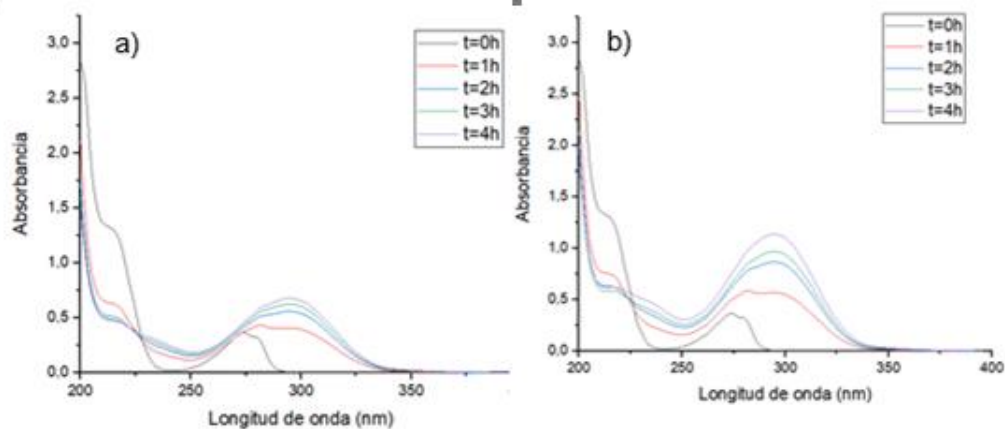
Apéndice D. Espectros de adsorción y degradación del 2-clorofenol

Figura 1. Espectros UV-Vis de adsorción y fotodegradación del compuesto 2-clorofenol, antes del tratamiento de datos.