

**Síntesis y caracterización de óxido de grafeno funcionalizado con nanopartículas de oro
para el tratamiento de aguas contaminadas con xileno.**

Katerin Johanna Luna Rodríguez

Trabajo de grado para optar al título de Químico

Director

Enrique Mejía Ospino

Doctor en Ciencias Químicas

Co-Director

Silvia Nathalia Contreras,

Doctor Químico

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2018

Dedicatoria

*A mis padres Adriana Rodríguez y Robinson Luna, por su amor incondicional, por creer en mí,
por sus palabras de aliento, por sus esfuerzos y sacrificios para apoyarme en esta
carrera.*

*A Sergio Rueda por su apoyo, su conocimiento, por ser mi fuente de motivación, felicidad e
inspiración para poder superarme cada día.*

Por ustedes y para ustedes.

Katerin Luna.

Agradecimientos

Al Dr Enrique Mejía y M.Sc Rafael Cabanzo por su disposición y acompañamiento durante el desarrollo de este trabajo.

A Nathalia Contreras por su apoyo, colaboración y coordinación. A los integrantes del grupo de investigación LEAM, especialmente a Nelson Gutiérrez por su aporte al desarrollo de este trabajo.

Al laboratorio de Microscopia y al laboratorio de Ciencia de Superficies de la Universidad Industrial de Santander-Parque tecnológico de Guatiguara por el servicio suministrado para la adquisición de datos.

Contenido

	Pág.
Introducción	14
1. Objetivos	16
1.1 Objetivo General	16
1.2 Objetivos Específicos.....	16
2. Marco de referencia	17
2.1 Marco teórico y estado del arte.....	17
2.1.1 Tratamiento del Xileno (BTEX) en aguas de producción	17
2.1.2 Grafeno	18
2.1.3 Grafito	20
2.1.4 Óxido de grafito	22
2.1.5 Óxido de grafeno.....	23
2.1.6 Nanopartículas de oro	27
2.1.7 Funcionalización	29
2.1.8 Degradación BTEX }	31
2.1.9 Técnicas espectroscópicas	32

2.1.10 Técnicas microscópicas	36
3. Sección experimental	37
3.1 Etapa 1: Método de Hummers modificado	37
3.1.1 Procedimiento de exfoliación del grafito utilizando ultrasonido.....	37
3.1.2 Procedimiento de síntesis para la obtención del óxido de grafito.....	39
3.1.3 Procedimiento para la purificación, dispersión y estabilización del óxido de grafeno.....	40
3.1.4 Conversión del óxido de grafito en óxido de grafeno.....	41
3.2 Etapa 2: Método de Turkevich.....	42
3.2.1 Caracterización	43
3.3 Etapa 3: Funcionalización.....	44
3.3.1 Caracterización	45
3.4 Etapa 4: Emulsión.....	46
3.5 Etapa 5: Pruebas de Fotodegradación.....	46
4. Análisis y discusión de resultados	48
4.1 Exfoliación del grafito	48
4.2 Análisis estructural del óxido de grafito y óxido de grafeno	50
4.2.1 Mecanismo planteado para describir la conversión de grafito en óxido de grafito	50
4.2.2 Reducción del agente oxidante	52
4.2.3 Hidrólisis del óxido de grafito	53
4.2.4 Purificación del óxido de grafito.....	53
4.2.5 Conversión de óxido de grafito en óxido de grafeno.....	54
4.3 Caracterización del grafito exfoliado, del óxido de grafito y del óxido de grafeno por espectroscopia Raman.....	55

4.4 Caracterización del óxido de grafeno por espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR).....	57
4.5 Caracterización del óxido de grafeno por microscopia electrónica de barrido (SEM).....	59
4.6 Nanopartículas de Oro	60
4.6.1 Caracterización de las nanopartículas de oro por espectroscopia UV-Vis	61
4.6.2 Caracterización de las nanopartículas de oro por dispersión dinámica de luz.....	62
4.6.3 Caracterización de las nanopartículas de oro por microscopia electrónica de barrido	63
4.7 Óxido de grafeno funcionalizado con las nanopartículas de oro (GO@AuNPs).	64
4.7.1 Caracterización de GO@AuNPs por microscopia electrónica de barrido.	64
4.7.2 Caracterización de GO@AuNPs por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X	65
4.8 Prueba de efectividad.....	68
4.8.1 Curva de calibración	68
4.8.2 Extracción líquido-líquido de la emulsión.....	70
4.8.3 Fotodegradación del xileno.....	71
5. Conclusiones.....	73
6. Recomendaciones	74
Referencias bibliográficas.....	75

Lista de figuras

	Pág.
<i>Figura 1.</i> Clasificación de grafito.....	20
<i>Figura 2.</i> Modelos estructurales del grafito y óxido de grafito.....	22
<i>Figura 3.</i> Modelo estructural del óxido de grafeno.....	24
<i>Figura 4.</i> Tratamiento de exfoliación del grafito.....	38
<i>Figura 5.</i> Obtención del óxido de grafito.....	39
<i>Figura 6.</i> Purificación, dispersión y estabilización del GO.....	40
<i>Figura 7.</i> Conversión del óxido de grafito en óxido de grafeno.....	41
<i>Figura 8.</i> Síntesis Nanopartículas de oro.....	43
<i>Figura 9.</i> Funcionalización óxido de grafeno con nanopartículas de oro.....	45
<i>Figura 10.</i> Contenido de cada recipiente de vidrio.....	47
<i>Figura 11.</i> Grafito exfoliado.....	49
<i>Figura 12.</i> Expansión del grafito por intercalación de moléculas ácidas, empleando ultrasonido.	49
<i>Figura 13.</i> Mecanismo planteado para describir la oxidación del grafito.....	51
<i>Figura 14.</i> Protección de los dioles vecinales en presencia de H ₃ PO ₄	51
<i>Figura 15.</i> Efervescencia causada por H ₂ O ₂	52
<i>Figura 16.</i> Óxido de grafeno suspendido en agua.....	53

<i>Figura 17.</i> (A) Mezcla ácida del GO decantado. (B) Dispersión acuosa del GO antes y después cada centrifugación.	54
<i>Figura 18.</i> Aplicación de ultrasonido durante la conversión de óxido de grafito en GO.....	55
<i>Figura 19.</i> Espectros Raman a 532 nm. (a) Grafito exfoliado. (b) Óxido de grafito. (c). Óxido de grafeno. (d) Lamina de Grafeno exfoliado.	57
<i>Figura 20.</i> Espectro infrarrojo del óxido de grafeno	58
<i>Figura 21.</i> Imágenes SEM del óxido de grafeno.....	59
<i>Figura 22.</i> Disolución de nanopartículas de oro.....	60
<i>Figura 23.</i> Espectro UV-Vis Nanopartículas de oro	61
<i>Figura 24.</i> Análisis por DLS del tamaño hidrodinámico de AuNPs	62
<i>Figura 25.</i> Imágenes SEM con el correspondiente espectro EDS de AuNPs	63
<i>Figura 26.</i> Imágenes SEM de GO@AuNPs con el correspondiente espectro EDS (d)	65
<i>Figura 27.</i> Espectros XPS (a) C 1s para GO y (b) Au 4f para AuNPs.....	66
<i>Figura 28.</i> Espectros UV-Vis (a) Diclorometano y (b) Xileno	68
<i>Figura 29.</i> Curva de calibración.	69
<i>Figura 30.</i> Gráfica curva de calibración.	70
<i>Figura 31.</i> Espectro UV-Vis de la extracción con DCM de la emulsión	70
<i>Figura 32.</i> Espectros UV-Vis: a) Recipiente A b) Recipiente B c) Recipiente C	72

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1. <i>Comparación de las bandas de vibración obtenidas por Espectroscopia Raman</i>	57
Tabla 2. <i>Bandas de absorción del óxido de grafeno en el infrarrojo.</i>	58
Tabla 3. <i>Porcentaje de concentración de los elementos presentes en GO@AuNPs</i>	67
Tabla 4. <i>Posiciones de los enlaces correspondientes a los espectros XPS de GO@AuNPs</i>	67
Tabla 5. <i>Concentraciones de xileno a través del tiempo</i>	72

Resumen

Título: Síntesis y caracterización de óxido de grafeno funcionalizado con nanopartículas de oro para el tratamiento de aguas contaminadas con xileno*.

Autor: Katerin Johanna Luna Rodríguez

**

Palabras clave: Óxido de grafeno, nanopartículas de oro, funcionalización, degradación, xileno.

Descripción

Las actividades que están envueltas en la exploración y explotación del petróleo provocan impactos potencialmente negativos sobre el agua, suelo, aire, flora y fauna. En particular el agua se ve afectada durante todas las fases de la actividad petrolera, con los residuos generados de la explotación, como el BTEX, el cual es cancerígeno, tóxico y tiene efectos adversos en el medio ambiente y la salud humana, por lo tanto, es necesario el tratamiento de este contaminante. En el presente trabajo se estudia la degradación fotocatalítica del xileno en agua utilizando un compuesto de óxido de grafeno funcionalizado con nanopartículas de oro (GO@AuNPs), activados como catalizadores en presencia de luz solar. El óxido de grafeno (GO) se preparó por el método de Hummers modificado y las nanopartículas de oro (AuNPs) por el método de Turkevich, además se caracterizaron por espectroscopia infrarroja transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopia Raman, espectroscopia UV-vis, dispersión dinámica de luz (DLS), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y microscopia electrónica de barrido (SEM). La eficiencia fotocatalítica del compuesto sintetizado fue determinada por la mineralización de xileno en agua bajo radiación solar usando como técnica de medición espectroscopia UV-vis, donde se observó una reducción de las bandas asociadas al xileno en intervalos de tiempo definidos.

* Trabajo de grado

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

Abstract

Title: Synthesis and characterization of graphene oxide functionalized with gold nanoparticles, for the treatment of contaminated water with xylene*

Author: Katerin Johanna Luna Rodríguez**

Keywords: Graphene oxide, gold nanoparticles, functionalization, degradation, xylene.

Description:

The activities that are involved in the exploration and exploitation of oil cause potentially negative impacts on water, soil, air, flora and fauna. In particular, water is affected during all phases of oil activity, with waste generated from exploitation, such as BTEX, which is carcinogenic, toxic and has adverse effects on the environment and human health, therefore, the treatment of this pollutant is necessary. In the present work the photocatalytic degradation of xylene in production waters is studied using a graphene oxide functionalized with gold nanoparticles composition (GO@AuNPs), activated as catalysts in the presence of sunlight. The graphene oxide (GO) was prepared by the modified Hummers method and the gold nanoparticles (AuNPs) by the Turkevich method, in addition these compounds are characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), Raman spectroscopy, UV-Vis spectroscopy, dynamic light scattering (DLS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning electron microscope (SEM). The photocatalytic efficiency of the synthesized composition was determined by the mineralization of xylene in water under solar radiation using as UV-vis spectroscopy measurement technique, where a reduction of the bands associated with xylene was observed in defined time intervals.

* Degree thesis

** Science Faculty. School of Chemistry Enrique Mejía Ospino, Doctor of Chemical Sciences. Co-Director: Silvia Nathalia Contreras, Chemical

Introducción

El petróleo y sus derivados constituyen hoy en día el motor de la economía colombiana. Representan alrededor de 1/6 del PIB y dentro de las exportaciones son el rubro más importante con una participación dentro del total de 49.7% (el carbón aporta 15%, el café 4.6%, y níquel 1.5%). (López, Montes, Garavito, & Mercedes, 2013)

Sin embargo, todas las actividades que están envueltas en la exploración y explotación del petróleo provocan impactos potencialmente negativos sobre el agua, el suelo, el aire, la flora y la fauna. En particular, el agua es la que más se ve afectada durante todas las fases de la actividad petrolera. Durante la etapa de explotación se usan grandes cantidades de agua, además se producen lodos con metales pesados y tóxicos que pueden terminar en las fuentes hídricas. La fase de extracción representa riesgos para el recurso hídrico relacionados con gases venenosos, aguas ácidas y los depósitos de crudo. (Miguel & Jorge, 2003), (Embargo & et al, 1967)

La explotación del petróleo se ha subdividido en tres etapas de producción: primaria, secundaria y terciaria; y en cada una de ellas está presente un método que utiliza agua para la extracción del crudo. La producción primaria, resulta del desplazamiento del petróleo hacia pozos productores por medio de las fuentes de energía natural, el método más usado es el empuje por agua, pero también existe empuje por gas en solución, expansión de la roca y los fluidos, empuje por capa de gas y drenaje por gravedad. En el empuje por agua existe una conexión hidráulica entre el yacimiento y una roca porosa saturada con agua denominada acuífero, esta agua está comprimida, pero a medida que la presión del yacimiento disminuye por la producción, se expande y crea una invasión natural de agua en el límite del yacimiento acuífero. La secundaria, es casi sinónima de

inyección de agua, esta se implementa usualmente luego de declinar la producción primaria. Este método se puede llevar a cabo por dos formas: inyección externa (inyección de agua fuera de la zona de petróleo) e inyección en arreglos (inyección de agua dentro de la zona de petróleo). Con respecto a la recuperación terciaria, se obtiene después de la inyección de agua. A ésta se le añaden sustancias químicas como: polímeros hidróxidos de sodio, silicato de sodio, soda cáustica o carbonato de sodio, y surfactantes para desplazar petróleo adicional. (Paris de Ferrer, 2001)

Tras la extracción, la industria petrolera tiene el deber de tratar las aguas de producción, ya sea para reutilizarla en la inyección, descargarla a mares y/o ríos, o para su uso agrícola y de consumo animal. Esto ha incentivado a encontrar métodos para la limpieza del agua como decantación, filtración, tratamiento térmico, uso de desemulsificantes, entre otros. (The International Tanker Owner Pollution Federation Limited, I, 2011) Dentro de los componentes tóxicos de las aguas de producción, se encuentra el xileno, este representa una amenaza para la salud humana, la flora y la fauna. El óxido de grafeno tiene la capacidad de degradar compuestos orgánicos volátiles como los BTEX por oxidación catalítica y fotodegradación. Para aumentar la eficiencia de la fotodegradación, el óxido de grafeno es funcionalizado con nanopartículas de oro (GO@AuNPs), impactando positivamente su actividad fotocatalítica. Este proyecto se va a enfocar en la utilización del óxido de grafeno funcionalizado con nanopartículas de oro, el cual ha reportado la efectividad que tiene para desestabilizar emulsiones de xileno en agua. (Cubillos, J.; Pulgarín, P.; Gutiérrez, J.; Paredes, D., 2014, págs. 131–146)

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Obtener un material a base de óxido de grafeno y nanopartículas de oro que pueda ser utilizado en la remoción de xileno de muestras de agua.

1.2 Objetivos Específicos

- Obtener óxido de grafeno mediante la oxidación de grafito, usando el método de Hummers modificado.
- Caracterizar espectroscópicamente el óxido de grafeno usando las técnicas de RAMAN, Infrarrojo (FT-IR) y microscopía electrónica de barrido (SEM).
- Obtener nanopartículas de oro por reducción con citrato de sodio.
- Caracterizar espectroscópicamente las nanopartículas de oro usando las técnicas de espectroscopía ultra violeta-visible (UV-VIS), dispersión de luz dinámica (DLS) y microscopía electrónica de barrido (SEM)
- Funcionalizar y caracterizar espectroscópicamente el óxido de grafeno con nanopartículas de oro.
- Preparar emulsiones de xileno en agua para su uso como muestras de estudio.
- Realizar pruebas de efectividad en la limpieza de las aguas contaminadas con xileno.

2. Marco de referencia

2.1 Marco teórico y estado del arte

2.1.1 Tratamiento del Xileno (BTEX) en aguas de producción. Las aguas de producción pueden ser divididas en dos categorías: aguas libres y emulsiones. La fracción de petróleo libre es fácil de tratar utilizando técnicas físicas como separación por gravedad. Por el contrario las emulsiones, son mucho más difíciles de tratar, debido a su alta estabilidad en fase acuosa. (Branislav, Dragana, M I Ć A, Branimir, & ACA, 2009, págs. 57–62)

Los métodos usados para la limpieza de aguas de producción, están clasificados en varias categorías: recuperación física, mecánica, fotoquímica y biológica, filtración y adsorción. (Angelova, Uzunov, Uzunova, Gigova, & Minchev, 2011, págs. 306–311)

Ejemplos de los métodos físicos y mecánicos son separación por gravedad, micro y ultrafiltración, el uso de *skimmer* y la filtración por membrana. Los métodos biológicos incluyen el uso de microorganismos para la limpieza de aguas de producción. (Srinivasan & Viraraghavan, 2010, págs. 6594–6600) Los tratamientos químicos pueden ser realizados por coagulación y floculación, electrocoagulación y técnicas de flotación. (Bhatia, Othman, & Ahmad, 2007, págs. 205–212) Los métodos de filtración son realizados usando materiales fibrosos o granulares. (Bansal, Arnim V., Stegmaier, & Planck, 2011, págs. 45–50)

El método comúnmente más utilizado es la adsorción, al tratarse de una separación física tiene como ventaja que es un proceso limpio y de fácil operación y existe un amplio rango de materiales adsorbentes. Inicialmente el carbón activado fue usado para remover todo tipo de contaminantes

del agua, pero ha sido reemplazado por materiales más eficientes. (Santhosh & et al, 2016, págs. 1116–1137) En las últimas dos décadas se han realizado varias investigaciones sobre la adsorción de petróleo en nanopartículas debido a su gran potencial para el proceso de separación. (Gautam & Chattopadhyaya, 2016) Actualmente, limpiar contaminantes de agua requiere nuevos materiales y enfoques, por eso se han dedicado muchos esfuerzos al desarrollo de materiales como el grafeno, debido a sus excelentes características físicas. (Zheng & et al, 2018, págs. 153–161)

2.1.2 Grafeno. Uno de los elementos químicos más estudiado e importante en la última década ha sido el carbono. Durante mucho tiempo se consideró que a temperaturas y presiones ambientes este tenía dos formas: el grafito y el diamante, siendo el primero ligeramente más estable que el segundo. A través de los años se descubrió que puede tener muchas otras formas (esférica, nanotubos, etc.), y a principios del presente siglo se demostró que podían aislarse y manipularse láminas de grafito con el espesor de un solo átomo: el grafeno, atrayendo de forma inmediata una atención especial. (Carmona Gonzales, Hernandez, & Guinea, 2010)

En la década de los 60's ya se conocían tipos de estructuras de grafeno, sin embargo, se creía que no era posible ya que existieron numerosas dificultades en el aislamiento de una sola capa. En el año 2005 investigadores de la universidad de Manchester demostraron que las láminas de grafeno se podrían obtener de una forma sencilla. (Vigderman & Zubarev, 2013, págs. 663–676) El grupo de André K. Geim, también caracterizo muestras de diferente espesor, y demostró que el número de portadores de corriente en su interior (electrones o huecos) podía ajustarse mediante electrodos externos. (André & Geim, 2008, págs. 54–61) Haciendo del grafeno el único material constituido por una sola capa de átomos que puede ser sintetizado y estudiado en detalle. (Vigderman & Zubarev, 2013, págs. 663–676)

El método más eficaz y fiable para producir láminas de grafeno de alta calidad es la exfoliación micromecánica (método de “Scotch-tape”) utilizado por Geim, la cual consiste en un raspado fino, es decir, en el “descascaramiento” de las placas superpuestas. Para el caso del grafito, las capas de grafeno (débilmente unidas) son separadas utilizando una cinta adhesiva con el propósito de extraer hojuelas extremadamente delgadas, después de unos meses de su descubrimiento sustituyó la cinta adhesiva por una superficie dura donde deslizaban los cristales de grafito. (Méndez Medrano, Rosu, & Gónzales, 2012, págs. 20–23)

Poco tiempo después, Zhang, en la universidad de Columbia, validaba que la técnica de exfoliación micromecánica era apropiada para sintetizar grafeno de manera reproducible. Al mismo tiempo en el Instituto Tecnológico de Georgia, Claire Berger y Walt de Heer, desarrollaban un procedimiento de crecimiento epitaxial. (Martínez, Cifuentes, & De Coss, 2009, págs. 15–23) A lo largo de este tiempo se han descubierto otras técnicas de síntesis como la descomposición térmica de SiC, la deposición química de vapor, el desenvolvimiento de nanotubos de carbono, entre otras. (André & Geim, 2008, págs. 54–61)

Actualmente, la exfoliación de óxido de grafito utilizando formas químicamente modificadas del grafito ha sido uno de los mejores enfoques para obtener grafeno en grandes cantidades ya sea por dispersión ultrasónica o expansión térmica. Más recientemente, las nuevas técnicas de síntesis y funcionalización basadas en soluciones han permitido la incorporación de grafeno como un material de canal versátil, cuyas propiedades puede ser ajustado para funcionalidades específicas. (Kim, 2018)

2.1.3 Grafito. Una de las formas elemental del carbono es el grafito, este presenta una estructura cristalina con morfología laminar que está compuesta por capas de átomos de carbono dispuestos hexagonalmente. En cada capa los átomos de carbono establecen enlaces covalentes generando una red de anillos de tipo bencénico fusionados. Las láminas interactúan a través de fuerzas de Van der Waals. (Carey & Giuliano, 2014), (Callister, 2002)

Las diferentes variedades del grafito (grafito en hojuelas, grafito venoso, grafito amorfo, grafito sintético, etc.) muestran propiedades bien diferenciadas. El grafito puede ser clasificado de la siguiente manera: (Wissler, 2006, págs. 142–150)

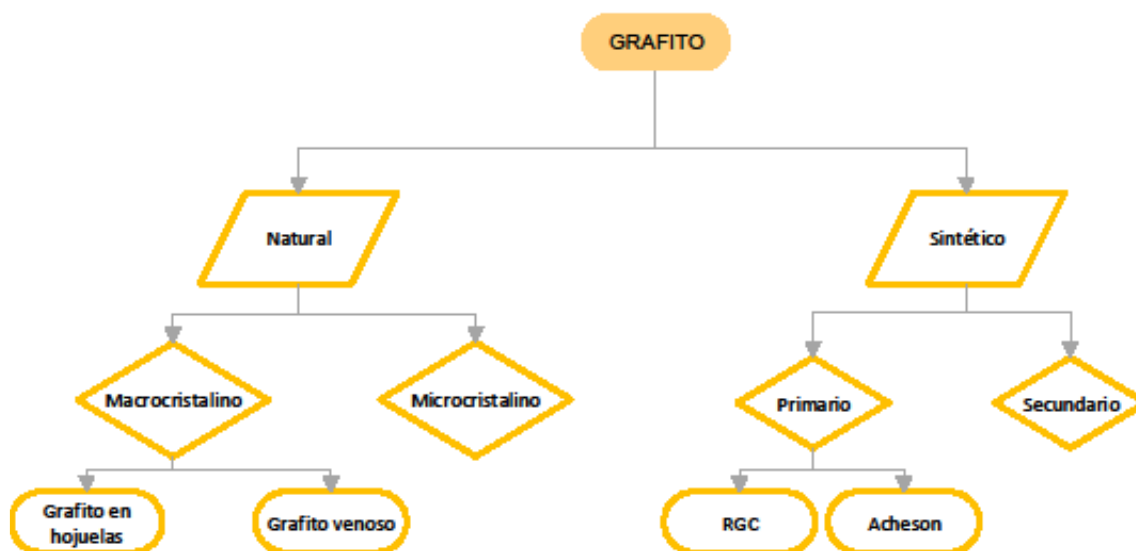


Figura 1. Clasificación de grafito. Fuente: Autor

El grafito natural se describe como un mineral que se encuentra en la naturaleza y se subdivide en formas macrocristalinas y microcristalinas. En su forma macrocristalina se distingue por grafito venoso (cristales grandes, que se condensan en grumos y virutas, con características de alta

electricidad, conductividad y pureza) y grafito en hojuelas (cristales grandes, que están uniformemente orientados en formas escamosas o lamerales). Por otra parte, el grafito microcristalino (amorfo) tienen pureza y cristalinidad bastante bajas, su conductividad y propiedades lubricantes son modestas. (Wissler, 2006, págs. 142–150)

El grafito sintético se prepara calentando carbono no estructurado a temperaturas mayores a 25000°C, este tratamiento térmico orienta las capas desordenadas en la estructura grafitica. Las características del grafito sintético varían dependiendo de la materia prima utilizada y el tratamiento térmico. Para diferenciar tales tipos de grafito se subdividen en grafito sintético primario y grafito sintético secundario. (Wissler, 2006, págs. 142–150)

El grafito sintético primario se fabrica mediante procesos de alta temperatura en condiciones estrictamente controladas a fin de lograr propiedades características con alta consistencia y predictibilidad, estos se subdividen en RGC y Acheson. (Wissler, 2006, págs. 142–150)

El procedimiento Acheson puede adaptarse para producir polvos de grafito con alta pureza y cristalinidad. El proceso Desulco en un principio fue creado para la desulfuración de coque de petróleo con el fin de hacerlo adecuado como elevador de carbono, el grafito que se obtiene de este proceso muestra propiedades muy importantes, tales como, alta pureza, lubricidad, conductividad eléctrica, dureza y resistencias altas, dando nombre al carbono grafitico resistente (RGC). (Wissler, 2006, págs. 142–150)

Actualmente, el grafito es la fuente más abundante y económica para la obtención del grafeno. Los métodos químicos para la exfoliación del grafeno a partir del grafito proporcionan el acercamiento más realista y aprovechable a los materiales del grafeno. (Barron, 2009)

2.1.4 Óxido de grafito. Para la preparación del óxido de grafito se emplea el grafito con una mezcla oxidante fuerte que contiene ácido sulfúrico concentrado, nitrato de sodio y permanganato de potasio. Su estructura química depende del tipo de grafito utilizado y de las condiciones del proceso oxidativo en el cual este material es obtenido. (Hummers & Offeman, 1958, pág. 1339)

Este material presenta una morfología laminar que conserva parte de la cristalinidad y conjugación electrónica del grafito, pero difieren en las propiedades estructurales. El óxido de grafito posee grupos funcionales característicos como el hidroxilo, epóxido, ceto y carboxilo, los cuales inducen un incremento en la distancia que separa las capas, en el grafito esta distancia es de 3,35 Å y en el óxido de grafito es mayor a 6,25 Å. (Gómez, 2013, págs. 1689–1699)

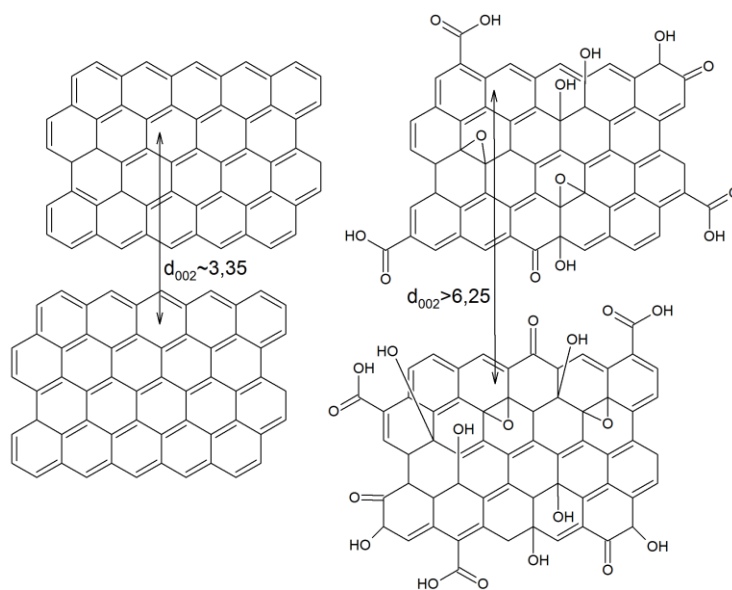


Figura 2. Modelos estructurales del grafito y óxido de grafito. Fuente: Autor

2.1.5 Óxido de grafeno. El óxido de grafeno (GO) es también conocido como óxido grafítico o ácido grafítico y ha sido estudiado por mucho tiempo. Es un material hidrofílico y forma dispersiones estables en solventes polares. Basándose en el estudio de carga superficial, se atribuyó la formación de coloides estables de óxido de grafeno a la repulsión electrostática, en lugar de sólo al carácter hidrofílico de GO. (Yan, Shu, & Kim, 2009, págs. 592–598)

El óxido de grafito fue preparado por primera vez por Brodie en 1859, en este proceso de formación el grafito es sometido a reacciones con agentes oxidantes fuertes como clorato de potasio en un medio ácido ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$). En 1957 W.S. Hummers y R.E. Offeman realizaron modificaciones a este método para sintetizar en tiempo más corto y de manera más segura. En este proceso oxidativo se obtiene un material con una estructura laminar similar al grafito, sin embargo, los planos basales que forman dicha estructura son hojas de óxido de grafeno, aunque la estructura exacta de este material ha sido difícil de determinar, existen, ciertos modelos estructurales del GO que sugieren que los grupos $\text{C}=\text{O}$ y $-\text{COOH}$ se sitúan en la periferia, mientras que los grupos $-\text{OH}$ y $-\text{O}-$ se ubican sobre los planos basales de la red de carbono. (Hummers & Offeman, 1958), (Stankovich, Piner, Nguyen, & Ruoff, 2006, págs. 3342–3347), (Si & Samulski, 2008, págs. 1679–1682) Estos grupos funcionales actúan como sitios de anclaje químico para diversas moléculas inorgánicas y orgánicas. (Rodríguez González, 2012)

Actualmente, el método de Hummers es el más empleado para la preparación de GO, ya que comparado con los métodos de Brodie- Staudenmaier, el método de Hummers requiere menos de dos horas para su culminación y temperaturas de menos de 45°C lo que permite desarrollarlo de manera segura. Estos tres métodos son las rutas primarias para preparar óxido de grafeno desde grafito y han sido estudiadas y revisadas exhaustivamente por Ruoff. (Li, Zeng, Ren, Heide, & Van, 2014, págs. 137–161)

El óxido de grafeno por el método de Hummers se obtiene a partir de la oxidación de óxido de grafito en una mezcla anhídrida de ácido sulfúrico, nitrato de sodio y permanganato de sodio. Hummers y Offeman mostraron que la eficiencia del proceso oxidativo podía ser evaluada determinando la relación C:O del producto. También, indicaron que el grafito con bajo nivel de oxidación presenta un color verde con matrices negras, mientras que el GO tiene un color amarillo-naranja. (Stankovich, Piner, Nguyen, & Ruoff, 2006, págs. 3342–3347)

El proceso oxidativo permite que ciertos fragmentos de las capas de óxido de grafito se desprendan y quedan libres en la mezcla de la reacción. El uso del ultrasonido en dispersiones acuosas de este material promueve la separación de las láminas de manera eficiente permitiendo obtener dispersiones más estables de óxido de grafeno. (Gómez, 2013, págs. 1689–1699), (Si & Samulski, 2008, págs. 1679–1682)

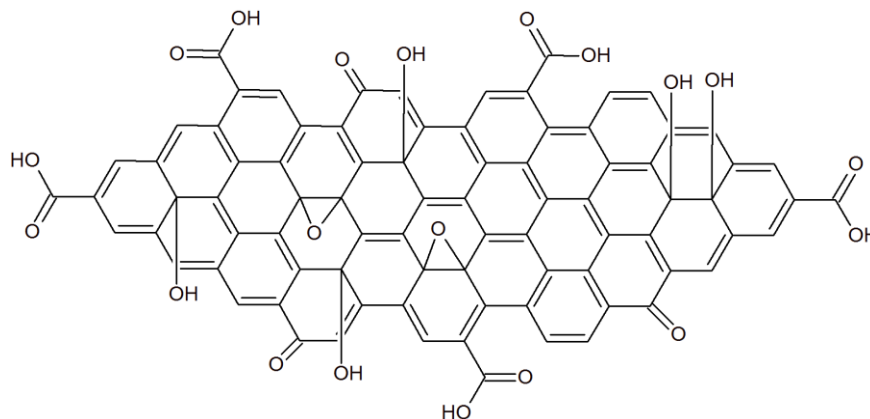


Figura 3. Modelo estructural del óxido de grafeno. Fuente: Autor

Recientemente, un grupo de investigadores de la Rice University desarrolló un método optimizado para la preparación de óxido de grafeno a partir del método de Hummers. Ellos descubrieron que, eliminando el nitrato de sodio, y llevando a cabo la reacción en una mezcla 9:1

de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$, es posible mejorar la eficiencia de este método. Esta nueva técnica proporciona óxido de grafeno con menos defectos estructurales en la red de carbono y podría ser una ruta importante para producción masiva de óxido de grafeno y su posterior empleo para la obtención de grafeno químicamente reducido (rGO). Cabe destacar que este método es más seguro y no implica la generación de gases tóxicos como NO_2 , N_2O_4 y/o ClO_2 . (Marcano & et al, 2010, págs. 4806–4814)

Además, el óxido de grafeno también se está utilizando en ingeniería de tejidos, terapia génica, imagen celular, bioelectrónica y fotocatalisis. Aunque hay varias implementaciones exitosas de GO ya realizadas en el campo de la física, la química y la biología, aun así, es un tema de investigación explotable para los investigadores y para muchas aplicaciones futuras. (Ghosal & Sarkar, 2018)

2.1.5.1 Aplicaciones del óxido de grafeno: Las propiedades del óxido de grafeno han cambiado el curso de la ciencia de los materiales, para este material han surgido un sinnúmero de aplicaciones, en las que se destacan: (Very Luedtke, 2016)

- **Ambientales:** El óxido de grafeno es utilizado en el tratamiento de agua como adsorbente, fotocatalizador y/o agente antibacteriano, para la eliminación de importantes contaminantes acuáticos. (Santhosh & et al, 2016, págs. 1116–1137)

- **Electrónica:** Fabricación de dispositivos electrónicos como material de partida para al menos uno de los componentes, un ejemplo es el transistor de efecto de campo basado en grafeno (GFET), estos materiales se usan como sensores químicos y biosensores. El GO también puede ser utilizado como electrodos transparentes. (Very Luedtke, 2016)

- **Energía:** Los nanocompuestos de óxido de grafeno se han usado para el almacenamiento de energía de alta capacidad en baterías de iones de litio. El área de alta superficie rGO formada es útil como material de almacenamiento de energía en supercondensadores. (Very Luedtke, 2016)

- **Biomédica:** El óxido de grafeno se ha usado en varios estudios sobre la administración dirigida al cáncer. (Very Luedtke, 2016)

- **Biosensores:** Se han utilizado como componentes en sistemas diseñados para detectar moléculas y/o células. También, se ha empleado como un material de extinción de fluorescencia en biosensores que usan el efecto de transferencia de energía de resonancia de fluorescencia (FRET). (Very Luedtke, 2016)

2.1.6 Nanopartículas de oro. Las nanopartículas de oro (AuNPs) son las más extensamente estudiadas, fundamentalmente por ser las nanopartículas metálicas más estables y han atraído la atención de los investigadores desde la antigüedad por sus excelentes propiedades físicas, químicas y biológicas. Desde los romanos las nanopartículas fueron utilizadas en obras de arte decorativas por los colores brillantes que estas tienen, un ejemplo de esto es la copa de Lycurvo. (Freestone, Meeks, Sax, & Higgitt, 2007, págs. 270–277) Pero no fue hasta hace un siglo cuando se comenzó con la experimentación de estas nanoestructuras, después de que Faraday realizará el primer experimento en el que sintetizó coloides de oro puro por reducción química de una solución de cloruro de oro. (Faraday, 1857, págs. 145–181)

En 1906, Zsigmondy desarrollo método de “*sembrado y crecimiento*” para síntesis de hidrosoles de oro. Sin embargo, el método de síntesis más popular es el desarrollado por Turkevich en 1940, utilizando citrato para la reducción, conduciendo a partículas muy homogéneas en el rango de tamaños entre 10 y 40 nm. (Viudez Navarro, 2011)

Recientemente, los adelantos en el desarrollo de los métodos para la síntesis de nanopartículas han permitido producirlas en distintas formas y tamaños, además, son fácilmente funcionalizadas con un amplio abanico de ligandos, despertando un gran interés en múltiples campos, en especial el biomédico. (Sergeev, 2006), (De-Jong, 2009), (Sun & Jia, 2018) Las AuNPs presentan actividad antimicrobiana y su empleo como bactericida ha sido bien acogido por la comunidad científica debido a su baja toxicidad, además de su gran utilidad para limpiar aguas contaminadas con hidrocarburos, como el xileno. (Mica, Llamazares, Codirector., & Vergara, 2007) No obstante, estos adelantos han despertado la preocupación por el impacto ambiental que puedan tener las nanopartículas diseñadas. (Luo & et al, 2017, págs. 1–10)

2.1.6.1 Propiedades fisicoquímicas y biológicas de AuNPs.

○ **Tamaño:** Partículas con diámetros entre 1 a 100 nm, estas pueden crear sistemas coloidales al estar dispersas en un solvente dado que al tener un tamaño tan reducido hace que la interface entre el medio y el sólido de la nanopartícula sea grande. (Vargas, 2014, págs. 1–99)

○ **Carga:** Las partículas dispersas en un sistema acuoso adquieren una carga superficial. Para las AuNP, ésta medida conocida como potencial zeta, se encuentra dada por los átomos de oro no reducidos que se ubican superficialmente en la nanopartícula, y por la adsorción de los iones negativos que circundan en la fase dispersante. La carga superficial cambia la distribución de los iones presentes, dando origen a una zona alrededor de la partícula que es eléctricamente diferente al medio de la suspensión. (Vargas, 2014, págs. 1–99)

○ **Resonancia del plasmón superficial:** El color visible que se percibe de las suspensiones coloidales, depende del tamaño de las nanopartículas, y es debido a lo que se conoce como “plasmón de superficie”, también conocido como los *quantum* (producto de las oscilaciones de cargas superficiales originada por un campo externo). El plasmón está relacionado con el área superficial, además, es de gran importancia para la caracterización de las AuNP por espectroscopia UV-VIS. El máximo de absorción del fenómeno del plasmón para las Nanopartículas en el desarrollo experimental se encuentra en un rango entre 520-540 nm. (Vargas, 2014, págs. 1–99)

○ **Descontaminante:** Debido al área superficial y carga de las nanopartículas de oro, estas pueden interaccionar fácilmente con las láminas de óxido de grafeno y por su tamaño tan pequeño presentan la capacidad de funcionalizarse con éste; esto las convierte en materiales de interés para la fotocatalisis. (Vargas, 2014, págs. 1–99)

2.1.7 Funcionalización. Las propiedades fisicoquímicas que exhiben las nanopartículas de oro como el área y carga superficial, les conceden la capacidad de absorber diferentes moléculas con grupos donadores de electrones como: tiolatos, aminas, ácidos carboxílicos y alcoholes. La modificación superficial de las nanopartículas da lugar a la creación de nuevos materiales con propiedades físicas y bioquímicas únicas y novedosas. (Vigderman & Zubarev, 2013, págs. 663–676)

Un aspecto crucial en la química coloidal es el hecho de la estabilización de las partículas metálicas en el medio de dispersión. Dos partículas separadas a una distancia pequeña pueden ser atraídas entre sí por fuerzas de Van der Waals. En ausencia de fuerzas repulsivas que contrarresten a las anteriores, las partículas coagulan y la dispersión es inestable.

El composito formado por el óxido de grafeno funcionalizado con las nanopartículas de oro (GO@AuNPs) se encuentran en un medio polar, la estabilidad se basa en la repulsión coulombica o electrostática. Cuando dos partículas coloidales con carga superficial neta se aproximan entre sí, provocan una superposición de las partes difusas de sus correspondientes dobles capas eléctricas y dan lugar a fuerzas electrostáticas repulsivas. Dichas fuerzas fueron estudiadas independientemente por los soviéticos Derjaguin y Landau y por los holandeses Verwey y Overbeek, por lo que la teoría resultante se conoce como teoría DLVO. (Mica, Llamazares, Codirector., & Vergara, 2007)

El rango de reacciones que el grafeno es capaz de catalizar por si solo es muy limitado, por esto requiere de tratamientos de funcionalización, puesto que la actividad de un catalizador depende de la accesibilidad, naturaleza y concentración de sus centros activos, por lo que los materiales funcionalizados son más eficientes que aquellos catalizadores con pocos centros activos. La estructura del óxido de grafeno es capaz de actuar como catalizador basado en carbono libre de metal, donde los centros activos serán los diferentes grupos funcionales: (Fernández, 2015)

- Los grupos funcionales tipo ácido carboxilo hacen que se comporte un ácido sólido, con lo que se pueden catalizar reacciones de tipo adiciones de Michael de sustratos insaturados a índoles. (Fernández, 2015)

- Los bordes de las láminas también tienen la posibilidad de actuar como centro activo, ya que existen algunas moléculas que pueden ser hidrogenadas en una reacción que cataliza el propio óxido de grafeno. (Fernández, 2015)

- El óxido de grafeno es capaz de activar oxígeno para promover la oxidación selectiva de alcoholes a sus correspondientes cetonas y aldehídos, sin romper enlaces C-C. Además, los tioles pueden ser transformados en sus correspondientes disulfuros, mediante reacciones sencillas catalizadas por GO. (Fernández, 2015)

- Es utilizable, como oxidante que cumple con las pautas de la química verde en oxidaciones de enlaces C-H para convertir arilmetanos, derivados del estilbeno o alquinos terminales en sus correspondientes cetonas. (Fernández, 2015)

2.1.8 Degradación BTEX. Recientemente, muchos autores han basado su investigación en la degradación de compuestos BTEX debido a su potencial carcinogénico y su abundancia en ambientes urbanos. (Caselli, de Gennaro, Marzocca, Trizio, & Tutino, 2010, págs. 306–311), (Scheepers & et al, 2010, págs. 4863–4870), (Zhang, Mu, Liu, & Mellouki, 2012, págs. 124–130) Dentro de las técnicas, la degradación fotocatalítica ha llamado la atención (Han, Choi, & Lee, 2007, págs. 3798–3801) por su bajo costo y la adición de elementos no tóxicos, (Haque & Muneer, 2007, págs. 51–57) sin embargo, su aplicabilidad y eficiencia para usos prácticos es aun moderada.

La formación de nanocompositos donde están nanopartículas se adhieren a cualquier superficie porosa como carbono activado, (Mahmoodi, Arami, & Zhang, 2011, págs. 4754–4764) zeolita, (Shao & Pinnavaia, 2010) nanotubos de carbón; (Koo & et al, 2014) muestra un elevado aumento de su actividad fotocatalítica en presencia de radiación UV. La degradación fotocatalítica heterogénea ha sido ampliamente explorada por sus diversas aplicaciones de limpieza ambiental. Los fotocatalizadores son compuestos que generan pares de electrones cuando entran en contacto o absorción con cuantos de luz y causan la transformación química del sustrato en contacto con ellos. (Tayade, Surolia, Lazar, & Jasra, 2008)

El presente proyecto de grado implica el tratamiento de xileno en fase líquida usando un proceso fotocatalítico en presencia de luz solar, estos métodos son rápidos, energicamente eficientes y eficaces para la destrucción de una amplia gama de contaminantes orgánicos.

2.1.9 Técnicas espectroscópicas. La espectroscopia es una técnica que estudia la interacción de la radiación electromagnética con la materia. El análisis espectral permite detectar la absorción o emisión de energía radiante. La radiación es característica de cada técnica y se encuentra en una región específica del espectro electromagnético.

2.1.9.1 Espectroscopia Raman: La teoría de dispersión Raman demuestra que el fenómeno está relacionado con el mismo tipo de cambios vibracionales cuantizados que se producen en la absorción infrarroja. Por ende, la diferencia de longitud de onda entre la radiación visible incidente y la dispersada pertenece a las longitudes de onda de la región del IR medio. Para una muestra determinada, el espectro de absorción infrarrojo y el espectro de dispersión Raman, suelen parecerse, en todo, existen diferencias entre los tipos de grupos funcionales que son activos en el IR y los que son en Raman, es por esto que las técnicas de IR y Raman resultan complementarias entre sí. Una ventaja de los espectros Raman con respecto a los de infrarrojo, se debe al hecho de que el agua no produce interferencias, entonces, es posible obtener espectros Raman en soluciones acuosas, además, se pueden utilizar celdas de vidrio o de cuarzo. (Nieman-Skoog-Holler, 2001)

Los espectros Raman se obtienen al irradiar una muestra con una fuente láser de radiación monocromática visible o infrarroja, por otro lado, la excitación espectral se realiza con radiación cuya longitud de onda está muy alejada de la de los picos de absorción del analito. (Nieman-Skoog-Holler, 2001)

La intensidad de un pico Raman depende de la polarizabilidad de la muestra, de la concentración del grupo activo y de la intensidad de la fuente, entre otros factores. Las intensidades, generalmente, son directamente proporcionales a la concentración de la especie

activa. La espectroscopia Raman se ha aplicado al análisis cuantitativo y cualitativo de sistemas orgánicos, inorgánicos y biológicos. (Nieman-Skoog-Holler, 2001)

2.1.9.2 Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR): La espectroscopia IR es una técnica usada para el análisis estructural e identificación de compuestos inorgánicos y orgánicos. La región IR del espectro electromagnético se encuentra $12800-10\text{ cm}^{-1}$, se puede dividir en tres zonas: IR cercano ($12800-4000\text{ cm}^{-1}$), IR medio ($4000-400\text{ cm}^{-1}$), IR lejano ($400-10\text{ cm}^{-1}$). La radiación más empleada se encuentra en el IR medio. Los enlaces químicos de una molécula absorben radiación IR a frecuencias e intensidades específicas, esta tipo de técnica incluye la recolección de la información y el análisis de la absorción en forma de espectro, las frecuencias en las que hay absorción de la radiación IR se pueden correlacionar directamente con los modos vibracionales de los enlaces del compuesto analizado y para así contribuir con su identificación. (Nieman-Skoog-Holler, 2001), (Martínez J. , 2009)

El espectro vibracional de una molécula es una propiedad física única y característica de ésta, así que el espectro infrarrojo se puede usar como una “huella dactilar” en la identificación de muestras desconocidas comparando con espectros de referencia. Los espectros a veces suelen ser complicados y resulta difícil establecer cada una de las bandas que aparece en ellos, en todo caso, esto no disminuye la utilidad de esta técnica para realizar análisis cualitativos y cuantitativos y extraer información muy valiosa. (Martínez J. , 2009)

Una de las ventajas de esta técnica es su versatilidad, puesto que permite estudiar cualquier tipo de muestra con independencia del estado en que se encuentre: disoluciones, líquidos, polvos, fibras, gases, entre otras. (Martínez J. , 2009)

2.1.9.3 Espectroscopia UV-VIS: La espectroscopia UV-Vis es una técnica que se basa en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética que ocurre en la región ultravioleta y visible, basada en la medida de la absorbancia **A** o de la transmitancia **T** de disoluciones que se encuentran en cubetas transparentes con un camino óptico de **b** cm, generalmente, la concentración **c** de un analito absorbente se relaciona linealmente con la absorbancia, tal cual como representa la ecuación matemática, conocida como la ley de Beer: (Nieman-Skoog-Holler, 2001)

$$A = -\log T = \epsilon bc \quad (E1)$$

Donde ϵ es el coeficiente de absorptividad molar y es característico de cada sustancia y su determinación provee información sobre la identidad de la misma. (Nieman-Skoog-Holler, 2001)

Por medio de esta técnica se determina las longitudes de onda de máxima absorbancia de las sustancias que pueden excitarse electrónicamente en dicha región. Cuando la radiación incide sobre la muestra, se produce una absorción parcial de la radiación, por lo tanto, se produce una transición entre los niveles energéticos de la sustancia. (Nieman-Skoog-Holler, 2001)

2.1.9.4 Dispersión dinámica de luz (DLS): La dispersión dinámica de luz (DLS), es una técnica empleada para obtener información estructural acerca de la distribución de tamaño de nanopartículas, sistemas coloidales, emulsiones, suspensiones, entre otros. En DLS, la muestra contenida en una celda traslúcida es irradiada con un rayo láser. La luz láser al alcanzar la mayoría de partículas que hay en una suspensión, se dispersa en todas las direcciones posibles. Si se separa una dirección, los haces de luz dispersados por diferentes partículas interfieren entre si y se obtiene una intensidad de dispersión determinada. El tamaño de las partículas que se difunden por el

movimiento browniano, se determina por la medición de la velocidad a la que la intensidad de la luz dispersa fluctúa en el tiempo. Las partículas pequeñas, se moverán más rápido y acelerarán la variación de la intensidad de dispersión, mientras, que las partículas grandes, llevan variaciones más lentas y generalmente, en la dispersión de luz dinámica la suspensión de la muestra permanece en reposo. (Pimentel & Martín-martínez, 2014)

2.1.9.5 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS): Esta técnica analítica también se conoce como ESCA o espectroscopia electrónica para análisis químico. Permite el análisis cualitativo y cuantitativo de todos los elementos, excepto el hidrógeno. Este método de caracterización de superficies es bastante popular y muy utilizado hoy en día, ya que arroja un alto contenido de información y tiene buena flexibilidad en una gran variedad de muestras. La incidencia de un fotón de energía $h\nu$ sobre los átomos situados en la superficie de la muestra, provoca, por efecto fotoeléctrico, la emisión de fotoelectrones, con una energía de ligadura:

$$E_B = h\nu - E_K - W \quad (1)$$

Dónde: E_B es la energía del enlace del electrón en el átomo, $h\nu$ es la energía de los fotones, E_K es la energía cinética del fotoelectrón producido, W la función del trabajo del espectrómetro. Una vez se ha emitido el fotoelectrón, el átomo se relaja, emitiendo un fotón o un electrón (electrón Auger). (Feliu Jr, 2010, págs. 838–842)

2.1.10 Técnicas microscópicas. La microscopía de alta resolución (SEM, TEM y SPM) son algunas de las más utilizadas para obtener imágenes de superficies que proporcionan información acerca de la naturaleza física del sólido observado.

2.1.10.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM): Microscopia electrónica de barrido proporciona información topográfica y morfológica sobre la superficie de los sólidos que normalmente es necesaria para entender el comportamiento de las superficies. En este tipo de técnica, la superficie del sólido se barre mediante un rastreo programado con un haz de electrones de elevada energía y como consecuencia de esto se producen en la superficie diversos tipos de señales. Estas incluyen electrones retrodispersados, secundarios y Auger; fotones debido a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías. Las señales se han utilizado en estudios de superficies, pero las más comunes son las que corresponden primero a electrones retrodispersados y secundarios (en los que se fundamenta el microscopio de barrido de electrones) y segundo a la emisión de rayos X (utilizados en el análisis con microsonda de electrones). (Nieman-Skoog-Holler, 2001)

Las muestras que conducen electricidad son las más fáciles de analizar, ya que la libre circulación de los electrones a tierra permite disminuir los problemas asociados con la acumulación de carga, además, estas también son buenas conductoras de calor, lo que minimiza su degradación térmica. Para las muestras no conductoras existe una gran variedad de técnicas que permite obtener imágenes por SEM, las más usadas implican el recubrimiento de la muestra con una película metálica que debe ser delgada y uniforme. (Nieman-Skoog-Holler, 2001)

3. Sección experimental

3.1 Etapa 1: Método de Hummers modificado

La síntesis de óxido de grafeno se llevó a cabo mediante el método de Hummers modificado, donde el GO se obtiene a partir de la oxidación de óxido de grafito en una mezcla anhídrida de ácido sulfúrico, ácido fosfórico y permanganato de sodio. (Stankovich, Piner, Nguyen, & Ruoff, 2006, págs. 3342–3347)

3.1.1 Procedimiento de exfoliación del grafito utilizando ultrasonido. El grafito se sometió a un proceso de exfoliación en fase líquida utilizando ultrasonido, tomando como referencia el método descrito por Y.Geng *et al.* (Yan, Shu, & Kim, 2009, págs. 592–598)

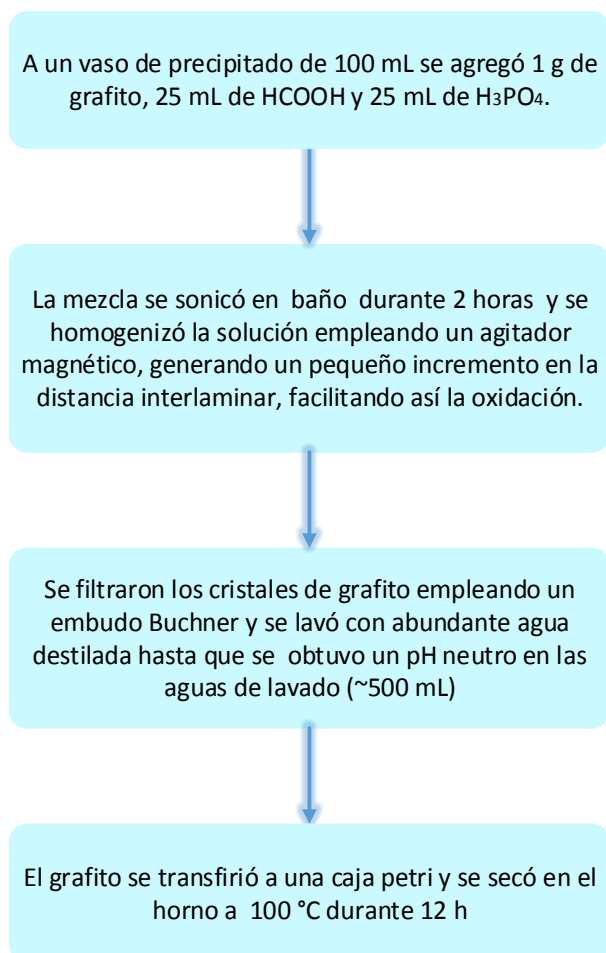


Figura 4. Tratamiento de exfoliación del grafito.

3.1.1.1 Caracterización. El grafito exfoliado se caracterizó mediante:

- **Espectroscopia Raman:** Una pequeña cantidad de grafito exfoliado se situó sobre un vidrio portaobjetos. El polvo se dispersó uniformemente sobre la lámina y se colocó sobre el equipo de microscopio con focal Raman: LabRam HR Evolution, Horiba Scientific, con un rango de adquisición: 50-4000 cm⁻¹ y un láser de 532 nm.

3.1.2 Procedimiento de síntesis para la obtención del óxido de grafito. Se sintetizó el óxido de grafito tomando como referencia el método descrito por D. Marcano *et al.* (Marcano & et al, 2010, págs. 4806–4814) (Figura 5)

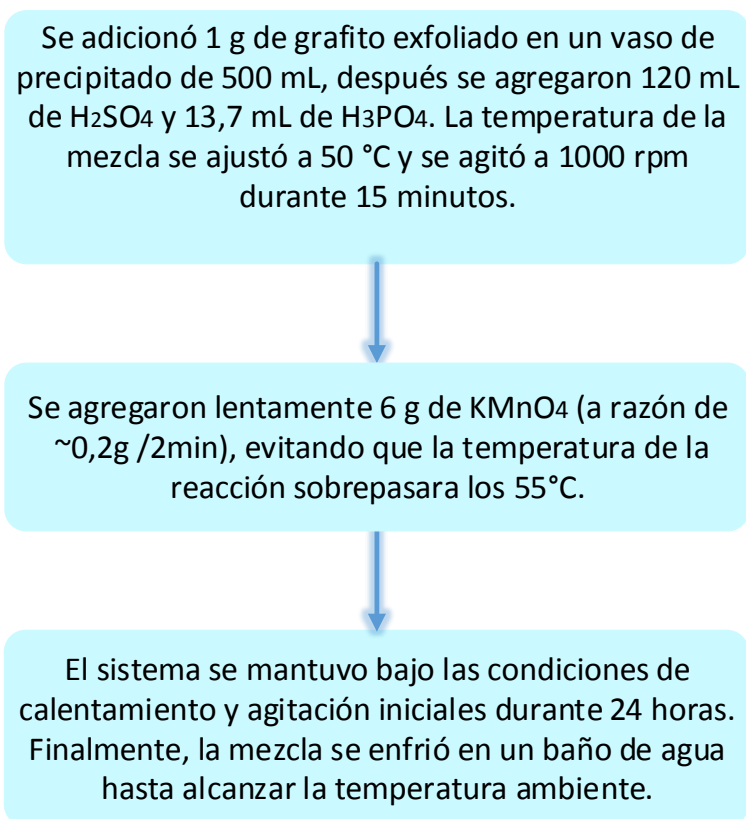


Figura 5. Obtención del óxido de grafito.

Nota: El tiempo se registró a partir del momento en que se empezó agregar el KMnO₄.

El ácido fosfórico agregado permite la oxidación selectiva, previniendo o retardando la sobreoxidación a dionas y la subsecuente generación de huecos en la red de carbono. El ácido sulfúrico adicionado en este mismo tratamiento y el permanganato de potasio comprenden la

formación de un dióxido de manganeso, el cual actúa como agente oxidante. (Marcano & et al, 2010, págs. 4806–4814), (Yan, Shu, & Kim, 2009, págs. 592–598)

3.1.3 Procedimiento para la purificación, dispersión y estabilización del óxido de grafeno.

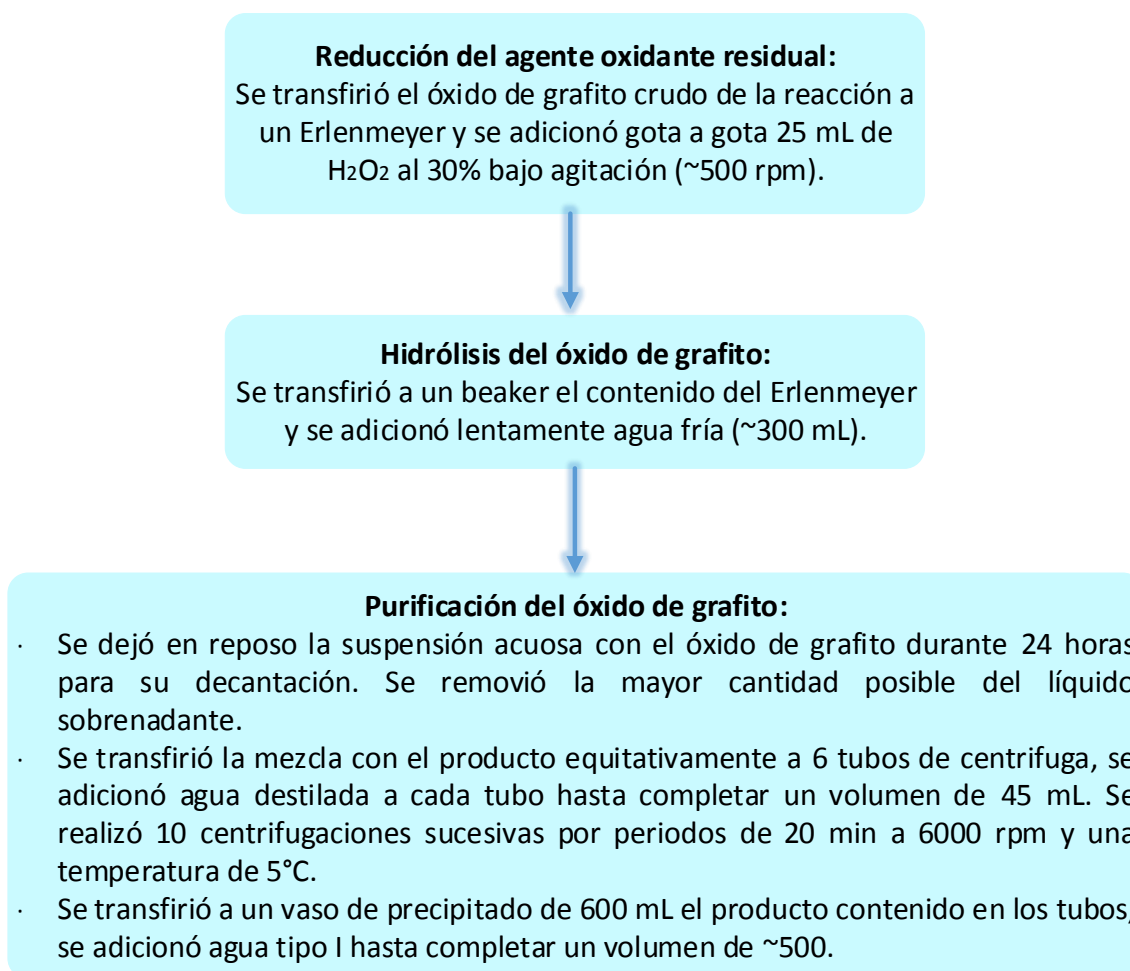


Figura 6. Purificación, dispersión y estabilización del GO.

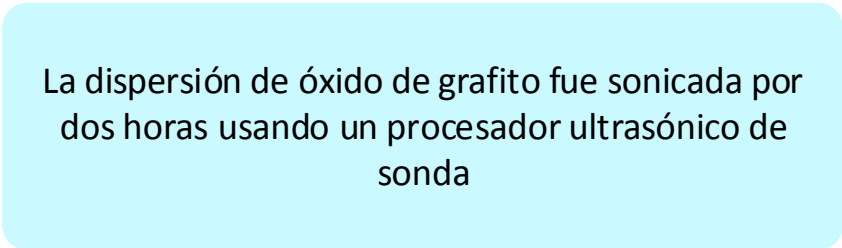
El peróxido de hidrogeno se adicion6 con el fin de disminuir el exceso de MnO₂ que no alcanz6 a reaccionar. El agua fría agregada hidroliz6 los enlaces que formaron los dioles vecinales con el ácido fosf6rico, agregado en la fase anterior. Las centrifugaciones realizadas permiti6 eliminar la

mayor la cantidad de ácidos contenidos en la mezcla final del proceso oxidativo, esto se verificó midiendo el pH de la muestra.

3.1.3.1 Caracterización: De la solución obtenida, se tomaron 5 mL y se transfirieron a un frasco de vidrio para liofilizar y posteriormente caracterizarlas, usando las siguientes técnicas:

- **Espectroscopia Raman:** Una cantidad del sólido se ubicó en un vidrio portaobjetos y se situó sobre el equipo de microscopio confocal Raman: LabRam HR Evolution, Horiba Scientific, con un rango de adquisición: $50-4000\text{ cm}^{-1}$ y un láser de 532 nm.

3.1.4 Conversión del óxido de grafito en óxido de grafeno.



La dispersión de óxido de grafito fue sonicada por dos horas usando un procesador ultrasónico de sonda

Figura 7. Conversión del óxido de grafito en óxido de grafeno

La sonicación permitió separar de manera eficiente las láminas del óxido de grafito, convirtiéndolas de esta forma en óxido de grafeno.

3.1.4.1 Caracterización: Se tomaron 5 mL de la solución final y se transfirieron a un frasco de vidrio para liofilizarla para posteriormente caracterizarlo.

- **Espectroscopia Raman:** Una cantidad del sólido se ubicó en un vidrio portaobjetos y se situó sobre el equipo de microscopio confocal Raman:LabRam HR Evolution, Horiba Scientific, con un rango de adquisición: $50-4000\text{ cm}^{-1}$ y un láser de 532 nm.

- **Espectroscopia IR:** El sólido se colocó en el portamuestra del equipo (Nicolet iS50 FT-IR de Thermo Scientific) y se realizó un barrido espectral en el intervalo de $400-4000\text{ cm}^{-1}$.

- **SEM:** Las imágenes fueron tomadas en un Microscopio electrónico de barrido FEI Quanta 650 FEG ambiental (ESEM), el cual es un equipo versátil que proporciona imágenes de alta resolución a alto vacío, bajo vacío y vacío extendido (ambiental), con un voltaje de aceleración 25kV.

3.2 Etapa 2: Método de Turkevich.

Las nanopartículas de oro fueron sintetizadas tomando como referencia el método descrito por J. Turkevich *et al*, siendo el más comúnmente usado. Para esta síntesis se utilizó agua tipo I, ácido cloraurico y citrato de sodio. (John, Peter, & James, 1951) (Figura 8)

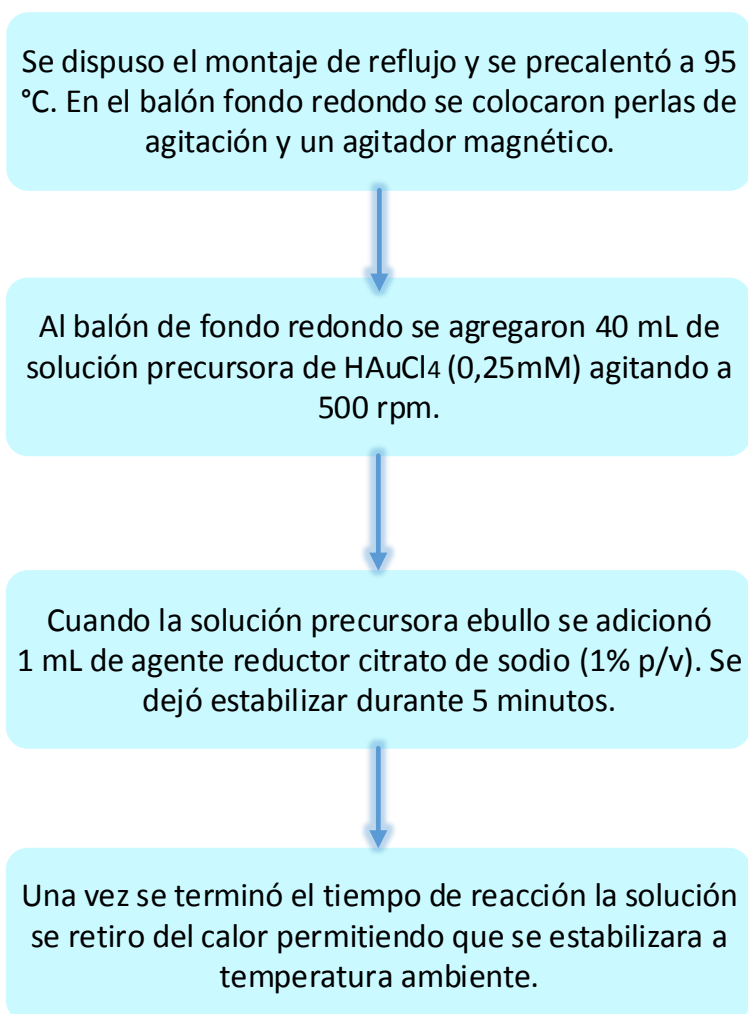


Figura 8. Síntesis Nanopartículas de oro

La función del agente reductor, citrato de sodio, es reducir los iones de oro presentes en la solución, es decir, llevar al oro del estado de oxidación Au³⁺ a su estado de oxidación Au⁰. Después del tiempo de reacción se obtuvo una suspensión de color rojo tinto. (Liliana, 2014)

3.2.1 Caracterización. Las nanopartículas de oro obtenidas se transfirieron a un frasco ámbar y se caracterizaron por las siguientes técnicas:

- **Espectroscopia UV-Vis:** La muestra se colocó en una celda de cuarzo de 1 cm de paso óptico y se pasó por el Espectrómetro UV-Vis UV2600 de Shimadzu, con doble haz y un rango espectral de 200-850 nm

- **Dispersión dinámica de luz:** La celda utilizada en esta técnica es de polipropileno, se colocó en el equipo DLS (Dynamic Light Scattering), referencia Xetasizer nano Ze3690 de Malvern-Durómetro.

- **SEM:** Las imágenes fueron tomadas en un Microscopio electrónico de barrido FEI Quanta 650 FEG ambiental (ESEM), el cual es un equipo versátil que proporciona imágenes de alta resolución a alto vacío, bajo vacío y vacío extendido (ambiental), con un voltaje de aceleración 25kV.

3.3 Etapa 3: Funcionalización.

El método de funcionalización del óxido de grafeno con las nanopartículas de oro, consistió en el siguiente procedimiento:

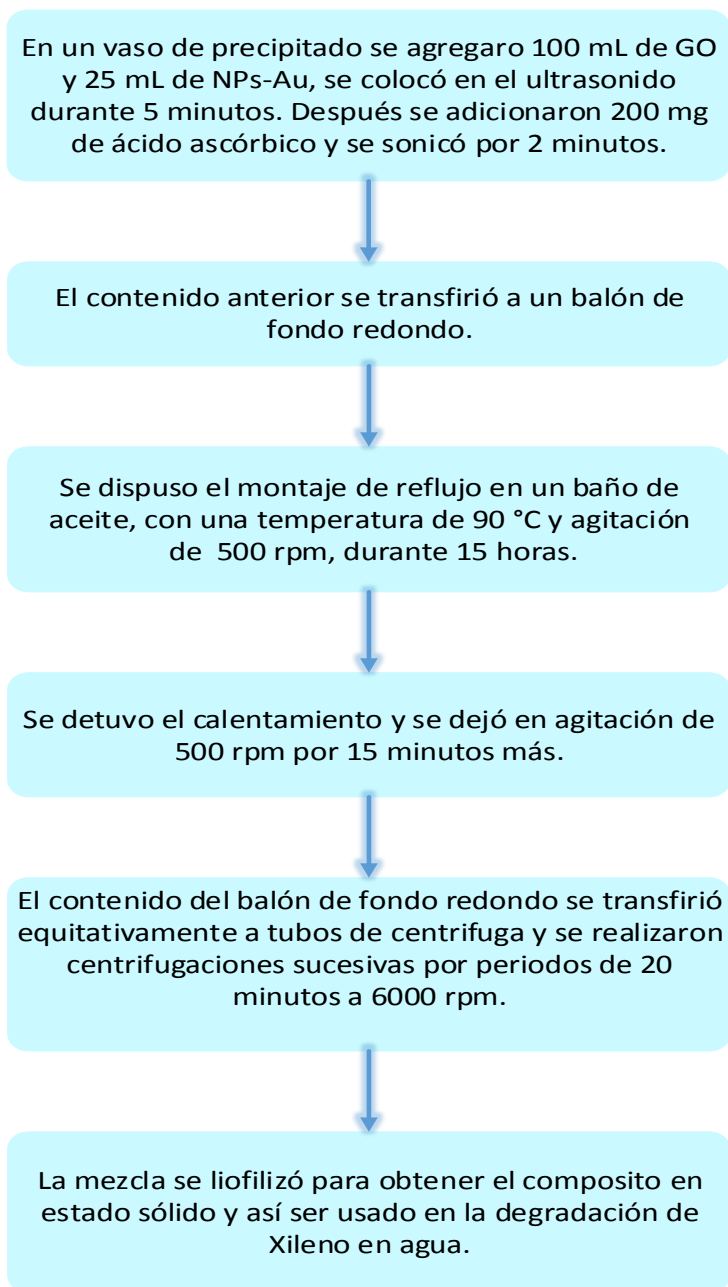


Figura 9. Funcionalización óxido de grafeno con nanopartículas de oro

3.3.1 Caracterización. El compuesto obtenido se caracterizó mediante las siguientes técnicas:

○ **SEM:** Las imágenes fueron tomadas en un microscopio electrónico de barrido FEI Quanta 650 FEG ambiental (ESEM), el cual es un equipo versátil que proporciona imágenes de alta resolución a alto vacío, bajo vacío y vacío extendido (ambiental), con un voltaje de aceleración 25kV.

○ **XPS:** El experimento XPS se llevó a cabo con la plataforma de caracterización de superficies XPS/ ISS/UPS-ACenteno construida por SPECS (Alemania). La plataforma está provista de un analizador de energía PHOIBOS 150 2D-DLD. Para la medición se utilizó una fuente de rayos-X Al K α monocromatizada (FOCUS 500) operada a 200 W. La energía de paso del analizador hemisférico se fijó en 100 eV para los espectros generales y en 30 eV para espectros de alta resolución. Las regiones analizadas para la muestra fueron: C 1s, O 1s, N1s; S 2p; Au 4f.

3.4 Etapa 4: Emulsión

Para la preparación de la emulsión de 100 ppm se realizó una mezcla de agua y xileno usando un equipo homogenizador Micra D-15, primero se agitó a una velocidad de 11,600 rpm durante 10 minutos, después se aumentó la velocidad a 16,700 rpm por 10 minutos. Esto se usó para simular las condiciones de extracción del agua de producción.

3.5 Etapa 5: Pruebas de Fotodegradación

Para evaluar la eficiencia del composito (GO@AuNPs) en la fotodegradación de xileno se realizaron pruebas descritas de la siguiente metodología:

- Se realizó una curva de calibración usando como solvente diclorometano, con esto se obtuvo la ecuación de tipo $y = mx + b$ para calcular las concentraciones de xileno en función de su absorbancia.
- Después de preparada la emulsión, se dispusieron 3 recipientes de vidrio con tapa y en cada uno de ellos se adicionaron 20 mL de emulsión. Uno de estos se sometió a luz solar sin agregar compuesto (Recipiente **A**), a otro se le agregó compuesto y también se situó bajo luz solar (Recipiente **B**), y por último el Recipiente **C**, se ubicó en un ambiente oscuro, el cual contenía compuesto.



Figura 10. Contenido de cada recipiente de vidrio.

- Se cuantificó el contenido de xileno en agua mediante una extracción líquido-líquido con diclorometano en intervalos de tiempo definidos (1 h, 1 h y 30 min, 2 h, 2 h y 30 min y 3 h) y posterior con medición UV-Vis.

4. Análisis y discusión de resultados

4.1 Exfoliación del grafito

La exfoliación de hojuelas de grafito naturales es un paso determinante durante el proceso de síntesis del óxido de grafito. Mediante una correcta exfoliación se pudo obtener microcristales de espesor nanométrico y con gran superficie específica, esto mejoró la posterior oxidación del grafito. Sin embargo, las hojuelas de grafito son difíciles de exfoliar a menos que estén intercalados por moléculas o iones como ácido sulfúrico o ácido nítrico, cloruros metálicos y metales alcalinos. Sin embargo, estos intercaladores son tóxicos y afectan el medio ambiente. (Yan, Shu, & Kim, 2009, págs. 592–598) En este trabajo, se implementó la aplicación de ultrasonido a las hojuelas de grafito en ácido fórmico y ácido fosfórico, seguido de filtración y secado. Esto permitió una oxidación completa simultáneamente con la oxidación, permitiendo ahorrar tiempo sin introducir compuestos tóxicos.

La composición de la mezcla utilizada de grafito, HCOOH y H₃PO₄ en relación p/v/v es de 1:25:25, la cual permitió una exfoliación eficiente de los cristales de grafito.



Figura 11. Grafito exfoliado.

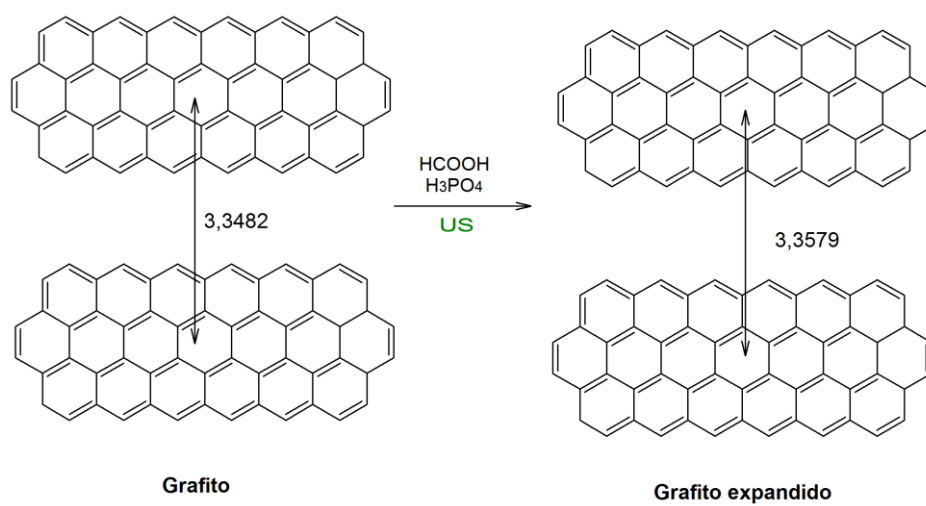


Figura 12. Expansión del grafito por intercalación de moléculas ácidas, empleando ultrasonido.

Fuente: Autor

4.2 Análisis estructural del óxido de grafito y óxido de grafeno

El óxido de grafeno tiene estructura heterogénea y la redícula aromática presente en el grafeno es interrumpida por epóxidos, alcoholes, carbonilos de cetona y grupos carboxílicos, esta alteración se refleja en el aumento del espaciado entre capas pasando de 0,335 nm para el grafito a más de 0,625 nm para el GO. Se han propuesto algunos modelos estructurales que se ajustan a los análisis de este material, además, se han formulado algunos mecanismos que intentan describir las reacciones que ocurren durante la oxidación del grafito. (Marcano & et al, 2010, págs. 4806–4814), (Higginbotham, Kosynkin, Sinitskii, Sun, & Tour, 2010, págs. 2059–2069)

4.2.1 Mecanismo planteado para describir la conversión de grafito en óxido de grafito. La oxidación del grafito (figura 13a), comprende la formación de un manganato (figura 13b), y se considera como el paso determinante de la reacción. Es posible que el intermedio (figura 13b) se convierta en un diol vecinal (figura 13c) y la oxidación subsecuente facilite la formación de una diona (figura 13d) en el medio de deshidratación. La yuxtaposición de las cetonas de refuerzo distorsiona los β,γ -alquenos (figura 13d) haciéndolos más propensos al ataque por permanganato. A medida que el proceso continúa, causa la escisión de los planos basales (figura 13e) y la tensión inducida en los β,γ -alquenos disminuye ya que hay más espacio para la proyección de grupos carbonilos. Las cetonas se pueden convertir adicionalmente a través de sus formas protonadas en oxígeno o ácidos carboxílicos que se ubican en la periferia de los planos basales. (Higginbotham, Kosynkin, Sinitskii, Sun, & Tour, 2010, págs. 2059–2069)

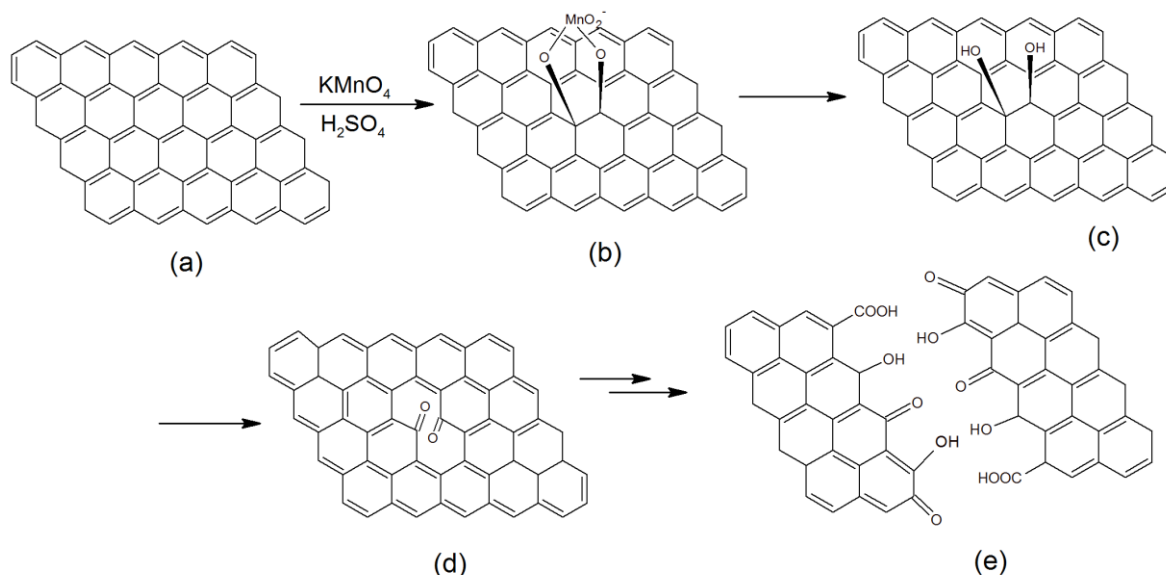
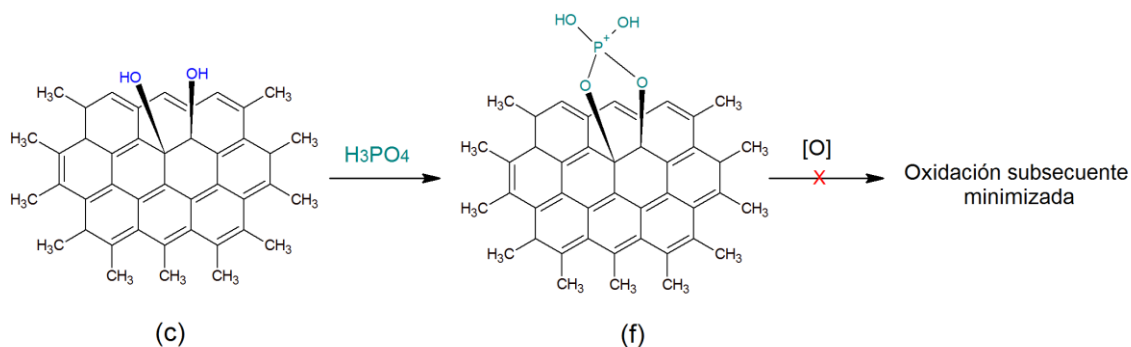


Figura 13. Mecanismo planteado para describir la oxidación del grafito. Fuente: Autor

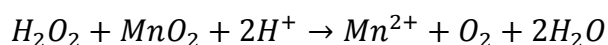
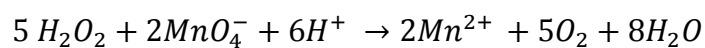
La adición del ácido fosfórico a la reacción mejora la selectividad minimizando el proceso de oxidación. El H_3PO_4 protege a los dioles vecinales (figura 14c) de la sobreoxidación de las dionas mediante la formación de una estructura cíclica (figura 14f), esto evitara la oxidación destructiva que conduce a efectos y cambios irreversibles en los planos basales no reparables con reducción química. (Higginbotham, Kosynkin, Sinitskii, Sun, & Tour, 2010, págs. 2059–2069)



Figura

14. Protección de los dioles vecinales en presencia de H_3PO_4 . Fuente: Autor

4.2.2 Reducción del agente oxidante. La adición del peróxido de hidrógeno a la mezcla de la reacción redujo el ion permanganato y el dióxido de manganeso de acuerdo a las siguientes reacciones químicas: (Herbert August Laitinen, pág. 1975)



Durante la adición del H_2O_2 se presentó una efervescencia. Esto se debe a la formación de oxígeno molecular. (Figura 15)

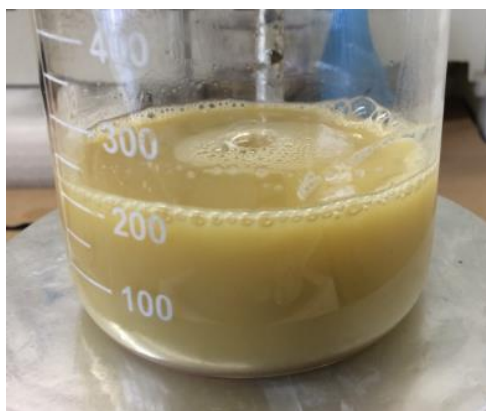


Figura 15. Efervescencia causada por H_2O_2 .

4.2.3 Hidrólisis del óxido de grafito. El agua adicionada a la mezcla hidroliza los enlaces de la estructura cíclica que formaron los dioles vecinales con el ácido fosfórico, como se explicó anteriormente. Este paso inicia la purificación del producto, ya que eliminó gran parte de los ácidos y los iones presentes en la mezcla.



Figura 16. Óxido de grafito suspendido en agua.

4.2.4 Purificación del óxido de grafito. Las centrifugaciones y los lavados realizados con agua permitieron eliminar los ácidos y los iones contenidos en la mezcla final del proceso oxidativo. El pH fue ajustado desde un valor cercano a 1 hasta un pH ~6, este es ligeramente ácido, ya que el óxido de grafito presenta en su estructura grupos funcionales ácidos. El aumento del pH modificó la capacidad de solvatación haciendo más difícil la separación de la mezcla.

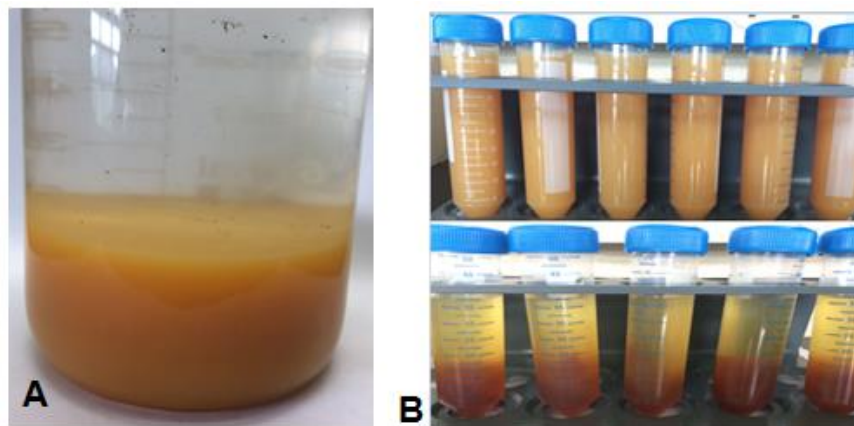


Figura 17. (A) Mezcla ácida del GO decantado. (B) Dispersión acuosa del GO antes y después cada centrifugación.

4.2.5 Conversión de óxido de grafito en óxido de grafeno. La exfoliación con ultrasonido permitió separar las láminas de óxido de grafito, convirtiéndolo en óxido de grafeno. Este proceso incrementó el área superficial efectiva del material oxidado y a su vez le proporcionó una mayor capacidad de solvatación, lo que supone que se puedan formar dispersiones acuosas más estables. Se observó un cambio de color de amarillo naranja a marrón, lo que indica la completa exfoliación del óxido de grafito y la obtención de óxido de grafeno. Por otra parte, la dispersión perdió turbidez, es decir, paso de ser opaca a translúcida. (Marcano & et al, 2010, págs. 4806–4814)



Figura 18. Aplicación de ultrasonido durante la conversión de óxido de grafito en GO

4.3 Caracterización del grafito exfoliado, del óxido de grafito y del óxido de grafeno por espectroscopia Raman.

En la figura 19 se muestran los espectros obtenidos a partir de la espectroscopia Raman, en estos se puede observar una diferencia entre las bandas de vibración G y D. La banda D está asociada con el grado de desorden en la estructura de la lámina de grafito, por este motivo la banda D en el espectro del grafito exfoliado se ve muy pequeña, a medida que este se va exfoliando, la banda D comienza a incrementar, (figura 19). La banda G se relaciona con la hibridación sp^2 (característica de la estructura del grafeno), la cual se observa perfectamente definida durante todo el proceso.

Con la relación de intensidad de las bandas D y G se puede determinar el grado de desorden de la estructura del óxido de grafeno, ya que la banda D es atribuida a los defectos y al carbón desordenado, mientras que la banda G corresponde a los átomos de carbono sp^2 con una estructura bien ordenada. Como se puede observar en los espectros Raman, la intensidad de la banda D incrementa. Esto se puede atribuir a la disminución en el tamaño de los dominios sp^2 en el plano,

asociada a la presencia de los grupos funcionales en las láminas del óxido de grafeno. Por otra parte, la banda G del GO se ensancha y se desplaza a un número de frecuencia mayor, en comparación con las frecuencias observadas en el grafito exfoliado y el óxido de grafito, este fenómeno, puede deberse a la presencia de dobles enlaces aislados sobre la lámina de grafeno, las cuales resuenan a frecuencias mayores. (Rodríguez González, 2012)

De acuerdo con los datos obtenidos por Rao *et al* (Figura 19d) (Rao, Sood, Subrahmanyam, & Govindaraj, 2009, págs. 7752–7777), se puede decir que los tratamientos realizados para la obtención del GO fueron exitosos, ya que se encuentran vibrando por frecuencias muy similares, como se puede observar en la Tabla 1.

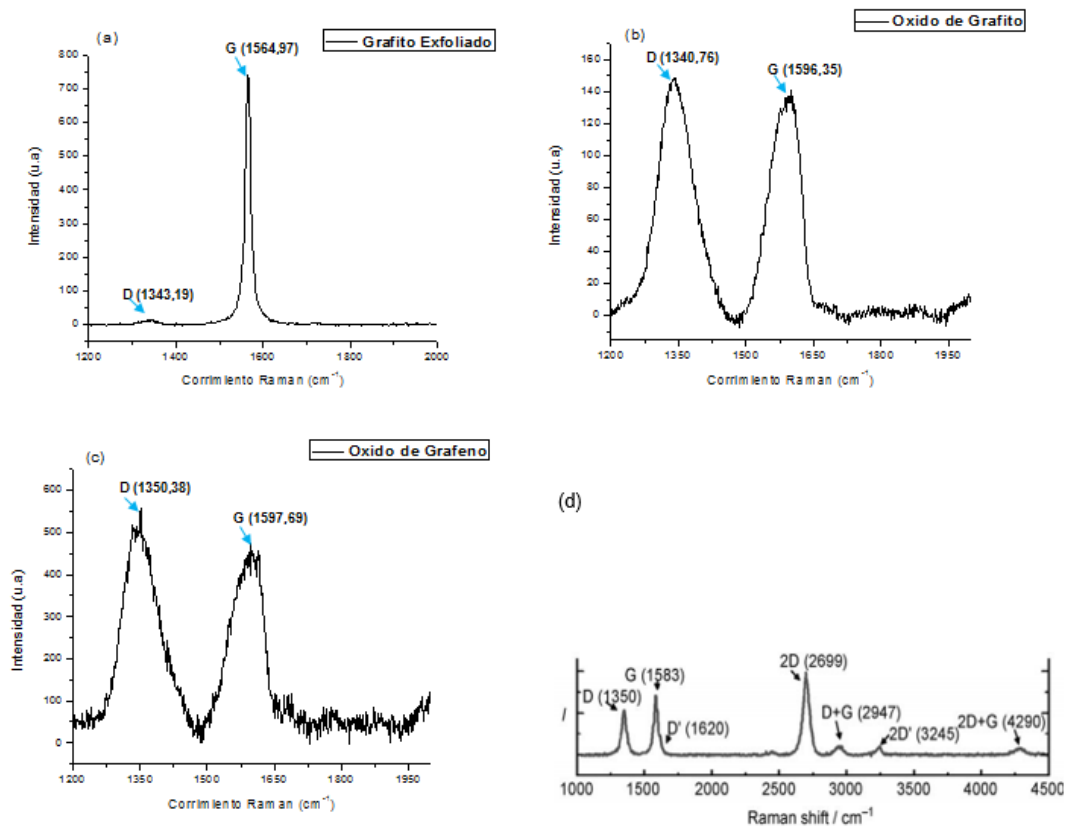


Figura 19. Espectros Raman a 532 nm. (a) Grafito exfoliado. (b) Óxido de grafito. (c). Óxido de grafeno. (d) Lamina de Grafeno exfoliado. Adaptado de Rao, C. N. R., Sood, A. K., Subrahmanyam, K. S. & Govindaraj, A. Graphene : The New Two-Dimensional Nanomaterial *Angewandte*. 7752–7777 (2009). doi:10.1002/anie.200901678

Tabla 1.

Comparación de las bandas de vibración obtenidas por Espectroscopia Raman

	D	G
Grafeno (Rao et al) ⁶²	1350	1583
Grafito exfoliado	1343,19	1564,97
Óxido de grafito	1340,76	1596,35
Óxido de grafeno	1350,38	1597,69

4.4 Caracterización del óxido de grafeno por espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR).

La figura 20 muestra el espectro IR del óxido de grafeno donde se observan los picos característicos referentes a los grupos funcionales del GO, tales como grupos hidroxilos, carbonilos, carboxílicos y epoxi. La tabla 2 presenta la correlación de los picos con las estructuras esperadas presentes en el óxido de grafeno.

La banda ancha entre 3590 cm^{-1} y 2874 cm^{-1} se debe al estiramiento de los enlaces O-H de los grupos hidroxilo. También es posible que esa señal corresponda a moléculas de agua adsorbidas sobre las láminas del óxido de grafeno y contribuyan a la absorción de la radiación infrarroja en esta región. (Nanosheets & et al, 2009, págs. 2653–2659)

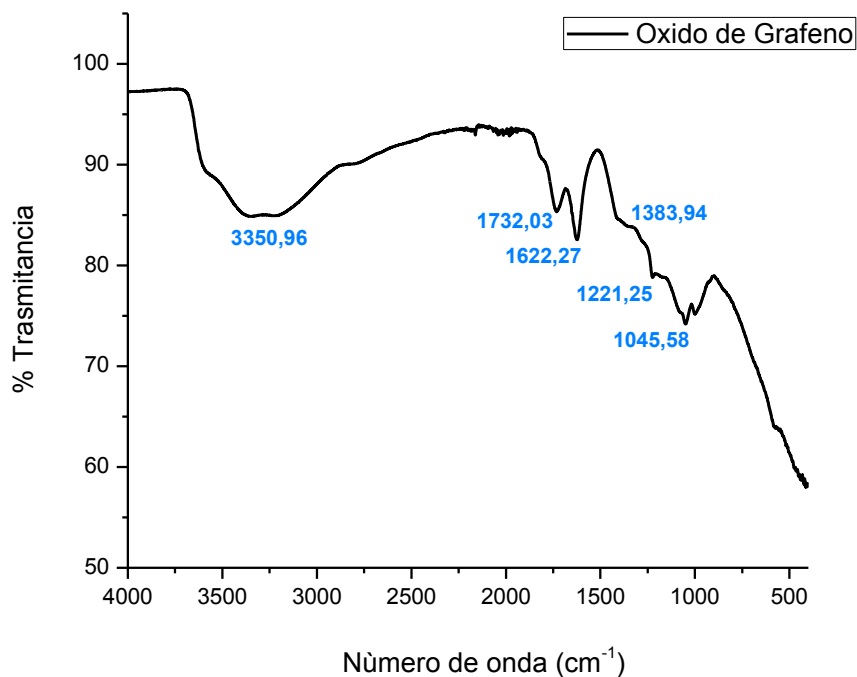


Figura 20. Espectro infrarrojo del óxido de grafeno

Tabla 2.

Bandas de absorción del óxido de grafeno en el infrarrojo.

Banda, Posición cm ⁻¹	Interpretación modo vibracional
3350,96	Tensión de los enlaces -OH
1732,03	Tensión de los enlaces C=O
1622,27	Tensión de los enlaces C=C de los dominios conjugados, remanentes de la estructura original del grafito
1383,94	Tensión de los enlaces C-OH
1221,25	Tensión de los enlaces C-O (ácidos) y C-O-C (epóxidos)
1045,58	Tensión de los enlaces C-O (alcoholes)

4.5 Caracterización del óxido de grafeno por microscopía electrónica de barrido (SEM).

La caracterización morfológica del óxido de grafeno fue realizada por microscopía electrónica de barrido. En la figura 21 se puede observar la estructura laminar del óxido de grafeno. Estas láminas se asemejan a un velo con superficies suaves y algunas regiones presentan arrugas y dobleces. Además se observa un entrelazamiento desordenado de las láminas (Rodríguez González, 2012). Las imágenes sugieren que la exfoliación fue exitosa.

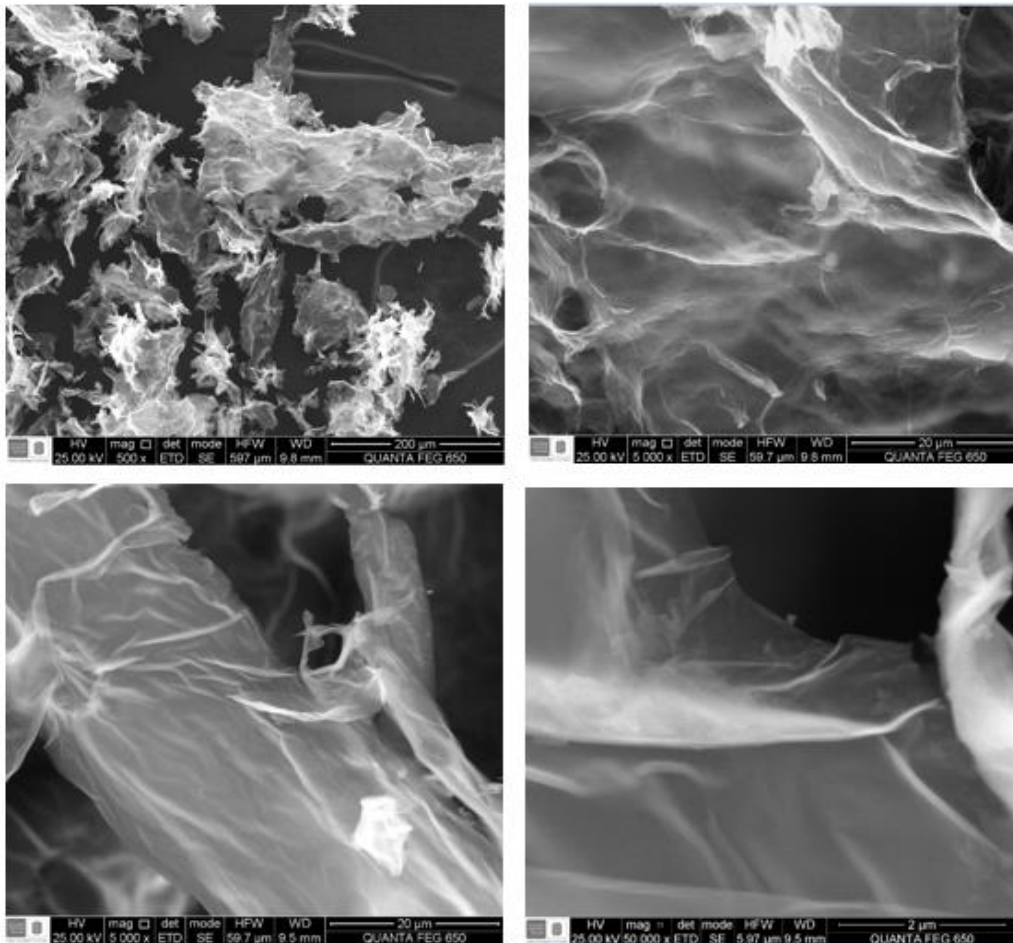


Figura 21. Imágenes SEM del óxido de grafeno.

4.6 Nanopartículas de Oro

La síntesis de nanopartículas de oro se realizó mediante la reducción de ácido tetracloroáurico con citrato de sodio en condiciones controladas para obtener un tamaño mínimo de partícula, mediante el método clásico introducido por Turkevich. (John, Peter, & James, 1951)

Los aniones de citrato actúan como agente reductor y tienen la función de llevar al oro del estado de oxidación Au^{3+} a su estado de oxidación cero Au^0 . Además, ejercen un efecto protector de las partículas generadas en la síntesis. (Viudez Navarro, 2011), (Liliana, 2014)

Bajo las condiciones experimentales de este proyecto y durante el periodo de reacción se evidenció un cambio de color de la solución de amarillo pálido a gris y finalmente a rojo tinto (figura 22) que protegida de la luz natural mediante un frasco ámbar puede permanecer estable durante meses.

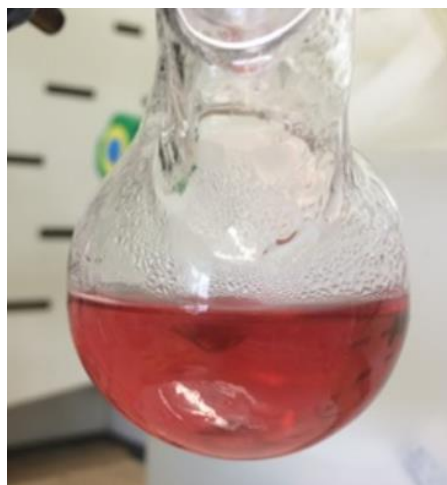


Figura 22. Disolución de nanopartículas de oro.

4.6.1 Caracterización de las nanopartículas de oro por espectroscopia UV-Vis. El color rojo tinto de las nanopartículas de oro obtenidas se debe a la banda de resonancia del plasmón superficial. Este se trata de una banda de absorción que aparece en el visible alrededor de 520 nm, observándose una disminución en la longitud de onda con el tamaño de la partícula y a su vez, una disminución de la absorbancia.

De acuerdo con la teoría de Mie (Mie, 1908, págs. 377–445), el plasmón superficial de las partículas esféricas se debe a las oscilaciones de los electrones libres en la banda de conducción que ocupan los estados de energía que están por encima del nivel de energía de Fermi. (Viudez Navarro, 2011) El espectro de absorción de las nanopartículas de oro sintetizadas, se observa en la figura 23, con una banda del plasmón superficial bien definida con un máximo de 519 nm.

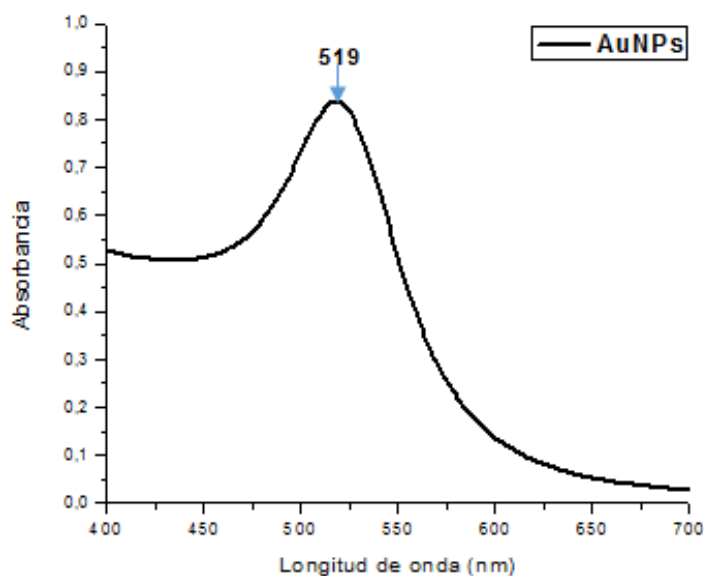


Figura 23. Espectro UV-Vis Nanopartículas de oro

4.6.2 Caracterización de las nanopartículas de oro por dispersión dinámica de luz. En la figura 24 se muestra las determinaciones de tamaño promedio de las nanopartículas de oro obtenidas, mediante la técnica de dispersión dinámica de luz (DLS), que muestra el diámetro hidrodinámico promedio de nanopartículas en una suspensión líquida. (Gurunathan, Han, Park, & Kim, 2014, págs. 1–11)

El análisis por DLS indica que las AuNPs tienen un tamaño promedio de 21 nm, el cual están dentro del rango esperado de tamaños de partículas. Además, los resultados son consistentes con los espectros de absorción y los datos de análisis de tamaños de partículas, ya que tienen una banda característica a 519 nm, la cual corresponde a un tamaño de partícula de 20 nm.

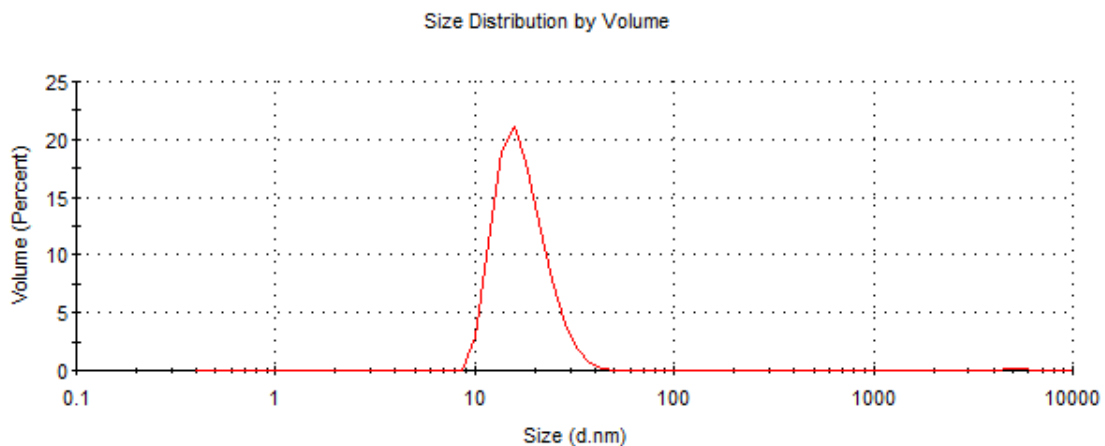


Figura 24. Análisis por DLS del tamaño hidrodinámico de AuNPs

4.6.3 Caracterización de las nanopartículas de oro por microscopía electrónica de barrido.

Las imágenes de SEM mostraron que las nanopartículas de oro obtenidas son monodispersas, con un tamaño promedio de 11 nm. Con esta técnica de caracterización se confirmó la formación de nanopartículas de oro, corroborándose con el análisis EDS, ya que éste muestra la presencia de las señales intensas del oro (figura 25c).

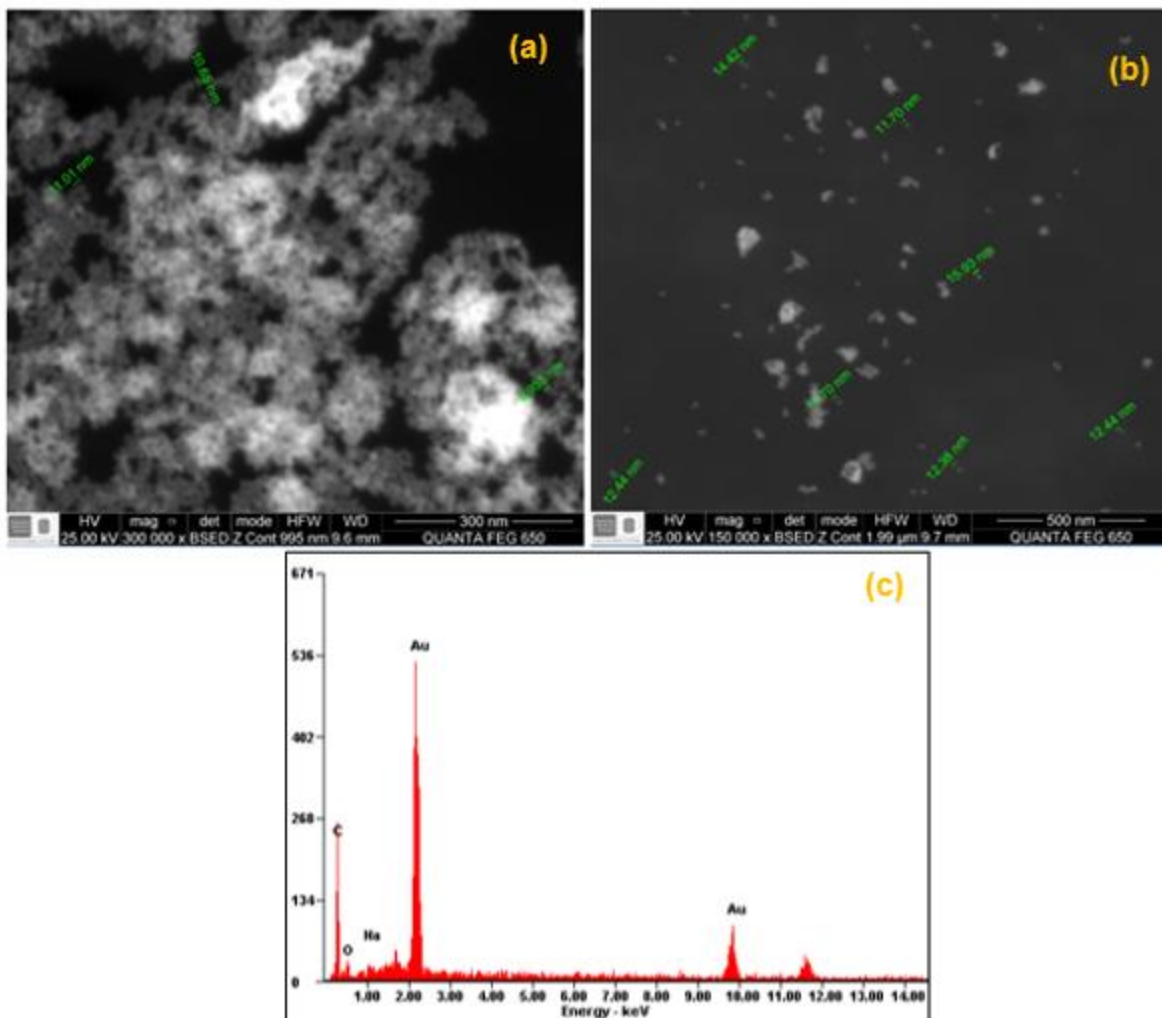


Figura 25. Imágenes SEM con el correspondiente espectro EDS de AuNPs

4.7 Óxido de grafeno funcionalizado con las nanopartículas de oro (GO@AuNPs).

Las láminas de óxido de grafeno se funcionalizaron con nanopartículas de oro para lograr una mayor capacidad fotocatalítica, mediante interacciones electrostáticas entre estos dos compuestos. La funcionalización se llevó de forma *ex situ* para así garantizar un buen control sobre la morfología, el tamaño y la distribución de las AuNPs en el GO. (Khalil, Julkapli, Yehye, Basirun, & Bhargava, 2016)

4.7.1 Caracterización de GO@AuNPs por microscopía electrónica de barrido. La incorporación de AuNPs en el material del GO conduce a la presencia de varias protuberancias en la imagen SEM, lo que confirma la presencia de nanopartículas de oro (figura 26). En esta imagen se puede observar que las AuNPs están homogéneamente dispersas en el material GO, además la figura 26c revela que las nanopartículas de oro tienen forma esférica y tienen diámetro promedio de 11 nm. Por otra parte, el espectro EDS (figura 26d) muestra la presencia de las señales del oro.

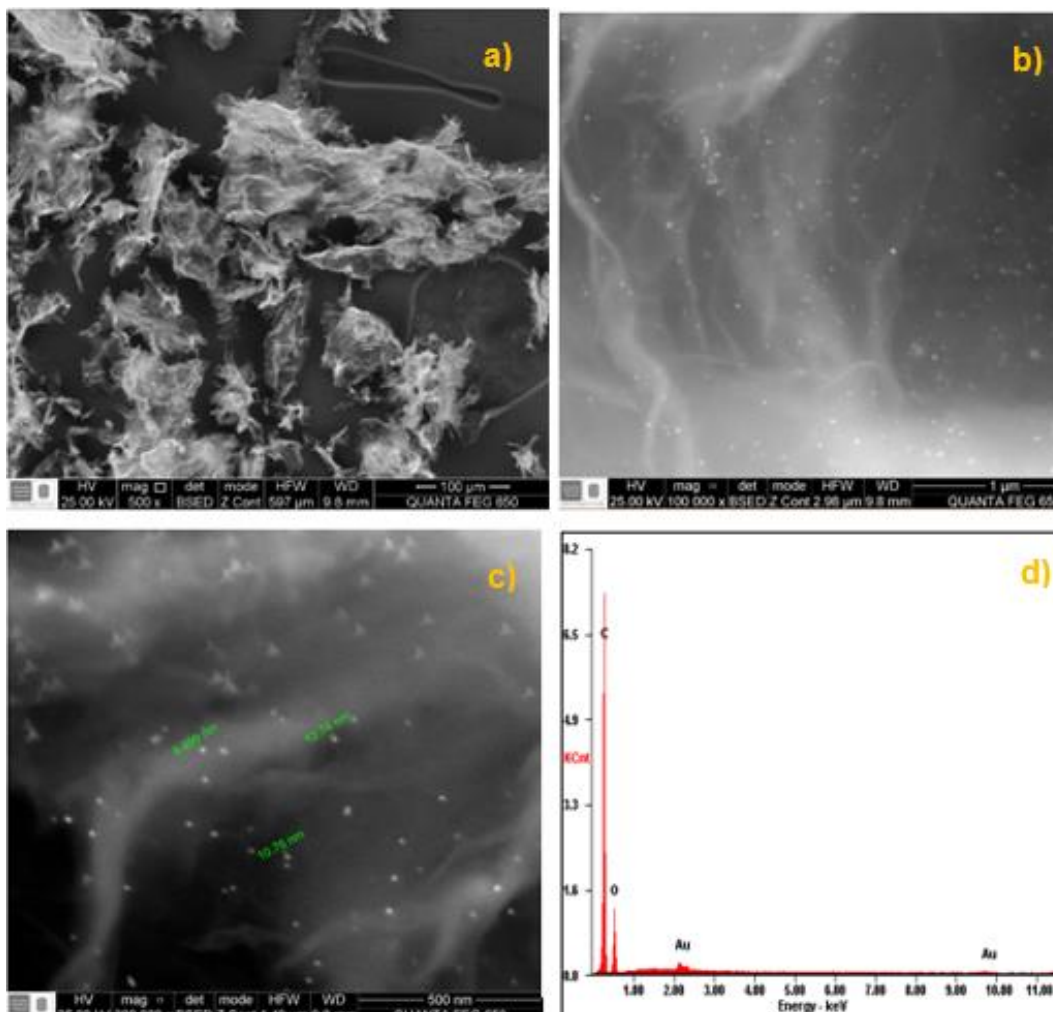


Figura 26. Imágenes SEM de GO@AuNPs con el correspondiente espectro EDS (d)

4.7.2 Caracterización de GO@AuNPs por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X. La figura 27 muestra los espectros XPS del óxido de grafeno (figura 27a) y de las nanopartículas de oro (figura 27b), en esta se evidencian los picos característicos del C 1s y Au 4f respectivamente.

La figura 27a bosqueja el espectro XPS C 1s del GO, donde es evidente un pico intenso a 284 eV atribuido al carbono con hibridación sp^2 , en este también se observan los demás picos característicos del C 1s para el óxido de grafeno, correlacionados en la tabla 4. El enlace $\pi-\pi^*$ es

característico del GO, lo que indica que se obtuvieron láminas de óxido de grafeno. (Sensors, 2016, págs. 1–16), (Johra, Lee, & Jung, 2014, págs. 2883–2887), (Otari & et al, 2017, págs. 1–14)

En la figura 27b se observa el espectro XPS característico de Au⁰ metálico, el cual se encuentra en la posición 83,64 eV, lo que sugiere la formación de nanopartículas de oro entre las láminas de óxido de grafeno. (Otari & et al, 2017), (Yoshikawa, 1992, págs. 403–411) El porcentaje de concentración de las AuNPs en las láminas de GO es bastante baja, esto se debe a las cantidades usadas en la síntesis de funcionalización.

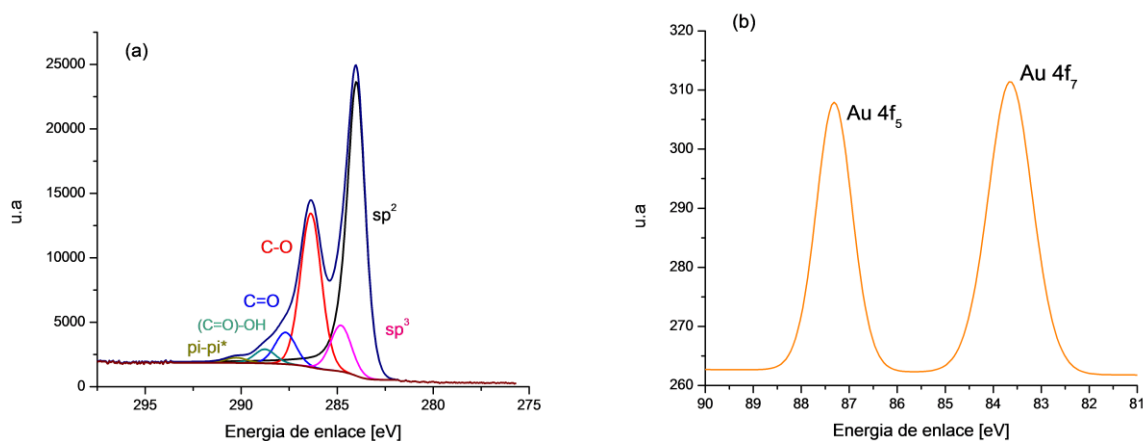


Figura 27. Espectros XPS (a) C 1s para GO y (b) Au 4f para AuNPs

Tabla 3.

Porcentaje de concentración de los elementos presentes en GO@AuNPs

%At	
Nombre	Concentración
C 1s	79,39
O 1s	20,44
N 1s	0,07
S 2p	0,1
Au 4f	0,01

Tabla 4.

Posiciones de los enlaces correspondientes a los espectros XPS de GO@AuNPs

%At		
Nombre	Posición	Concentración
sp ²	284	39,24
C-O	286,37	23,83
C=O	287,69	4,9
(C=O)- OH	288,76	2,18
sp ³	284,8	7,16
pi-pi*	290,26	0,81
Au ⁰	83,64	0,01

4.8 Prueba de efectividad.

Por el Espectrómetro UV-Vis se pasó el DCM y el xileno para conocer respectivamente sus longitudes de onda máxima (figura 28). Posteriormente se realizó una extracción líquido-líquido de la emulsión contenida en cada recipiente en los intervalos de tiempo definidos.

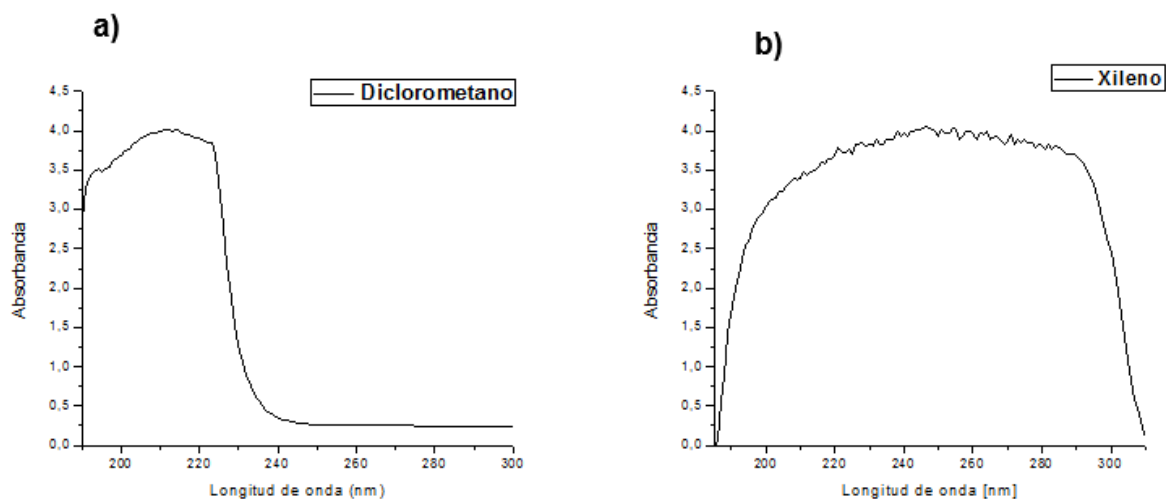


Figura 28. Espectros UV-Vis (a) Diclorometano y (b) Xileno

4.8.1 Curva de calibración. La curva de calibración tiene un rango de concentración de 10 ppm a 180 ppm y los puntos escogidos no sobrepasan los límites de absorbancia (figura 29). Los valores de absorbancia van desde 0,021 hasta 0,498.

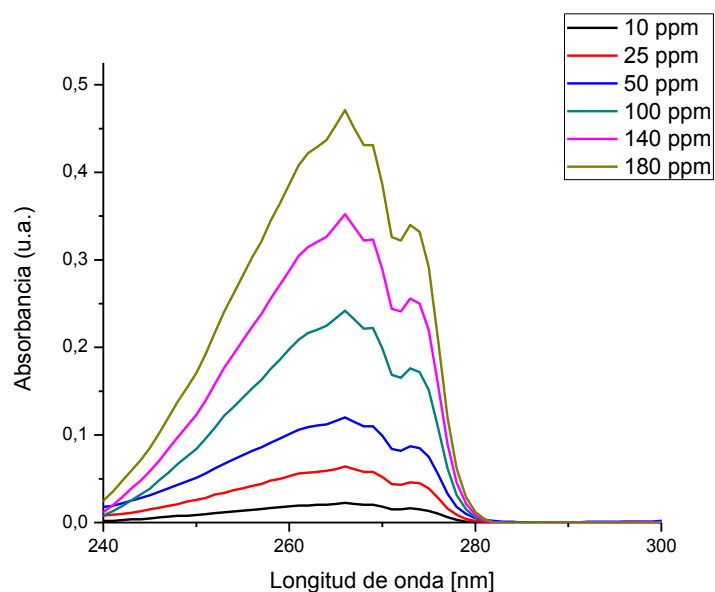


Figura 29. Curva de calibración.

Se obtuvo la ecuación $y = mx + b$ usando la gráfica Absorbancia vs Concentración (figura 30) para calcular las concentraciones de xileno en los intervalos de tiempo previamente definidos.

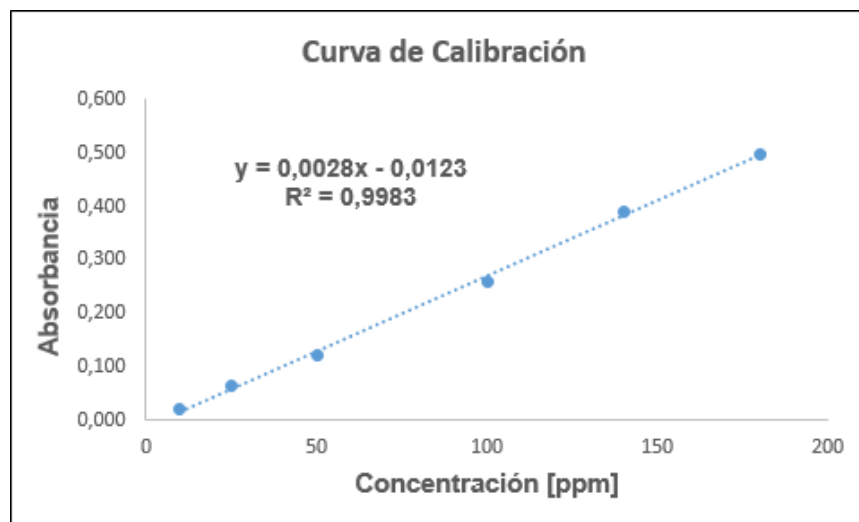


Figura 30. Gráfica curva de calibración.

4.8.2 Extracción líquido-líquido de la emulsión. Se realizó una extracción líquido-líquido de la emulsión para medir UV-Vis (figura 31) y saber si realmente contenía xileno previo al proceso de degradación y a su vez calcular la concentración inicial mediante la ecuación de la recta de la figura 30.

La figura 31 muestra el espectro de la dilución realizada a la extracción inicial, en él se observa la longitud de onda máxima del xileno, confirmando la existencia de este en la emulsión. La dilución se realizó con el fin de mantener los valores de absorbancia en el rango obtenido en la curva de calibración.

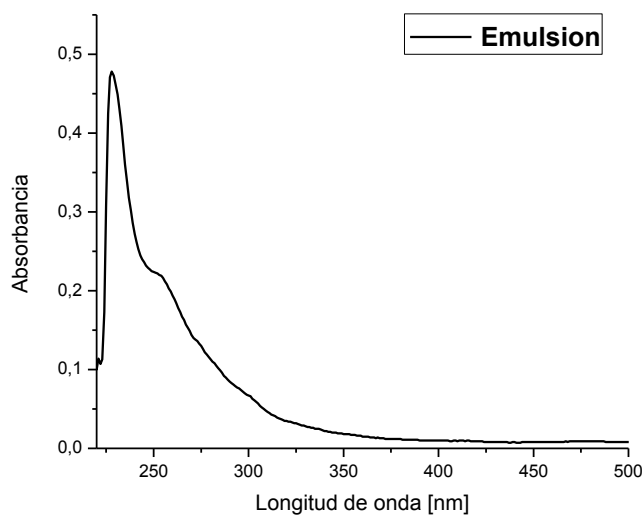


Figura 31. Espectro UV-Vis de la extracción con DCM de la emulsión

Mediante la ecuación que se obtuvo a partir de la curva de calibración (figura 30): $y = 0,0028x - 0,0123$ y el valor de máxima absorbancia del espectro de la figura 31 ($\sim 0,477$) se

calculó la concentración inicial de xileno en la emulsión [174,75 ppm]. El aumento de la concentración puede deberse a la existencia de residuos de agua durante la medición UV-Vis.

4.8.3 Fotodegradación del xileno. La espectroscopia UV-vis fue usada como método de caracterización para observar la degradación del xileno, teniendo en cuenta el rango de absorbancia de la curva de calibración.

La figura 32a muestra los espectros de las extracciones realizadas al recipiente **A** (emulsión sin composito y expuesta a luz solar). En esta no se observa degradación, puesto que las bandas asociadas al xileno no presentan cambios representativos en su absorbancia.

En la figura 32b se observan los espectros del recipiente **B**. Este ha sido expuesto a luz solar con presencia de composito. Es notable la reducción de las bandas asociadas al xileno y consecuentemente el decrecimiento de la concentración de este compuesto contaminante en la emulsión. La disminución de la concentración del xileno a través del tiempo es mostrada en la tabla 5. El porcentaje de degradación después de 3 horas de radiación uv es del 84 %, lo que muestra la eficiencia del GO@AuNPs en el tratamiento de aguas contaminadas con xileno bajo radiación uv.

Finalmente, la figura 32c exhibe los espectros correspondientes a las extracciones realizadas al recipiente **C**, este contenía emulsión con composito y fue ubicado en un ambiente totalmente oscuro. Aunque se evidenció una leve disminución de las bandas características del xileno, esta es atribuida a la naturaleza adsorbente del composito.

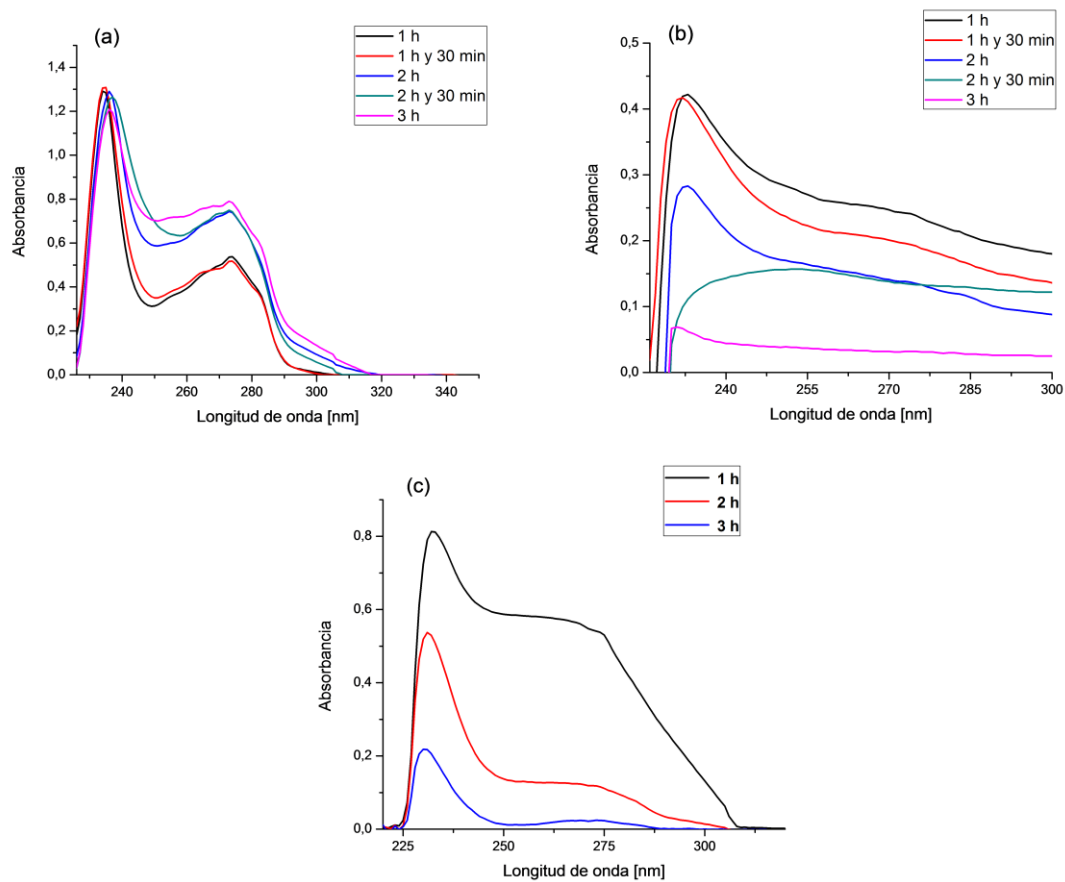


Figura 32. Espectros UV-Vis: a) Recipiente A b) Recipiente B c) Recipiente C

Tabla 5.

Concentraciones de xileno a través del tiempo

Tiempo h	Concentración [ppm]	% degradación
0	174,75	-
1,0	155,11	11,23
1,5	153,32	12,26
2,0	105,11	39,85
2,5	51,18	70,71
3,0	27,96	84,00

5. Conclusiones

- Se sintetizó láminas de óxido de grafeno a partir de la oxidación de grafito mediante el método de Hummers modificado.
- La síntesis de nanopartículas de oro por reducción de citrato de sodio fue exitosa, ya que se obtuvo partículas con un tamaño promedio de 11 nm, el cual entra en el rango de tamaño descrito por el método de Turkevich.
- Se realizó la funcionalización ex situ de nanopartículas de oro sobre láminas de óxido de grafeno. Las AuNPs incrustadas entre las láminas de GO poseen un tamaño promedio de 11 nm.
- Los análisis de caracterización a través de técnicas espectroscópicas (Raman, IR, UV-Vis, DLS, XPS) y microscopía electrónica de barrido, indicaron que las síntesis fueron exitosas ya que se obtuvieron los materiales de interés (GO, AuNPs y GO@AuNPs). Además, aportaron información estructural de cada uno de los materiales sintetizados.
- El composito de óxido de grafeno funcionalizado con nanopartículas de oro es eficiente en la degradación de xileno en agua.
- Las nanopartículas de oro aumentan la actividad fotocatalítica del óxido de grafeno y consecuentemente su capacidad para degradar xileno.

6. Recomendaciones

- Se recomienda probar diferentes tiempos de oxidación de GO en la funcionalización de óxido de grafeno con nanopartículas de oro.
- Es necesario hacer uso de otras técnicas de caracterización estructural, tal como microscopio electrónico de transmisión (TEM) para observar de mejor manera la funcionalización del óxido de grafeno con nanopartículas de oro.
- Es necesaria la experimentación con diferentes concentraciones iniciales de xileno en agua para comprobar la eficiencia del composito (GO@AuNPs) en el tratamiento de estas aguas.
- Realizar pruebas en aguas de producción reales determinaría la eficiencia del composito para degradar xileno a gran escala.

Referencias bibliográficas

- André K. Geim, P. K. Grafeno. *Investig. Cienc.* 381, 54–61 (2008).
- Angelova, D., Uzunov, I., Uzunova, S., Gigova, A. & Minchev, L. Kinetics of oil and oil products adsorption by carbonized rice husks. *Chem. Eng. J.* 172, 306–311 (2011).
- Bansal, S., Arnim, V. Von, Stegmaier, T. & Planck, H. Effect of fibrous filter properties on the oil-in-water-emulsion separation and filtration performance. *J. Hazard. Mater.* 190, 45–50 (2011).
- Barron, C. E. H. A. R. Graphene. Christopher E. Hamilt. Andrew R. Barron 4, (2009).
- Bhatia, S., Othman, Z. & Ahmad, A. L. Coagulation – flocculation process for POME treatment using Moringa oleifera seeds extract : Optimization studies. 133, 205–212 (2007).
- Branislav, R. S., Dragana, A. Đ. E., M I Ć A, J., Branimir, K. Č. E. V. I. & ACA, J. Removal of mineral oil and wastewater pollutants. 15, 57–62 (2009).
- Callister, W. D. *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales.* (Reverté, 2002).
- Carey, F. A. & Giuliano, R. M. *Química orgánica (9a.* (McGraw Hill Mexico, 2014).
- Carmona Gonzales, J., Hernandez, M. A. & Guinea, F. El grafeno, una lámina de carbono cuyo espesor puede ser de un solo átomo, muestra propiedades electrónicas exóticas que revisten un gran interés para la investigación fundamental y el desarrollo de nuevos materiales. *Investig. Cienc.* 8 (2010).
- Caselli, M., de Gennaro, G., Marzocca, A., Trizio, L. & Tutino, M. Assessment of the impact of the vehicular traffic on BTEX concentration in ring roads in urban areas of Bari (Italy). *Chemosphere* 81, 306–311 (2010).

- Cubillos, J., Pulgarín, P., Gutiérrez, J. & Paredes, D. Fitorremediación en Aguas & Suelos Contaminados con Hidrocarburos del Petróleo. *Rev. Ing. y Compet.* 16, 131–146 (2014).
- De-Jong, K. P. *Synthesis of solid catalysts.* (WILEY-VCH Verlag, 2009).
- Embargo, S. I. N. et al. La triste historia ambiental del extractivismo petrolero. (1967).
- Faraday, M. Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. *R. Soc. London. s.l. Philos.* 147, 145–181 (1857).
- Feliu Jr, S. Caracterización química de nanosuperficies. introducción a la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). *Cent. Nac. Investig. Met.* 838–842 (2010).
- Fernández, M. B. Funcionalización covalente de nanotubos de carbono y grafeno para su aplicación en catálisis. (Universidad de Oviedo, 2015).
- Freestone, I., Meeks, N., Sax, M. & Higgitt, C. The Lycurgus Cup — A Roman nanotechnology. *Gold Bull.* 40, 270–277 (2007).
- Gautam, R. K. & Chattopadhyaya, M. C. *Nanomaterials for Wastewater Remediation.* (Elsevier Science, 2016).
- Ghosal, K. & Sarkar, K. Biomedical Applications of Graphene Nanomaterials and Beyond. *ACS Biomater. Sci. Eng.* (2018). doi:10.1021/acsbiomaterials.8b00376
- Gómez, I. Síntesis Y Caracterización De Grafeno Químicamente Reducido (Crg), Empleando Técnicas Espectroscópicas Y Microscopía Electrónica De Barrido. *Univ. Ind. Santander* 53, 1689–1699 (2013).
- Gurunathan, S., Han, J., Park, J. H. & Kim, J. A green chemistry approach for synthesizing biocompatible gold nanoparticles. 1–11 (2014).
- Han, J.-K., Choi, S.-M. & Lee, G.-H. Synthesis and photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂-SrO composite powders under visible light irradiation. *Mater. Lett.* 61, 3798–3801

(2007).

Haque, M. M. & Muneer, M. Photodegradation of norfloxacin in aqueous suspensions of titanium dioxide. *J. Hazard. Mater.* 145, 51–57 (2007).

Herbert August Laitinen, W. E. H. *Chemical Analysis: An Advanced Text and Reference.* (McGraw-Hill, 1975).

Higginbotham, A. L., Kosynkin, D. V, Sinitskii, A., Sun, Z. & Tour, J. M. Lower-Defect Graphene Oxide Nanotubes. 4, 2059–2069 (2010).

Hummers, W. S. & Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* 80, 1339 (1958).

John, T., Peter, S. & James, H. A Study of the nucleation and growth processes in the synthesis of. 55, (1951).

Johra, F. T., Lee, J. & Jung, W. Facile and safe graphene preparation on solution based platform. *J. Ind. Eng. Chem.* 20, 2883–2887 (2014).

Khalil, I., Julkapli, N. M., Yehye, W. A., Basirun, W. J. & Bhargava, S. K. Graphene–Gold Nanoparticles Hybrid—Synthesis, Functionalization, and Application in a Electrochemical and Surface-Enhanced Raman Scattering Biosensor. (2016). doi:10.3390/ma9060406

Kim, C. Nanostructured Graphene : An Active Component in Optoelectronic Devices. (2018). doi:10.3390/nano8050328

Koo, Y. et al. Synthesis and characterization of Ag–TiO₂–CNT nanoparticle composites with high photocatalytic activity under artificial light. *Composites Part B: Engineering* 57, (2014).

Li, J., Zeng, X., Ren, T. & Heide, E. Van Der. The Preparation of Graphene Oxide and Its Derivatives and Their Application in Bio-Tribological Systems. 137–161 (2014). doi:10.3390/lubricants2030137

- Liliana, A. M. Resonancias ópticas en las nanopartículas metálicas. (Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California, 2014).
- López, P. E., Montes, E., Garavito, A. & Mercedes, M. La economía petrolera en Colombia (Parte II). (2013).
- Luo, P. et al. Application of nanoparticle tracking analysis for characterising the fate of engineered nanoparticles in sediment-water systems. *J. Environ. Sci.* 1–10 (2017). doi:10.1016/j.jes.2016.07.019
- Mahmoodi, N. M., Arami, M. & Zhang, J. Preparation and photocatalytic activity of immobilized composite photocatalyst (titania nanoparticle/activated carbon). *J. Alloys Compd.* 509, 4754–4764 (2011).
- Marcano, D. C. et al. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano* 4, 4806–4814 (2010).
- Martínez, E., Cifuentes, M. & De Coss, Y. Grafeno: un paso hacia el futuro. *Mundo Nano* 1, 15–23 (2009).
- Martínez, J. L. S. Instrumentación y métodos de análisis químico, espectroscopia infrarroja 1- Fundamentos . Espectroscopia infrarroja. (2009).
- Méndez Medrano, M. G., H. Rosu, L. & González, T. Grafeno: el alótropo más prometedor del carbono. *Acta Univ.* 22, 20–23 (2012).
- Mica, Mar, S., Llamazares, G., Codirector, Y. S. & Vergara, P. S. J. Obtención de nanopartículas y nanoordenamientos metálicos empleando la química de los compuestos de inclusión. (2007).
- Mie, G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Ann. Phys.* 330, 377–445 (1908).
- Miguel, B. & Jorge, M. Responsabilidad del estado por derrames en la actividad petrolera. (Pontificia Universidad Javeriana, 2003).

- Nanosheets, G. et al. A Green Approach to the Synthesis of. 3, 2653–2659 (2009).
- Nieman-Skoog-Holler. Principios de Analisis Instrumental Skoog-Holler-Nieman. (McGraw Hill / Interamericana de España, S.A.U, 2001).
- Otari, S. V et al. Rapid synthesis and decoration of reduced graphene oxide with gold nanoparticles by thermostable peptides for memory device and photothermal applications. *Sci. Rep.* 1–14 (2017). doi:10.1038/s41598-017-10777-1
- Paris de Ferrer, M. Inyección de agua y gas en yacimientos petrolíferos. (Ediciones Astro Data S.A, 2001).
- Pimentel, R. C. & Martín-martínez, E. S. Dispersión de luz dinámica en la determinación de tamaño de nanopartículas poliméricas. 1–5 (2014).
- Rao, C. N. R., Sood, A. K., Subrahmanyam, K. S. & Govindaraj, A. Graphene : The New Two-Dimensional Nanomaterial *Angewandte*. 7752–7777 (2009). doi:10.1002/anie.200901678
- Rodríguez González, C. Obtención de hojas de óxido de grafeno para el desarrollo de nanocompositos poliméricos. (Universidad Autónoma de Nuevo León, 2012).
- Santhosh, C. et al. Role of nanomaterials in water treatment applications : A review. *Chem. Eng. J.* 306, 1116–1137 (2016).
- Scheepers, P. T. J. et al. Determination of exposure to benzene, toluene and xylenes in Turkish primary school children by analysis of breath and by environmental passive sampling. *Sci. Total Environ.* 408, 4863–4870 (2010).
- Sensors, G. Studies of Reduced Graphene Oxide and Graphite Oxide in the Aspect of Their Possible Application in Gas Sensors. 16, 1–16 (2016).
- Sergeev, G. *Nanochemistry*. (Elsevier Inc., 2006).
- Shao, H. & Pinnavaia, T. Synthesis and Properties of Nanoparticle Forms Saponite Clay,

- Cancrinite Zeolite and Phase Mixtures Thereof. *Microporous and mesoporous materials* : the official journal of the International Zeolite Association 133, (2010).
- Si, Y. & Samulski, E. T. Synthesis of Water Soluble Graphene. *Nano Lett.* 8, 1679–1682 (2008).
- Srinivasan, A. & Viraraghavan, T. Bioresource Technology Oil removal from water using biomaterials. *Bioresour. Technol.* 101, 6594–6600 (2010).
- Stankovich, S., Piner, R. D., Nguyen, S. T. & Ruoff, R. S. Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets. *Carbon N. Y.* 44, 3342–3347 (2006).
- Sun, H. & Jia, J. Gold Nanoparticle-Induced Cell Death and Potential Applications in Nanomedicine. (2018). doi:10.3390/ijms19030754
- Tayade, R., Surolia, P., Lazar, M. & Jasra, R. V. Enhanced Photocatalytic Activity by Silver Metal Ion Exchanged NaY Zeolite Photocatalysts for the Degradation of Organic Contaminants and Dyes in Aqueous Medium. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47, (2008).
- The International Tanker Owner Pollution Federation Limited, I. Eliminación de hidrocarburos y desechos. *Doc. Inf. técnica* 9, 1, 12 (2011).
- VARGAS, Y. A. P. Síntesis de nuevos péptidos antimicrobianos bioconjugados con nanopartículas de oro (AuNPs) con Potencial Antibiótico Frente A Escherichia coli O157:H7 Y Staphylococcus aureus Resistente a Meticilina (SARM). 1–99 (2014).
- very Luedtke, P. D. Applications of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide. *Aldrich Mater. Sci.* (2016).
- Vigderman, L. & Zubarev, E. R. Therapeutic platforms based on gold nanoparticles and their covalent conjugates with drug molecules. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 65, 663–676 (2013).
- Viudez Navarro, A. J. Síntesis , caracterización y ensamblaje de nanopartículas de oro protegidas por monocapas moleculares. (2011).

- Wissler, M. Graphite and carbon powders for electrochemical applications &. 156, 142–150 (2006).
- Yan, G., Shu, J. W. & Kim, J.-K. Preparation of graphite nanoplatelets and graphene sheets. 592–598 (2009). doi:10.1016/j.jcis.2009.04.005
- Yoshikawa, H. Energy loss functions derived by Monte Carlo simulation from the Au4f XPS spectrum. 403–411 (1992)
- Yuan, W., Gu, Y. & Li, L. Applied Surface Science Green synthesis of graphene / Ag nanocomposites. 261, 753–758 (2012).
- Zhang, Y., Mu, Y., Liu, J. & Mellouki, A. Levels, sources and health risks of carbonyls and BTEX in the ambient air of Beijing, China. J. Environ. Sci. 24, 124–130 (2012).
- Zheng, X. et al. A Strong and Compressible Three Dimensional Graphene / Polyurushiol Composite for Efficient Water Cleanup (Correspondence) A strong and compressible three dimensional graphene / polyurushiol composite for efficient water cleanup. Chem. Eng. J. 333, 153–161 (2018).