



UNIVERSIDAD MICHOACANA  
DE SAN NICOLÁS DE  
HIDALGO



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES

PROGRAMA DE MAESTRÍA EN  
METALURGÍA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES CATALÍTICAS DE  
NANOPARTÍCULAS DE  $\text{TiO}_2$ -Ag/GRAFENO.

Tesis que para obtener el Grado de  
Maestro en Metalurgia y Ciencias de los Materiales presenta:

ING. THALIA ALEJANDRA PIMENTEL GUZMAN

Director de Tesis:  
Dr. Gerardo Antonio Rosas Trejo.

Co-director de Tesis:  
Dr. Salomón Eduardo Borjas García.

Morelia, Michoacán a Agosto del 2022

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES CATALÍTICAS DE  
NANOPARTÍCULAS DE TiO<sub>2</sub>-Ag/GRAFENO.

## **DEDICATORIA**

**A mi familia y mi esposo**

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el sustento económico brindado durante el periodo de maestría.

Al instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales (IIMM) por brindarme la oportunidad de pertenecer al programa de maestría en Metalurgia y Ciencias de los Materiales.

Al mi director de tesis Dr. Gerardo Antonio Rosas Trejo por el apoyo y orientación brindado para el desarrollo de este proyecto.

Al Dr. Salomón Borjas García por siempre brindarme su apoyo incondicional.

A mi comité tutorial por las contribuciones y observaciones para realizar este proyecto.

Al IFM por prestarme las instalaciones para realizar a cabo este proyecto.

A todo el personal de IIMM que hace posible el desarrollo de proyectos e investigación.

## ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS .....	VI
ÍNDICE DE TABLAS .....	VII
GLORARIO DE TÉRMINOS .....	VIII
RESUMEN .....	IX
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
1.1. Objetivos .....	2
1.1.1. <i>Objetivo general</i> .....	2
1.1.2. <i>Objetivos específicos</i> .....	2
1.2. Justificación .....	2
1.3. Hipótesis .....	3
1.4. Metas científicas .....	3
<b>CAPÍTULO 2. REVISIÓN Y DISCUSIÓN DEL ESTADO DEL ARTE .....</b>	<b>4</b>
2.1. Nanociencia y nanotecnología .....	4
2.2. Nanomateriales .....	5
2.3. Método de síntesis de nanopartículas .....	5
2.4. Grafeno .....	6
2.5. Nanopartículas de TiO <sub>2</sub> .....	6
2.6. Propiedades del TiO <sub>2</sub> .....	7
2.6.1. <i>Propiedades ópticas</i> .....	7
2.6.2. <i>Propiedades electroquímicas</i> .....	8
2.7. Caracterización del Grafito (C) .....	9
2.7.1. <i>Estudios de microscopía electrónica de barrido (MEB)</i> .....	9
2.7.2. <i>Estudios de difracción de rayos-X</i> .....	10
2.7.3. <i>Estudios de espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR)</i> .....	10
2.7.4. <i>Estudios de espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis)</i> .....	11
2.8. Caracterización del óxido de grafeno (GO) .....	12
2.8.1. <i>Estudios de microscopía electrónica de barrido (MEB)</i> .....	12
2.8.2. <i>Estudios de difracción de rayos-X</i> .....	13
2.8.3. <i>Estudios de espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR)</i> .....	14
2.8.4. <i>Estudios de espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis)</i> .....	14
2.9. Caracterización del híbrido Ag/GO .....	16
2.9.1. <i>Estudios de microscopía electrónica de barrido (MEB)</i> .....	16
2.9.2. <i>Estudios de difracción de rayos-X</i> .....	17
2.9.3. <i>Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR)</i> .....	17
2.9.4. <i>Estudios de espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis)</i> .....	18
2.10. Estudios de la degradación fotocatalítica .....	18
.....	19
<b>CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>20</b>

3.1.	Reactivos .....	21
3.2.	Procedimiento para realizar el híbrido TiO <sub>2</sub> -Ag/GO .....	21
3.2.1.	<i>Procedimiento de la síntesis de grafeno</i> .....	21
3.2.2.	<i>Procedimiento de la síntesis de Ag/GO</i> .....	22
3.2.3.	<i>Procedimiento de la síntesis de TiO<sub>2</sub></i> .....	22
3.3.	Procedimiento de la degradación fotocatalítica .....	23
3.4.	Procedimiento para las curvas de calibración .....	24
3.5.	Experimentos efectuados. ....	25
3.6.	Caracterización de los nanomateriales.....	26
3.7.	Espectroscopía de absorción ultra-violeta-visible (UV-Vis).....	26
3.8.	Difracción de rayos-X (DRX) .....	26
3.9.	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	26
3.10.	Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR).....	27
3.11.	Pruebas fotocatalíticas de los híbridos .....	27
<b>CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>		<b>28</b>
4.1.	Caracterización del grafito precursor .....	28
4.1.1.	<i>Microscopía electrónica de barrido (MEB)</i> .....	28
4.1.2.	<i>Difracción de rayos-X (DRX)</i> .....	28
4.1.3.	<i>Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR)</i> .....	29
4.1.4.	<i>Espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis)</i> .....	31
4.2.	Caracterización del óxido de grafeno .....	31
4.2.1.	<i>Microscopía electrónica de barrido (MEB)</i> .....	31
4.2.2.	<i>Difracción de rayos-X (DRX)</i> .....	32
4.2.3.	<i>Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR)</i> .....	33
4.3.	Caracterización del híbrido Ag/GO .....	34
4.3.1.	<i>Microscopía electrónica de barrido</i> .....	34
4.3.2.	<i>Difracción de rayos-X</i> .....	36
4.3.3.	<i>Espectroscopía de UV-Vis</i> .....	36
4.4.	Caracterización del híbrido TiO <sub>2</sub> -Ag/GO .....	38
4.4.1.	<i>Microscopía electrónica de barrido (MEB)</i> .....	38
4.4.2.	<i>Difracción de rayos-X</i> .....	40
4.5.	Degradación de Rodamina-B por medio de los nanomateriales .....	41
4.5.1.1.	Pruebas fotocatalíticas con las películas de GO .....	41
4.5.1.2.	Pruebas fotocatalíticas del híbrido Ag/GO.....	43
4.5.1.3.	Pruebas fotocatalíticas del híbrido TiO <sub>2</sub> -Ag/GO .....	44
4.5.2.	<i>Degradación de AM por medio de los nanomateriales</i> .....	45
4.5.2.1.	Pruebas fotocatalíticas con las películas de GO .....	45
4.5.2.2.	Pruebas fotocatalíticas del híbrido Ag/GO.....	47
4.5.2.3.	Pruebas fotocatalíticas del híbrido TiO <sub>2</sub> -Ag/GO .....	48
<b>CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES .....</b>		<b>50</b>
5.1.	Recomendaciones para trabajo futuro.....	51
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>		<b>52</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b> Métodos de síntesis de nanopartículas [15].....	5
<b>Figura 2.2</b> Micrografías MEB del (a) precursor de grafito inicial y (b) la imagen ampliada de la parte marcada [21]. .....	9
<b>Figura 2.3</b> Perfil morfológico del grafito [17]. .....	10
<b>Figura 2.4</b> Patrón de difracción de rayos-X de grafito [23]. .....	10
<b>Figura 2.7</b> Espectro UV-Vis del (a) GO, (b) Polvo de Grafito[26]. .....	11
<b>Figura 2.8</b> Espectro UV-Vis del Grafito [27].....	12
<b>Figura 2.9</b> Micrografía MEB de óxido de grafeno a) 1 $\mu\text{m}$ , b) 0.5 $\mu\text{m}$ , c) 0.2 $\mu\text{m}$ [28].	12
<b>Figura 2.10</b> Micrografía MEB de óxido de grafeno en diferentes zonas d-f) 10 $\mu\text{m}$ [29]. .....	13
<b>Figura 2.11</b> Patrones de DRX del GO (a-d) [25, 26, 27, 29] .....	13
<b>Figura 2.12</b> Espectroscopía FT-IR del (a) GO, (b) $\beta$ -CD, (c) $\beta$ -CD/MGO, (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4$ [35].....	14
<b>Figura 2.13</b> Espectroscopía FT-IR del GO, rGO, rGO-15 $\text{TiO}_2$ , $\text{TiO}_2$ [14].....	15
<b>Figura 2.14</b> Espectro UV-Vis del GO [28]. .....	15
<b>Figura 2.15</b> Espectro UV-Vis de dispersiones acuosas del GO [36]. .....	16
<b>Figura 2.16</b> Imágenes del MEB de los compósitos GO-Ag y rGO-Ag [37].....	16
<b>Figura 2.17</b> Espectro de DRX del sistema GO-Ag [38].....	17
<b>Figura 3.1</b> Ruta experimental realizada en este trabajo. ....	20
<b>Figura 3.2</b> a) Interior del fotocatalizador, b) Exterior del fotocatalizador. ....	23
<b>Figura 4.1</b> Imágenes de MEB de los polvos de grafito comerciales registrados a: a) 20,000 X, b) 50,000 X. ....	28
<b>Figura 4.2</b> Análisis químico del grafito comercial efectuado por EDS; a) mapeo químico, b) análisis puntual. ....	29
<b>Figura 4.3</b> Patrón de DRX del Grafito.....	29
<b>Figura 4.4</b> Espectrograma FT-IR del grafito.....	30
<b>Figura 4.5</b> Espectro de UV-Vis del Grafito. ....	31
<b>Figura 4.6</b> MEB del GO a) 20,000 X y b) 40,000 X.....	32
<b>Figura 4.7</b> Análisis químico del GO efectuado por EDS; a) análisis puntual, b) mapeo químico.....	32
<b>Figura 4.8</b> Patrón de difracción de rayos-X del GO. ....	33
<b>Figura 4.9</b> Espectrograma FT-IR del GO.....	34
<b>Figura 4.10</b> Imágenes de MEB del híbrido NpsAg/GO a) 20000 X y b-c) 100000 X. ..	35
<b>Figura 4.11</b> EDS del híbrido Ag/GO. ....	36
<b>Figura 4.12</b> Patrón de difracción de rayos-X de las Nps Ag-GO. ....	37
<b>Figura 4.13</b> UV-Vis del Nps Ag/GO. ....	37
<b>Figura 4.14</b> Imágenes de MEB del híbrido $\text{TiO}_2$ -Ag/GO a-b) 20,000 X, c-d) 40,000 X e-g) 100000 X. ....	39

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 3.1</b> Variables utilizadas en los experimentos. ....	25
<b>Tabla 4.1</b> Grupos funcionales del grafito comercial. ....	30
<b>Tabla 4.2</b> Valores óxido de grafeno por FT-IR. ....	34
<b>Tabla 4.3</b> Porcentaje de degradación por tiempo del GO con RhB. ....	42
<b>Tabla 4.4</b> Porcentaje de degradación por tiempo del Ag/GO con RhB. ....	44
<b>Tabla 4.5</b> Porcentaje de degradación por tiempo del TiO <sub>2</sub> -Ag/GO con RhB. ....	45
<b>Tabla 4.6</b> Porcentaje de degradación por tiempo del GO con AM. ....	47
<b>Tabla 4.7</b> Porcentaje de degradación por tiempo del Ag/GO con AM. ....	48
<b>Tabla 4.8</b> Porcentaje de degradación por tiempo del TiO <sub>2</sub> -Ag/GO con AM. ....	49

## GLORARIO DE TÉRMINOS

<b>AM</b>	Azul de metileno
<b>DRX</b>	Difracción de rayos-X
<b>EDS</b>	Energía dispersiva de rayos-X
<b>FT-IR</b>	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
<b>GO</b>	Óxido de grafeno
<b>MEB</b>	Microscopía electrónica de barrido
<b>NpsAg</b>	Nanopartículas de plata
<b>RhB</b>	Rodamina-B
<b>TiO<sub>2</sub>-Ag/GO</b>	Nanopartículas de plata con Titania depositadas en óxido de grafeno
<b>UV-Vis</b>	Espectroscopía de Ultravioleta-Visible

## RESUMEN

La industria textil contribuye de manera directa en la contaminación del agua con materiales tóxicos tales como azul de metileno, rodamina-B, entre otros. La síntesis de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2\text{-Ag}$  depositadas en óxido de grafeno ( $\text{TiO}_2\text{-Ag/GO}$ ) puede efectuarse fácilmente, con un bajo impacto ambiental y ayudar en la eliminación de contaminantes en aguas residuales. En esta investigación se prepararon nanopartículas de  $\text{TiO}_2\text{-Ag/GO}$ . Las películas de GO fueron sintetizadas a través del método Hummers modificado. Las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  se sintetizaron mediante un método sol-coloidal. Los materiales se caracterizaron por medio de las técnicas de difracción de rayos-X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), así como por las espectroscopías ultravioleta visible (UV-VIS), y FT-IR. También se midió la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2\text{-Ag/GO}$ , en la remoción de los contaminantes azul de metileno (AM) y rodamina-B (RhB). El análisis de MEB confirmó la depositación de  $\text{TiO}_2\text{-Ag}$  en GO con morfología Dumbell y tamaños inferiores a 100 nm. La técnica de DRX, demostró la pureza del grafito y la oxidación del GO, así como la estructura cristalina del híbrido  $\text{TiO}_2\text{-Ag/GO}$ . La espectroscopía FT-IR mostró las bandas de absorción relacionadas con el grafito, GO, y los híbridos Ag/GO,  $\text{TiO}_2\text{-Ag/GO}$ . La técnica de espectroscopía Uv-Vis corroboró las bandas de absorción características del híbrido Ag/GO, mostrando una banda en 410 nm para la plata y otra en 221 nm para el GO. También con dicha técnica se realizaron las mediciones de degradación fotocatalítica de los contaminantes por los compósitos, obteniéndose 95% de AM y 88% de RhB al emplear GO, mientras que, se obtuvo un 99% de AM y 98% de RhB usando Ag/GO y finalmente, se obtuvo un 75.6% de AM y 98% de RhB usando  $\text{TiO}_2\text{-Ag/GO}$ . Obteniendo el mejor resultado de AM en Ag/GO y el mejor resultado de RhB con  $\text{TiO}_2\text{-Ag/GO}$ .

**Palabras clave:** Nanopartículas huecas, Nps  $\text{TiO}_2$ , Nps Ag, anatasa, GO, fotocatalisis, azul de metileno, Rodamina-B.

## ABSTRACT

The textile industry contributes directly to the contamination of water with toxic materials such as methylene blue, rhodamine-B, among others. The synthesis of TiO<sub>2</sub>-Ag nanoparticles deposited on graphene oxide (TiO<sub>2</sub>-Ag/GO) can be carried out easily, with low environmental impact and help in the removal of contaminants in wastewater. In the following investigation, TiO<sub>2</sub>-Ag/GO nanoparticles were prepared. GO films were synthesized using the modified Hummers method. TiO<sub>2</sub> nanoparticles were synthesized by a sol-colloidal method. The materials were characterized by means of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), as well as ultraviolet visible spectroscopy (UV-VIS), and FT-IR. Also, the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>-Ag/GO was measured in the removal of contaminants methylene blue (MB) and rhodamine-B (RhB). SEM analysis confirmed the deposition of TiO<sub>2</sub>-Ag in GO with Dumbell morphology and sizes less than 100 nm. The XRD technique demonstrated the pureness of graphite and the oxidation of GO, as well as the crystal structure of the TiO<sub>2</sub>-Ag/GO hybrid. FT-IR spectroscopy showed the absorption bands related to graphite, GO, and the Ag/GO, TiO<sub>2</sub>-Ag/GO hybrids. The Uv-Vis spectroscopy technique corroborated the characteristic absorption bands of the hybrid Ag/GO, showing a band at 410 nm for silver and another at 221 nm for GO. Also with this technique, the measurements of photocatalytic degradation of the contaminants by the composites were carried out, obtaining 95% AM and 88% RhB when using GO, while 99% AM and 98% RhB were obtained using Ag/GO and finally, 75.6% AM and 98% RhB were obtained using TiO<sub>2</sub>-Ag/GO. Obtaining the best AM result in Ag/GO and the best RhB result with TiO<sub>2</sub>-Ag/GO.

## **CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN**

En las últimas décadas el interés sobre los nanomateriales ha aumentado, ya que se han descubierto progresivamente diferentes propiedades físicas y químicas tales como alta área superficial, reactividad química, reducción del espacio de banda, etc. [1]. Los híbridos  $\text{TiO}_2\text{-Ag/GO}$  son materiales particulares con características definidas y aplicaciones en los campos de la nanotecnología clínicas, medicina [7], así como propiedades características como: baja toxicidad, bajo costo, estabilidad química y térmica [4,5], alta actividad fotocatalítica [8] entre otras.

Entre las diferentes propiedades que tiene el híbrido  $\text{TiO}_2\text{-Ag/GO}$ , muestra una fotocatalisis que es prometedora y eficiente [5], puede mejorarse con la incorporación del GO [3]. Esto se debe, a que el grafeno puede actuar como un excelente material transmisor/receptor de electrones, para facilitar eficazmente la migración de electrones foto-inducidos y suprimir la recombinación de carga en los procesos de transferencia de electrones, dada la interacción electrónica entre el  $\text{TiO}_2\text{-Ag}$  y el grafeno, lo que mejora el rendimiento fotocatalítico [6]. Esto puede traer aplicaciones potenciales en áreas como la energética y medioambiental. La síntesis de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2\text{-Ag}$  y GO, se llevará a cabo a través del método sol-coloidal y método Hummers modificado, respectivamente. Además, sus caracterizaciones; química, morfología y de fase, se determinarán mediante microscopia electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos-X (DRX), y las espectroscopías; FT-IR, UV-Vis. La degradación fotocatalítica del  $\text{TiO}_2\text{-Ag/GO}$  se investigará en soluciones acuosas de MB, RhB bajo luz visible simulada a 23°C.

## **1.1. Objetivos**

### **1.1.1. Objetivo general**

El objetivo del presente estudio es investigar la síntesis, caracterización y propiedades fotocatalíticas de  $\text{TiO}_2\text{-Ag/GO}$  en la remoción de contaminantes de la industria textil tales como azul de metileno (AM) y rodamina-b (RhB).

### **1.1.2. Objetivos específicos**

1. Preparar óxido de grafeno por el método de Hummers modificado.
2. Sintetizar Nps Ag en las láminas de GO.
3. Sintetizar Nps de  $\text{TiO}_2$  en las láminas de Ag/GO.
4. Medir la actividad fotocatalítica del nanocompuesto en azul de metileno, rodamina-B.
5. Caracterizar morfológica y estructuralmente el nanocompuesto obtenido por medio de las espectroscopías UV-Vis, FT-IR, así como DRX y MEB.

## **1.2. Justificación**

Hoy en día, la invasión de las redes sociales con la publicidad ha creado un alto consumismo hacia las prendas, ya no se trata de estar a la moda, sino de una forma de consumo que va aumentando. Esta tendencia consumista ha hecho, que, en los últimos 20 años, el promedio de uso de una prenda nueva tan solo se use una prenda siete veces más, antes de ser desechada, por consecuencia un aumento del 400% en el consumo de ropa en el planeta [7], debido a esto la humanidad enfrenta impactos ambientales graves, la industria textil contribuye al contaminar el agua con sustancias tóxicas tales como azul de metileno, rodamina-b, entre otros. Por consiguiente, es necesario sintetizar fotocatalizadores que tengan resultados favorables con respecto a contaminantes comunes en el agua.

Por otro lado, es necesario enfatizar que el presente estudio busca encontrar alternativas optimas, que puedan traducirse en una propuesta que tenga un impacto económico favorable al utilizarse menos material para llevar a cabo la degradación fotocatalítica.

Además, es esencial incrementar el conocimiento con respecto al híbrido  $\text{TiO}_2\text{-Ag/GO}$  que ayude a generar nuevo conocimiento fundamental en el desarrollo científico y tecnológico. También se reduce el impacto ambiental, ofreciendo una alternativa a la utilización de fotocatalizadores comunes en el proceso de degradación mediante la iluminación Uv-Vis. Los colorantes removidos de las aguas residuales son azul de metileno y rodamina-B, que son nocivos para la salud humana, con lo cual mejora la calidad del agua y, por lo tanto, la salud de las personas [8].

### **1.3. Hipótesis**

Un método interesante para elevar la eficiencia fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  es su incorporación en las películas delgadas del GO, debido a sus aplicaciones potenciales en áreas de investigación energética y medioambiental. Las Nps de  $\text{TiO}_2$  en GO, obtenidas mediante la síntesis química sol y método Hummers modificado, respectivamente, conjuntarán las propiedades fotocatalíticas del  $\text{TiO}_2$ , con las propiedades del GO, que es un buen portador de electrones, ideal para el  $\text{TiO}_2$ , lo cual ayudará a mejorar la eficiencia de separación hueco-electrón. Aún más, la presencia de Ag, como nanopartículas sintetizadas igualmente por química sol y recubriendo la superficie de  $\text{TiO}_2$ , causará mayor eficiencia en la separación hueco-electrón por causa del fenómeno de resonancia del plasmón superficial característico de este metal. Por lo tanto, al utilizar el sistema  $\text{TiO}_2\text{-Ag/GO}$ , se dispondrá de una buena proporción de sitios activos para la remoción de contaminantes de la industria textil, tales como, MB, RhB.

### **1.4. Metas científicas**

1. Obtener una nanopelícula de GO menor a 10 capas.
2. Obtener nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  de 50 nm en películas delgadas de GO.
3. Obtener una eficiencia de remoción del 85% en agua, de los contaminantes azul de metileno y rodamina-b, a partir de la concentración 250 mg/L.

## CAPÍTULO 2. REVISIÓN Y DISCUSIÓN DEL ESTADO DEL ARTE

A continuación, se presenta la descripción de varios artículos, los cuales están relacionados con este tema de investigación, en donde se sintetizó el híbrido  $\text{TiO}_2\text{-Ag/GO}$ . En esta revisión también se contemplan los artículos relacionados con los compósitos y sus derivados, como grafito, óxido de grafeno y  $\text{Ag/GO}$ , así como algunas pruebas fotocatalíticas de los mismos.

### 2.1. Nanociencia y nanotecnología

La nanociencia se muestra como un sector nuevo en la investigación, en la enseñanza de los materiales, donde se encuentran diversas áreas del conocimiento, que permiten estudiar fenómenos que ocurren a nivel atómico y molecular [9]. La nanociencia y nanotecnología no son exactamente nuevas, sin embargo, constituyen campos en rápida expansión [10].

La nanociencia estudia los fenómenos y la manipulación de materiales en la nanoescala, donde las propiedades son muy diferentes a las que se encuentran en la escala micrométrica. Esta definición refleja el hecho de que la ciencia opera y se desarrolla en dos direcciones; descubrimiento e invención. Por un lado, la ciencia apunta a descubrir lo que ya existe, pero aún está desconocido [11].

Por otro lado, la nanotecnología está en probar la posibilidad de manejar la materia átomo a átomo o molécula a molécula, aprovechando las propiedades de los materiales en la escala del nanómetro para la fabricación de dispositivos. Así, esta nueva rama parece tener respuesta al fuerte requerimiento social para la miniaturización de los componentes mecánicos y electrónicos que permitirán la fabricación de máquinas más pequeñas, ligeras, rápidas y también más eficaz.

Un aspecto clave para comprender el enorme potencial de la nanotecnología, es el hecho de las numerosas ventajas que la miniaturización de los dispositivos ofrece en la escala nanométrica, donde hacen su aparición los fenómenos cuánticos, que dan lugar a nuevas y fascinantes propiedades. Así, simplemente con una reducción en la escala se puede

encontrar, que una sustancia puede mostrar propiedades como conductividad eléctrica, elasticidad, resistencia, color o reactividad, que son marcadamente distintas a las que muestran la micro o macroescala [12].

## 2.2. Nanomateriales

En ciencia e ingeniería, "nano" se refiere a una mil millonésima parte del metro ( $10^{-9}$ ), históricamente, la palabra nanomaterial se ha utilizado para referirse a productos derivados de la nanotecnología. El término nanotecnología, ha sido definido en 1974 por el profesor Norio Taniguchi, como una extensión directa del mecanizado de silicio hacia las regiones menores a  $1 \mu\text{m}$ . [13].

## 2.3. Método de síntesis de nanopartículas

La forma más popular de clasificar las rutas de síntesis se basa en cómo se construyen las nanoestructuras, y este enfoque conduce a dos rutas, "de abajo hacia arriba" y "de arriba hacia abajo". En el enfoque de abajo hacia arriba, los átomos y moléculas individuales se unen o se auto-ensamblan para formar materiales nanoestructurados en al menos una dimensión [14]. Mientras que en el enfoque "arriba hacia abajo" el material en volumen se esculpe (por así decirlo) hasta lograr el estado nanométrico, por ejemplo, el caso de la atrición mecánica. La Figura 2.1 es un esquema en el cual se presentan algunas técnicas que siguen estas filosofías de síntesis de nanomateriales.

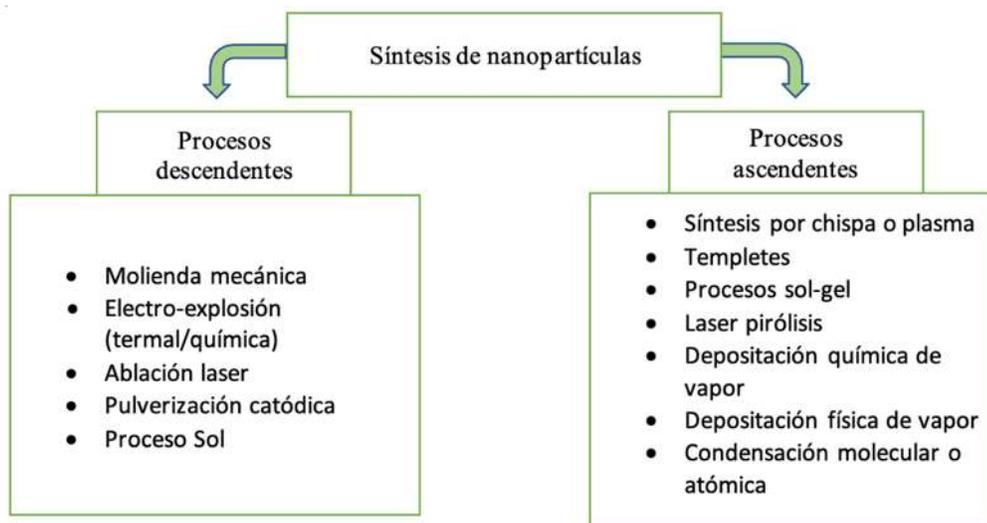


Figura 2.1 Métodos de síntesis de nanopartículas [15].

## **2.4. Grafeno**

La última década ha sido testiga del auge del grafeno (Gr) como material "estrella" y tema candente tanto en la ciencia de los materiales, como en comunidades de ingenieros, debido a su nanoestructura única y propiedades fisicoquímicas notables. El Gr es una monocapa plana (ML) de carbono, con hibridación  $sp^2$  dispuesta en una red de panal bidimensional (2D) que exhibe una serie de propiedades electrónicas exóticas. La banda prohibida del Gr puede ajustarse mediante varios métodos, incluido el apilamiento de dos capas, el modelado en una nanocinta estrecha, la modificación del borde, el dopaje químico, la funcionalización, el campo eléctrico externo y la deformación mecánica [16].

Además, el Gr muestra el efecto Hall cuántico a temperatura ambiente (RT) y el efecto de campo eléctrico ambipolar junto con una movilidad de electrones muy alta. Otras propiedades típicas del Gr incluyen la mayor resistencia mecánica jamás registrada ( $\sim 130$  GPa), módulo de Young ultra-alto (1000 GPa), alta flexibilidad, conductividad eléctrica ( $108 \text{ Sm}^{-1}$ ), conductividad térmica récord ( $2000\text{--}5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), una gran superficie específica (hasta  $2630 \text{ m}^3\text{g}^{-1}$ ), impermeabilidad al gas y alta tasa de transmisión de luz [16].

Para aprovechar estas intrigantes propiedades, el Gr se ha analizado y aplicado en un gran y creciente número de áreas científicas, por ejemplo, optoelectrónica, sensores, catálisis, revestimientos y barreras protectoras, conversión y gestión de energía, nanohíbridos y bioaplicaciones. En forma de dispositivos basados en Gr, soportes, compuestos híbridos, películas, ensamblaje tridimensional (3D), etc. [16].

## **2.5. Nanopartículas de $\text{TiO}_2$**

Las fascinantes características de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  han mejorado dramáticamente sus aplicaciones en varios campos. Por ejemplo, sus altas eficiencias de conversión de luz se han aprovechado para la fabricación de dispositivos energéticos. Su estabilidad química, transparencia de película delgada y bajos costos de producción son

responsables de su utilidad como fotocatalizadores para diversas estrategias de remediación ambiental como el tratamiento de aguas residuales, la contaminación del medio ambiente y la mejora del suelo. Recientemente, se aplicaron nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  para la terapia fototérmica del cáncer (PTT), aprovechando su capacidad de recombinación no radiactiva. En las siguientes subsecciones, se discutirán con más detalle las propiedades específicas de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  [17].

## **2.6. Propiedades del $\text{TiO}_2$**

### **2.6.1. Propiedades ópticas**

El uso extensivo de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  en dispositivos ópticos se atribuye a su excelente durabilidad mecánica, alta transparencia en la región visible y estabilidad química en medio acuoso. Se ha informado que otros parámetros estructurales como la composición de fase, la banda prohibida, la calidad cristalina, la distribución del tamaño, la morfología, la porosidad y el tamaño de las partículas influyen en las actividades ópticas de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  [18]. Sorprendentemente, la disminución del tamaño de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  de 200 nm hasta aproximadamente 10 nm o menos cambia las propiedades ópticas de estas nanopartículas de opacas a transparentes en la región visible del espectro de luz y posteriormente a intrigantes bloqueadores de luz UV [17].

La fase anatasa muestra una capacidad catalítica y una movilidad de electrones superiores a las fases de rutilo o brookita, propiedad que es beneficiosa para las aplicaciones fotovoltaicas y fotocatalíticas. El aumento de la fotorreactividad de la fase anatasa, se ha relacionado con su baja capacidad de adsorción de oxígeno, mayor grado de hidroxilación y un nivel de Fermi ligeramente más alto. Por otro lado, la fase rutilo exhibe alto índice de refracción y alta absorptividad óptica, que son responsables de su aplicación en dispositivos de comunicación óptica como moduladores, interruptores y aisladores [17].

### 2.6.2. Propiedades electroquímicas

Las propiedades químicas y físicas del  $\text{TiO}_2$  se alteran por su estructura electrónica inherente, tamaño, forma, propiedades superficiales y organización. Se ha informado que las distribuciones de tamaño de partícula y cristal contribuyen enormemente a sus propiedades electrónicas. El  $\text{TiO}_2$  es un semiconductor de tipo n con banda ancha que posee espacios de banda de energía indirecta de 3.02, 3.2 y 2.96 eV de las fases de rutilo, anatasa y brookita, respectivamente. También se ha informado que el nivel de Fermi del rutilo es menor que el de anatasa en  $\sim 0.1$  eV [19]. Además, la anatasa tiene una masa electrónica efectiva más pequeña que el rutilo, lo que resulta en un incremento de la movilidad de los portadores de carga en la anatasa, una característica que es muy favorable para la producción de dispositivos optoelectrónicos. La banda de conducción del  $\text{TiO}_2$  consta de orbitales 3d de titanio, mientras que su banda de valencia tiene orbitales de oxígeno 2p que forman híbridos junto con orbitales de titanio 3d. Los sitios reticulares de oxígeno en  $\text{TiO}_2$  son muy importantes con respecto a la superhidrofilicidad observada de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , que se origina a partir de los cambios de conformación química de sus superficies. Esto se debe a que algunas cantidades de  $\text{h}^+$  atrapado en los sitios de la red de oxígeno podrían interactuar con el  $\text{TiO}_2$  específicamente, debilitando así los iones de oxígeno y los enlaces de titanio de la red. Como consecuencia, las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  pueden interrumpir estos enlaces dando como resultado la generación de nuevos grupos -OH. Estos grupos -OH unidos por enlaces sencillos son termodinámicamente inestables y poseen una alta energía superficial, lo que conduce a la generación de superficie de  $\text{TiO}_2$  con superhidrofilicidad [20].

Una de las desventajas observadas para el uso de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  en dispositivos fotoelectroquímicos, es la gran densidad de estados que participan en las reacciones de recombinación  $\text{e}^-/\text{h}^+$  y transferencia de electrones en la interfaz electrolito-óxido, si se encuentran en la banda prohibida. Por otro lado, esta es una ventaja para la adsorción de compuestos activos redox en las superficies de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , que es de especial interés en aplicaciones de implantes dentales. Por ejemplo, las proteínas del suero, como el fibrinógeno, son quimisorbidas por un proceso de transferencia de electrones en la superficie de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . Se demostró que el comportamiento electrónico de

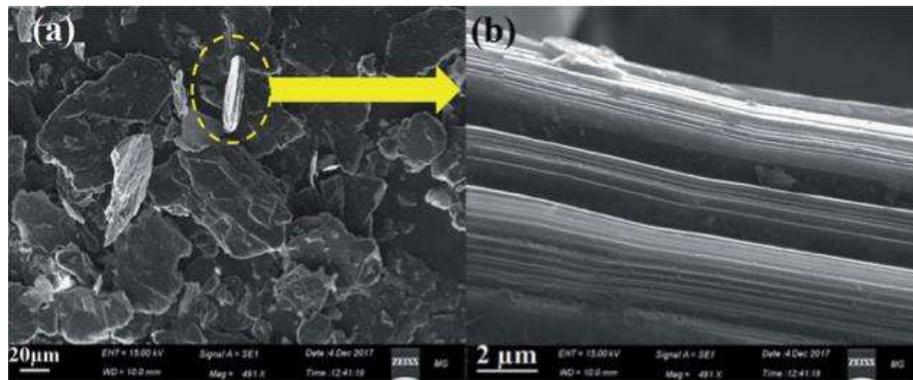
las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  afecta la trombogenicidad del fibrinógeno debido a la propiedad semiconductor del fibrinógeno, que es crucial en la vía de coagulación sanguínea. De ello se deduce que una alteración en la ubicación de la energía de Fermi y/o el tamaño de la banda de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  podría desencadenar un cambio en la adsorción y posterior descomposición de la proteína, ya que la estructura de bandas del fibrinógeno encaja en la de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  [17].

## 2.7. Caracterización del Grafito (C)

A continuación, se presenta el estado de arte para el grafito con las distintas técnicas de caracterización para conocer los detalles estructurales.

### 2.7.1. Estudios de microscopía electrónica de barrido (MEB).

La microscopía electrónica de barrido permite conocer la morfología y la estructura de los nanomateriales [19]. Sherif y col. [17] analizaron el grafito mostrado en la figura 2.2a, en la cual se examina su perfil morfológico, confirmando su naturaleza en forma de escamas con la dimensión lateral en el orden de 40-80 nm. Además, la figura 2.2b muestra las micrografías, que demostraron una estructura de múltiples capas de varias  $\mu\text{m}$  de espesor. Por otro lado, Paulchamy y col. [21], observaron un comportamiento similar en la figura 2.3.



**Figura 2.2** Micrografías MEB del (a) precursor de grafito inicial y (b) la imagen ampliada de la parte marcada [21].

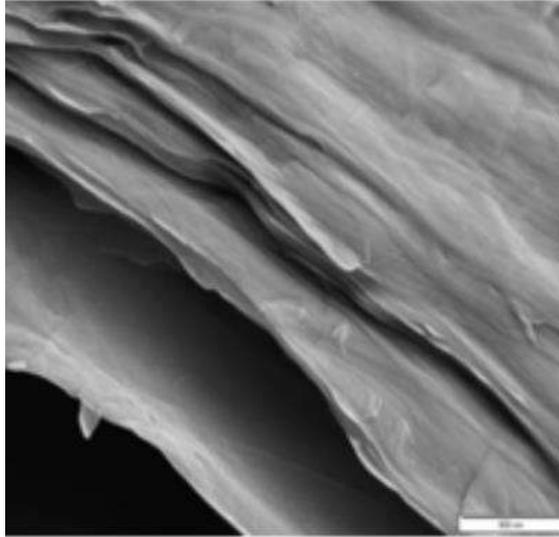


Figura 2.3 Perfil morfológico del grafito [17].

### 2.7.2. Estudios de difracción de rayos-X.

En la figura 2.4 Mehdi y col.[23] observaron los datos obtenidos a través de las evaluaciones de DRX de los materiales iniciales, revelaron que los polvos eran puros o los niveles de impurezas eran tan bajos que era imposible detectar.

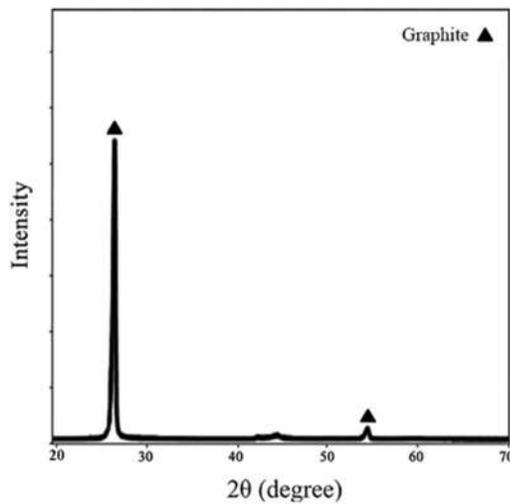
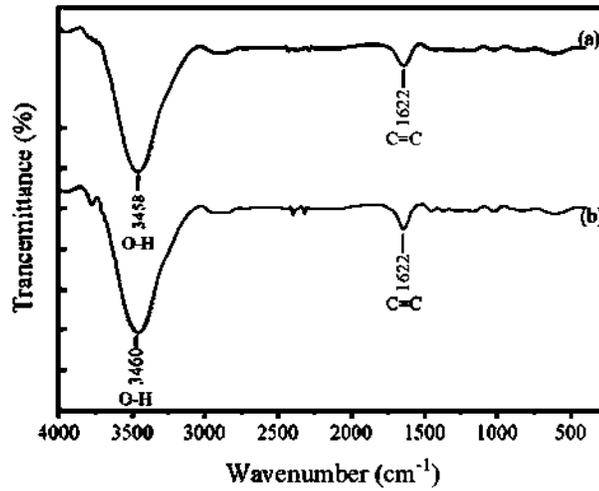


Figura 2.4 Patrón de difracción de rayos-X de grafito [23].

### 2.7.3. Estudios de espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR)

Gamaralalage y col. [25] observaron el espectro FT-IR de la muestra de grafito. Se observa en la figura 2.6 una banda ancha entre 3200 a 3700  $\text{cm}^{-1}$  que se asocia a las

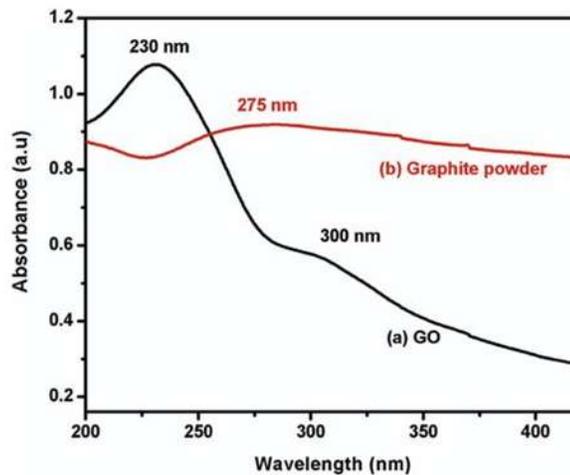
vibraciones de O-H, y una banda estrecha centrada en  $1622\text{ cm}^{-1}$  debido al estiramiento C=C de los enlaces dobles conjugados que están presentes en las capas de grafeno.



**Figura 2.6** Espectros FT-IR de (a) grafito en polvo (PG) y (b) grafito flotante (FG) [25].

#### 2.7.4. Estudios de espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis)

Theerthagiri y col. [26] examinaron el polvo de grafito mediante espectroscopía UV-Vis (figura 2.7), donde se puede observar una banda de absorción amplia alrededor de 275 nm. Vinod y col. [27] confirmaron la misma banda de absorción en 271 nm (ver figura 2.8).



**Figura 2.5** Espectro UV-Vis del (a) GO, (b) Polvo de Grafito [26].

## 2.8. Caracterización del óxido de grafeno (GO)

A continuación, se presenta el estado de arte para el óxido de grafeno con las distintas técnicas de caracterización para conocer los detalles estructurales.

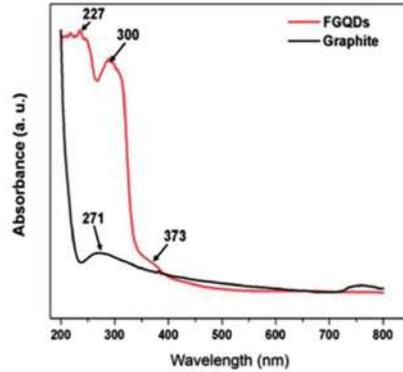


Figura 2.6 Espectro UV-Vis del Grafito [27].

### 2.8.1. Estudios de microscopía electrónica de barrido (MEB)

Shahriary y col. [28] observaron que el GO tiene una estructura en capas (ver figura 2.9), lo que proporciona películas de grafeno ultrafinas y homogéneas. Dichas películas se doblan o son continuas a veces y es posible distinguir los bordes de las hojas individuales, incluidas las áreas dobladas y arrugadas. Xie y col. [29] observan en la figura 2.10 muchas arrugas y pliegues en las hojas de GO prístinas, lo que puede atribuirse a la fuerza de Van de Waals y la interacción  $\pi$ - $\pi$  entre las hojas.

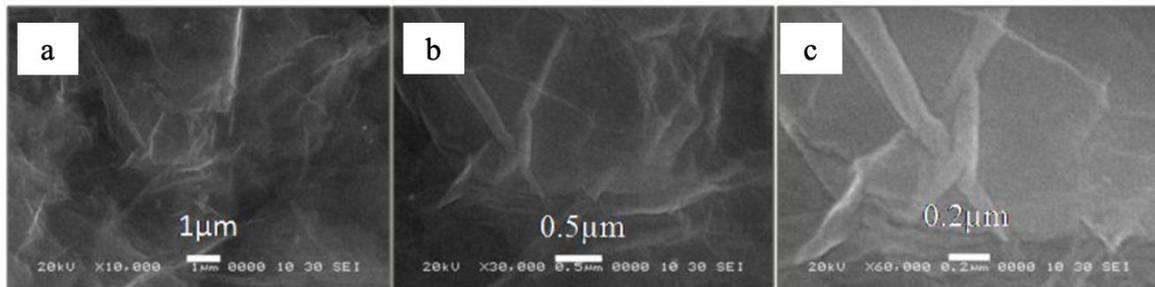
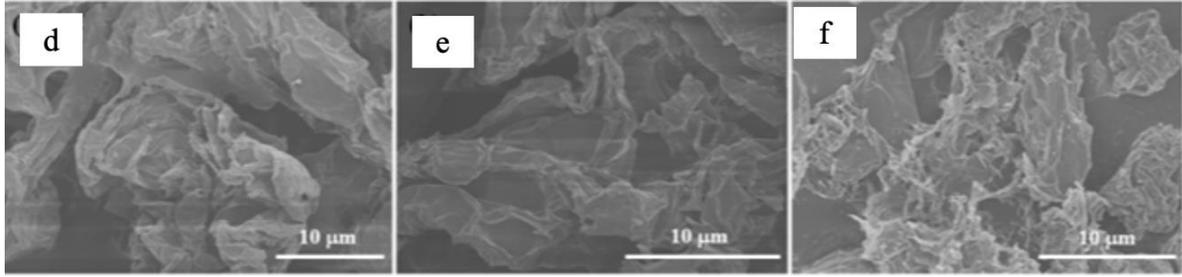


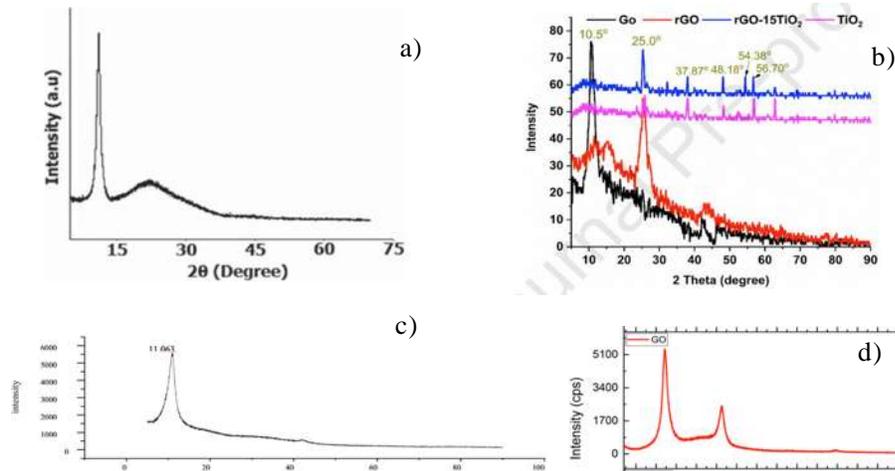
Figura 2.7 Micrografía MEB de óxido de grafeno a) 1 μm, b) 0.5 μm, c) 0.2 μm [28].



**Figura 2.8** Micrografía MEB de óxido de grafeno en diferentes zonas d-f) 10  $\mu\text{m}$  [29].

### 2.8.2. Estudios de difracción de rayos-X

Con el propósito de conocer las fases cristalinas [30], se ha utilizado la DRX. Bano y col. [31] reportaron un pico característico de GO ubicado aproximadamente en  $2\theta=11.2^\circ$  (ver figura 2.11c), mientras que Makgoba y col. [32] confirmaron el mismo pico característico a  $2\theta=11.10^\circ$ . Esto indica que el GO está oxidado y el proceso de exfoliación aumentó el espaciamiento a 0.81 nm., que corresponde al espaciado entre capas de 0.791 nm, como se muestra en la figura 2.11a, también se observa el pico de difracción que corresponde al plano (0 0 1) de GO. El gran espaciado entre capas de las láminas de GO se puede atribuir a sus grupos funcionales oxigenados adsorbidos por el duro tratamiento de oxidación del grafito, Prakash y col.[33] también confirmaron lo anterior.

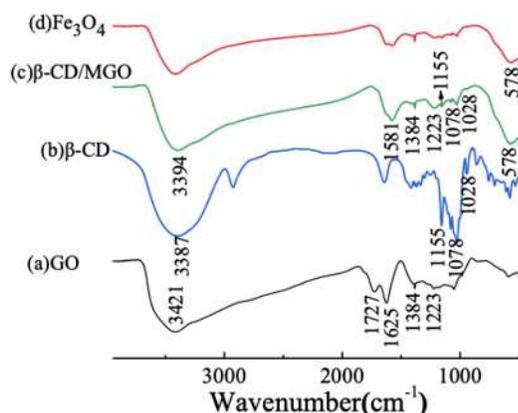


**Figura 2.9** Patrones de DRX del GO (a-d) [25, 26, 27, 29]

Atakan y col. [34] observaron un pico intenso en  $2\theta=26.12^\circ$ , en el plano de difracción (0 0 2), comentando que se han eliminado sustancialmente los grupos funcionales que contienen y, por lo tanto, la estructura cristalina de GO se convierte en rGO, Bano y col. [27] pudieron observar el pico en  $26.12^\circ$ .

### 2.8.3. Estudios de espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopía de FTIR es una técnica, en donde se genera un espectro de los movimientos oscilatorios o vibratorios de los grupos funcionales de los componentes inorgánicas y orgánicas, por lo tanto, es posible crear su identidad en los materiales [33]. Se observó en la figura 2.12, el espectro del GO, donde se reveló las bandas características de los grupos funcionales que contienen O, ubicadas en  $1053\text{ cm}^{-1}$  (C–O estiramiento con alcoxi),  $1214\text{ cm}^{-1}$  (estiramiento de CO epoxi),  $1627\text{ cm}^{-1}$  (C=C vibraciones de estiramiento),  $1727\text{ cm}^{-1}$  (C=O estiramiento) y  $3414\text{ cm}^{-1}$  (estiramiento O–H). Estos resultados fueron confirmados mediante Wang y col. [35] y son ilustrados en la figura 2.13, además, Kurniawan y col. [14], también presentaron los mismos grupos funcionales.

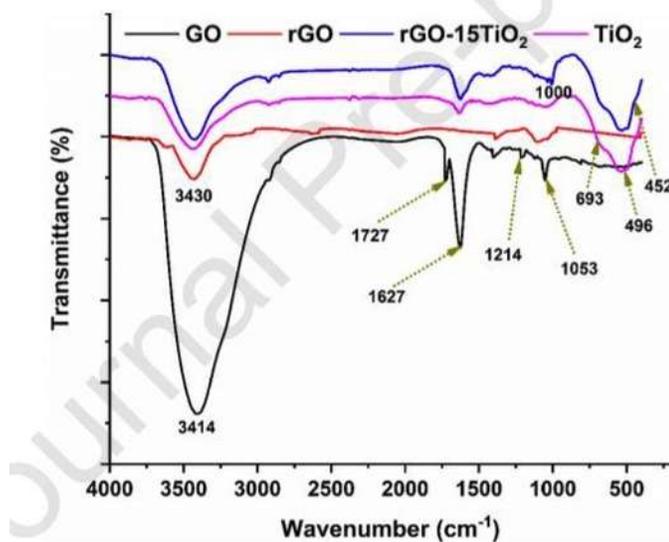


**Figura 2.10** Espectroscopía FT-IR del (a) GO, (b)  $\beta$ -CD, (c)  $\beta$ -CD/MGO, (d)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [35].

### 2.8.4. Estudios de espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis)

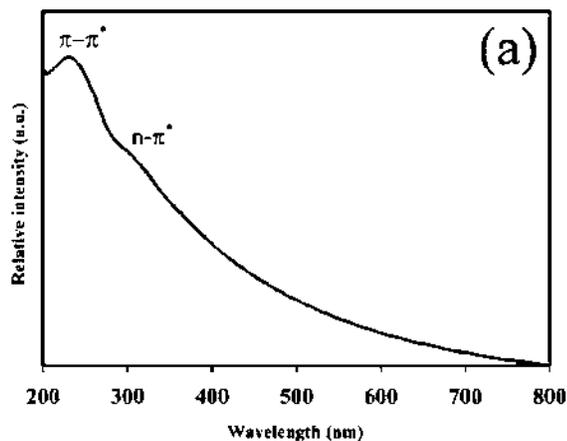
La espectroscopía UV-Vis es la espectroscopía de absorción o espectroscopía de reflectancia que está activa en la región ultravioleta-visible. Provoca la transición de

electrones entre el estado fundamental y el estado de alta energía, cuya banda prohibida cae en la región UV-Vis.

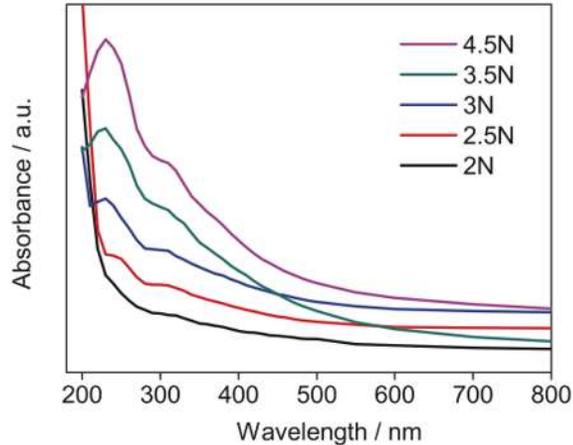


**Figura 2.11** Espectroscopía FT-IR del GO, rGO, rGO-15TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> [14].

La región ultravioleta cubre la longitud de onda de 190 a 380 nm, mientras que la región visible cubre de 380 a 750 nm. Leila y col. [28] observaron en la figura 2.14 que el óxido de grafeno (GO) muestra una banda de absorción máximo aproximadamente en 237 nm que se asigna a la transición  $\pi-\pi^*$  de los enlaces CC atómicos y una banda en aproximadamente en 300 nm debido a las transiciones  $n-\pi^*$  de enlaces CC aromáticos. Resultados similares se obtuvieron en el trabajo de Lai y col. [36] donde se observaron en la figura 2.15 las mismas bandas de plasmón.



**Figura 2.12** Espectro UV-Vis del GO [28].



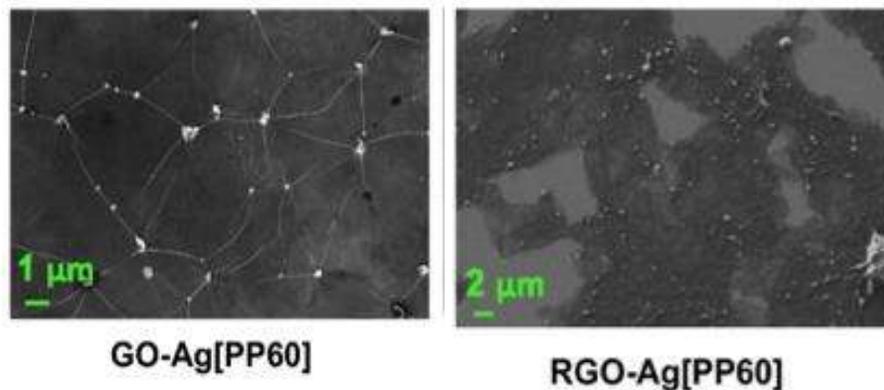
**Figura 2.13** Espectro UV-Vis de dispersiones acuosas del GO [36].

## 2.9. Caracterización del híbrido Ag/GO

A continuación, se presenta el estado del arte para el híbrido Ag/GO con las distintas técnicas de caracterización para conocer los detalles estructurales.

### 2.9.1. Estudios de microscopía electrónica de barrido (MEB)

Jagiello y col. [37] visualizaron la morfología del híbrido Ag/GO, la figura 2.16 muestra la presencia de partículas de Ag en la película de GO, que formaron pequeños aglomerados, comparables a los presentes en el Ag/GO. En este mismo artículo se habla acerca del rGO, donde se puede comparar las diferentes formas en las que se depositaron las Nps Ag en el rGO, las partículas de Ag estaban presentes en todo el volumen, aunque formaron aglomerados más grandes.

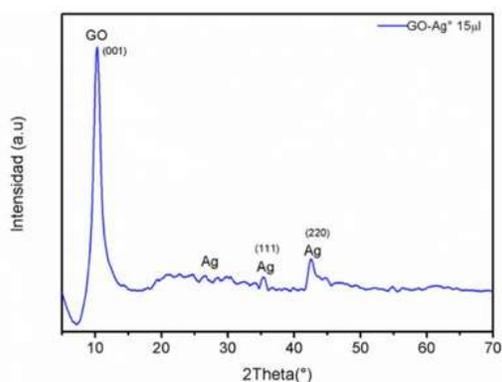


**Figura 2.14** Imágenes del MEB de los compósitos GO-Ag y rGO-Ag [37].

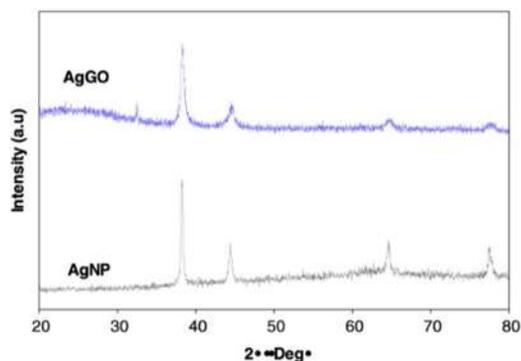
### 2.9.2. Estudios de difracción de rayos-X

En la figura 2.17 Nascir y col. [38] funcionalizaron el GO depositando Nps de Ag, el pico ubicado a  $43.0^\circ$  muestra una variación de señal que indica la presencia de nanopartículas metálicas en el sistema Nps Ag/GO. También se observaron dos picos más, a  $35^\circ$  y  $26^\circ$ , sugiriendo la estabilización de las láminas de GO que posiblemente sea, debido a la incrustación de las Nps de Ag en la estructura carbonosa. Por otro lado, la aparición de una deformación o ensanchamiento de los picos a  $26^\circ$ ,  $35^\circ$  y  $43.01^\circ$  indica un restablecimiento de la hibridación  $sp^2$ , lo que se atribuye a que las Nps de Ag contribuyen en la reducción de GO.

En la figura 2.18 Chook y col. [39] observaron picos de difracción en Ag/GO en  $38.1^\circ$ ,  $44.3^\circ$ ,  $64.5^\circ$  y  $77.4^\circ$  que representan los planos cristalográficos de (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) y (3 1 1) para la plata cúbica centrada en las caras. Estos han confirmado aún más la formación de cristales de Ag en ambas muestras utilizando el método de irradiación de microondas.



**Figura 2.15** Espectro de DRX del sistema GO-Ag [38].



**Figura 2.18** Patrones de DRX para AgNP y AgGO [39].

### 2.9.3. Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR)

Yuan y col. [40] observaron en la figura 2.19 que la intensidad del grupo O-H para el híbrido Ag/GO está muy debilitada, lo que sugiere que los grupos O-H reducen los iones  $Ag^+$ .

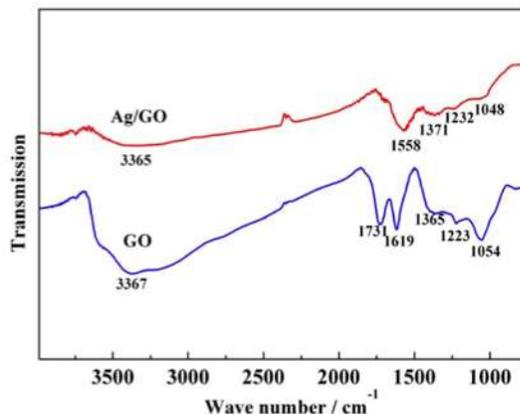


Figura 2.19 Espectrograma del nanocompósito GO, Ag/GO [40].

#### 2.9.4. Estudios de espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis)

En la figura 2.20 Jang y col. [41] observaron la banda convencional de Nps Ag en 400 nm correspondiente a la transición electrónica  $n-\pi^*$ , que se asocian a la formación de Nps Ag. En la figura 2.20 Khalil y col. [42] tuvieron resultados similares, ya que observaron la aparición de la banda de absorción de 410 nm que indica la formación de Nps Ag en el híbrido.

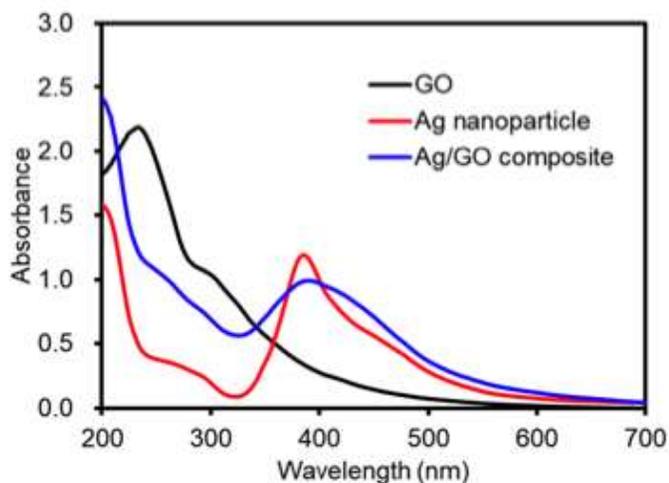


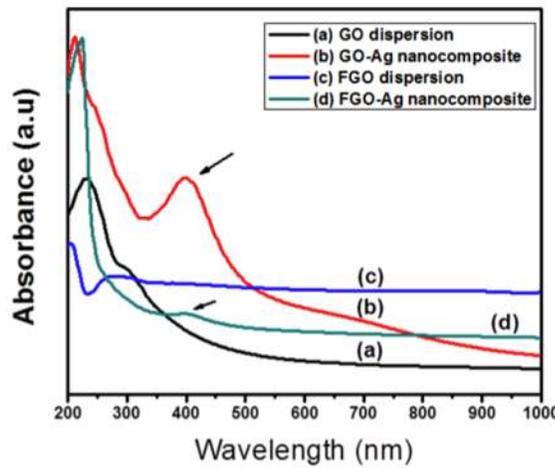
Figura 2.20 Espectro de UV-Vis de los compósitos GO, Ag, Ag/GO [41].

#### 2.10. Estudios de la degradación fotocatalítica

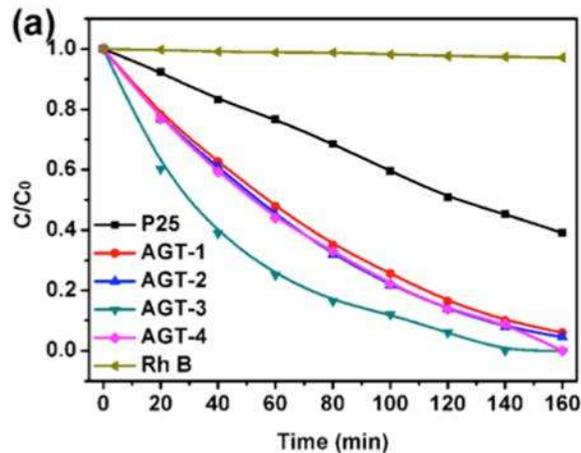
Ran y col.[43] midieron la actividad fotocatalítica que fue realizada midiendo la fotodegradación del híbrido Ag/r-GO/TiO<sub>2</sub> en Rh-B, bajo irradiación solar simulada a

temperatura ambiente. En la figura 2.21 se observa que se degradó aproximadamente 80% en 1 h. Bakhtiar y col. midieron la fotodegradación del AM con GO, en función del tiempo de irradiación bajo luz solar. En este estudio se diluyó 0.05 mM en 100 ml de agua desionizada, donde se mostró una fotodegradación de 68.68% en 1 h.

En la figura 2.22 se puede comparar los estudios, no es sorprendente que Ran y col. [43] obtengan mejores resultados ya que el híbrido tiene un comportamiento que se relaciona principalmente con las heterouniones efectivas formadas entre estos nanomateriales y el  $\text{TiO}_2$ . El GO es un buen adsorbente y la Ag atrapa los electrones soportados en  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador para el proceso de fotocatalisis.



**Figura 2.21** Espectro de UV-Vis de los compósitos (a) GO, (b) GO-Ag, (c) FGO y (d) FGO-Ag [42].



**Figura 2.22** Estudios de espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis) [43].

### CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La metodología experimental es una parte esencial de cualquier trabajo de investigación. Aquí se presenta la metodología que hay que seguir, para llevar a cabo el trabajo y lograr los objetivos señalados en la parte introductoria del mismo. Además, se describen las técnicas y equipos utilizados en el proyecto. En la figura 3.1 se muestra el diagrama general del proceso experimental seguido en este trabajo.

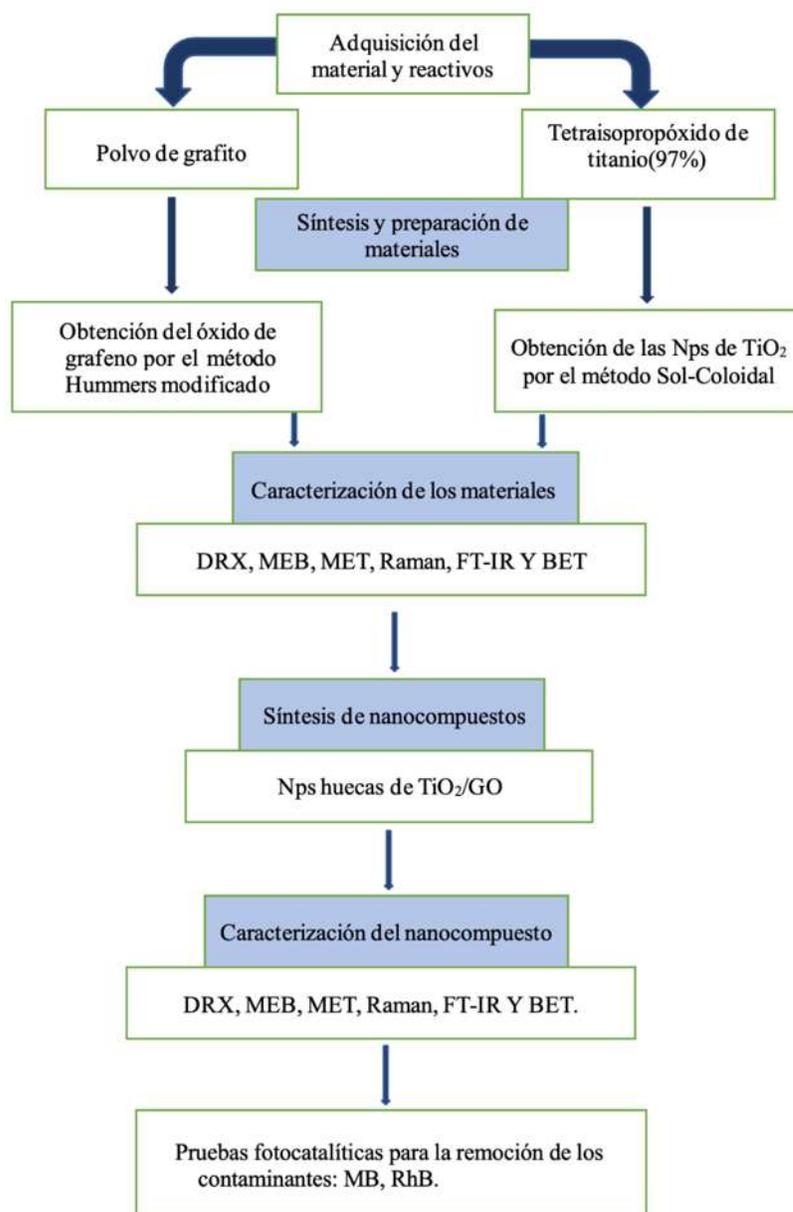


Figura 3.1 Ruta experimental realizada en este trabajo.

### 3.1. Reactivos

Los siguientes reactivos, adquiridos de Sigma-Aldrich, fueron utilizados: polvo de grafito (99.4%), tetraisopropóxido de titanio al 97% ( $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ ), azul de metileno ( $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$ ), rodamina-B ( $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$ ). De igual forma, los siguientes reactivos fueron adquiridos de J.T. Baker: ácido sulfúrico al 98% ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), nitrato de sodio al 99.9% ( $\text{NaNO}_3$ ), permanganato de potasio al 99.5% ( $\text{KMnO}_4$ ), peróxido de hidrógeno al 99.5% ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), ácido clorhídrico con un porcentaje de pureza entre 36.5%-38.0% ( $\text{HCl}$ ), etanol al 95% ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), éter al 99.7% ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ), alcohol isopropílico al 99.9% ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ), ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), polivinil-pirrolidona ( $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$ ), borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ), ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) y agua desionizada ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

### 3.2. Procedimiento para realizar el híbrido $\text{TiO}_2$ -Ag/GO

#### 3.2.1. Procedimiento de la síntesis de grafeno

En primer lugar, se preparó una solución (a), para lo cual se añadió ácido sulfúrico concentrado (36 ml) a una solución de ácido fosfórico (4 ml), y se agitó por 5 min, después se añadió el grafito (0.3 g, un equivalente en peso). Posteriormente, se añadió poco a poco el permanganato de potasio (1.8 g, 3 equivalente en peso). La reacción se calentó a 45 °C y se agitó durante 12 h.

En seguida se preparó una solución (b), de agua desionizada (40 ml) y peróxido de hidrógeno al 30% (0.3 ml) y se dejó congelar a 0 °C por 12 h, para conservar la temperatura por debajo de 20 °C y después agregarla a la solución (a). El filtrado se centrifugó a (4000 rpm por 4 h) y se decantó el sobrenadante.

A continuación, el material sólido restante se lavó sucesivamente con 200 ml de agua, 200 ml de ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ ) al 30% y 200 ml de etanol. Para cada lavado, se centrifugó a 4000 rpm durante 4 h y el sobrenadante decantado. El material que quedó, después de este prolongado proceso de lavado múltiple, se coaguló con 200 ml de éter y la suspensión resultante se filtró sobre una membrana de PTFE con un tamaño de poro de 0.45  $\mu\text{m}$ . El sólido obtenido sobrante se filtró, y se secó durante la noche a 60 °C, obteniendo 0.6 g de producto.

### 3.2.2. Procedimiento de la síntesis de Ag/GO

A continuación, una vez preparado el óxido de grafeno, se sintetizaron las Nps de Ag en GO. Utilizando un vaso de precipitado con 10 ml de GO, se adicionaron 10 ml de  $\text{AgNO}_3$  en solución preparada a 7 mM en 100 ml de agua desionizada, posteriormente se añadió 0.0075 g de  $\text{NaBH}_4$  y 0.11 g de PVP.

### 3.2.3. Procedimiento de la síntesis de $\text{TiO}_2$

Para la síntesis de las Nps  $\text{TiO}_2$  se prepararon las siguientes soluciones:

1. **Solución 1:** 0.09 g de tetraisopropóxido de titanio (TTiP) en 10 ml de alcohol isopropílico al 99.9%.
2. **Solución 2:** 0.11 ml de agua desionizada en 10 ml de alcohol isopropílico al 99.9%.

Siguiendo los pasos básicos para la reacción de hidrólisis, como ya lo reportaron Cachú y col. [44], se añadió la solución 2 a la solución 1, mediante una dosificación aproximada de 1 gota cada 10 s, empleando agitación moderada a temperatura ambiente. Se dejó transcurrir un tiempo de 2 h después de iniciar el goteo, una vez transcurrido ese tiempo, se añadió directamente 0.0135 g de PVP a la solución, y se dejó transcurrir 1 h.

Los vasos de precipitado fueron envueltos completamente con papel aluminio para evitar reacciones indeseadas ya que se trata de un fotocatalizador. Posteriormente, se agregaron agentes modificadores de pH, siendo estos: ácido acético y dietilentriamina, mediante una dosificación aproximada de 1 gota cada 10 s, hasta llegar a un pH de 4 y de 10 respectivamente (el pH inicial debe ser 7).

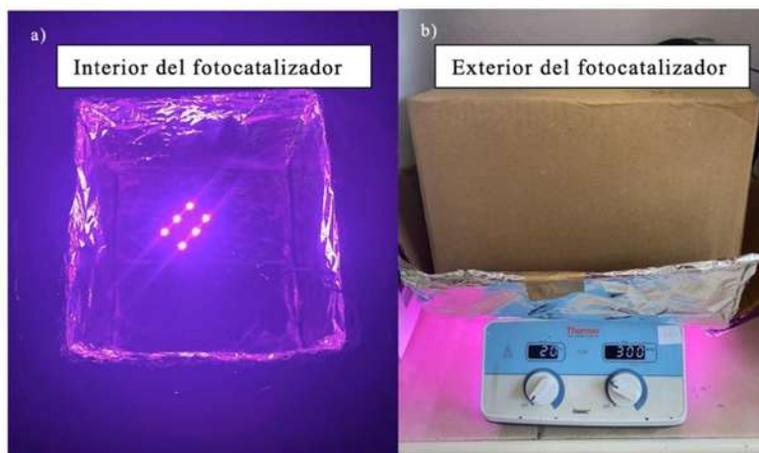
Se realizaron 4 lavados con alcohol etílico mediante centrifugado a 7,000 rpm, durante 20 min, para eliminar rastros de compuestos no deseados, después, cada lavado permaneció en baño ultrasónico durante 1 min, en el momento en que la solución 1, se sometió al baño ultrasónico, esta se tornó de un color completamente transparente, debido a que el alcohol metílico, actúa mejor como solvente frente al alcohol isopropílico, además se observó la precipitación de un polvo blanco. Los precipitados dispersados en 15 ml de alcohol etílico en baño ultrasónico durante 1 min se trasladaron a vasos de precipitado de 50 ml,

posteriormente, se agregó toda la solución al híbrido Ag/GO. Los vasos se recubrieron con papel aluminio, previamente descontaminado con alcohol etílico y se etiquetaron para pasar a un horno de secado a 60 °C durante 24 h.

### 3.3. Procedimiento de la degradación fotocatalítica

Primero, las muestras fueron secadas a 60 °C por 24 h, para remover la humedad que pudiera tener, la muestra y los tiempos de degradación empleados fueron GO, Ag-GO, TiO<sub>2</sub>-Ag/GO fue de 20 min, 40min 60min, 1 h 20min, 1 h 40 min y 2h, para así tener un rango sucesivo del análisis de degradación. Cada una de las muestras se midieron en el Uv-Vis en un rango de 200 a 800 nm.

Se preparó una caja de cartón con 70 cm<sup>3</sup> (figura. 3.2 a), se cubrió el interior de la caja con papel aluminio (figura 3.2 b) para ayudar al aislamiento y reflexión de la luz, esto ayuda a que la eficacia del catalizador sea la adecuada y se pueda obtener un buen proceso de fotocatalisis. En la parte interna de la caja, se colocaron seis leds de luz visible, con una potencia de 3 Watts y corriente de 700 mA, a un ángulo de iluminación de 180 grados y una longitud de onda entre 400-840 nm. En el interior de la caja, se colocó el vaso de precipitado conteniendo los compósitos GO, Ag-GO y TiO<sub>2</sub>-Ag/GO y los contaminantes AM y RhB, sobre un agitador magnético. Para evaluar la eficacia del proceso fotocatalítico, se utilizó espectroscopía de UV-Vis, donde se estudiaron los contaminantes antes y después de la fotodegradación.

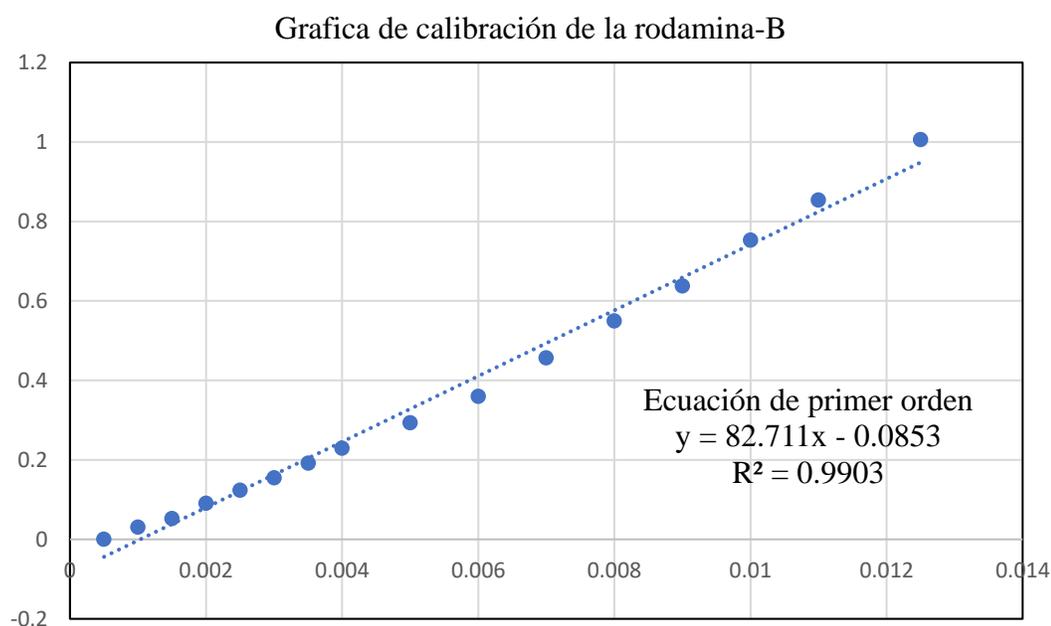


**Figura 3.2** a) Interior del fotocatalizador, b) Exterior del fotocatalizador.

### 3.4. Procedimiento para las curvas de calibración

Se emplearon diferentes colorantes orgánicos disueltos en agua para realizar los experimentos de fotocatalisis con la finalidad de comparar el efecto de este proceso en los nanomateriales sintetizados.

Para determinar la actividad fotocatalítica de los compósitos se realizaron gráficas de tiempo contra concentración, las cuales permiten observar de manera clara los compósitos con mayor actividad de las reacciones de degradación tanto para la rodamina-b (RhB) y azul de metileno (AM). Las concentraciones se midieron de forma indirecta haciendo uso de una curva de calibración previamente preparada que compara la concentración contra la absorbancia. La figura 3.3 muestra un comportamiento lineal el cual se ajustó mediante la ecuación de primer orden  $y = 88.711x - 0.0853$  con un coeficiente de correlación  $R^2 = 0.9998$ . La figura 3.4 muestra un comportamiento lineal el cual se ajustó mediante la ecuación de primer orden  $y = 144.24x - 0.155$  con un coeficiente de correlación  $R^2 = 0.9654$ . Se realizaron las curvas de calibración para determinar la cantidad de contaminante removido de cada híbrido como se muestran en las figuras 4.18 y 4.18 para cada colorante respectivamente.



**Figura 3.3** Curva de calibración de RhB.

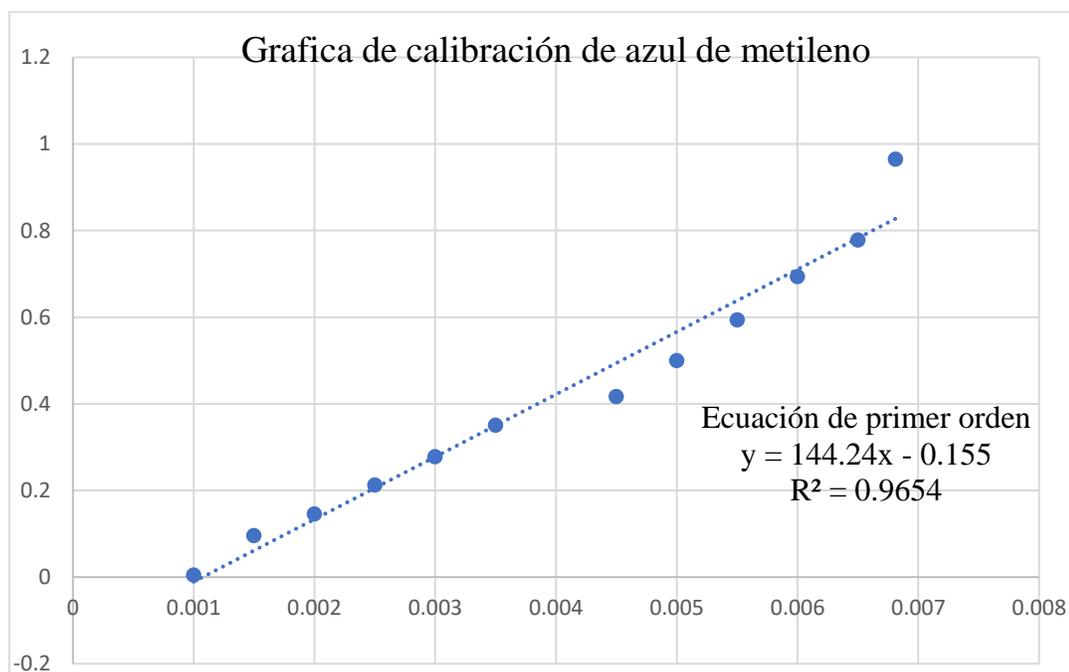


Figura 3.4 Curva de calibración de AM.

### 3.5. Experimentos efectuados.

En la Tabla 3.1, se presentan los experimentos que se realizaron en el presente trabajo, para la obtención de Nps de TiO<sub>2</sub>, como se aprecia las variables principales a evaluar fueron: la concentración de los reactivos, temperatura de la solución, tiempo de agitación, además, se evaluó el tamaño y la distribución de las Nps de TiO<sub>2</sub> depositadas en el GO.

Tabla 3.1 Variables utilizadas en los experimentos.

Etapa 1		Etapa 2	
velocidad de agitación (RPM)	AgNO <sub>3</sub> (mM)	velocidad de agitación (RPM)	C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> Ti
100	0.5	100	0.5
200	2.5	200	4
300	4.5	300	7.5
400	6.5	400	11
500	8.5	500	14.5

### **3.6. Caracterización de los nanomateriales**

Con la finalidad de conocer la estructura, morfología, área superficial, fases presentes, así como grupos funcionales, los materiales producidos fueron caracterizados mediante las siguientes técnicas: DRX, MEB, espectroscopías UV-Vis y FT-IR.

### **3.7. Espectroscopía de absorción ultra-violeta-visible (UV-Vis)**

A través de esta técnica, se obtuvieron, en forma rápida, los resultados derivados de la síntesis de los materiales GO, Ag/GO, TiO<sub>2</sub>-Ag/GO, por esta técnica se comprobó la formación de GO, así como la deposición de los híbridos Ag/GO y TiO<sub>2</sub>-Ag/GO, debido a que los dos híbridos presentan el fenómeno de resonancia de plasmón superficial, que es típico de estos nanomateriales. También se observaron sus bandas características mediante el equipo Espectrofotómetro Uv-visible Mod. Ve-5600uv con una longitud de onda de 200 a 800 nm. Para este estudio del GO en solución, se utilizó 1 ml, por cada 4 ml de agua desionizada. Para las pruebas fotocatalíticas se utilizaron 0.25 g de GO, Ag/GO, TiO<sub>2</sub>-Ag/GO con 5 ml de la solución de AM y RhB en una celda de cuarzo.

### **3.8. Difracción de rayos-X (DRX)**

Para determinar la estructura cristalina de los híbridos se realizó un análisis de difracción de rayos-X, para comprobar la reducción del GO, así como la deposición de los híbridos. Para esta finalidad, se utilizó un difractómetro Bruker modelo D8 ADVANCE a 40 kv y 40 mA, en un rango angular  $2\theta$  de 5 a 90°, con un tiempo por paso de 0.6 segundos e incremento de 0.020°, todos los nanomateriales se secaron en un horno a 60 °C para obtener los polvos.

### **3.9. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)**

Se realizaron estudios de microscopía electrónica de barrido (MEB), para estudiar la morfología de los nanomateriales, se analizó el tamaño y la forma de las partículas bajo diversas ampliaciones, así mismo, se realizaron mapeos químicos a las mismas ampliaciones por espectroscopía de energía dispersa (EDS), para así comparar las

características morfológicas de los mismos usando el equipo JEOL modelo JSM-7600F FEG-SEM.

### **3.10. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR)**

Se utilizó la espectroscopía de FT-IR, utilizando un equipo Bruker modelo Tensor 27 para evaluar la presencia de los grupos funcionales en las muestras GO, Ag/GO, TiO<sub>2</sub>-Ag/GO, a partir de los espectros vibracionales obtenidos en el rango de medición de 3500 a 300 cm<sup>-1</sup>, se elaboraron pastillas con bromuro de potasio (KBr) y se emplearon las muestras secas. Este análisis se basa en la excitación vibratoria de enlaces moleculares por absorción de energía de luz infrarroja.

### **3.11. Pruebas fotocatalíticas de los híbridos**

Las pruebas fotocatalíticas, se aplicaron para GO, Ag/GO y TiO<sub>2</sub>-Ag/GO. Se preparó una solución madre de 1 hasta 0.005 mM de ambos colorantes y se midió la absorbancia en el rango de longitudes de onda de 200 a 800 nm, para lo cual, se tomó de referencia la molaridad de 0.0125 mM, para registrar una absorbancia cercana a uno, que será el punto de partida para iniciar con las pruebas fotocatalíticas.

Mediante la ecuación 3.1 de la recta obtenida en la Figura 3., se puede conocer la concentración del contaminante en cada prueba de fotocátalisis, para cualquier tiempo t. Se utilizó la ecuación 3.1 para conocer el porcentaje de remoción del contaminante.

$$\% \text{Remoción} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (3.1)$$

Para llevar a cabo la prueba de remoción de los contaminantes por fotocátalisis se procedió de la siguiente manera: Se utilizaron dos soluciones de 5 ml de RhB y AM con una relación molar de 0.0125 y 0.0078125 mM, respectivamente. De los ensayos de fotocátalisis realizados usando los híbridos, fueron obtenidos los perfiles de absorbancia.

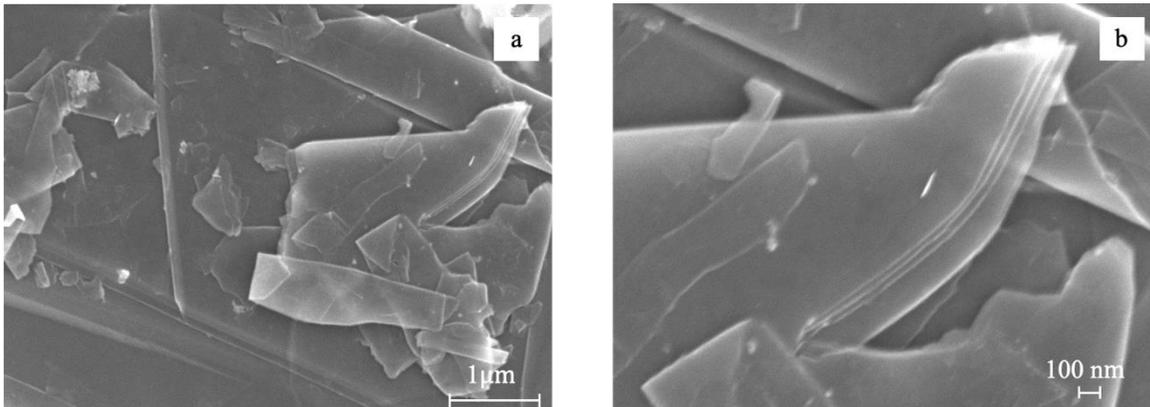
## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos del proyecto de investigación, así como, la discusión de estos.

### 4.1. Caracterización del grafito precursor

#### 4.1.1. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

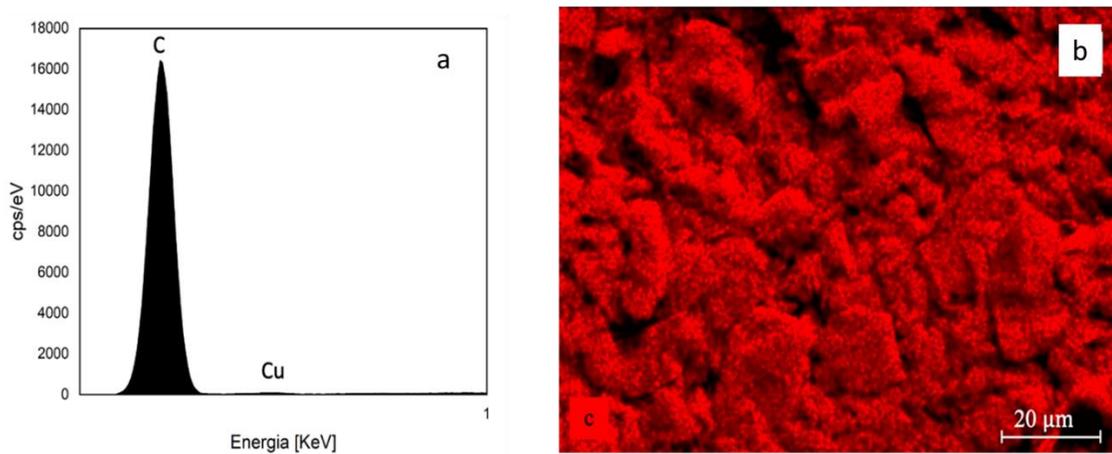
En la Figura 4.1a-b se muestra el grafito escamoso tal como se recibió, que está compuesto únicamente de hojuelas grandes y continuas, que son características morfológicas típicas del mismo. En la Figura 4.2a se presenta el espectrograma de EDS del grafito, en donde se muestran los elementos C y Cu, el primero correspondiente al grafito comercial y el segundo al porta-muestras, que indica que el material de partida presenta buena pureza. La figura 4.2b corresponde al mapeo químico realizado en una zona de la muestra, en el cual se aprecia, que todas las partículas están compuestas del elemento carbón.



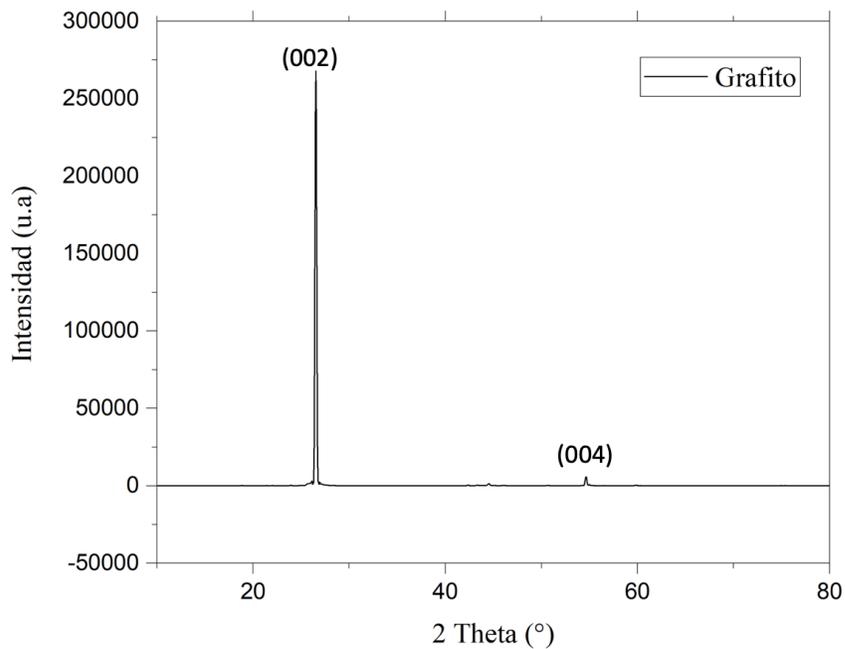
**Figura 4.1** Imágenes de MEB de los polvos de grafito comerciales registrados a: a) 20,000 X, b) 50,000 X.

#### 4.1.2. Difracción de rayos-X (DRX)

La Figura 4.3 muestra el patrón de DRX del grafito, que exhibe un pico en aproximadamente  $2\theta=26.5^\circ$ , que representa la distancia entre capas de 0.335 nm, y otro pico de intensidad relativamente baja en  $2\theta=54.5^\circ$ , ambas distancias se asignan a los planos cristalográficos (0 0 2) y (0 0 4), que corresponden a la tarjeta [99-101-2030] del grafito utilizado comercialmente.



**Figura 4.2** Análisis químico del grafito comercial efectuado por EDS; a) mapeo químico, b) análisis puntual.

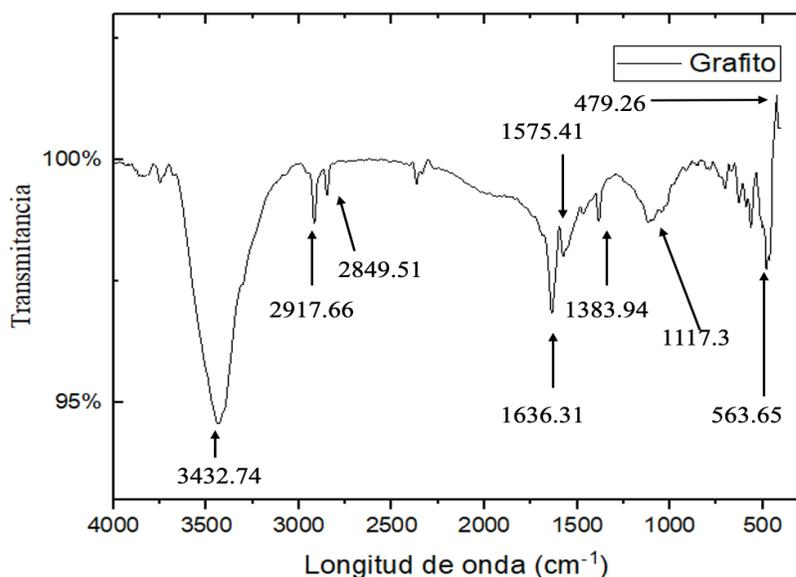


**Figura 4.3** Patrón de DRX del Grafito.

#### 4.1.3. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR)

Figura 4.4 muestra el espectro FT-IR del polvo de grafito, en el cual se observa un pico en  $3433\text{ cm}^{-1}$ , el cual pertenece a las vibraciones de estiramiento del grupo O-H, después

se pueden observar los picos entre  $2918\text{ cm}^{-1}$  y  $2850\text{ cm}^{-1}$  que pertenecen a los grupos aromáticos C-H. La presencia de bandas a  $2918\text{ cm}^{-1}$  (estiramiento C-H asimétrico en grupos  $\text{CH}_2$ ) y  $2850\text{ cm}^{-1}$  (estiramiento C-H simétrico en grupos  $\text{CH}_2$ ) sugiere que hay átomos de carbono con hibridación  $\text{sp}^3$ . En otras palabras, hay defectos notables debido a dobles enlaces hidrogenados, esto se atribuye a la morfología altamente desordenada [26]. En la **Tabla 4.1** se describen los grupos funcionales del grafito de los picos mostrados.



**Figura 4.4** Espectrograma FT-IR del grafito.

**Tabla 4.1** Grupos funcionales del grafito comercial.

Grafito	
Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupo funcional
3433	O-H
2918	C-H
2850	C-H
1636	C=C
1575	C-O
1384	C-H
1117	C-O
564	C-H

#### 4.1.4. Espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis)

En la figura 4.5 se muestra el espectro de UV-Vis, en donde se puede observar la banda ubicada a 227.5 nm; que se atribuye a las transiciones conjugadas  $\pi \rightarrow \pi^*$ , característica del GO. Se asigna otra banda situada en 292.5 nm, se asigna a la transición  $n \rightarrow \pi^*$  de los grupos carbonilo. Aunque esta banda es de intensidad muy disminuida, la oxidación también se confirmó, mediante los resultados de DRX y FT-IR. Por lo tanto, esta banda de absorción podría usarse como indicador para determinar la oxidación de GO, se puede concluir que, al compararse con el grafito, retuvo los anillos aromáticos en los planos basales, lo cual confirma su oxidación.

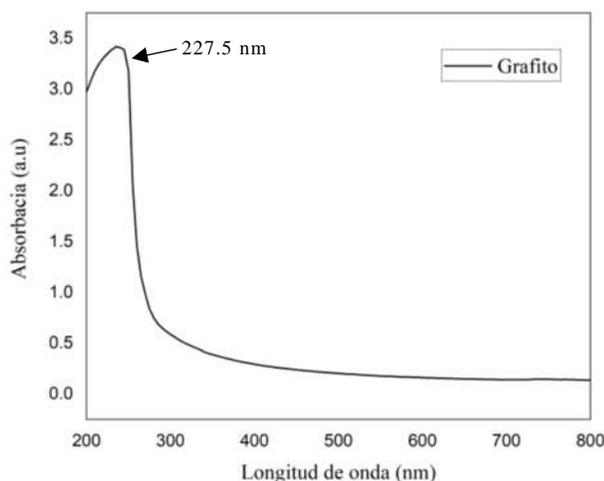


Figura 4.5 Espectro de UV-Vis del Grafito.

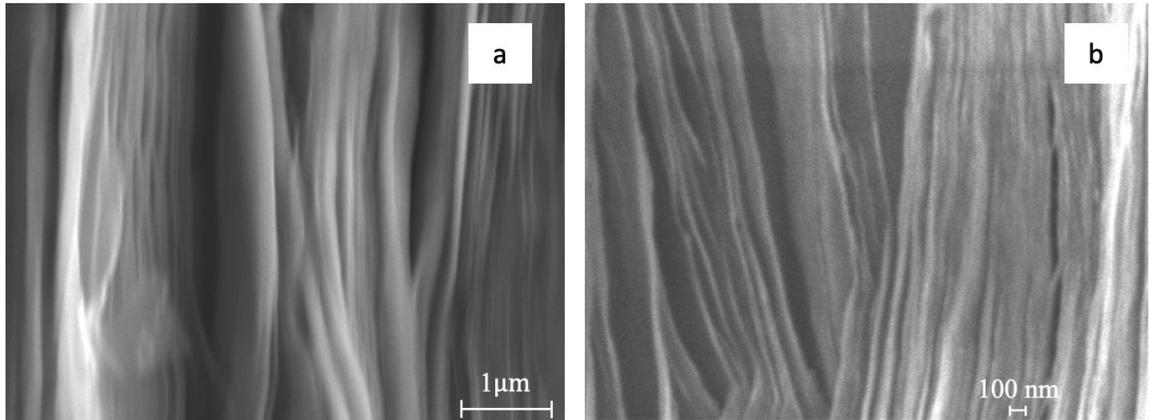
## 4.2. Caracterización del óxido de grafeno

### 4.2.1. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

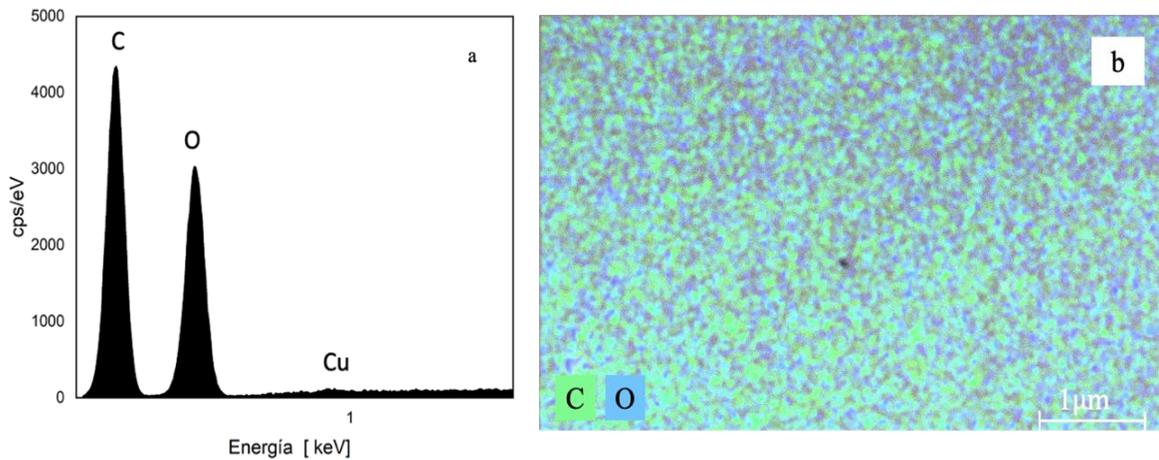
Durante la síntesis de GO, es fundamental garantizar el estado de exfoliación del material, para lo cual se realizaron estudios de la estructura morfológica y análisis químico, con la finalidad de garantizar su permanencia.

La Figura 4.6 corresponde al análisis morfológico realizado mediante MEB, en donde se observa la superficie laminar típica obtenida mediante el método Hummers, claramente

se muestra que el grafeno tiene una estructura en capas arrugadas compuesto por varias capas de apilamiento de hojas de grafeno. La Figura 4.7 presenta el espectro de EDS, el cual demuestra que se tiene los elementos de C y O, que se pueden atribuir a la presencia de grafeno.



**Figura 4.6** MEB del GO a) 20,000 X y b) 40,000 X.

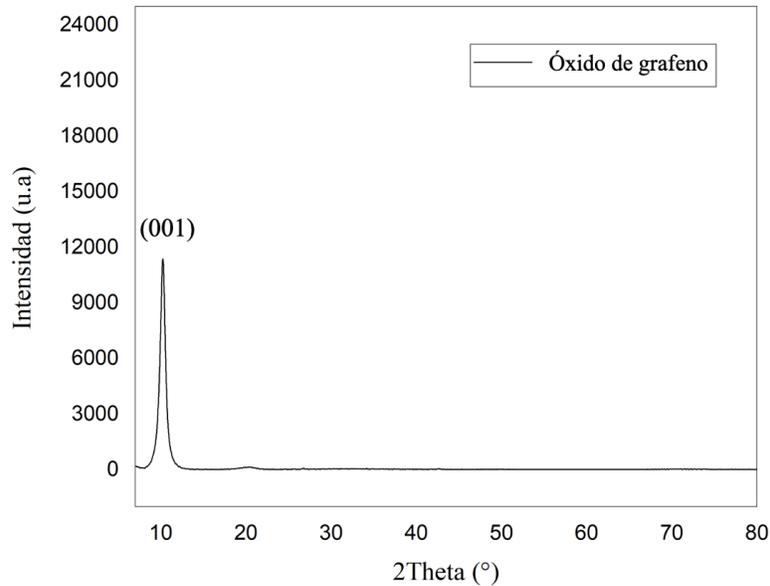


**Figura 4.7** Análisis químico del GO efectuado por EDS; a) análisis puntual, b) mapeo químico.

#### 4.2.2. Difracción de rayos-X (DRX)

La Figura 4.8, presenta el patrón de DRX correspondiente a la muestra del óxido de grafeno, en donde se observa un pico en  $2\theta=12.7^\circ$  que pertenece al plano (0 0 1), derivado

de la tarjeta [00-065-1528]. La distancia interplanar (espaciado  $d$ ) de GO se calculó utilizando la ley de Bragg dando un resultado de 0.635 nm, la gran distancia interplanar puede deberse a la oxidación del grafito que indujo la formación de grupos funcionales, también se calculó el número de capas dando como resultado 12.

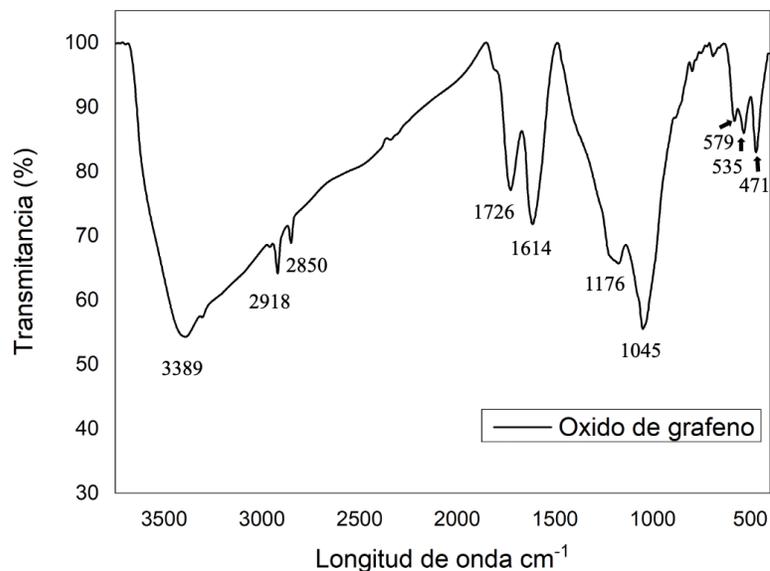


**Figura 4.8** Patrón de difracción de rayos-X del GO.

#### 4.2.3. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR)

La Figura 4.9 muestra el espectro FT-IR del polvo de óxido de grafeno. La banda de absorción a  $1614\text{ cm}^{-1}$  está relacionada con los dobles enlaces  $\text{C} = \text{C}$ , cuyo pico es más agudo que el del grafito debido a la asimetría del GO. Los picos de absorción ubicados en  $3389$  y  $1726\text{ cm}^{-1}$  se asignan al modo de estiramiento de los grupos funcionales hidroxilo y carbonilo respectivamente, en la tabla 4.2 se resumen los picos observados. La presencia de estos grupos confirma al oxígeno ocupando el borde y plano basal de GO, por lo que se puede concluir que se realizó con éxito. Al observar el grafito y el óxido de grafeno se muestra que cuando se aplica un tratamiento de oxidación sobre el material, aparecen bandas correspondientes a grupos funcionales oxigenados, lo que indica que el proceso

oxidativo fue exitoso, ya que se requiere un grado de oxidación para que se puedan depositar las Nps de Ag con mayor facilidad.



**Figura 4.9** Espectrograma FT-IR del GO.

**Tabla 4.2** Valores óxido de grafeno por FT-IR.

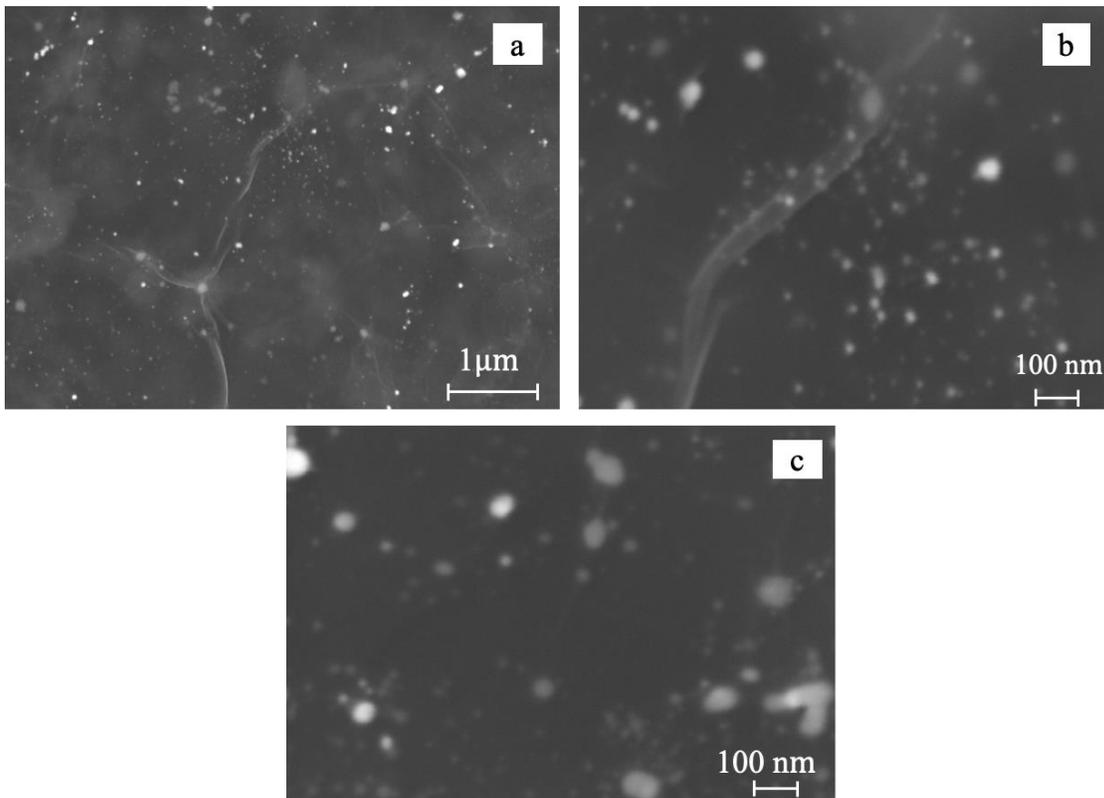
Óxido de grafeno	
Longitud de onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupo funcional
3389	O-H
2918	C-H
2850	C-H
1726	C=O
1614	C=C
1176	C-O
1045	CO-O-CO
579	C-H

### 4.3. Caracterización del híbrido Ag/GO

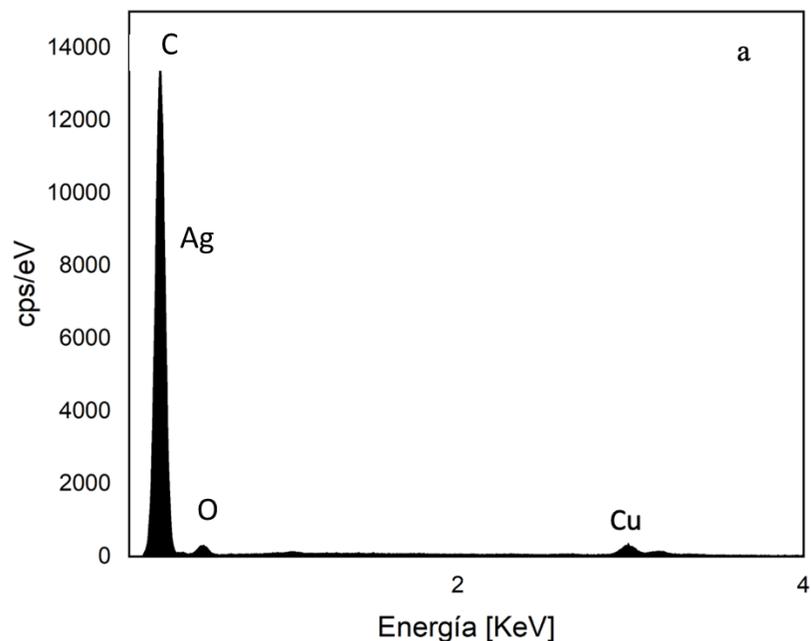
#### 4.3.1. Microscopía electrónica de barrido

Hoy en día, los compuestos de nanopartículas metálicas, especialmente los compuestos híbridos de óxido de grafeno Ag/GO, son consideradas como las nanoestructuras más admiradas, por sus diferentes propiedades entre una de ellas es la alta área superficial de las láminas GO las convierte en una plataforma apropiada para atrapar nanopartículas de

plata. Entonces se espera que la combinación de nanopartículas de plata con láminas GO tenga propiedades biológicas más deseables mejore las funciones en comparación con cualquiera de los nanomateriales individuales. Luego de confirmar la estructura del GO, se depositaron las Nps de Ag. La Figura 4.10 corresponde a un par de imágenes de MEB, que muestran nanopartículas de Ag en su mayoría esféricas y que decoran las hojas del GO. Estas partículas aparecen homogéneamente distribuidas, lo que indica que se depositaron con éxito las NpsAg en GO (NpsAg/GO). La Figura 4.11 presenta el análisis químico registrado mediante EDS de la muestra, en el cual, se observa su composición química consistente en Ag, C, y O, además, aparece el elemento Cu proveniente del porta-muestra. Estos resultados indican de igual forma, la depositación exitosa de las NpsAg en GO (NpsAg/GO).



**Figura 4.10** Imágenes de MEB del híbrido NpsAg/GO a) 20000 X y b-c) 100000 X.



**Figura 4.11** EDS del híbrido Ag/GO.

#### 4.3.2. Difracción de rayos-X

La Figura 4.12 muestra el patrón de difracción de DRX del híbrido Ag/GO. Se muestra un pico intenso que aparece en  $2\theta=11.5^\circ$  que se atribuye al plano (0 0 1) con la distancia interplanar  $d=0.635$  nm, cuyo resultado asegura la formación de GO. Similarmente, el pico en aproximadamente  $20^\circ$ , representa los planos grafíticos con grupos funcionales mínimos de oxígeno que son categorizados como óxido de grafeno reducido. Los picos de difracción que aparecen a  $38^\circ$ ,  $44^\circ$ ,  $64^\circ$  y  $77^\circ$  representan los planos cristalográficos de (111), (200), (220) y (311) para la fase cúbica centrada en las caras de la plata, que corresponde con el estándar JCPDS no. 04-0783, este resultado confirma la formación del híbrido Ag/GO.

#### 4.3.3. Espectroscopía de UV-Vis

Figura 4.13 presenta el espectro de UV-Vis de la síntesis del híbrido Ag/GO, en donde la banda de absorción característica del GO ubicada en 221 nm, muestra una disminución en comparación de la correspondiente al GO sin NpsAg [45] esto es normal a partir de la reducción del área superficial del GO, por causa de la depositación de las NpsAg.

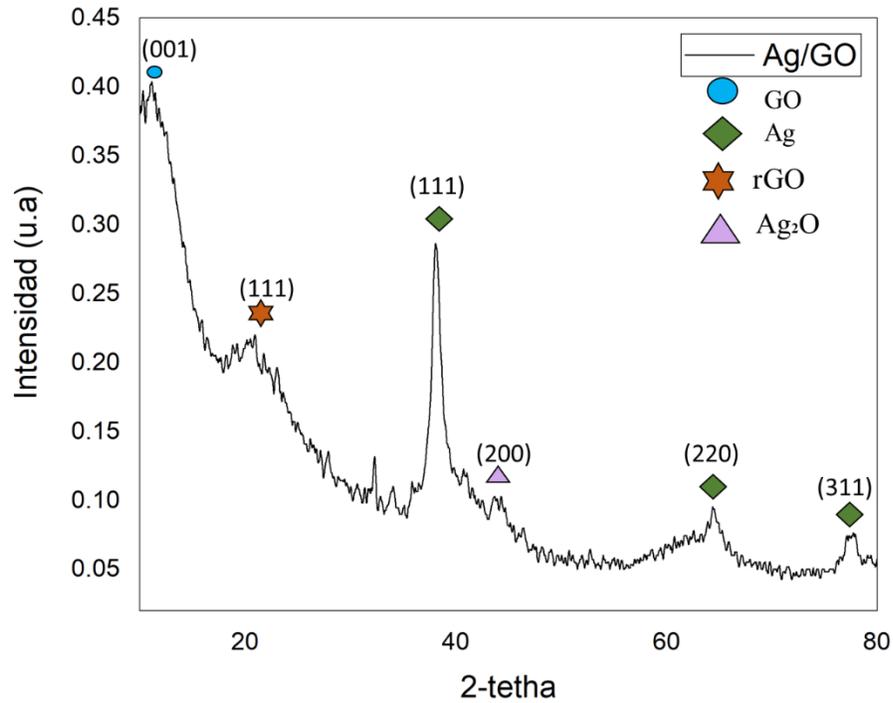


Figura 4.12 Patrón de difracción de rayos-X de las Nps Ag-GO.

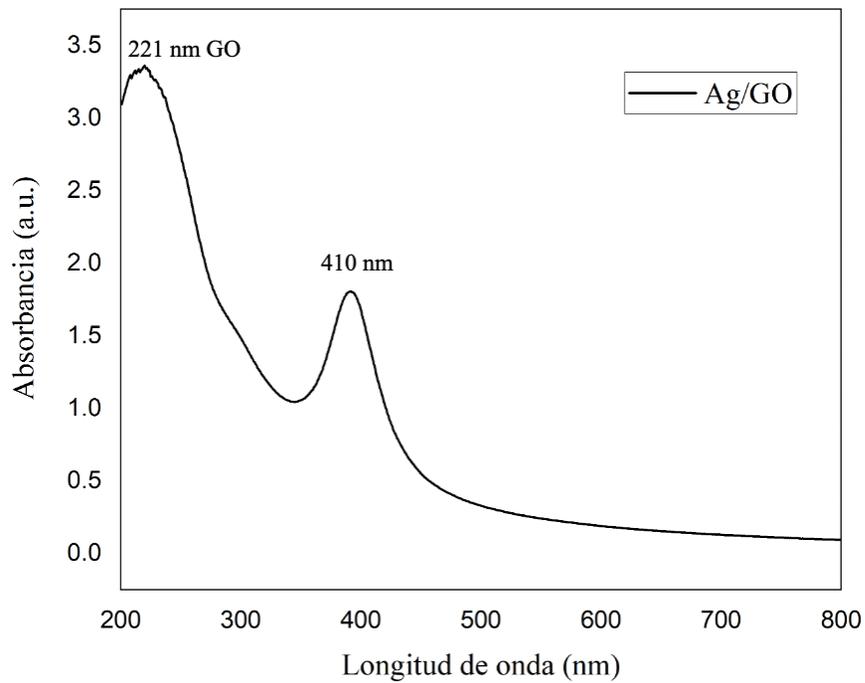


Figura 4.13 UV-Vis del Nps Ag/GO.

Además, una nueva banda de absorción aparece situada en 410 nm, que se atribuye a la resonancia del plasmón de superficial (RPS), que ocurre únicamente en la plata en forma de nanopartículas, lo que indica la formación de NpsAg en GO, se aprecia que esta banda es aguda e intensa lo que sugiere una buena proporción de nanopartículas sintetizadas.

#### **4.4. Caracterización del híbrido TiO<sub>2</sub>-Ag/GO**

##### **4.4.1. Microscopía electrónica de barrido (MEB)**

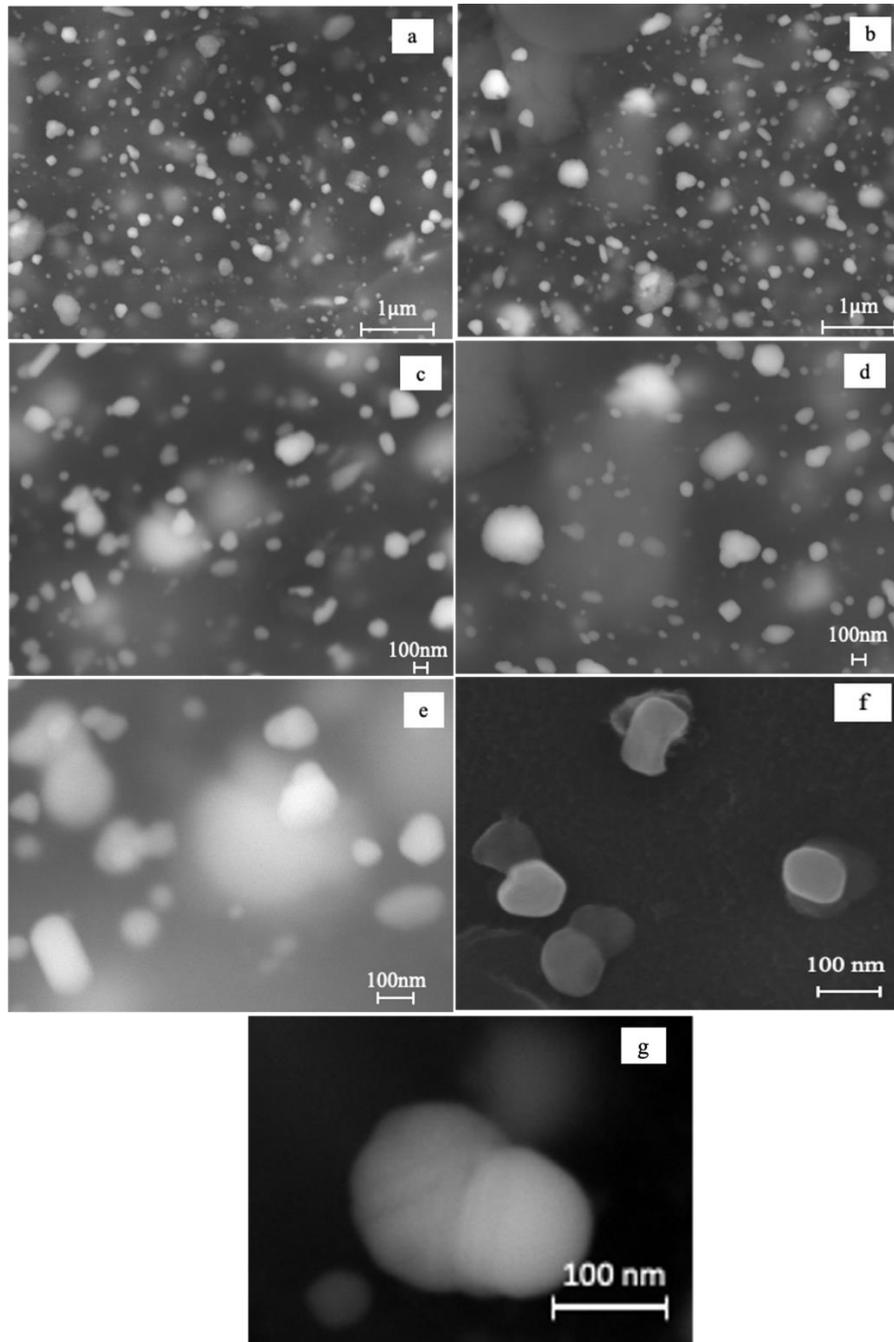
En la Figura 4.14 a-g se muestra imágenes de MEB del híbrido TiO<sub>2</sub>-Ag/GO. En la figura 4.14 a-b se presentan las imágenes a 20,000 X, donde puede apreciarse que las nanopartículas de Ag/TiO<sub>2</sub>, se dispersan uniformemente en la superficie de las láminas de grafeno y algunas de ellas están envueltas por las láminas de grafeno. Mientras que en la figura 4.14 c-d se observan imágenes a 40,000 X, en donde se aprecian los diferentes tamaños de partícula que van desde 30 hasta 250 nm.

En la figura 4.14 e-f registrada a una mayor amplificación de 100,000 X, se puede observar el contraste que corresponde a una diferencia de intensidades que se genera por diferencia del número atómico, lo que sugiere la formación de nanopartículas tipo mancuerna entre las Nps Ag y Nps TiO<sub>2</sub>, en donde, la zona más clara pertenecería a las Nps Ag y la zona más oscura a las Nps TiO<sub>2</sub>. Estas partículas se presentan para un tamaño de partícula alrededor de los 100 nm.

Se podría sospechar que las Nps TiO<sub>2</sub> presentan una fase amorfa, dado que en la mayoría de los estudios sobre la síntesis de TiO<sub>2</sub>, se debe realizar un tratamiento térmico, para alcanzar la cristalización de las fases como anatasa o rutilo, no obstante, en este estudio no se efectuó algún tratamiento térmico, por ese motivo se debe una fase amorfa, en la sección de DRX se confirma dicho suceso

La figura 4.14e, presenta una imagen a mayor amplificación, de la técnica de MEB-LABE (por sus siglas en inglés, low angle backscattered electrons), en donde se puede observar únicamente un par de partículas con la configuración tipo mancuerna y que muestra con mayor facilidad la diferencia en contraste existente entre las Nps Ag y Nps TiO<sub>2</sub>. Se debe mencionar que fue en la muestra en donde se utilizó dietilamina la que causó la formación de nanopartículas en forma de mancuerna del híbrido preparado.

En la figura 4.15 se presenta el patrón EDS del  $\text{TiO}_2\text{-Ag/GO}$ , en donde se muestra los elementos Ti, O, C, Ag y Cu, lo que indica que el híbrido se depositó de manera exitosa, y el último elemento proviene del portamuestra.



**Figura 4.14** Imágenes de MEB del híbrido  $\text{TiO}_2\text{-Ag/GO}$  a-b) 20,000 X, c-d) 40,000 X e-g) 100000 X.

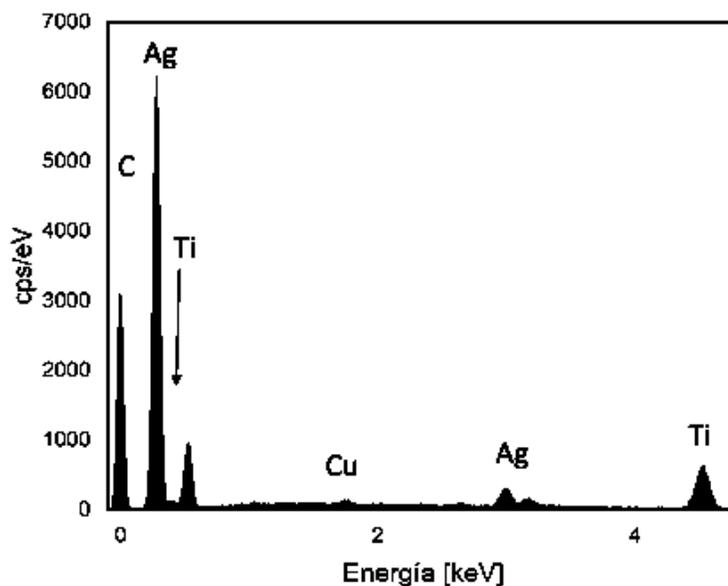


Figura 4.15 EDS del híbrido TiO<sub>2</sub>-Ag/GO.

#### 4.4.2. Difracción de rayos-X

Una vez confirmada la estructura de las NpsAg depositadas en el GO, se prosigue a la depositación de las NpsTiO<sub>2</sub>, con el fin de obtener un híbrido mejorado en sus características físicas y químicas, se conoce que estos materiales por si solos tienen aplicaciones y funciones particulares en sus diferentes sectores, por lo que con esta unión se mejoró, para hacer un material más efectivo en la degradación fotocatalítica del mismo.

Las fases cristalinas TiO<sub>2</sub>-Ag/GO fueron examinadas por los patrones de difracción de rayos-X (Figura 4.16), los picos ubicados en  $2\theta = 25.3^\circ$ ,  $38^\circ$ , pueden asignarse a los planos cristalinos de Nps TiO<sub>2</sub> (101) y (004), también se observa un pico en  $25.3^\circ$ , que se atribuye al comportamiento amorfo de las Nps TiO<sub>2</sub>, los otros picos ubicados en  $2\theta = 48^\circ$ ,  $70.1^\circ$ ,  $77^\circ$ ,  $83^\circ$ , (200), (220), (311), (222), se atribuyen a las Nps Ag, lo cual confirma la formación del compuesto TiO<sub>2</sub>-Ag/GO.

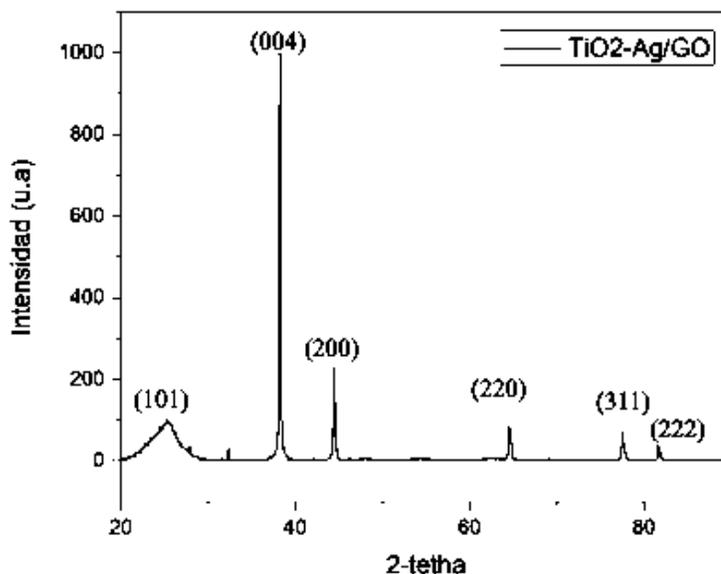


Figura 4.16 Patrón de difracción de rayos-X del TiO<sub>2</sub>-Ag/GO.

#### 4.5. Degradación de Rodamina-B por medio de los nanomateriales

Las aguas residuales que contienen pigmentos y/o tintes pueden causar serios problemas de contaminación del agua en forma de menor penetración de luz y fotosíntesis, y la toxicidad de metales pesados asociados con pigmentos y/o tintes [46].

Para lo cual se evaluó la fotólisis de la RhB en presencia de luz visible sin utilizar fotocatalizador, obteniéndose la siguiente gráfica, donde es posible observar que el colorante no tuvo degradación significativa en presencia de la lámpara.

Los ensayos de fotocatalisis de la RhB fueron realizados bajo condiciones descritas en la metodología. Fueron realizadas en total 18 corridas las cuales fueron para los compósitos GO, Ag/GO, TiO<sub>2</sub>-Ag/GO, con el contaminante RhB, utilizando un reactor casero, diseñado con diodos LED de espectro completo (400nm a 840nm).

##### 4.5.1.1. Pruebas fotocatalíticas con las películas de GO

Uno de los propósitos de la fotocatalisis heterogénea, es la remoción de contaminantes orgánicos, por un método limpio y amigable con el medio ambiente, empleando un medio

alternativo de energía como la solar; por lo tanto, los ensayos para definir las mejores condiciones de degradación de Rodamina-B fueron encontradas, mediante la siguiente metodología:

En un vaso de precipitado de 10 ml se colocaron 5 ml de la solución previamente preparada con una molaridad de 0.0125 mM, con la cual se obtiene el 1 de absorbancia y representa el 100% de la solución contaminada.

En la figura 4.17 se puede observar la degradación a varios tiempos, previamente establecidos para observar la cinética de la reacción, de donde se puede destacar que, a un tiempo de 120 minutos y una molaridad de 0.233 mM, se obtiene la mayor remoción del contaminante. Se sabe que la aplicación de GO como material fotocatalítico depende en gran medida de la modulación de grupos funcionales oxigenados. Los clústeres  $sp^2$  aislados en GO con funcionalidades C-OH o C-O-C podrían conducir a la localización de pares electrón-hueco en su plano basal.

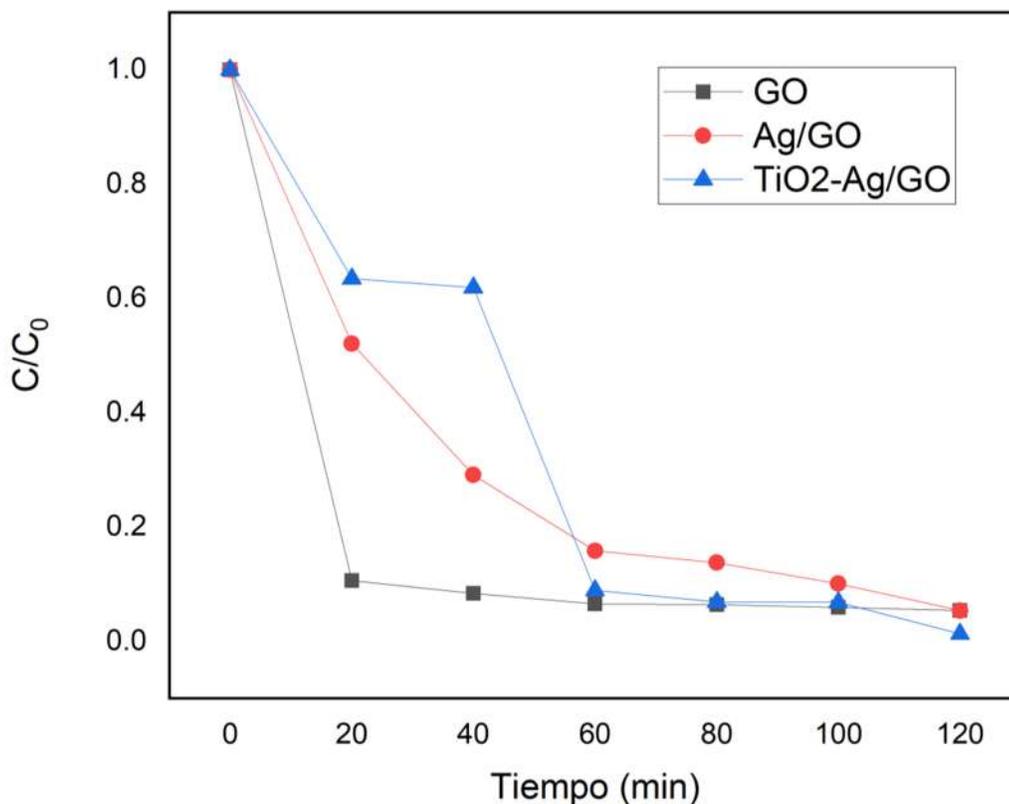
Tras la irradiación de luz, los electrones fotoinducidos ( $e^-$ ) y los huecos ( $h^+$ ) migrarían a la superficie de GO y servirían como sitios oxidantes y reductores, respectivamente, para reaccionar con los reactivos adsorbidos [47]. La **Tabla 4.3** muestra los resultados de los ensayos de degradación por tiempo del GO con RhB. muestra los resultados de los ensayos de actividad fotocatalítica de GO en RhB.

**Tabla 4.3** Porcentaje de degradación por tiempo del GO con RhB.

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Molaridad (mM)</b>	<b>% degradación</b>
<b>0</b>	0.0125	0
<b>20</b>	0.118	75
<b>40</b>	0.15	78.5
<b>60</b>	0.191	80.1
<b>80</b>	0.196	80.5
<b>100</b>	0.211	84.7
<b>120</b>	0.233	88.1

4.5.1.2. Pruebas fotocatalíticas del híbrido Ag/GO

La figura 4.18 muestra la degradación fotocatalítica de la RhB, mediante el híbrido Ag/GO contra el tiempo (min), donde se observan cambios de degradación significativos con el tiempo de reacción, mostrando que el híbrido tiene una excelente actividad fotocatalítica, donde se obtuvo un rendimiento de 97.6% en 120 min y 0.234 mM, en la **Tabla 4.4** se observa de manera más detallada los resultados.



**Figura 4.18** Cinética de reacción de la Rodamina-B

Se puede destacar que el dopaje de NpsAg fue adecuado ya que ha sido reportado que inhibe la recombinación de  $e^-$  y  $h^+$  y, por lo tanto, acelera la degradación de RhB. Por el contrario, el dopaje excesivo con NpsAg podría disminuir la capacidad fotocatalítica del Ag/GO [48].

Con la cobertura de las NpsAg en la superficie del GO semiconductor, la eficiencia de la foto-inducción disminuye y el metal se convierte en nuevos centros de recombinación de  $e^-$  y  $h^+$  [49]. Al comparar los resultados de GO y Ag/GO se puede observar que se aumentó significativamente la eficiencia de degradación con RhB. Además, el híbrido Ag/GO es seguro, menos toxico y respetuoso con el medio ambiente [50].

**Tabla 4.4** Porcentaje de degradación por tiempo del Ag/GO con RhB.

Tiempo (min)	Molaridad (mM)	% degradación
0	0.0125	0
20	0.024	76.6
40	0.043	87.6
60	0.079	90.9
80	0.091	92.1
100	0.124	95.7
120	0.234	97.6

#### 4.5.1.3. Pruebas fotocatalíticas del híbrido TiO<sub>2</sub>-Ag/GO

Las nanopartículas semiconductoras de TiO<sub>2</sub> en fase anatasa han presentado limitaciones de aplicación en fotocatalisis, principalmente debido a la rápida recombinación de electrones fotoexcitados. Se ha demostrado que la combinación con otras nanopartículas es una solución prometedora para aumentar la eficiencia fotocatalítica. La figura 4.18 (línea azul) presenta la eficiencia de degradación fotocatalítica del híbrido TiO<sub>2</sub>-Ag/GO como función del tiempo.

En la **Tabla 4.5**, se observó que el híbrido GO degradaba un 88.1% de la RhB, y cuando se funcionalizaron con las NpsTiO<sub>2</sub>-Ag la fotodegradación aumentaba a 98.7%.

Por lo tanto, los compósitos de TiO<sub>2</sub>-Ag mostraron una mejor transferencia de carga interfacial que el GO, contribuyendo de manera más efectiva el proceso de degradación de la RhB. El efecto sinérgico de los tres componentes conduce a un excelente rendimiento fotocatalítico. La capa intermedia de GO parcialmente oxidada entre Ag y TiO<sub>2</sub> se reserva

como un depósito de electrones y una ruta de transferencia. En este sistema, las moléculas se degradan principalmente en dos pasos: la absorción de luz por el sustrato y la fotogeneración de radicales libres que producen oxidación molecular.

**Tabla 4.5** Porcentaje de degradación por tiempo del TiO<sub>2</sub>-Ag/GO con RhB.

Tiempo (min)	Molaridad (mM)	% degradación
0	0.0125	0
20	0.0197	80.2
40	0.0202	81.6
60	0.14	81.8
80	0.182	86
100	0.184	97.98
120	0.989	98.03

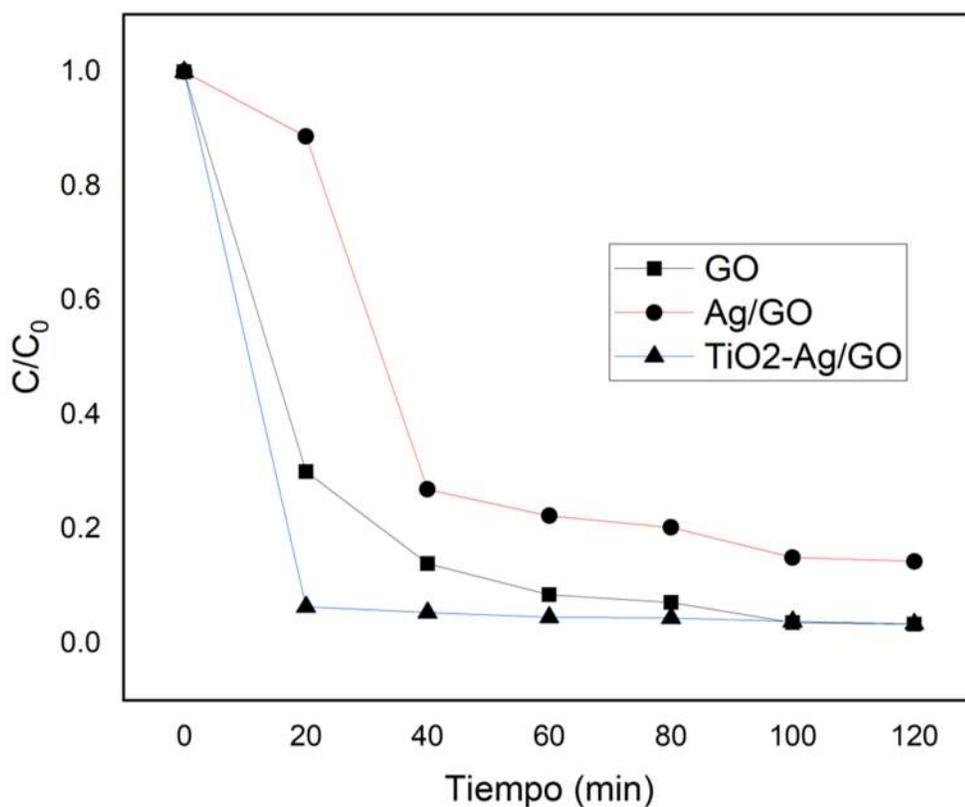
#### 4.5.2. Degradación de AM por medio de los nanomateriales

Varias industrias liberan una variedad de tintes al agua potable que causan efectos peligrosos en el medio ambiente. Se ha estimado que del 10 al 50% de los tintes se liberan al medio ambiente durante el proceso de teñido. Entre todos estos tintes, el AM se usa ampliamente en las industrias textiles para colorear los productos. También se utiliza como indicador de oxidación-reducción, antiséptico y para otros fines medicinales [51]. El uso de nanopartículas para degradar estos materiales de desecho sería de gran importancia. En el presente estudio se utilizan los nanohíbridos GO, Ag/GO, TiO<sub>2</sub>-Ag/GO, para evaluar la eficiencia de eliminación del tinte AM en soluciones acuosas. Se selecciona el AM, como un compuesto modelo debido a su alta estabilidad.

##### 4.5.2.1. Pruebas fotocatalíticas con las películas de GO

En la figura 4.19 se muestra la degradación fotocatalítica de AM por medio del GO con respecto al tiempo, donde se observan dos regiones a diferentes tiempos, la primera de una alta velocidad de degradación hasta 80% que va de 20 a 60 min, con molaridades de 0.052 a 0.184 mM respectivamente, y la segunda con una velocidad más lenta de degradación alcanzando un 95% que va desde 60 hasta 120 min, en la **Tabla 4.6** se muestra

las molaridades de 0.0156 a 0.466 mM respectivamente, con sus porcentajes de degradación.



**Figura 4.19** Cinética de reacción de la degradación del azul de metileno.

De este modo, la primera zona es de conversión rápida en tiempos largos y la segunda zona presenta una conversión progresiva y constante. A pesar de que se trabajó con la misma muestra de GO, se pueden observar diferentes porcentajes de degradación entre la RhB y AM.

Se plantea que las interacciones electrostáticas que hay entre los cationes del colorante y los grupos con carga negativa del óxido de grafeno, son los causantes del fenómeno de adsorción que se da entre el colorante y el material. La debilidad de las fuerzas electrostáticas permite deducir que la adsorción que ocurre en más proporción es de tipo fisisorción [52].

**4.5.2.2. Pruebas fotocatalíticas del híbrido Ag/GO.**

La figura 4.19 (línea roja), muestra la degradación fotocatalítica de AM por medio del híbrido Ag/GO, se observa que el híbrido tuvo la mejor degradación de un 98.84% con una molaridad de 0.109 mM en 2 horas ante la luz visible, lo cual se debe a que el híbrido Ag/GO exhibe una fotodegradación efectiva, este rendimiento se atribuye a las estructuras de nanodesplazamiento de extremo abierto con superficies continuas  $\pi$ - $\pi$ , que proporcionan una gran cantidad de vías para que las NpsAg se transfieran durante la fotodegradación. En la **Tabla 4.7** muestra el tiempo, molaridad y porcentaje de degradación, trabajándose con una molaridad desde 0.0156 a 0.109 y tiempos de 0 a 120 min.

**Tabla 4.6** Porcentaje de degradación por tiempo del GO con AM.

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Molaridad (mM)</b>	<b>% degradación</b>
<b>0</b>	0.0156	0
<b>20</b>	0.052	53.4
<b>40</b>	0.112	56.6
<b>60</b>	0.184	78.1
<b>80</b>	0.219	81.6
<b>100</b>	0.434	88.8
<b>120</b>	0.466	94.6

La luz visible puede ser absorbida rápida y eficientemente por las NpsAg y los electrones en la banda de valencia de los compósitos Ag/GO pueden excitarse a la banda de conducción, lo que resulta en una gran cantidad de electrones pares de agujeros ( $e^-$  -  $h^+$ ) que se están generando.

Los fotoelectrones y los agujeros se transfieren rápidamente a las superficies continuas  $\pi$ - $\pi$ . Los agujeros pueden reaccionar con agua ( $H_2O$ ) o hidróxido (OH) en las superficies de los compuestos para generar radicales hidroxilos ( $\cdot OH$ ) con fuertes propiedades de oxidación. Por otro lado, los fotoelectrones también pueden interactuar con el oxígeno ( $O_2$ ) en la superficie para generar radicales súper óxido ( $\cdot O_2^-$ ), seguidos de reacciones adicionales para generar  $\cdot OH$ . Debido a la alta actividad del  $\cdot OH$ , el AM se degrada en agua ( $H_2O$ ) y dióxido de carbono (CO

**Tabla 4.7** Porcentaje de degradación por tiempo del Ag/GO con AM.

Tiempo (min)	Molaridad (mM)	% degradación
0	0.0156	0
20	0.0176	89.1
40	0.058	89.6
60	0.07	92.3
80	0.077	93
100	0.104	94.2
120	0.109	98.84

#### 4.5.2.3. Pruebas fotocatalíticas del híbrido TiO<sub>2</sub>-Ag/GO

Los estudios fotocatalíticos del híbrido TiO<sub>2</sub>-Ag/GO mostrados en la figura 4.19 (línea azul) se realizaron eliminando el AM bajo luz visible durante tiempos predeterminados. Gracias a la presencia de Ag, TiO<sub>2</sub> y GO en las estructuras compuestas, no es sorprendente que las eficiencias de degradación AM, sean relativamente altas. Por lo tanto, la reducción fotocatalítica, mostró una degradación casi del 75.6% expuesta a 120 min con una molaridad de 0.462 mM. Además, la adición de NpsTiO<sub>2</sub> en el nanocompuesto de Ag/GO actúa como trampa de electrones y reduce la recombinación de pares e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>, ya que el Ag y GO contribuyeron a aumentar el porcentaje de degradación de los contaminantes. Este comportamiento se relaciona principalmente con las heterouniones (unión entre dos semiconductores) efectivas formadas entre estos nanomateriales y el TiO<sub>2</sub>. El GO es un buen adsorbente y la Ag atrapa los electrones, soportados en TiO<sub>2</sub> como fotocatalizador para el proceso de fotocatalisis. En la **Tabla 4.8** se muestra el porcentaje de degradación del híbrido TiO<sub>2</sub>-Ag/GO, donde se obtuvo un porcentaje de degradación menor al híbrido anterior, esto podría atribuirse a que todos los oxígenos fueron ocupados por el TiO<sub>2</sub> y el Ag.

**Tabla 4.8** Porcentaje de degradación por tiempo del TiO<sub>2</sub>-Ag/GO con AM.

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Molaridad (mM)</b>	<b>% degradación</b>
<b>0</b>	0.0156	0
<b>20</b>	0.244	53.8
<b>40</b>	0.292	58.8
<b>60</b>	0.342	64.4
<b>80</b>	0.356	65.8
<b>100</b>	0.412	70.8
<b>120</b>	0.462	75.6

**CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES**

En este trabajo, se obtuvieron los nanocompuestos Ag/GO y TiO<sub>2</sub>-Ag/GO, mediante la combinación de la síntesis Hummers modificado (GO), y sol-coloidal (TiO<sub>2</sub> y Ag). Los compósitos fueron estudiados en la degradación fotocatalítica del azul de metileno y rodamina-b.

A continuación, se enlistan las conclusiones del presente trabajo:

1. El óxido de grafeno fue obtenido por el método de Hummers modificado por Marcano y Col., y se realizó su posterior exfoliación, logrando satisfactoriamente la nanopelícula de GO.
2. Mediante la síntesis coloidal se obtuvo el nanohíbrido Ag/GO.
3. Utilizando el método sol-coloidal se sintetizaron las Nps de TiO<sub>2</sub> sobre la Ag y las láminas de GO.
4. La microscopía electrónica de barrido sirvió para identificar la formación de TiO<sub>2</sub>-Ag/GO en configuración de nanopartículas tipo Dumbell menores a 100 nm.
5. El híbrido Ag/GO mostró mejor degradación en el azul de metileno, y el híbrido TiO<sub>2</sub>-Ag/GO en la rodamina-b.
6. Las evaluaciones mostraron que el fotocatalizador TiO<sub>2</sub>-Ag/GO fue muy eficiente ante la rodamina- b (98%), mientras que el sistema Ag/GO mostró una degradación de 97.6%.
7. El híbrido Ag/GO mostró una degradación fotocatalítica ante el azul de metileno del 98.84%, mientras que el sistema TiO<sub>2</sub>-Ag/GO indica una degradación del 75.6%.

**5.1. Recomendaciones para trabajo futuro**

1. Realizar pruebas fotocatalíticas cíclicas para observar el porcentaje de degradación usando el material reciclado.
2. Realizar pruebas bajo radiación solar, con el fin de conocer su comportamiento en aplicaciones de tratamiento de aguas residuales en condiciones ambientales.
3. Utilizar el híbrido realizado para otras aplicaciones, ya que el  $\text{TiO}_2$  y el Ag sirven para eliminar bacterias.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Bhushan B, Luo D, Schricker S, R.Sigmund W, Zauscher S. *Handbook of Nanomaterials Properties*. Ed. Berlin. 1288- 1299, 2014.
- [2] Razavi R, Amiri M, Alshamsi H, Eslaminejad T, Salavati-Niasari M. *Green synthesis of Ag nanoparticles in oil-in-water nano-emulsion and evaluation of their antibacterial and cytotoxic properties as well as molecular docking*, **Sciencedirect**. 2-3, 2021.
- [3] Sheydaei M, Shiadeh H, Ayoubi-Feiz B, Ezzati R. *Preparation of nano N-TiO<sub>2</sub>/graphene oxide/titan grid sheets for visible light assisted photocatalytic ozonation of cefixime*, **Chemical Engineering Journal**. 138–146, 2018.
- [4] Sharma V, Yngard R, Lin Y. *Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities*, **Advances in Colloid and Interface Science**. 83–96, 2009.
- [5] Hicham A, Abdallah B, Didier T, Jordi L, Francesc M. *Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue: Preparation of TiO<sub>2</sub>/reduced graphene oxide nanocomposites by direct sol-gel and hydrothermal methods*, **Mater Res Bull**. 578–587, 2017.
- [6] Haldorai Y, Rengaraj A, Kwak C. *Fabrication of nano TiO<sub>2</sub>@graphene composite: Reusable photocatalyst for hydrogen production, degradation of organic and inorganic pollutants*. **Synth Met**. 10–18, 2014.
- [7] Bhardwaj V, Fairhurst A. *Fast fashion: Response to changes in the fashion industry*, *International Review of Retail, Distribution and Consumer Research*, **Routledge** 20(1), 165–173, 2010
- [8] Mendoza G, Mendoza J. *La nanociencia y la nanotecnología: una revolución en curso*. **Scielo**. 14(99), 161-163, 2007.
- [9] Yang M, Liu Y, Fan T, Zhang D. *Metal-graphene interfaces in epitaxial and bulk systems*. **Materials Science**. 109-110, 2020.
- [10] Balzani V. *Nanoscience and Nanotechnology: A Personal View of a Chemist*, *Small*. [en línea]. Disponible en <URL:<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/sml.200400010>> [Consultado: el 30 de noviembre de 2021]
- [11] Ali M, Afify A, Goher M. *Preparation and characterization of graphene-TiO<sub>2</sub> nanocomposite for enhanced photodegradation of Rhodamine-B dye*. **El Servier**. 263–270, 2018.
- [12] Prakasha J, Venkatesanb M, Prakash J, Bharathc G, Pandiyarasan V, Premaa D, Venkataprasanna K, Venkatasubbua G. *Investigations on the in-vivo toxicity analysis of reduced graphene oxide/TiO<sub>2</sub> nanocomposite in zebrafish embryo and larvae (Danio rerio)*. **El Servier**. 1360–1369, 2019.

- [13] Kurniawan T, Mengting Z, Keong S, Othman M, Ouvang T. *Functionalizing TiO<sub>2</sub> with graphene oxide for enhancing photocatalytic degradation of methylene blue (MB) in contaminated wastewater*. **El Servier**. 1360-1364, 2020.
- [14] Vera G, Farías C, Castañeda Y. *Síntesis de Nanopartículas Metálicas por Rutas Verdes Synthesis of Metallic Nanoparticles by Green Routes*. **Journal of BioProcess and Chemical Technology**. 17-18, 2017.
- [15] Hunge Y, Yadav A, Dhodamani A, Suzuki N, Terashima C, Fujishima A. *Enhanced photocatalytic performance of ultrasound treated GO/TiO<sub>2</sub> composite for photocatalytic degradation of salicylic acid under sunlight illumination*. **Ultrason Sonochem**. 3-4, 2020.
- [16] Shakeel K, Arshad Z, Shahid S, Arshad I, Rizwan K, Sher M. *Synthesis of TiO<sub>2</sub>/Graphene oxide nanocomposites for their enhanced photocatalytic activity against methylene blue dye and ciprofloxacin*. **Composites**. 3-4, 2019.
- [17] Martínez N, Espinoza M, Quiroz C, Ohtani B. *Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO<sub>2</sub>*, 2017. [en línea].  
Disponible en: <URL:www.saber.ula.ve/avancesenquimica> [Consultado 30 de agosto 2022].
- [18] Moreno B, Carballo M, Jurado J, Peraleda L. *Cerámica y Vidrio Una revisión del uso del TiO<sub>2</sub> en terapias e ingeniería tisular*, **El servier**. 5-8, 2009.
- [19] Quiroz P. *Preparación y estudio de las propiedades estructurales, ópticas y morfológicas de nanotubos de TiO<sub>2</sub>*. Tesis. Departamento de Física, Facultad de Ciencias Universidad Nacional de Colombia, Bogotá. 62-65, 2014.
- [20] Arthi G. *A Simple Approach to Stepwise Synthesis of Graphene Oxide Nanomaterial*, **J Nanomed Nanotechnol**. 5-8, 2015.
- [21] Elbasuney S, Sayyad G, Tantawy H, Hashem A. *Promising antimicrobial and antibiofilm activities of reduced graphene oxide-metal oxide (RGO-NiO, RGO-AgO, and RGO-ZnO) nanocomposites*. **Royal society of chemistry**. 11(42), 25961–25975, 2021.
- [22] Fattahi M, Babapoor A, Delbari S, Ahmadi Z, Namini A, Shahedi M. *Strengthening of TiC ceramics sintered by spark plasma via nano-graphite addition*. **Ceram**. 46(8), 12400–12408, 2020.
- [23] Dolbin A, Benito M, Gavilko G, Maser K. *The Effect of Temperature on The Efficiency of the reduction of Graphene Oxide*. **American Institute of Physics**. 2-4. 2016.
- [24] Gamaralalage R, Herath G, Karunarathne B, Mudiyanse M, Rajapakse G, Kanishka H. *Development of a chemical-free floatation technology for the purification of vein graphite and characterization of the product* [en línea].  
Disponible en: <URL:https://www.nature.com/articles/s41598-021-02101-9>.

- [25] Theerthagiri J, Sudha R, Premnath K, Arunachalam P, Madhavan J. *Growth of iron diselenide nanorods on graphene oxide nanosheets as advanced electrocatalyst for hydrogen evolution reaction*. **Int J Hydrogen Energy**. 42(18), 13020–13030, 2017.
- [26] Kumar V, Singh V, Umrao S, Parashar V, Anand K, Srivastava A. *Facile, rapid and upscaled synthesis of green luminescent functional graphene quantum dots for bioimaging*. **Royal of society of chemistry**. 4(40), 2101–2107, 2014.
- [27] Shahriary L, Athawale A. *Graphene Oxide Synthesized by using Modified Hummers* **BRCORP**. 2(1). 58-63. 2014.
- [28] Yankun X, Chunhua L, Wei-qu L, Liyan, Shuo W, Fengyuan Z, Hongyi S, Maiping Y. *A novel approach to fabricate polyacrylate modified graphene oxide for improving the corrosion resistance of epoxy coatings*. **Colloids Surf A Physicochem Eng Asp**. 5-6, 2020.
- [29] Danqi L, Jing S, Tingting S, Hongchen S, Jiuxin L, Chen W, Xikui W, Rusong Z, *Influence of morphology and interfacial interaction of TiO<sub>2</sub>-Graphene nanocomposites on the visible light photocatalytic performance*. **Journal of Solid State Chemistry**. 4-3, 2020.
- [30] Turkaslan B, Aydin M. *Optimizing parameters of graphene derivatives synthesis by modified improved Hummers*. **WILEY**. 2-3, 2020.
- [31] Makgoba W, Mosuang E. *Modified hummers synthesis and structural characterisation of graphene oxide*. **El servier**. 2-4, 2020.
- [32] Hager M, Moustafa M, Mamdouh M, Mohammad A, Mohamed S, Mahmoud. *Titanium dioxide-decorated rGO as an effective electrode for ultrahigh-performance capacitive deionization*. **Sep Purif Technol**. 5-6, 2020.
- [33] Koçanalı A, Apaydın E. *An experimental study on the electrical and thermal performance of reduced graphene oxide coated cotton fabric*. **Int J Energy Res**. 45(9), 12915–12927, 2021.
- [34] Wang G, Luo Q, Dai J, Deng N. *Adsorption of dichromate ions from aqueous solution onto magnetic graphene oxide modified by  $\beta$ -cyclodextrin*. [en línea]. Disponible en: <URL:<https://doi.org/10.1007/s11356-020-09389-6>> [Consultado 30 de Agosto 2022]
- [35] Lai Q, Zhu S, Luo X, Zou M, Huang S. *Ultraviolet-visible spectroscopy of graphene oxides*. **AIP Advance**. 2-5, 2012.
- [36] Jagiełło J, Chlanda A, Baran M, Gwiazda M, Lipińska L. *Synthesis and characterization of graphene oxide and reduced graphene oxide composites with inorganic nanoparticles for biomedical applications*. **Nanomaterials**. 1–19, 2020.

- [37] Pérez A, Ojeda M, Renteria T, Velasquez O. Graphene oxide with the addition of different values of Ag nanoparticles. **J Phys Conf Ser.** 9-12, 2019.
- [38] Chook W, Hua C, Zakaria S, Khan M, Leong K, Neoh H, Jamal R, Mohd R, Raja F, Rahman A. Antibacterial performance of Ag nanoparticles and AgGO nanocomposites prepared via rapid microwave-assisted synthesis method. **Nanoscale Res Lett.** 3-6, 2012.
- [39] Yuan L, Jiang L, Liu J, Xia Z, Wang S, Sun G, Facile synthesis of silver nanoparticles supported on three dimensional graphene oxide/carbon black composite and its application for oxygen reduction reaction. **Electrochim Acta.** 168–174, 2014.
- [40] Jang W, Yun J, Park Y, Byun H, Lee C. Polyacrylonitrile nanofiber membrane modified with ag/go composite for water purification system. **Polymers (Basel).** 1–12, 2020.
- [41] Khalil W, Sherif A, Hemdan B, Khalil S. Biocompatibility enhancement of graphene oxide-silver nanocomposite by functionalisation with polyvinylpyrrolidone. **IET Nanobiotechnol.** 13(8), 816–823, 2019.
- [42] Gao W, Wang M, Ran C, Yao X, Yang H, Liu J. One-pot synthesis of Ag/r-GO/TiO<sub>2</sub> nanocomposites with high solar absorption and enhanced anti-recombination in photocatalytic applications. **Royal society of chemistry.** 5498–5508, 2014.
- [43] Cachú D. Estudio de la Conductividad Térmica de un Recubrimiento basado en nanopartículas de TiO<sub>2</sub> Sintetizadas por el método sol-gel y su aplicación en tejas. Instituto de investigaciones metalúrgicas, Universidad michoacana de san nicolás de hidalgo. México 2015.
- [44] Wang S, Zhang Y, Ling H, Zhang Q, Xu W, Peng J, Li J, Zhai M. Ionic-liquid-assisted facile synthesis of silver nanoparticle-reduced graphene oxide hybrids by gamma irradiation. **El servier.** 245–252, 2013.
- [45] Waranusantigul P, Pokethitiyook P, Kruatrachue M, Upatham E. Kinetics of basic dye (methylene blue) biosorption by giant duckweed (*Spirodela polyrrhiza*). **El servier.** 385–392, 2003.
- [46] Putri L, Tan L, Ong W, Chang W, Chai S. Graphene oxide: Exploiting its unique properties toward visible-light-driven photocatalysis. **El servier.** 9–16, 2016.
- [47] Kartika A, Setiyanto H, Manurung R, Jenie S, Saraswaty V. Silver Nanoparticles Coupled with Graphene Nanoplatelets Modified Screen-Printed Carbon Electrodes for Rhodamine B Detection in Food Products. [en línea]. Disponible en <URL:<https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acsomega.1c03414>>[Consultado: el 29 de agosto de 2022]
- [48] Zhao L, Jia Y, You H, Wang S. Photocatalytic performance and application outlook of 3D TiO<sub>2</sub>/titanium mesh modified by GO-Ag joined-deposition, **El servier.** 106–114, 2020.

- [49] Thi P, Thang L, Khail T, Diem T, Nghia T, Thanh T, Minh L, Vinh N, Hien N. *Synthesis of Ag/GO nanocomposite with promising photocatalytic ability for reduction reaction of p -nitrophenol*. **Mater Res Express**. 4-6, 2021.
- [50] Zhang W, Zhou C, Zhou W, Lei A, Zhang Q, Wan Q, Zou B. *Fast and considerable adsorption of methylene blue dye onto graphene oxide*. **Springe Journal**. 86–90, 2011.
- [51] Chaparro C, Cabanzo R, Mejía E. *Estudio de la adsorción de azul de metileno sobre óxido de grafeno*. **Revista Colombiana de Materiales**.131-139, 2014.