

Síntesis y caracterización de óxido de grafito dopado con carbonato de plata y su aplicación como fotocatalizador en la degradación del azul de metileno

Ybieta Olvera Luis Fernando¹, Cervantes Cuevas Humberto^{1*}, Godínez García Andrés¹, Chávez Esquivel Gerardo^{1,2}, Acosta Najarro Dwight Roberto², De la O Gasca Martha¹

¹Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

²Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Física. Ciudad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México. C.P. 04510. México.

*Autor para correspondencia: hcc@azc.uam.mx

Recibido:

01/agosto/2019

Aceptado:

02/septiembre/2019

Palabras clave:

Óxido de grafito, dopaje, oxígeno superficial

Keywords:

Graphite oxide, doped, lattice oxygen

RESUMEN

Óxido grafito (OG) y OG dopado con Ag_2CO_3 (OG-Ag) fueron sintetizados por un método de Hummers modificado y evaluados en la fotodegradación de azul de metileno (AM). El OG y OG-Ag obtuvieron 50 y 80% de conversión en 30 min de reacción, respectivamente. Donde ambas reacciones se ajustaron a cinéticas de pseudo-primer orden respecto a 100 ppm de AM. Los materiales grafiticos fueron caracterizados por medio de espectroscopia FTIR, Raman, fotoelectrónica de rayos X (XPS) y Microscopia electrónica de barrido (SEM) con Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS o EDX). Dichas micrografías mostraron comportamiento nemático debido a la formación de cúmulos superficiales de plata en la red de grafito asociados a una mala dispersión y un alto contenido de plata (c.a. 39.4% peso) obtenido por EDS.

ABSTRACT

Graphite oxide (GO) and GO doped with Ag_2CO_3 (GO-Ag) were synthesized by a modified Hummers' method and evaluated in the methylene blue (MB) photodegradation. OG and OG-Ag obtained 50 and 80% conversion in 30 min of reaction, respectively. Where both reactions were adjusted to pseudo-first order kinetics with respect to 100 ppm of MB. The graphitic materials were characterized by FTIR, Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning electron microscopy (SEM) with Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS or EDX). These micrographs showed nematic behaviour due to the formation of superficial clusters of silver in the graphite network associated with a poor dispersion and a high silver content (c.a. 39.4% weight) obtained by EDS.

Introducción

La NOM-201-SSA1-2015 establece un límite máximo permisible en agua de consumo humano para el azul de metileno de 0.5 ppm, dicho colorante presenta un problema al hablar de su tratamiento, debido a su origen sintético ya que tiene una estructura heterocíclica aromática. Esto dificulta su tratamiento y posterior biodegradación. Uno de los procesos de remediación rentables es la fotocatalisis con óxidos semiconductores utilizados para resolver problemas de contaminación (Friedmann et al., 2010). Las tecnologías convencionales están segregadas como primarias (adsorción, floculación), secundarias (métodos biológicos) y procesos químicos (cloración, ozonización), empleadas para degradar colorantes disueltos en agua. Dentro de las técnicas no destructivas en las que solo se transfiere materia no biodegradable a lodos, dando lugar un nuevo tipo de contaminación, que requiere un tratamiento adicional (Bansal et al., 2010).

El ZnO parece ser una alternativa adecuada al TiO₂, ya que su mecanismo de fotodegradación ha sido similar al de TiO₂. En ciertos casos el ZnO representa mayor eficiencia fotocatalítica (Daneshvar et al., 2004). Por otra parte, la plata es un semiconductor con buena absorción en luz en el rango visible. Siendo una alternativa como fotocatalizador efectivo en luz visible. En diversos estudios se han empleado fotocatalizadores basados en plata como: AgBr, AgCl, Ag₂O, Ag₃PO₄ y Ag₂CO₃. El carbonato de plata Ag₂CO₃ es un semiconductor único entre los fotocatalizadores basados en plata con absorción en luz visible (Li et al., 2015). Sin embargo, se enfrenta a poca estabilidad en el proceso fotocatalítico debido a la corrosión fotoquímica, con alta desactivación catalítica.

Por otra parte, muestra una pobre adsorción a los reactivos debido a su pequeña área superficial. Por lo tanto, la generación de dicha estabilidad generara mayor actividad fotocatalítica. Una de las posibilidades para reducir estas limitaciones es generar compositos donde puedan coexistir ambas propiedades fisicoquímicas. Los compuestos grafiticos, alótopos de carbono con hibridación sp² son el grafeno, fullereno y nanotubos de carbono que presentan propiedades interesantes, denominándolos materiales "π" (Jorio et al., 2011) por sus electrones π deslocalizados. El OG y el Ag₂CO₃ en sinergia podrían ser efectivos durante la degradación de AM debido a que son activos en luz visible lo que tiene implicaciones económicas positivas en la fotodegradación. El buscar materiales activos en luz visible disminuirán el costo del proceso, evitando el uso de lámparas de luz ultravioleta (UVA, UVB, UVC) y alguna instalación especializada que centralice dicha radiación (Oliveira et al., 2012).

Metodología

Síntesis de óxido de grafito (OG)

La síntesis de OG se realizó de acuerdo a un método de Hummers modificado (Hummer y Offeman, 1959 y Jia et al., 2011). En un matraz Erlenmeyer de 225mL se añadió 3.0g de grafito y 1.50g de NaNO₃ en 75mL de H₂SO₄ concentrado, esta mezcla se dejó agitando por 1h. Posteriormente la mezcla se colocó en un baño de hielo, añadiendo lentamente KMnO₄, en total 12g, después de 1h se retiró del baño de hielo y se mantuvo agitación constante y temperatura ambiente por 2h. Finalmente, la reacción se añadiendo 8mL de H₂O₂ al 30% para sus posteriores lavados con agua destilada para reducir la concentración de sulfatos. Además de lavados fueron hechos con una solución de HCl al 10% v/v. Por otra parte, para eliminar cloruros se hicieron múltiples lavados con agua destilada hasta que las pruebas de cloruros (disolución de AgNO₃) fueran negativas y el pH neutro, donde el producto final fue lavado con etanol y acetona por lotes en una centrifugadora a 6000 rpm por 7 min. El producto final se dejó secar por 24h a 65°C, obteniendo 5.24mg de OG.

Síntesis de OG-Ag

En la síntesis de OG-Ag se inició añadiendo en un matraz Erlenmeyer de 500 mL: 500mg de OG y 1.25g de AgNO₃ en 250mL de H₂O destilada, esta mezcla se dejó agitando por 1.5h a 40 °C. Posteriormente se añadió 0.85g de Na₂CO₃ con agitación constante por 1h. El producto final se recuperó por lotes con centrifugación a 6000 rpm por 7min, mediante múltiples lavados con agua destilada, etanol y acetona. El producto final se dejó secar por 24h a 65°C, obteniendo 1.34g de OG-Ag.

Evaluación Fotocatalítica

El OG y OG-Ag fueron evaluados fotocatalíticamente en un reactor batch de 500mL con agitación, donde se añadió 300mL de agua, 100 ppm de AM y 0.1 g de catalizador. La activación y reacción del OG y OG-Ag fue por medio de luz visible, utilizando una lámpara incandescente de filamento de tungsteno de 100W, el sistema se encontraba dentro de una cámara con negro para evitar pérdidas de energía lumínica. El muestreo se realizó tomando alícuotas de 2mL de tal forma que no modificaran significativamente el volumen inicial del reactor. El cambio de concentración se realizó por medio de Espectrofotómetro UV-Vis Agilent HP 8453.

Caracterización de Materiales Grafiticos

Los materiales grafiticos fueron caracterizados por medio de Espectroscopia FTIR con un equipo Bruker ALPHA FT-IR. Espectroscopia Raman con un equipo Thermo Scientific DXR Raman Microscope con un

objetivo de 50x y láser He-Ne de 532 nm. La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) con un equipo VG Microtech ESCA2000 Multilab UHV ($h\nu=1483.6\text{ eV}$). Para las micrografías SEM-EDS se usó un Microscopio Electrónico de Barrido de Ultra-Alta Resolución JSM-7800F Schottky Field Emission Scanning Electron Microscope.

Resultados y discusión

Evaluación fotocatalítica

Cuando la concentración inicial de contaminantes orgánicos no es alta, la degradación fotocatalítica en la mayoría de los compuestos orgánicos son descritos mediante el modelo de pseudo-primer orden (Song et al., 2014). Ver tabla 1.

Tabla 1. Constantes cinéticas de pseudo-primer orden y tiempo de vida media de los catalizadores OG y OG-Ag.

Catalizador	k (h^{-1})	$t_{1/2}$ (h)
OG	1.37	0.51
OG-Ag	1.44	0.48

En la tabla 1, se muestran las constantes cinéticas y el tiempo de vida media calculados para los catalizadores OG y OG-Ag. El valor de las constantes cinéticas difiere un 5% entre una y otra. Esto sugiere que la cantidad de sitios catalíticos disponibles donde ocurre la reacción son similares para ambos catalizadores.

Por otra parte, el tiempo de vida media fue mayor para el OG asociado con el tiempo donde reacciona la mitad de la concentración inicial de AM.

En la figura 1 se muestra la concentración normalizada respecto al tiempo, donde se observan dos regiones a tiempos cortos la conversión del AM es rápida y otra en donde en tiempos largos la conversión es lenta. El catalizador OG tiene el mejor desempeño fotocatalítico en la degradación de AM en tiempos largos y OG-Ag en tiempos cortos, donde la concentración de AM es máxima y dominan la cinética intrínseca.

En general la reacción fotocatalítica ocurre en la superficie del catalizador y, por lo tanto, se espera una buena capacidad de adsorción que favorezca la cinética de la reacción.

Los modelos cinéticos de adsorción como Langmuir-Hinshelwood (L-H), son los más comúnmente empleados para describir reacciones de mineralización fotocatalítica. Los modelos cinéticos basados en L-H

relacionan la velocidad de las reacciones catalizadas en la superficie con la superficie cubierta por el sustrato. De acuerdo con el modelo L-H, la velocidad de una reacción superficial unimolecular es proporcional a la cobertura de la superficie (Vora et al., 2009).

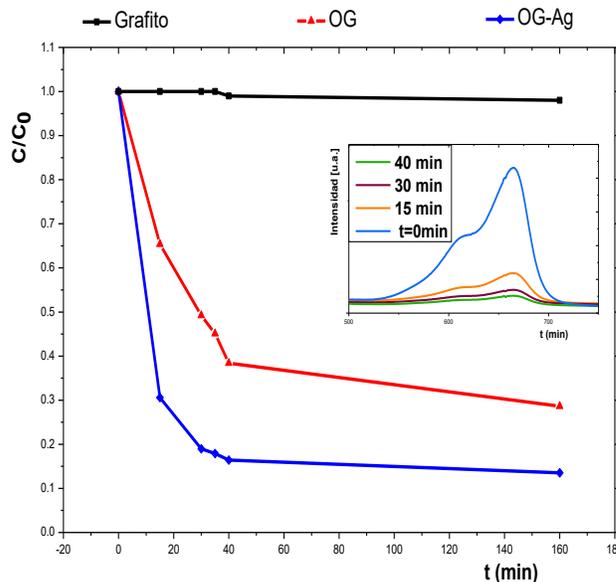


Figura 1. C/C_0 como función del tiempo (min), en negro grafito, rojo OG y en azul OG-Ag. Dentro de la imagen el cambio de Absorbancia para λ_{max} (664nm) del AM del OG-Ag.

Espectroscopía FTIR y Raman

En el espectro de FTIR de la muestra de OG y OG-Ag (Figura 2), se redujo el rango de 4000-500 a 2000-500 cm^{-1} debido a la ausencia de vibraciones importantes para su análisis. El OG presenta vibraciones de carbonilo C=O (1725–1700 cm^{-1}) de cetona (alifáticas o aril cetona) o de la presencia de grupos carboxilo. Vibraciones entre 1615–1560 cm^{-1} se deben al enlace C=C-C por estiramiento de anillos aromáticos. En 1571 cm^{-1} se tiene un pico que indicaría la parte aromática del OG con hibridación sp^2 . La zona de 1000-1300 cm^{-1} las vibraciones de estiramiento del enlace C-O, que se pueden adjudicar a un éster, ácido carboxílico e inclusive algún anhídrido (Mohrig et al., 2010), aunque vibraciones ca. 1270-1230 cm^{-1} acompañadas con picos en 890-800 cm^{-1} se pueden relacionar a grupos epoxi (Coates, 2006). Por otra parte, el OG-Ag presenta vibraciones características del ion CO_3^{2-} presentes c.a. 1449, 1382, 883 y 705 cm^{-1} (Xu et al., 2014).

El pico de mayor intensidad fue c.a. 1329 cm^{-1} que indicaría la presencia de alcoholes primarios o terciarios O-H (1410-1310 cm^{-1}) que son traslapados con la parte del ion carbonato, aunque es difícil saber ya que no se puede afirmar con seguridad la estructura del OG (Mistry et al., 2009 y Mohrig et al., 2010).

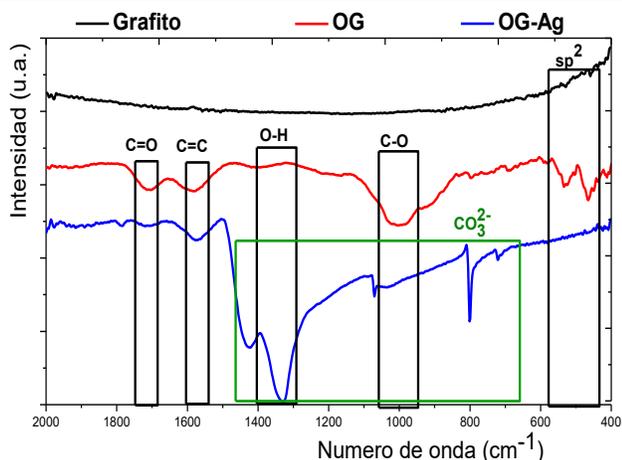


Figura 2. Espectros FTIR de grafito, OG y OG-Ag.

Por otra parte, la espectroscopía Raman es útil para estudiar desorden y defectos en la estructura cristalina. El grado de desorden se puede determinar indirectamente por la relación de intensidad entre el pico D y el pico G (I_D/I_G) (Perumbilavil et al., 2015).

En los compuestos grafiticos de la figura 3 existen dos picos representativos, el pico D y el pico G, en el caso del pico D (alrededor de 1350 cm^{-1}) se adjudica a defectos (dislocaciones, grietas o vacantes) creados durante el proceso de oxidación, donde la intensidad de este pico es proporcional a la cantidad de defectos. Mientras que, el pico G (cerca de 1580 cm^{-1}) se relaciona con la vibración en el plano del modo vibracional E_{2g} y es común para todas las formas alotrópicas del carbono con hibridación sp^2 (Muzyka et al., 2018; Xu y Cheng et al., 2013).

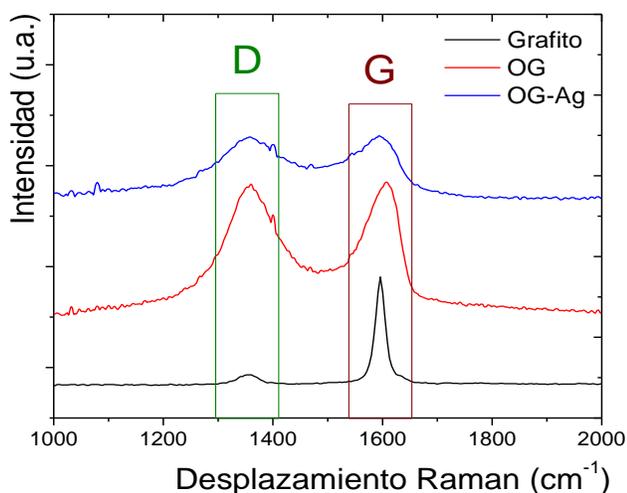


Figura 3. Espectros Raman de muestras: grafito, OG y OG-Ag.

La señal característica del grafito y sus derivados es el pico G (1596 cm^{-1}), en el caso del OG se encontró en 1607 cm^{-1} , mientras que para el OG-Ag aparece en 1593

cm^{-1} . Es importante notar que el pico D crece notablemente de cuando es grafito puro a cuando se realiza la oxidación, el pico D se reporta en 1352 cm^{-1} , pero para nuestras muestras aparece en 1355 cm^{-1} tanto para el caso del OG y el OG-Ag presentadas en la tabla 2.

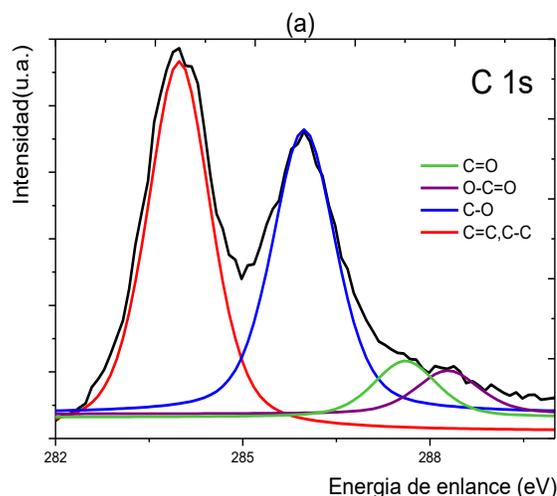
Tabla 2. Valores del ancho de la altura media (AAM)/Desplazamiento y relación I_D/I_G en el espectro Raman.

Muestra	I_D/I_G	Pico D	Pico G
		AAM/Desplazamiento (cm^{-1})	
Grafito	0.12	39.60/1352	22.27/1592
OG	0.99	104.63/1355	75.30/1607
OG-Ag	1.02	103.25/1355	78.27/1593

El ancho de la altura media del pico D para las muestras OG y OG-Ag aumentó debido a la reducción en el tamaño de los dominios sp^2 y por la creación de defectos, vacantes y/o distorsiones durante el proceso de oxidación. El aumento en la relación I_D/I_G de 0.12 (grafito) a 0.99 (GO) y 1.02 (OG-Ag) confirma el injerto de grupos funcionales que contienen oxígeno en los planos grafiticos, debido a la oxidación y al dopaje con Ag_2CO_3 , respectivamente. En dicho material OG-Ag, la intensidad del pico D se redujo después del dopaje, indicando la eliminación y/o reducción de grupos funcionales que contienen oxígeno, lo cual se corrobora más adelante con el análisis obtenido por XPS.

Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Los espectros XPS de alta resolución de $C\ 1s$ y $Ag\ 3d$ de los materiales OG y OG-Ag se muestran en la figura 4 (a), (b) y (c), respectivamente.



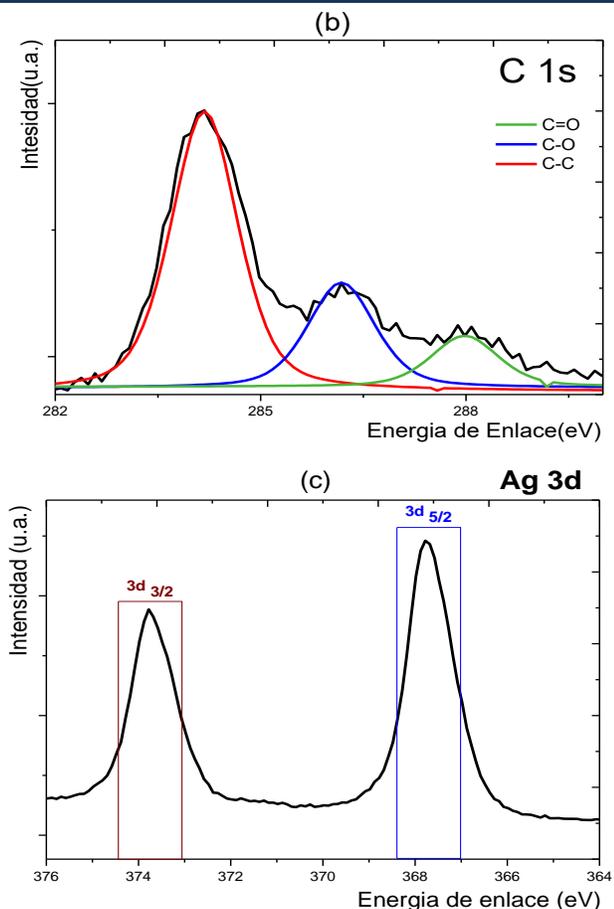


Figura 4. Espectros XPS de alta resolución de $C 1s$ para (a) OG, (b) OG-Ag y (c) $Ag 3d$ de OG-Ag.

Los espectros fueron analizados por medio del software Casa XPS®, con deconvoluciones gaussianas/lorentzianas. La señal de $C 1s$, se compone básicamente de cuatro picos, el primero de ellos aparece cerca de 284.5 eV y se atribuye a los enlaces C-C y C=C, el segundo pico, cerca de 286.6 eV atribuido al enlace C-O, el tercer pico en 287.8 eV debido al enlace C=O y por último el cuarto pico asociado al enlace O-C=O cerca de 289.0 eV, energía de enlace (Tsoufis et al., 2014; Xu et al., 2008). Por otra parte, en la Figura 4 (c), se mostró los espectros de alta resolución de $Ag 3d$ (c) para el OG-Ag. Los espectros $Ag 3d$ presentaron dos señales características de $Ag 3d_{3/2}$ y $Ag 3d_{5/2}$ con energías de enlace 373.8 y 367.8 eV, respectivamente. Con una distancia característica entre picos de 6 eV, asociadas al carácter oxido y metálico de la plata, respectivamente (Wagner et al., 1979).

Las bandas $Ag 3d_{3/2}$ y $Ag 3d_{5/2}$ presentaron 41 y 59%, respectivamente. Este incremento está relacionado con la banda $O_{lattice}$ del espectro de alta resolución $O 1s$, esto posiblemente genera una mayor movilidad de los grupos funcionales internos ó intercapa con los superficiales.

En la figura 5 se presentan los espectros XPS de alta resolución de $O 1s$, para el (a) OG, (b) OG-Ag, respectivamente.

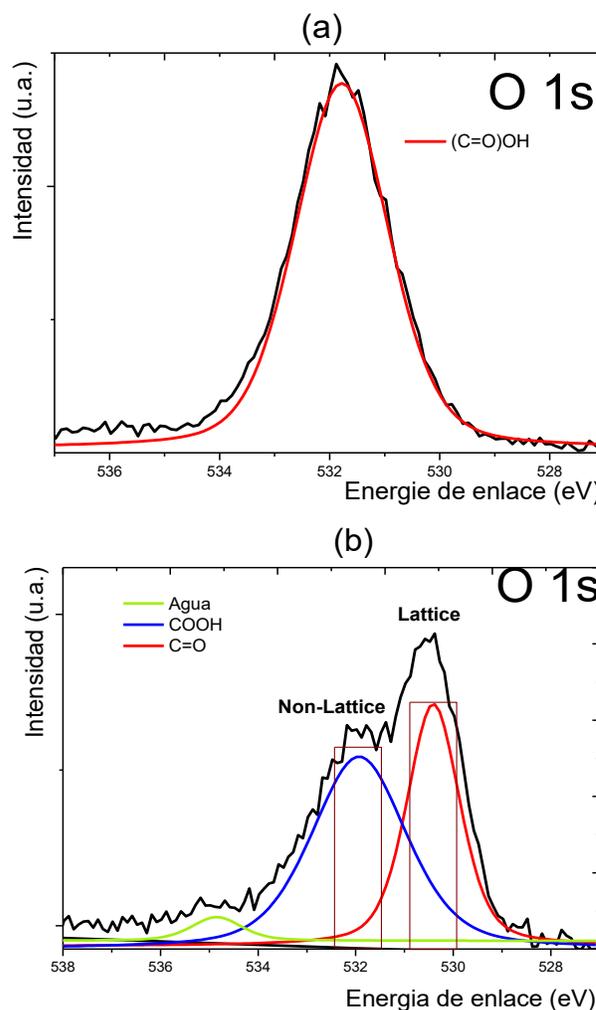


Figura 5. Espectros XPS de alta resolución de $O 1s$ para (a) OG, (b) OG-Ag, respectivamente.

El espectro de alta resolución de $O 1s$ de la muestra OG presento un pico corresponde al carboxilo, mientras que para la muestra OG-Ag se observan 3 distintos picos asociados al carbonilo (530.41 eV), carboxilo (531.93 eV) y por último un pico que corresponde al agua fisisorbida en la superficie del material (534.85 eV) (Brender et al., 2012 y Kwan et al., 2015), dicho comportamiento indica la formación de nuevos enlaces ocasionado por el dopaje con Ag_2CO_3 .

Microscopia electrónica de barrido y Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X

Las micrográficas SEM con EDS de los materiales grafiticos OG y OG-Ag se muestran en las figuras 6 y 7, respectivamente.

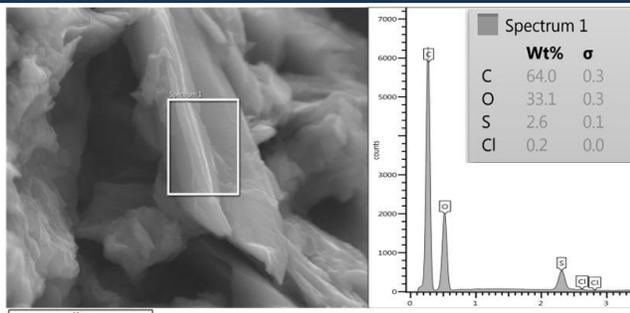


Figura 6. Micrografía (a) SEM y (b) EDS de OG.

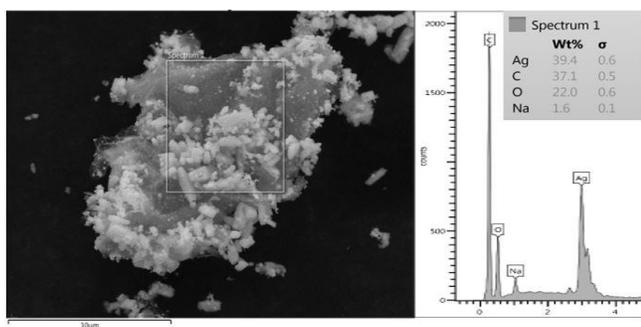


Figura 7. Micrografía (a) SEM y (b) EDS de OG-Ag.

En la micrografía del OG el análisis EDS muestra la composición en masa de los elementos presentes durante la síntesis. Los componentes y composición del OG fueron C, O, S y Cl con 64.0, 33.1, 2.6 y 0.2% en masa, respectivamente siendo estos dos últimos componentes son provenientes de los reactivos empleados durante la oxidación de grafito. Ahora bien, en el caso del OG-Ag se encontraron Ag, C, O y Na con una composición de 39.4, 37.1, 22.0 y 1.6% en masa, respectivamente.

El exceso de plata generó un crecimiento nemático de las partículas superficiales posiblemente debido a la aglomeración y atracción del tipo Van der Waals entre compuestos de plata y los grupos funcionales del OG, donde la superficie del OG se observaron cúmulos con baja dispersión y sin geometría definida.

Conclusiones

En este trabajo investigamos el efecto del dopaje de óxido de grafito con Ag_2CO_3 y su actividad fotocatalítica en la degradación de azul de metileno. Donde el OG y OG-Ag obtuvieron 50 y 80% de conversión en 30 min de reacción, respectivamente. Sin embargo, el valor de ambas constantes cinéticas fue similar, posiblemente asociado a una mala dispersión de plata y por lo tanto una menor cantidad de sitios catalíticos disponibles, esto modificó la recombinación de los pares e^-/h^+ por lo tanto la formación de radicales superóxido e hidroxilo principales responsables en la degradación de compuestos orgánicos.

Por otra parte, los resultados de caracterización de los materiales grafiticos por espectroscopia FTIR y XPS ($C\ 1s$ y $O\ 1s$) confirman un cambio en la disposición de los principales grupos funcionales del OG debido al dopaje con Ag_2CO_3 . El enlace C-O de la muestra OG-Ag asociado con carboxilatos, susceptibles a interactuar con el ion plata (Ag^+) que los demás grupos funcionales del OG. Además, los resultados de espectroscopia Raman mostraron un mayor desorden en la estructura del OG debido al dopaje con plata, como indicador de este orden la relación de I_D/I_G , se obtuvo la siguiente tendencia: OG-Ag > OG > grafito.

Finalmente, las micrografías SEM-EDS mostraron una baja dispersión de la plata en la estructura de OG, esto posiblemente se debió a la formación de aglomerados de plata durante el dopaje. Finalmente, los resultados de XPS de alta resolución de $Ag\ 3d$ mostraron un carácter metálico para el OG-Ag, este comportamiento se debió a una mayor cantidad de oxígeno superficial disponible y por lo tanto un mayor número de vacantes superficiales derivados de este método de dopaje.

Agradecimientos

En este trabajo se agradece al Dr. Raúl Herrera Becerra y a la Ing. María Cristina Zorrilla Cangas por el apoyo en las mediciones de Espectroscopia Raman, así como al Dr. Carlos Raúl Magaña Zavala por el apoyo en las mediciones de SEM-EDS. Todos del IF-UNAM.

Referencias

- Bansal P., Singh, D., Sud, D. (2010). Photocatalytic degradation of azo dye in aqueous TiO_2 suspension: Reaction pathway and identification of intermediates products by LC/MS. *Separation and Purification Technology*, 72(3): 357-365.
- Brender P., Gadiou R., Fioux P., Ponche A. (2012). Characterization of Carbon Surface Chemistry by Combined Temperature Programmed Desorption with in Situ X-ray Photoelectron Spectrometry and Temperature Programmed Desorption with Mass Spectrometry Analysis. *Analytical Chemistry*, 84, 2147 -2153.
- Coates, J. (2006). Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (eds R. A. Meyers and M. L. McKelvy). Wiley.
- Daneshvar N., Salari, D., Khataee A., R. (2004). Photocatalytic degradation of azo dye acid red14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO_2 . *J. Photochemistry and Photobiology A, Chemistry*, 162 (2-3), 317-322.

- Friedmann D., Mendive, C., Bahnemann, D. (2010). TiO₂ for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99 (3-4), 398-406.
- Gilje, S., Han, S., Wang, M., Wang, K. L., Kaner, R. B. (2007). A chemical route to graphene for device applications. *Nano Letters*, 7(11), 3394-3398.
- Hummers W. S., Offeman R. E. (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *Journal American Chemical Society*, 80, 1339 -1339.
- Jia P-H., Dreyer D.R., Bielawsky C. W. (2011). C-H oxidation using graphite oxide. *Tetrahedron*, 67, 4431-4434.
- Li J., Wei L., Yu C., Fang W., Xie Y., Zhou W., Zhu, L. (2015). Preparation and characterization of graphene oxide/Ag₂CO₃ photocatalyst and its visible light photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, 358, 168-174.
- Marcano D.C., Kosynkin D.V., Berlin J.M., Sinitskii A., Sun Z., Slesarev A., Alemany L.B., Lu W., Tour J.M. (2010). Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano*, 4(8), 4806-4814
- Muzyka R., Drewniak S., Pustelny T., Chrubasik M., Gryglewicz G. (2018). Characterization of Graphite Oxide and Reduced Graphene Oxide Obtained from Different Graphite Precursors and Oxidized by Different Methods Using Raman Spectroscopy. *Materials*, 11: 1050.
- Oliveira A., Saggiaro E., Pavesi T., Moreira J.C., Ferreira L.F. (2012). Solar Photochemistry for Environmental Remediation - Advanced Oxidation Processes for Industrial Wastewater Treatment, Molecular Photochemistry - Various Aspects, Dr. Satyen Saha (Ed.), ISBN: 978-953-51-0446-9.
- Perumbilavil S., Sankar P., Rose T., Philip R. (2015). White light Z-scan measurements of ultrafast optical nonlinearity in reduced graphene oxide nanosheets in the 400-700 nm region. *Applied Physics Letters*, 107: 051104.
- Shanmugan M., Alsalmeh A., Alghamdi A., Jayavel R. (2015). Enhanced Photocatalytic Performance of the Graphene/V₂O₅ Nanocomposite in the Degradation of Methylene Blue Dye under Direct Sunlight. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7, 14905 -14911
- Song Y., Zhu J., Xu H., Wang C., Xu Y., Ji H., Zhang Q. (2014). Synthesis, characterization and visible-light photocatalytic performance of Ag₂CO₃ modified by graphene-oxide. *Journal of Alloys and Compounds*. 592, 258-265
- Stankovich, S., Dikin, D. A., Dommett, G. H. B., Kohlhaas, K. M., Zimney, E. J., Stach, E. A., Piner, R. D., Nguyen, S. T., Ruoff R. S. (2006). Graphene-based composite materials. *Nature*, 442, 282-286.
- Tsoufis, T., Katsaros, F., Sideratou, Z., Romanos, G., Ivashenko, O., Rudolf, P., Kooi, B. J., Papageorgiou, S., and Karakassides, M. A. (2014). Tailor-made graphite oxide-DAB poly (propylene imine) dendrimer intercalated hybrids and their potential for efficient CO₂ adsorption. *Chemical Communications*, 1-3(75), 1-3.
- Vora, J. J., Chauhan, S. K., Parmar, K. C., Vasava, S. B., Sharma, S., and Bhutadiya, L. S. (2009). Kinetic Study of Application of ZnO as a Photocatalyst in Heterogeneous Medium. *E-Journal of Chemistry*, 6(2), 531-536.
- Wagner C. D., Riggs W. M., Davis L.E., Moulder J.F. (1979). Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. 1^a Ed. Perkin-Elmer: 112-113.
- Wang K., Ruan J., Song H., Zhang J. L., Wo Y., Guo S. W., Cui D. W. (2011). Biocompatibility of graphene oxide. *Nanoscale Research Letters*, 6 (1), 1-8.
- Wang Y. Ch. G., Ng G. M., Huan Ch. H. A. (2015). Identification of functional groups and determination of carboxyl formation temperature in graphene oxide using the XPS O 1s spectrum. *Thin Solid Films*, 590, 40-48
- Xu H., Song Y., Song Y., Zhu J., Zhu T., Liu C., Zhao D. (2014). Synthesis and characterization of g-C₃N₄/Ag₂CO₃ with enhanced visible-light photocatalytic activity for the degradation of organic pollutants. *Royal Society of Chemistry Advances*, 4, 34539-34547.