

## 4. METODOLOGÍA

### Reactivos

- Grafito (Reactivos Meyer)
- Nitrato de Sodio ( $\text{NaNO}_3$ , J. K. Baker)
- Permanganato de Potasio ( $\text{KMnO}_4$ , J. K. Baker)
- Ácido Sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , J. K. Baker)
- Ácido Clorhídrico ( $\text{HCl}$ , Reactivos Meyer)
- Isopropóxido de titanio –
- Alcohol isopropílico
- Ácido nítrico
- Agua destilada
- Acetona
- Etanol

### Equipos

- Espectrómetro Raman (Ocean Optics modelo IDR-Micro).
- Espectrofotometro FTIR (Agilent Technologies modelo Cary 630).
- Microscopio electrónico de barrido (Tescan modelo Vega: LSU).
- Lámpara luz UV tubular
- Sonicador

## **4.1 Síntesis de materiales**

### **4.1.1. Síntesis de GO**

El óxido de grafeno se sintetizó por medio del método de Hummers modificado. Para ello, primero se mezcló en un vaso de precipitados Pyrex de 150 mL 0.751g de grafito con 0.380g de  $\text{NaNO}_3$  y 17.25 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , utilizando una parrilla de agitación y un agitador magnético. Enseguida se enfrió la mezcla a  $0^\circ\text{C}$  en un baño de hielo y se añadió lentamente 2.252 g de  $\text{KMnO}_4$ , cuidando con un termómetro dentro del vaso, que la temperatura no superara los  $12^\circ\text{C}$ .

Una vez que se mezclaron bien todos los reactivos, se puso el material en agitación y con calentamiento a  $35^\circ\text{C}$  por 7 horas. Dos horas después de iniciada la agitación, se vertieron 10 ml más de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y se continuó con la agitación y calentamiento hasta que se cumplieron las 7 horas. Al término se agregó nuevamente 2.252g  $\text{KMnO}_4$ , se sonicó la mezcla por 4 horas y se dejó en agitación a  $35^\circ\text{C}$  por una noche (12 horas).

Al día siguiente se puso la mezcla en un baño de hielo y se agregó lentamente 0.75 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% dejando la mezcla en agitación por 5 minutos (Figura 2). Finalmente se añadió 50 ml de agua desionizada con lo que se obtuvo una solución café casi negra.



Figura 2. Solución de GO antes de agregar agua desionizada.

La solución obtenida se lavó con agua, ácido clorhídrico al 30% v/v de la solución concentrada y etanol al 96%. Cada lavado se realizó 2 veces centrifugando cada vez por 5 minutos a 3500 rpm y se secó el material en un horno a 50°C.

#### 4.1.2. Síntesis de TiO<sub>2</sub>

Para la síntesis de TiO<sub>2</sub>, se utilizó la técnica sol-gel en donde se mezclaron con agitación 6.25 ml de alcohol isopropílico con 2.7 ml de isopropóxido de titanio, cuidando que los materiales estuvieran completamente secos antes de utilizarlos, evitando así, la hidrólisis de isopropóxido.

Enseguida, se agregó la solución anterior lentamente y gota a gota a 6.2 ml de agua teniendo una agitación vigorosa. Al término, se añadió 0.4 ml de HNO<sub>3</sub> a la mezcla y se dejó agitando 24 horas con una parrilla de agitación y un agitador magnético.

Al día siguiente, se secó la solución formada en un horno a 60°C, se molió el material blanco obtenido y se lavó con acetona. Para el lavado se puso el material en agitación por 15 minutos en 25 ml de acetona, se filtró y se dejó secar a temperatura ambiente.

#### 4.1.3. Síntesis de material compuesto TiO<sub>2</sub>-GO

Se realizó la síntesis del material con tres técnicas diferentes: A) realizando la unión de los materiales GO y TiO<sub>2</sub> durante la formación y síntesis del TiO<sub>2</sub>; B) es una técnica reportada en la literatura dada por medio de la unión de TiO<sub>2</sub> con GO con ayuda de sonicación y agitación; y por último C) es con el mismo procedimiento que la técnica A, sin embargo, se realiza primero la reducción del GO antes de agregarlo al TiO<sub>2</sub>.

- Técnica A

Se realizó la síntesis del material compuesto con tres concentraciones diferentes de GO: 3%, 6% y 13% p/p. Para esto, se pesó el GO correspondiente asumiendo que se obtienen 0.958 g aproximadamente de TiO<sub>2</sub> en su síntesis. Se siguió toda la metodología de síntesis de TiO<sub>2</sub> y dos horas después de iniciar la agitación (posterior a la mezcla de todos los reactivos), se vertió de forma rápida el GO en la solución de TiO<sub>2</sub> y se siguió agitando hasta cumplir las 24 horas. Para poder agregar el GO de una manera en que se dispersara uniformemente en la solución de TiO<sub>2</sub>, el material se puso en 7 ml de etanol 96% y se agitó manualmente hasta que se viera el material completamente esparcido antes de ser vertido.

- Técnica B

Siguiendo el procedimiento propuesto por Ding (2015) pero modificando un poco las cantidades de reactivos, se realizó la síntesis del material compuesto TiO<sub>2</sub>-GO 3% p/p. De ésta forma, se pusieron 34 mg de GO en 100 ml de agua desionizada y se sonicó durante una hora y media (a diferencia de la metodología original, la cual menciona sonicar durante dos) hasta que el material se dejó de precipitar. Enseguida se agregó 0.690 g de TiO<sub>2</sub> en la

dispersión de GO y se agitó por una hora. Por último, se dejó el material suspendido en los 100 mL de agua para su posterior reducción.

- Técnica C

Se sintetizó el composite TiO<sub>2</sub>-reGO 3% con la misma metodología que para realizar la síntesis A, la única diferencia es que en vez de agregar el GO, se agrega reGO, es decir GO reducido previamente con ácido ascórbico por el método que se presentará en el siguiente apartado.

#### **4.1.4. Reducción de óxido de grafeno**

Se llevó a cabo una reducción química de TiO<sub>2</sub>-GO a TiO<sub>2</sub>-reGO para las técnicas de síntesis A y B por medio de ácido ascórbico, siguiendo la metodología presentada por Ding (2015). En este procedimiento, se pone el material compuesto en 100 mL de agua, se agregan 500 mg de ácido ascórbico por cada 30 mg de GO que contenga el material a reducir, y se deja en agitación por 48 horas en obscuridad. Al término de la agitación, se lava y centrifuga la solución con etanol y agua las veces necesarias (en el caso propio, se realizaron 4 lavados con cada solvente evitando que se perdiera mucho material), para remover el ácido ascórbico residual. Por último, se secó el material en un horno a 60°C.

## **4.2. Pruebas fotocatalíticas**

Después de caracterizar los materiales sintetizados mediante espectroscopía IR, Raman y microscopía electrónica de barrido, se probaron sus características como materiales fotocatalizadores. Para ello, se llevó a cabo la decoloración de rojo de metilo (RM) a una

concentración inicial de 15ppm en medio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M, asistiendo la reacción con una lámpara de luz UV de 365nm de longitud de onda. La decoloración del RM fue estudiada con un espectrofotómetro UV modelo Cary 100 Conc., midiendo la absorbancia en el espectro característico del colorante RM, a la longitud de onda de 517 nm.

Las pruebas se realizaron con los materiales:  $\text{TiO}_2$ , reGO,  $\text{TiO}_2$ -GO 13%,  $\text{TiO}_2$ -GO 6%,  $\text{TiO}_2$ -GO 3%,  $\text{TiO}_2$ -reGO 13%,  $\text{TiO}_2$ -reGO 6%,  $\text{TiO}_2$ -reGO 3%-TA (Técnica A),  $\text{TiO}_2$ -reGO 3%-TB (Técnica B),  $\text{TiO}_2$ -reGO 3%-TC (Técnica C) y  $\text{TiO}_2$  Degussa P25; en 10 mL de RM a una concentración del catalizador de 0.5 g/L. Como el óxido de grafeno, es un material adsorbente, se dejó agitando el colorante y el catalizador en oscuro por una noche, para que el sistema llegara a un equilibrio de adsorción antes de medir la actividad fotocatalítica. Una vez finalizado el tiempo de adsorción, se tomó la concentración final de adsorción y enseguida comenzó la irradiación de luz UV con agitación por 4 horas.

De igual manera, se estudió el proceso de adsorción-fotocatálisis del material compuesto con mejores resultados fotocatalíticos, obteniendo la isoterma de Langmuir-Hinshelwood para probar las características del material como un catalizador heterogéneo. Para su obtención se utilizaron 5 concentraciones iniciales de RM; 5, 10, 15, 20 y 25 ppm, dejando fija la concentración del fotocatalizador de 0.5 g/L en 10 mL del colorante. Se inició el proceso de adsorción y fotocatalítico al mismo tiempo por 3 horas, utilizando nuevamente la lámpara de luz UV de las pruebas anteriores.

### **4.3. Pruebas de adsorción**

Realizando las pruebas preliminares, el material compuesto de TiO<sub>2</sub>-GO 13% (primer material compuesto sintetizado), presentó una capacidad de adsorción elevada y superior a su actividad como catalizador. Por ésta razón, se realizaron pruebas de adsorción para caracterizar al material con los mejores resultados obtenidos en actividad fotocatalítica, como adsorbente, característica de igual manera positiva, la cual se podría aprovechar como otra técnica de remoción de contaminantes en el agua.

Se realizaron isotermas de adsorción sólo con el material composite que presentó el mejor comportamiento fotocatalítico, ajustando los datos obtenidos a los modelos de Langmuir y Freundlich a 21°C y un pH de 2. En la prueba se dejó fija la concentración inicial del adsorbente a 0.5 g/L y se tuvieron 5 diferentes concentraciones de adsorbato (colorante) de 3, 8, 13, 18 y 25 mg/L. Los resultados, se midieron de la misma forma que en la prueba de fotocátalisis.