

UNIVERSIDAD DE LAS AMÉRICAS PUEBLA

Escuela de Ciencias

Departamento de Ciencias Químico-Biológicas



**Preparación de electrodos a base de nanotubos de dióxido de titanio
modificados con depósitos de dióxido de plomo y óxido de grafito
reducido para aplicaciones electro y fotoelectrocatalíticas**

Tesis que, para completar los requisitos del Programa de Honores presenta la
estudiante

Héctor David Romero Cantú

156146

Licenciatura en Nanotecnología e Ingeniería Molecular

Dra. Mónica Cerro López

San Andrés Cholula, Puebla.

Primavera 2020

Hoja de firmas

Tesis que, para completar los requisitos del Programa de Honores presenta el
estudiante **Héctor David Romero Cantú 156146**

Director de Tesis

Dra. Mónica Cerro López

Presidente de Tesis

Dr. Miguel Ángel Méndez Rojas

Secretario de Tesis

Dra. Déborah Xanat Flores Cervantes

Agradecimientos

Este trabajo representa para mí un muy gran esfuerzo. Muchas horas de dedicación, tanto dentro como fuera del laboratorio, al igual que mucho cuidado y paciencia para lograr los mejores resultados, pero definitivamente, lo mejor que me deja esto no es únicamente la satisfacción propia, si no, a la gente que estuvo a mi lado durante todo este proyecto.

Agradezco a mi familia, por sus palabras de aliento y por siempre estarme impulsarme y probarme que justo cuando creí que no podía dar más, lograba dar más, por mostrarme que ningún obstáculo es suficiente cuando se tiene determinación, y por demostrarme que no hay distancia suficiente que impida sentir el amor de los padres hacia sus hijos.

A mis amigos, mi familia fuera del hogar, aquellos que vivieron en carne propia la exigencia de la Universidad y con los que pasé noches de estudio, momentos estresantes, muchas risas, que me enseñaron a ver mis errores, a tomar otras perspectivas para seguir adelante y que estuvieron ahí para mí cuando necesité alguien con quién ir a tomar un respiro.

A mi mesa, y al Poder Judicial del Consejo Estudiantil, con quienes aprendí un nuevo nivel de organización, poder retarme y comprobar que todo se puede sabiendo organizarse, por comprobarme que hay gente muy apasionada en este mundo por hacer las cosas bien, por confiar en mí para cumplir nuestros objetivos, y por apoyarme aun cuando nuestros proyectos se vieran inalcanzables.

A todos mis profesores de la UDLAP, poniendo empeño y dedicación en cada una de sus clases, pero en especial a la Dra. Mónica Cerro López, por su paciencia para guiarme durante el transcurso de este proyecto.

Por último, agradezco a CONACYT, por su financiamiento a través del Proyecto de Atención a Problemas Nacionales No. 2016-3620.

Índice

1. INTRODUCCIÓN.....	5
2. JUSTIFICACIÓN	9
3. OBJETIVOS	9
3.1 <i>OBJETIVO GENERAL.....</i>	9
3.2 <i>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</i>	9
4. MARCO TEÓRICO.....	10
4.1 <i>DIÓXIDO DE TITANIO (TiO₂).....</i>	14
4.1.1 <i>NANOTUBOS DE TiO₂ (NTs-TiO₂)</i>	18
4.2 <i>NANOMATERIALES DE CARBONO</i>	20
4.2.1 <i>GRAFENO.....</i>	20
4.2.2 <i>ÓXIDO DE GRAFENO (GRO) Y ÓXIDO DE GRAFITO (GO)</i>	21
4.2.3 <i>ÓXIDO DE GRAFITO REDUCIDO (GO-R)</i>	24
4.2.3.1 <i>REDUCCIÓN QUÍMICA</i>	24
4.2.3.2 <i>REDUCCIÓN MEDIADA TÉRMICAMENTE.....</i>	25
4.2.3.3 <i>REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA</i>	26
4.3 <i>ELECTRODOS DE DIÓXIDO DE PLOMO (PbO₂)</i>	27
4.3.1 <i>ELECTRODOS DE TiO₂/PbO₂.....</i>	28
4.3.2 <i>ELECTRODOS DE PbO₂ CON GO/GRO</i>	30
4.4 <i>COMPOSITES.....</i>	32
4.4.1 <i>COMPOSITES DE TiO₂ Y GO/GRO</i>	33
4.4.2 <i>COMPOSITES DE NTs-TiO₂/GO Y GO-R.....</i>	36
5. METODOLOGÍA	40
5.1 <i>SOLUCIONES</i>	40
5.1.1 <i>SOLUCIÓN ANODIZANTE.....</i>	40
5.1.2 <i>SOLUCIÓN DE ÓXIDO DE GRAFITO (GO) EN METANOL ÁCIDO</i>	41
5.1.3 <i>BUFFER DE H₂PO₄/H₃PO₄</i>	41
5.1.4 <i>ROJO DE METILO 15 PPM EN H₂SO₄ 0.5 M.....</i>	42
5.1.5 <i>ACETAMINOFÉN EN Na₂SO₄ 0.1 M.....</i>	42
5.2 <i>SÍNTESIS DE PLACA DE NTs DE TiO₂.....</i>	42
5.3 <i>ELECTRODEPOSICIÓN DE PbO₂ EN PLACA DE NTs-TiO₂.....</i>	45
5.4 <i>DEPOSICIÓN DE GO EN PLACA DE NTs-TiO₂.....</i>	46

5.5	<i>ELECTRORREDUCCIÓN DE NTS-TiO₂-GO</i>	47
5.6	<i>FOTOELECTROCATÁLISIS DE ACETAMINOFÉN, IBUPROFENO, HIDROCORTISONA Y ROJO DE METILO</i>	49
6.	<u>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</u>	51
6.1	<i>CURVAS DE CALIBRACIÓN</i>	51
6.1.1	<i>ROJO DE METILO (RM)</i>	51
6.1.2	<i>ACETAMINOFÉN</i>	53
6.2	<i>DEPOSICIÓN DE GO SOBRE NTS-TiO₂</i>	54
6.3	<i>ELECTRORREDUCCIÓN DE NTS-TiO₂-GO</i>	55
6.4	<i>CINÉTICA DE REMOCIÓN EN AUSENCIA DE LUZ SOBRE NTS-TiO₂-GO-R</i>	56
6.5	<i>ELECTROCATÁLISIS DE RM CON NTS-TiO₂-GO-R</i>	59
6.7	<i>COMPARACIÓN DE REMOCIÓN EN AUSENCIA DE LUZ VS ELECTROCATÁLISIS VS FOTOELECTROCATÁLISIS DE RM CON NTS-TiO₂-GO-R</i>	67
6.8	<i>FOTOELECTROCATÁLISIS DE RM CON NUEVA PLACA DE NTS-TiO₂-GO-R</i>	69
6.9	<i>DECOLORACIÓN DE RM</i>	75
6.10	<i>ELECTROCATÁLISIS DE ACETAMINOFÉN</i>	76
7.	<u>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</u>	79
8.	<u>ANEXOS</u>	84
8.1	<i>SOLUCIONES DE FÁRMACOS</i>	84
8.2	<i>HIDROCORTISONA</i>	85
8.3	<i>IBUPROFENO</i>	86

1. Introducción

Debido al ritmo actual de vida y los desechos generados debido a la actividad humana, los cuerpos de agua presentan diversos tipos de contaminantes: metales pesados, compuestos orgánicos, colorantes provenientes de procesos textiles, hidrocarburos provenientes de distintas industrias, fármacos desechados, entre muchos otros.

Al entrar en contacto con otros organismos vivos, los contaminantes afectan su desarrollo, a veces causando deformidades y otras amenazando la supervivencia de las distintas especies, dependiendo del grado de ecotoxicidad que puedan tener las diversas sustancias.

Para el tratamiento del agua contaminada se han desarrollado varios tipos de tecnologías y de procedimientos para eliminar en la mayor medida posible las especies químicas que puedan interferir en la salud humana; sin embargo, hay ciertas especies que, debido a las concentraciones en las que se encuentran o por sus características fisicoquímicas, pueden ser no tan sencillas de ser detectarlas o removerlas.

Debido a lo anterior, se han explorado alternativas que muestren capacidad de degradación, sin que presenten efectos adversos. Los Procesos de Oxidación Avanzados (POAs) son aquellos que, mediante algún mecanismo, hacen que estos contaminantes se degraden, o puedan ser removidos del agua más fácilmente mediante algún otro proceso.

Dentro de los POAs, están los procesos electroquímicos y fotocatalíticos. Los métodos electroquímicos hacen uso de la electricidad, potenciales de reducción y de oxidación y del armado de circuitos para inducir algún estado en el cual los contaminantes puedan ser eliminados. Estos se ven limitados principalmente por la poca disponibilidad de electrodos que tengan la actividad deseada.

Por otro lado, encontramos los métodos fotocatalíticos, en los cuales, como su nombre lo indica, hacen uso de la radiación electromagnética para inducir que la molécula entre en estados energéticos excitados y así generar otras especies reactivas y solubles en el medio, tales como radicales libres, de tal forma que cuando interactúen con los contaminantes, puedan descomponerlos, hasta poder llegar a sus componentes más simples: dióxido de carbono y agua.

Actualmente hay reportes de una gran cantidad de materiales con posibles efectos fotocatalíticos, sin embargo, el que más resalta y llama la atención de muchos investigadores debido a su bajo costo y alta efectividad, es el Dióxido de Titanio (TiO_2).

Este semiconductor cuenta con un band gap de 3.2 eV cuando está en fase anatasa, por lo que, si este es excitado mínimo con esa cantidad de energía, se pueden generar pares electrones hueco en la superficie del material y éstos dar lugar a la formación de radicales altamente reactivos que pueden propiciar el proceso de oxidación.

Se dice que es un fotocatalizador ya que cuando la energía proveniente de la luz ultravioleta (UV) excede los 3.2 eV, da lugar a que el TiO_2 genere estos pares electrones hueco en su superficie y que, en un medio acuoso, se puedan crear los radicales hidroxilo ($\text{HO}\cdot$), los cuales tienen una reactividad muy alta y pueden degradar moléculas orgánicas. Esta radiación se puede encontrar en el ambiente, proveniente de la luz solar.

A pesar de que se plantea como una alternativa muy llamativa para el tratamiento de agua, en especial por que la radiación necesaria se puede obtener de una fuente natural como el sol, el hecho de que se necesiten longitudes de onda correspondientes a la UV reduce su aplicación debido a que, de todo el espectro de luz solar que llega a la superficie terrestre, solamente 2-3% de radiación es correspondiente a UV.

En varios reportes, provenientes de múltiples grupos de investigación de todo el mundo, reportan trabajos en los cuales se utiliza al TiO_2 como material para la creación de condiciones óptimas para la degradación de moléculas modelo.

Otra de las características que se han utilizado para la eficientización del proceso, es hacer materiales nanoestructurados de TiO_2 . Han sido reportadas una gran variedad de estructuras con las cuales se observa la generación de corriente o de especies reactivas en solución: nanopartículas de distintas morfologías, nanotubos, nanofibras, entre otras.

La ventaja de utilizar nanoestructuras es el incremento de área superficial, la cual es de gran interés, en especial tomando en cuenta que es aquí donde se pueden generar los radicales reactivos de interés.

A pesar de que el incremento de área superficial significaría que se pueden generar más radicales con respecto a una menor cantidad de material, el hecho de que se necesiten longitudes de onda correspondiente al espectro UV sigue siendo una limitante; es por eso que otros grupos de investigación se han enfocado en la sensibilización de estas estructuras, de tal forma que puedan tener el efecto deseado pero excitándose con luz de una longitud de onda correspondientes al espectro visible (Zheng, L., 2017).

Por otra parte, también se han hecho modificaciones en cuanto a la hidrofiliidad del TiO_2 , por lo que se ha reportado el acoplamiento de nanoestructuras de TiO_2 con materiales de distintas características, formando composites, y para así, cambiar las propiedades de éste y observar el desempeño del material en pruebas fotocatalíticas (Ge, M.Z. et al, 2012).

El acoplamiento de nanomateriales de TiO_2 con distintos nanomateriales de carbono, dígase grafeno (GR), óxido de grafeno (GRO) y óxido de grafito (GO), le han aportado mejoras a las características de éste, permitiendo que se diseñen electrodos con actividad

electroquímica y que tengan mejor afinidad con ciertas moléculas, como son el caso de colorantes y algunos contaminantes emergentes como los fármacos.

Múltiples trabajos reportan la degradación de algunas moléculas modelo como lo son 4-clorofenol y algunos colorantes; y fármacos como las antraciclinas, ácido salicílico y antiinflamatorios no esteroideos (AINEs).

La incorporación de nanomateriales de carbono en estructuras de TiO_2 permite explotar las características ya descritas en otros reportes e incorporarlas entre sí, como lo son la degradación mediante la irradiación de luz UV mientras que también le es aplicada una corriente, con el fin de generar los radicales deseados y lograr la degradación de estos contaminantes, también denominados contaminantes emergentes.

La incorporación de métodos fotoelectroquímicos se perfilan como POAs con una eficiencia mucho mayor y con capacidad de degradar una mayor variedad de moléculas, sin importar que sus características fisicoquímicas sean poco similares.

2. Justificación

La demanda actual de agua y su uso irresponsable ha tenido como consecuencia que grandes cuerpos se estén contaminando con una gran variedad de exógenos, la gran mayoría provenientes de la actividad humana. A pesar de que se han desarrollado múltiples métodos de tratamiento de agua presentando algunas limitaciones, principalmente por el tamaño de los contaminantes.

La creación de nuevos métodos de tratamiento de agua que incorporen materiales nanoestructurados con actividades electro y fotoelectrocatalíticas los vuelven una opción, ya que permiten que su efectividad sea alta, mientras se mantienen a bajos costos, con tiempos de producción reducidos y alta selectividad hacia estos contaminantes.

3. Objetivos

3.1 *Objetivo General*

Sintetizar electrodos heteroestructurados a base de nanotubos de dióxido de titanio y óxido de grafito reducido y dióxido de plomo.

3.2 *Objetivos Específicos*

- Sintetizar mediante anodización las placas de nanotubos de dióxido de titanio.
Depositar en la superficie las láminas de óxido de grafito.
- Reducir el óxido de grafito mediante métodos electroquímicos.
- Electrodepositar dióxido de plomo en la superficie de las placas de nanotubos de dióxido de titanio.

- Llevar a cabo la oxidación de rojo de metilo en solución mediante métodos electro y fotoelectroquímicos.

4. Marco Teórico

De acuerdo con los reportes de la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) en 2015, México reportó que siete de las trece regiones administrativas del agua en las que está dividido el país presentaron un alto grado de estrés hídrico, lo cual significa que la demanda de agua fue mayor que la cantidad que se tiene para satisfacer a la población.

Más del 28% de la demanda es abastecida con las reservas subterráneas de agua, haciendo que se refleje en una sobreexplotación de estas. Así mismo, en la parte central del país, específicamente en el Valle de México, que es donde se encuentra un mayor índice poblacional por metro cuadrado, hay un desequilibrio de la demanda y la disponibilidad de este recurso (CONAGUA, 2015).

Gran parte del problema ha sido que las políticas públicas no permiten la administración eficiente del agua, por lo que también se han buscado alternativas científicas y tecnológicas que sirvan para el tratamiento y reutilización del agua, sin que esto signifique un riesgo para la salud de la población.

Dentro de los contaminantes que encontramos en las plantas de tratamiento de agua, hay un tipo en específico que es causa de preocupación por su dificultad para ser tratados y removidos: los contaminantes emergentes. A diferencia de otros contaminantes, como, por ejemplo, los metales pesados, éstos pueden ser moléculas orgánicas que se presentan en cantidades muy bajas, usualmente entre el rango de ng/L a µg/L (Rodríguez-Narváez, O.M. et al, 2017).

Dentro de este grupo se encuentran compuestos provenientes de productos farmacéutico, de cuidado personal, pesticidas y hormonas (Vickers, N.J., 2017) (Diamond, J., et al, 2015) (Zhang, Q., et al, 2015) (Petit, F., et al, 2015). Todos los listados anteriormente pueden tener efectos toxicológicos en la vida silvestre y en humanos ya que muchos de estos tienen efectos disruptivos en el sistema endocrino (Rodríguez-Narváez, O.M. et al, 2017).

Con respecto a los fármacos, se reconoce que se utilizan alrededor de tres mil diferentes sustancias como ingredientes farmacéuticos, todas de distintos grupos: antiinflamatorios, antibióticos, beta bloqueadores, anticonceptivos, entre otros. Todos estos tienen una concentración mayor en aguas residuales provenientes de zonas urbanas debido a su uso, y se han hecho solo unas cuantas investigaciones acerca de los efectos que pueden presentar en el ambiente (Rodríguez-Narváez, O.M. et al, 2017).

Otro grupo de compuestos que también conforma a los contaminantes emergentes es el de los pesticidas, los cuales afectan los mantos acuíferos subterráneos, de los cuales la principal preocupación es la interrupción de la cadena alimenticia del ecosistema acuático y el efecto en el crecimiento de las cosechas (Rodríguez-Narváez, O.M. et al, 2017).

Uno de los retos principales que involucran a los contaminantes emergentes es la detección y cuantificación, los cuales deben de presentar una sensibilidad de ng/L. Para estos métodos de detección se usan métodos analíticos acoplados entre ellos, para que, en caso de que uno no tenga la sensibilidad necesaria, que al menos purifique hasta algún grado la muestra. Estos métodos pueden ser Espectroscopía de Masas, Trampa de Iones, Cromatografía de Gases y de Líquidos, entre otros (Rodríguez-Narváez, O.M. et al, 2017).

Sabiendo qué contaminantes y en qué cantidad se encuentran en el medio es cuando se pueden aplicar distintas tecnologías para removerlos. De acuerdo con avance que ha tenido

la investigación en cuanto a materia de tratamiento de agua, se encuentran una amplia variedad de posibilidades, clasificadas entre sí en grandes ramas: tecnologías de cambio de fase, procesos biológicos y procesos de oxidación avanzados (Rodríguez-Narváez, O.M. et al, 2017).

La primera clasificación, **de tecnologías de cambio de fase**, consiste en pasar el contaminante de una fase, líquida en el caso del tratamiento de agua, a otra fase, por ejemplo, sólida. De los métodos reportados más comúnmente se encuentra el de los adsorbentes (Rodríguez-Narváez, O.M. et al, 2017).

El adsorbente más común y reportado es el Carbón Activado, sin embargo, encontramos otros, como el biochar, que según el contaminante del que se esté tratando, tendrán mejor afinidad con Carbón Activado o biochar, por lo que exhibirán mejores resultados en cuanto a la eliminación de este de la fase en la que se encuentre (Rodríguez-Narváez, O.M. et al, 2017).

Actualmente hay avances en cuanto a las tecnologías de cambio de fase, en especial porque comienzan a incorporarse nanomateriales para usarlos como nuevos materiales adsorbentes, tal es el caso de los nanotubos de carbono de una capa y de multicapa. Al igual que en el caso anterior, la utilización de uno u otro dependerá del frente por el cual se quiere eliminar al contaminante en cuestión (Rodríguez-Narváez, O.M. et al, 2017).

Otro de los métodos englobados en esta primera clasificación de tratamiento de contaminantes emergentes, son los métodos de membrana, los cuales consisten en una interfaz con poros que permiten el paso de moléculas que cumplan cierta característica física o química, dígase: tamaño, polaridad, grupos funcionales, entre otros.

Al igual que en el caso de los materiales adsorbentes, se ha incursionado en la aplicación de métodos de filtrado avanzados y nuevos materiales de membrana que muestran una mejor selectividad en cuanto a las especies químicas que se quieran eliminar. Los procesos de filtrado han sido clasificados en: microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración, ósmosis y ósmosis inversa (Figura 1) (Rodríguez-Narváez, O.M. et al, 2017).

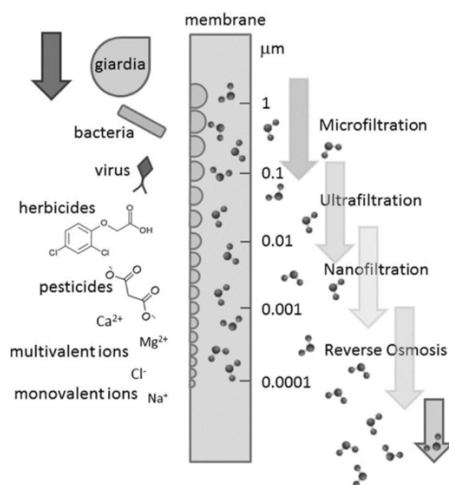


Figura 1. Visualización de tamaños de filtrado y especies a las que retiene (Rodríguez-Narváez, O.M. et al, 2017)

En cuanto a los **métodos biológicos**, se hace uso de ciertos microorganismos que presenten la capacidad de eliminar o procesar estos contaminantes, de tal forma que puedan ser degradados hasta sus componentes mínimos, dióxido de carbono y agua, o que puedan ser utilizados dentro de una cadena alimenticia (Rodríguez-Narváez, O.M. et al, 2017).

El método más común es el de lodos activados, sin embargo, reportes más recientes han mencionado acoplar microorganismos a otros sistemas, o acoplar otros métodos de tratamiento de contaminantes emergentes junto con los procesos biológicos; tales son los

casos de los sistemas bioelectroquímicos y los de acoplamiento de membranas para tratamiento de agua (Rodríguez-Narváez, O.M. et al, 2017).

Por último, se encuentran los **procesos avanzados de oxidación**; los cuales cuentan con la gran ventaja de poder reducir los contaminantes emergentes a sus más pequeños componentes mediante la generación de radicales hidroxilos.

Dependiendo de cuál sea el acercamiento a la eliminación del contaminante es que serán clasificados los métodos. Dentro de los reportados se encuentra la radiación con luz ultravioleta (UV), la fotocatalisis asistida con dióxido de titanio (TiO_2) y la oxidación sonoquímica (Rodríguez-Narváez, O.M. et al, 2017).

Al igual que en los métodos anteriores, dependiendo de qué contaminante se intente eliminar, es que se optará por utilizar algún acercamiento en específico, al igual que se requiere todavía más investigación en cuanto a los efectos adversos que puedan tener, ya sea la generación de especies secundarias, o el cómo puedan afectar estos métodos a especies que también estén en el medio (Rodríguez-Narváez, O.M. et al, 2017).

La demanda de agua en México y en el mundo es preocupante, en especial tomando en cuenta que, de acuerdo con ritmo de consumo, no contamos con suficiente agua limpia y en buenas condiciones para cubrirla. Es por esto por lo que los métodos de tratamiento de agua tienen que actualizarse y mantenerse a la vanguardia (Rodríguez-Narváez, O.M. et al, 2017).

4.1 *Dióxido de Titanio (TiO_2)*

Formalmente se trata de un material cerámico, que a su vez es un semiconductor y que cuenta con propiedades fotocatalíticas.

Un cerámico se define como aquel material sólido que está compuesto por elementos inorgánicos y no metálicos. Usualmente se trata de óxidos metálicos, es decir, elementos metálicos que fueron oxidados en presencia de oxígeno, presente en el aire o agua. También se pueden incluir otros elementos como carbono, nitrógeno y azufre cuando hablamos de cerámicos avanzados (Mason, T.O. et al 2011).

En cuanto a su estructura atómica, usualmente se encuentran en arreglos cristalinos, con una combinación de arreglos cristalinos y vítreos (Mason, T.O. et al 2011). Para el caso específico del TiO_2 , naturalmente se encuentran dos arreglos cristalinos más comunes: rutilo y anatasa (Figura 2).

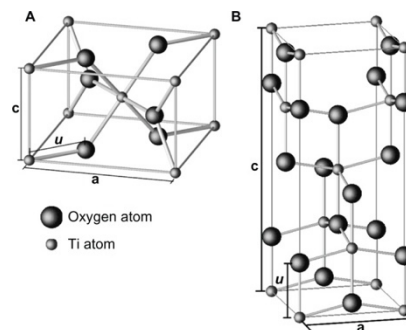


Figura 2. Estructuras cristalinas del TiO_2 A) Rutilo y B) Anatasa (Cangiani, G., 2003)

Podemos encontrar dos tipos de enlaces en los materiales cerámicos, los covalentes y los iónicos, en donde los enlaces iónicos son más abundantes debido a la diferencia de electronegatividad de los elementos, permitiendo que el elemento metálico se vuelva un anión, el elemento no metálico, el catión, y como resultado se mantengan unidos (Anónimo, n.d.).

Este tipo de enlace es el responsable de las propiedades de los cerámicos, tales como su alta dureza y punto de fusión, baja expansión térmica y buena resistencia química, pero

también es la responsable de algunos de sus principales defectos, principalmente su fragilidad (Cangiani, G. 2003).

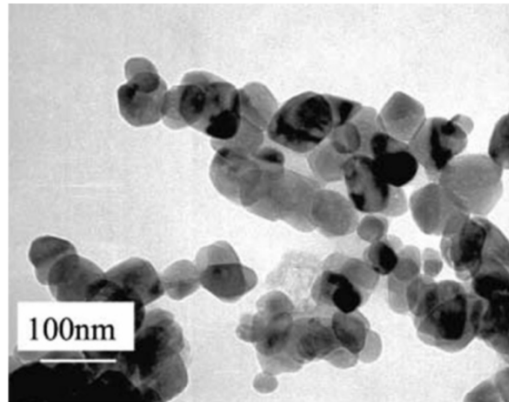


Figura 3. Micrografía obtenida mediante TEM de nanopartículas de TiO_2 mediante método hidrotermal (Chen, X. & Mao, S.S. 2007)

Debido a esta última característica descrita, es que muchos de estos materiales cerámicos los podemos encontrar en forma de polvo; y a pesar de que se podría contar como una deficiencia del material, dependerá de las aplicaciones para las cuales se maneje, ya que su fragilidad también permite que el tamaño sea manejado fácilmente. Entre las ventajas, se encuentra que se pueden formar nanoestructuras de TiO_2 (Figura 3), tales como las reportadas por Chen, X. & Mao, S.S. (2007).

Por otra parte, debido a algunas otras de sus características, como su alta biocompatibilidad, ha sido utilizado para algunas aplicaciones biológicas. A pesar de contar con una constante dieléctrica muy alta, este material es clasificado como un semiconductor, debido a sus propiedades electrónicas.

Cuenta con un band gap de 3.2 eV, esta característica nos indica la cantidad de energía mínima que se requiere aplicar en el material para poder generar un par electrón-hueco dentro

de su estructura. Esta energía puede ser proveniente de varias fuentes, sin embargo, se han encontrado múltiples reportes en los que se describe que el TiO_2 absorbe y genera estos pares utilizando luz ultravioleta (UV) como fuente de energía (Wang, Y. et al, 2016).

Una vez que los pares electrón-hueco se forman, estos se transportan rápidamente a la superficie del material, donde son encapsulados, y una vez que entran en contacto con los sustratos correctos, pueden generar ciertas reacciones de reducción-oxidación (Figura 4), generando especies que no se forman naturalmente, tal es el caso de las Especies Reactivas de Oxígeno (ROS, por sus siglas en inglés) (Tum, P. & Kariuki, D., 2020).

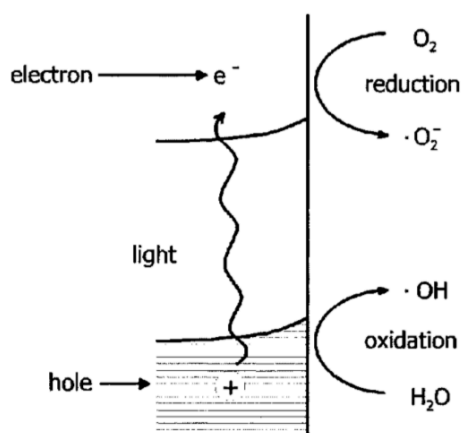


Figura 4. Esquema de generación de pares electrón-hueco y producción de ROSs (Winkler, J. 2002)

Cuando las ROS se encuentran libres en una solución, estas pueden reaccionar con distintas moléculas, pero principalmente las especies orgánicas, promoviendo su continua degradación. Debido a que este proceso es activado mediante la aplicación de cierta longitud

de onda electromagnética y que tiene como fin promover una reacción específica, se dice que el TiO_2 presenta actividad fotocatalítica (Wang, Y. et al 2016).

4.1.1 *Nanotubos de TiO_2 (NTs- TiO_2)*

Debido a las propiedades físicas que han sido reportadas para el TiO_2 y su amplia actividad foto-electrocatalítica, se han generado múltiples experimentos en los cuales se sintetizan distintas nanoestructuras de este material con distintas morfologías: nanopartículas, nanofilmes, nanotubos, entre otros. Todos estos han mostrado las mismas características fotocatalíticas, sin importar la estructura que formen (Banerjee, A. 2011).

Se han reportado distintos métodos de síntesis de estas nanoestructuras, que dentro de los más reportados se encuentran los métodos hidrotermales, sol-gel y anodización electroquímica (Abdullah, M., & Kamarudin, S., 2017).

Dentro de este último conjunto de métodos, se reportan montajes experimentales de tres electrodos, trabajo, referencia y contra electrodo, mientras están sumergidos en una solución electrolítica. En estos reportes se ha visto que las características de los nanotubos (Figura 5), tales como son su radio interno, radio externo, longitud y continuidad, dependen directamente del voltaje que es aplicado durante la anodización, el tiempo de anodización y las distintas sales de las que se conforme el electrolito, así también como sus componentes líquidos, tales como glicerol y metanol (Banerjee, A. 2011).

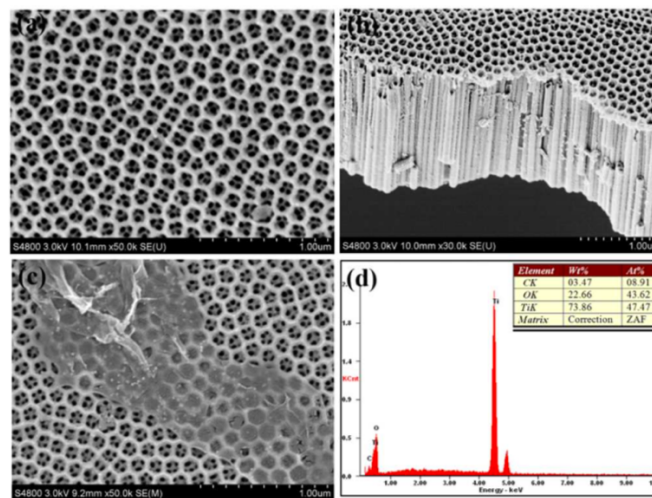


Figura 5. (a-b) Micrografías tomadas de SEM de vista superior y lateral de NTs-TiO₂. (c) Micrografía de vista superior de NTs-TiO₂ con lámina de GO. (d) Espectro EDX de NTs-TiO₂ (Ge, M.Z., et al 2012)

Dentro de este mismo reporte, Banerjee, A. (2011) menciona que los NTs-TiO₂ funcionan como un excelente fotoelectrodo, ya que, a pesar de tratarse de un arreglo distinto, sigue manteniendo sus propiedades fotocatalíticas. Se han utilizado como material base para generación de energía, rompimiento de moléculas de H₂ y también como material degradante de contaminantes en agua.

Debido al band gap que presenta el TiO₂, múltiples investigadores han intentado dopar los NTs-TiO₂ o acoplarlos con otros materiales para mejorar su desempeño; tal es el caso de Zhang et al. y Qi et al., ambos reportan que al acoplar grafeno a los NTs-TiO₂ mejora hasta en un 75% la degradación de Rodamina B, utilizando para la preparación del composite un método de electro deposición y de síntesis asistida por microondas; así como cambiando

otros parámetros, como lo son el potencial aplicado durante todo el proceso (Zhang, Q., et al, 2015) (Qi, L., et al, 2014).

4.2 *Nanomateriales de Carbono*

Durante los últimos años ha habido un constante incremento en las publicaciones referentes a la síntesis y aplicación de nanomateriales de carbono; desde fullerenos, hasta materiales porosos tridimensionales. Estos han sido preferidos por su relativo bajo costo de producción y obtención de materia prima, gran versatilidad, propiedades mecánicas, conductividad eléctrica y resistencia a altas temperaturas.

4.2.1 *Grafeno*

Se trata de una monocapa de átomos de carbono, arreglados en una configuración electrónica sp^2 , en la que dejan un orbital molecular en el eje z. Así mismo, se le describe también como una macromolécula aromática, incluso algunos autores, lo describen como un polímero arreglado de manera laminar (Li, D. & Kanner R.B. 2008). Debido a la separación interlaminar que tiene este material, el área superficial teórica es más del doble en comparación con la del carbón activado más finamente dividido (Li, D. & Kanner R.B., 2008).

Además de las propiedades físicas y químicas que se le han atribuido a este material, dentro de los métodos de producción más reportados se encuentran la escisión de grafito, crecimiento epitaxial, síntesis orgánica *bottom-up* y exfoliación química de grafito (Dreyer, D. R. et al 2009).

A pesar de que se ha estudiado en varias ocasiones la posibilidad de generar grafeno a gran escala, también se ha encontrado que no es tan sencillo estabilizarlo, por lo que otras alternativas de síntesis, como lo son la preparación química del óxido de grafeno y el óxido de grafito, se han propuesto con mayor posibilidad de escalamiento.

4.2.2 Óxido de Grafeno (GRO) y Óxido de Grafito (GO)

A diferencia del grafeno, cuando hablamos de GRO (Figura 6), es al igual, una lámina de átomos de carbono unidos entre sí, pero con grupos funcionales que contienen átomos de oxígeno. Por otra parte, el GO es una forma más aglomerada del GRO, ya que, según el método por el cual se oxide la fuente primaria de grafito, se obtendrán láminas más separadas. Más que volverse un material compacto, se hacen láminas con grosor monoatómico de GRO y unas cuantas quedan sobrepuestas (Dreyer, D.R., et al, 2010).

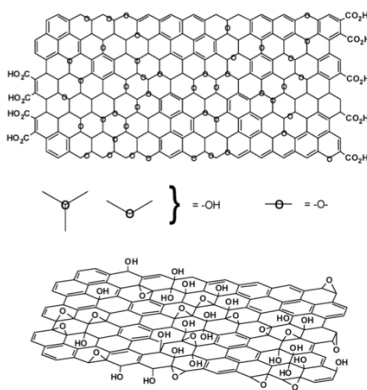


Figura 6. Esquema de posible estructura del GRO con grupos funcionales (Dreyer, D.R., et al, 2010)

Al igual que en la fuente primaria, las fuerzas intermoleculares, como las fuerzas de Van der Waals, son las que mantienen a las múltiples láminas unidas entre sí (Figura 7). Estas

fuerzas pueden ser más o menos intensas según el grado de oxidación que tenga el material (Dreyer, D.R., et al, 2010).

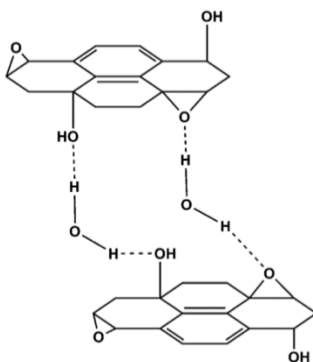


Figura 7. Esquema de interacción entre el agua y láminas de GrO mediante puentes de Hidrógeno (Dreyer, D.R., et al, 2010).

Los primeros reportes que encontramos de la generación de este material datan de 1859, en donde B. C. Brodie expone una reacción en la que involucra grafito, KClO_3 y HNO_3 . El punto final de esta reacción era estudiar más a fondo la estructura del grafito, sin embargo, al momento de analizar el producto de la reacción, encontró que su peso molecular había cambiado, y que, a diferencia de otras veces, los ángulos interfaciales no podían medirse correctamente mediante goniometría reflectiva (Dreyer, D.R., et al, 2010).

Años después, se determinó que hay más variables que influyen en la producción de GrO, no solamente la metodología en la cual se agregan todos los reactivos, sino también la fuente de carbono y las condiciones de reacción. Al final, todos los métodos coinciden en que forman una especie que contiene grupos funcionales que contienen oxígeno, tales como carboxilos, lactonas y cetonas (Dreyer, D.R., et al, 2010).

Todos los métodos expuestos por Dreyer, D.R. et al, (2010), hablando del método de Hummers, de Brodie y de Trömel y Russ, utilizan agentes oxidantes muy fuertes, así como atmósferas que favorecen estas reacciones de oxidación, tales como son el HNO_3 , KClO_3 , KMnO_4 y H_2SO_4 , respectivamente.

El objetivo de utilizar estos reactivos es hacer que los agentes oxidantes excedan a las fuerzas de Van der Waals que unen a las capas que forman el grafito y que, además, estas especies reaccionen con las láminas, para evitar que se vuelvan a aglomerar.

También se toma en cuenta que los enlaces que unen a los átomos de carbono son aromáticos o superiores al enlace sencillo, siendo más energéticos. Dependiendo del agente oxidante que se utilice y cómo se rompan estos enlaces, el material oxidado tomará distintos arreglos, dándole características estructurales distintas, así como definir la separación que pueda alcanzar, creando GrO u GO (Dreyer, D.R., et al, 2010).

Con respecto a las fuentes de carbono, la más utilizada para las oxidaciones es grafito en hojuelas, ya que es un mineral que se encuentra naturalmente y que puede ser purificado para remover contaminantes heteroatómicos, así como también cuenta con defectos localizados en su estructura π , que pueden servir como semillas para los procesos de oxidación (Dreyer, D.R., et al, 2010).

Como resultado, se obtiene un material que tiene un mayor peso molecular a diferencia del grafeno, pero que la separación interlaminar es mucho mayor, debido a la repulsión y al espacio que se genera debido a las especies con las cuales fue funcionalizada la lámina, por lo tanto, aumentan su solubilidad en solventes polares (Dreyer, D.R., et al, 2010).

Por otra parte, estas nuevas especies también afectan algunas de las propiedades deseadas del grafeno, tales como son su conductividad eléctrica y térmica.

4.2.3 Óxido de Grafito Reducido (GO-r)

Como fue expuesto en la sección anterior, la incorporación de grupos funcionales que contengan oxígeno en la estructural laminar del grafeno pueden quitarle algunas de las características deseadas, tales como su conductividad y solubilidad en solventes polares, mediante distintos procesos de reducción se pueden remover estos grupos oxidantes, los cuales pueden ser tratados como impurezas dentro del arreglo hexagonal del grafeno (Dreyer, D.R., et al, 2010).

Dependiendo del método de reducción que se utilice, se lograrán distintos grados de reducción, y, por lo tanto, también se obtendrán distintas características; sobre todo porque durante el proceso de algunas reducciones, pueden entrar otras impurezas dentro de la red, cambiando de nueva cuenta sus propiedades (Dreyer, D.R., et al, 2010).

En general, la meta de cualquier método de reducción es generar un material lo más parecido al grafeno prístino, obtenido a partir del método de exfoliación mecánica. (Dreyer D.R. et al 2010).

4.2.3.1 Reducción química

Para todos los procesos de reducción química se necesita como primer paso que el GrO/GO esté en una dispersión coloidal; esto quiere decir, que el material esté bien disperso en algún solvente, con el fin, de que el agente reductor pueda alcanzar la mayoría de los grupos y tener un efecto aún mayor (Stankovich, S., et al, 2007).

Por otro lado, se han reportado diversos métodos en los cuales se exponen los mecanismos de las reacciones de reducción. Dentro de estos, el primer método reportado consistió en el uso de Hidrato de Hidracina, ya que, a diferencia de muchos otros agentes reductores, no reacciona con el solvente en el que se encuentre el GrO/GO, volviendo a este reactivo muy atractivo para la reducción de esta especie en medios acuosos (Stankovich, S. et al, 2007).

Se desconoce el mecanismo exacto en el que el hidrato de hidracina reduce al GrO/GO, sin embargo, se deduce que, debido a los mecanismos de reacción estudiados para las reacciones orgánicas, este actúa de manera similar; actuando mediante adiciones de H₂ a través de los alquenos (Carey, F. A., & Sundberg, R. J., 2007).

En reportes más recientes, se encuentra que el NaBH₄ sirve como un agente reductor más efectivo a comparación de la hidracina. Esto se atribuye principalmente a que se hidroliza lentamente en agua, dejando una cinética de reacción suficientemente lenta, teniendo un exceso de agente reductor (Shin, H., et al, 2009).

Comparando las características de los materiales obtenidos por ambos métodos, la resistencia del material y la razón de C:O mostraban mejores indicadores que con los el GO-r reducidos con el hidrato de hidracina (Shin, H., et al, 2009).

4.2.3.2 Reducción mediada térmicamente

En comparación con la reducción química, el cual basa su efectividad en la capacidad reductiva de sus agentes, la reducción mediada térmicamente basa la suya en la salida de formas gaseosas de carbono como consecuencia del aumento de la temperatura en el sistema,

produciendo como consecuencia final la exfoliación de las láminas de GO (McAllister, M.J., et al, 2007).

Esta formación de gas tiene como consecuencia un incremento en la presión, en especial entre las placas de GrO. Son necesarios únicamente 2.5 MPa para separar estas láminas según la evaluación de la constante de Hamaker (McAllister, M.J., et al, 2007).

Estas especies afectan a la estructura laminar del presunto grafeno, generando muchos defectos en este y reduciendo las características deseadas. Dentro de lo que se ha estudiado hasta el momento, es que se pierde aproximadamente 30% de la masa total del producto, y que esta pérdida disminuye la longitud de trayecto de transporte balístico esperado (McAllister, M.J., et al, 2007).

A pesar de que no se ha estudiado tan a fondo, se piensa que las propiedades mecánicas se ven más alteradas que aquellas muestras que fueron reducidas químicamente (McAllister M.J. et al 2007).

4.2.3.3 Reducción electroquímica

En otras investigaciones han sido utilizados métodos electroquímicos con el fin de cubrir a ciertas nanopartículas mediante deposición electroquímica y teniendo este material disperso en el medio; este, representa grandes usos para el grafeno modificado químicamente. Aunado a esto, es relativamente nueva la incursión de distintos grupos de investigación ahondando en los métodos electroquímicos para remover estos grupos oxidantes de la estructura laminar del GrO/GO (Dreyer, D. R., et al, 2010).

Este método tiene como principio la reducción y oxidación de las especies dispersas en la solución. Además de ser un método que puede ser fácilmente controlado y monitoreado,

se puede evitar la utilización de los agresivos agentes reductores utilizados en la reducción química (Dreyer, D.R. et al 2010).

Muchas metodologías exponen la deposición del GrO/GO sobre la superficie de algún sustrato, utilizado como electrodo, con el cual posteriormente se armará otro sistema, mediante el cual se reduce el material grafitico mediante los barridos de una voltametría cíclica, utilizando como apoyo una solución buffer de fosfato de sodio (Sundaram, R.S. et al 2008).

Estos métodos han demostrado gran efectividad. Por parte del análisis elemental, se observó que el material obtenido contaba con una razón C:O de 23.9:1 y con una conductividad de aproximadamente 8500 S m^{-1} (Sundaram, R.S. et al 2008).

A pesar de contar con grandes ventajas, como una mejor rastreabilidad del proceso y la eliminación de productos secundarios, este método se ve comprometido por la falta de incursión en métodos electroquímicos específicos para la reducción del grafeno, y por su poca prometedora escalabilidad (Zhou, M., et al, 2009).

4.3 *Electrodos de Dióxido de Plomo (PbO₂)*

Con el fin de eliminar algunos compuestos orgánicos de cuerpos de agua, se han hecho pruebas con ciertos materiales capaces de generar ciertas especies químicas, como las especies reactivas de oxígeno, capaces de realizar esta degradación, como ejemplo, está el TiO₂, que bajo ciertas circunstancias puede generar estas especies.

Aunque ya se tienen algunos mecanismos pensados y descubiertos para estos propósitos, también es cierto que se ha incursionado en algunos otros y se han encontrado

mejores resultados, tales como es el caso del PbO_2 , en cual usualmente es depositado mediante algún tratamiento electroquímico o químico.

Con este fin, numerosos grupos de investigación han evaluado la posibilidad de preparar electrodos con PbO_2 depositado en su superficie. Al principio eran utilizadas superficies de plomo, sin embargo, se observó que la interacción entre la capa de depósito y la superficie del electrodo de plomo era baja, lo suficiente para que sea considerado un material poco viable para su uso en procesos de tratamiento de agua, principalmente por la posibilidad de desprendimiento de Pb^{2+} .

Con base en este problema, se han explorado múltiples alternativas, encontrando como la más factible el utilizar algunos otros sustratos para hacer el depósito de PbO_2 , experimentando con los tiempos de deposición, y explorando morfologías distintas para explotar el área superficial y mejorar la interacción entre las interfaces.

Dentro de estas superficies propuestas se encuentran placas de Ti, TiO_2 , NTs- TiO_2 , algunos materiales de carbono y materiales con composiciones variadas, haciendo uso de algunos otros óxidos.

4. 3. 1 Electroodos de $\text{TiO}_2/\text{PbO}_2$

Dentro de los materiales de los que se han propuesto como posibles sustratos para la deposición de PbO_2 está el TiO_2 , el cual es sintetizado sobre una placa de Ti, usualmente mediante anodización. La razón es que este material, el presentar actividad fotocatalítica se ha comprobado que, a pesar de que es cubierto por alguna capa de cierto grosor, este sigue presentando dicha actividad al ser irradiado con luz UV (An, H., et al, 2011).

El PbO_2 se obtiene de una solución de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0.5 M disuelto en H_2SO_4 o HNO_3 0.1 M, y posteriormente es depositado por algún método electroquímico. Se han hecho distintas pruebas, en las que se varía el tiempo de depósito, manteniendo una corriente directa constante (An, H., et al, 2011).

Esta deposición, reportada por An, H. et al, (2011), tiene como característica que, antes de hacer la deposición del PbO_2 , se hace primero una deposición de SnO_2 - Sb_2O_3 , permitiendo que el nuevo óxido tenga una mejor interacción con la placa de Ti. Fueron reportados tiempos de deposición desde 15 hasta 120 minutos, en los cuales se encontró que, conforme este tiempo era aumentado, era formada una estructura más laminar, con aparente estructura más homogénea, hablando de su superficie; esto, según los resultados analizados mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Fluorescencia de Rayos X por Energía Dispersiva (EDX) (An, H., et al, 2011).

Este mismo método fue caracterizado mediante Difracción de Rayos X (XRD) (Figura 8). Los datos de XRD indican que, efectivamente conforme el tiempo de deposición es aumentado, se hacen menos detallados los picos característicos de SnO_2 y de Sb_2O_3 ; al igual que comienzan a aumentar aquellos de PbO_2 , depositado en su forma α y β sin ninguna tendencia hacia alguno (An, H. et al, 2011).

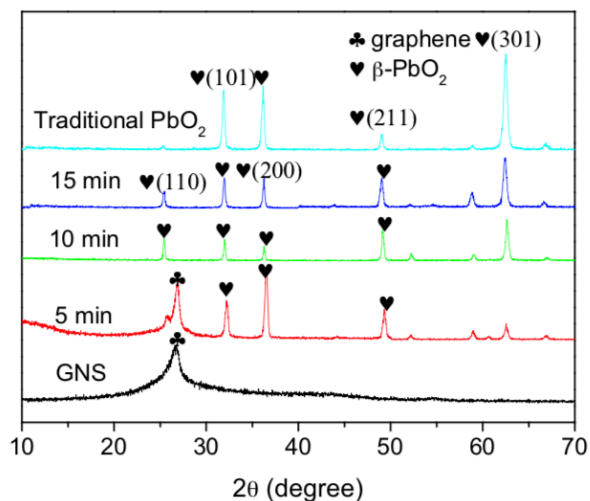


Figura 8. Espectro XRD de lámina de grafeno y deposición de PbO₂ (An, H., et al, 2011).

4. 3. 2 Electrodo de PbO₂ con GO/GrO

Otras de las variaciones que se han tomado en cuenta, es la utilización de nanomateriales de carbono en conjunto con el PbO₂ para obtener un mejor desempeño, ya sea de sus propiedades mecánicas o en su eficacia como material catalítico (Duan, X., et al, 2017).

Duan, X. et al (2017) investigaron los efectos de construir un electrodo con una lámina de grafeno entre las capas de un electrodo. Se usó como sustrato una placa de Ti, después una capa de SnO₂-Sb₂O₃, un depósito de α + β-PbO₂, la lámina de grafeno y, por último, una capa exterior de β-PbO₂ (Duan, X., et al, 2017).

Al igual que en la sección anterior, el sustrato de Ti se trató de manera química, y los depósitos de PbO₂ y SnO₂-Sb₂O₃ fueron hechos con metodologías similares, con la única diferencia de que, para la lámina de grafeno fue depositada mediante electroforesis, mientras

este material estaba disperso en solución. Por último, la capa exterior de β -PbO₂ fue depositada por mucho menos tiempo, entre 5 y 15 minutos (Duan, X. et al 2017).

Según la caracterización por Difracción de Rayos X (XRD), conforme el tiempo de deposición aumentó de 5 hasta 15 minutos, el pico que mostró la lámina de grafeno desapareció gradualmente y comenzaron a hacerse más presentes los picos característicos de PbO₂. A pesar de tener el depósito de 15 minutos, no mostraron las intensidades características del PbO₂, además de demostrar su conformación cristalina (Duan X. et al, 2017).

Después de haber encontrado la relación de los datos de XRD, también se analizaron los resultados de la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), el cual concordó con el análisis previo, mostrando que la capa de PbO₂ se volvía más gruesa conforme el tiempo de deposición era aumentado. Por otra parte, se encontró que el grosor promedio de la capa de grafeno fue de 5 μ m (Duan, X. et al 2017).

Mediante pruebas de caracterización electroquímicas, como la Voltametría Cíclica (CV), se evaluaron las propiedades de los electrodos. Con base en los datos obtenidos por CV, se integró el área bajo la curva de los voltamogramas para obtener la cantidad de carga voltamétrica (q^*), los cuales fueron corridos con una ventana de potencial desde 0.5 a 2.0 V.

Los valores de q^* del electrodo con la lámina de grafeno fueron mayores al doble que al de un electrodo normal de PbO₂, mostrando que la actividad electroquímica del electrodo que contenía un nanomaterial de carbono en su estructura era mucho mayor que aquel únicamente con el óxido metálico (Duan, X. et al 2017).

Por último, se evaluaron las propiedades electrocatalíticas del material construido mediante pruebas de eliminación y CV de 2-Clorofenol (2CF) de una solución 0.5 M de Na_2SO_4 con una concentración de 200 mg/L (Duan, X., et al, 2017).

Durante la CV se identificó, durante el primer ciclo, un pico de oxidación entre los 1.3 y 1.4V, indicando la oxidación del 2CF, pico el cual, conforme corrieron los demás ciclos fue desapareciendo debido a la pasivación del electrodo debido a la formación de un polímero en la superficie de este (Duan, X. et al 2017).

Se observó un fenómeno similar con el electrodo de PbO_2 , sin embargo, el pico de corriente del proceso de oxidación en el que incluía el nanomaterial de carbono era más alto, indicando una mayor actividad de oxidación (Duan, X. et al 2017).

Por otra parte, sobre el proceso de degradación, se observó que el electrodo con la intercapa de grafeno tenía un 95.42% de eficacia removiendo el 2CF, mientras que el electrodo de PbO_2 alcanzaba el 86.26%, y el proceso era de tipo pseudo-orden 1 (Duan, X. et al 2017).

Con base en este reporte se puede verificar que la incorporación de nanomateriales de grafeno en la estructura de otros nanomateriales tiende a mejorar sus propiedades, teniendo como parámetros de observación la eficacia del proceso deseado de acuerdo con los propósitos para los cuales el material fue diseñado.

4.4 *Composites*

Se entiende como composite a un material compuesto de varios otros, los cuales pueden pertenecer al mismo grupo, tener alguna característica química en común, o bien pueden no tener ninguna característica en común, pero se ha hallado la forma de unirlos por

algún método, sea este químico o físico. La implementación de esta nueva serie de materiales ha permitido que se diseñen materiales que puedan gozar de un amplio abanico de características y que puedan ser aplicados a múltiples propósitos (Huang, X. et al 2012).

Dentro de esta nueva clase de materiales entran también aquellos que están hechos con base en nanomateriales, aprovechando el área superficial que estos tienen y las propiedades únicas con las que han sido identificados (Huang, X. et al 2012).

Uno de los nanomateriales que más se ha estudiado para utilizarlo en la síntesis de composites es el grafeno, ya que debido a las propiedades que han sido expuestas anteriormente, es un material de alto interés por la comunidad científica, así como también se han hallado múltiples formas de funcionalizarlo para que sea altamente compatible (Huang, X. et al 2012).

También se han estudiado las interacciones que genera el GO y GRO con otros materiales, ya que, al contar como nanoestructuras de carbono, juegan un papel importante y pueden tener algunas otras características de interés, además de que, al poder ser reducidas, se puede obtener grafeno con cierto grado de pureza, pudiendo abaratar los costos de producción (Huang, X. et al 2012).

Dentro de los composites basados en grafeno que han sido estudiados se encuentran aquellos que incluyen nanoestructuras inorgánicas, en las cuales encontramos al TiO_2 .

4. 4. 1 Composites de TiO_2 y GO/GRO

En algunos otros reportes encontramos que se han hecho composites utilizando nanopartículas de TiO_2 (P25 Degussa) y GO. El reportado por Akhavan, O. et al (2010) tiene la particularidad de utilizar como sustrato electrodos de oro, los cuales fueron utilizados

también para la caracterización de estos materiales, pero sin que haya habido muestra de alguna interacción más allá que la de soporte. Algo que es curioso de este reporte es que también indican el haber observado la degradación fotocatalítica del GO y GO-r debido a la actividad fotocatalítica del TiO₂.

El GO fue preparado mediante el método de Hummers con ligeras modificaciones, obteniendo como resultado final un polvo café, el cual después fue diluido en agua y sonificado para obtener una dispersión final. Después, con la solución obtenida, fue aplicada a los electrodos mediante goteo, dejando secar a temperatura ambiente y aplicando luego un tratamiento térmico a 200°C por 30 mins (Akhavan, O. et al, 2010).

Por último, para la incorporación del TiO₂, se preparó una suspensión de 40 mg/mL de nanopartículas de TiO₂ comerciales de aproximadamente 15 nm de diámetro, diluidas en agua. Los electrodos fueron sumergidos en esta suspensión y se sonicó por 30 mins para que las nanopartículas y el GO depositado se mezclaran físicamente (Akhavan, O. et al, 2010).

La caracterización por SEM muestra secciones más oscuras del electrodo, dejando evidencia del depósito de GO en la superficie de los electrodos de oro. Por otra parte, en estas secciones también muestran unos puntos blancos brillantes, los cuales se le atribuyen a las nanopartículas de TiO₂ (Akhavan, O. et al, 2010).

Por otra parte, la caracterización por Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) (Figura 9) señala que la topología de la muestra es homogénea, pero con ciertas zonas en las cuales asciende hasta aproximadamente 10 o 20 nm, lo que corresponde con aquellas zonas en las que se pudo haber depositado el TiO₂. En este mismo método señala que en promedio, el GO depositado es de aproximadamente 0.9 nm de grosor (Akhavan, O. et al, 2010).

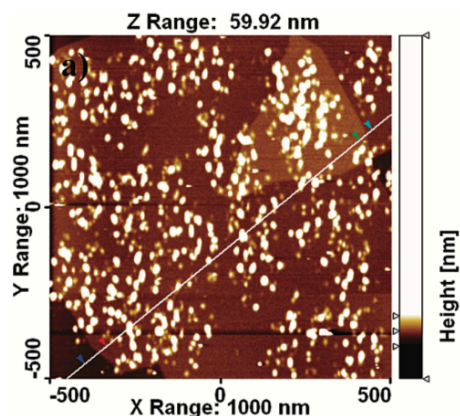


Figura 9. Micrografía obtenida por AFM de gránulos de TiO_2 sobre láminas de GO

(Akhavan, O. et al, 2010).

Durante el análisis de degradación se analizaron tres momentos principales; después de haber irradiado la muestra por 1 h se observó que los grupos que contenían oxígeno habían sido removidos, demostrando la actividad fotocatalítica de las nanopartículas de TiO_2 (Akhavan, O. et al, 2010).

Después de haber irradiado el material por 2 h, la concentración relativa de los enlaces de alcoholes primarios, cetonas y ácidos carboxílicos se redujeron drásticamente hasta por un 81% con respecto a la muestra antes de ser irradiada, indicando la gran capacidad de reducción del GO a grafeno y probando la actividad fotocatalítica del material (Akhavan, O. et al, 2010)

Por último, después de las 24 h de irradiación, se observó que al menos el 85% del carbono depositado ya no estaba en la superficie, por lo que se cree que este fue transformado a CO_2 (Akhavan, O. et al, 2010).

4. 4. 2 Composites de NTs-TiO₂/GO y GO-r

Debido a las múltiples aplicaciones que se le han atribuido potenciales aplicaciones a los NTs-TiO₂ en campos como el de sensores, remediación ambiental, nanoelectrónica, baterías, celdas solares, entre otros, se ha explorado la posibilidad de crear materiales compuestos (composites) con estos materiales, de tal forma que estas aplicaciones puedan materializarse y hacerse tanto científica como tecnológicamente factibles.

Dentro de los composites que se han estudiado, en especial para la aplicación en remediación ambiental, se encuentra el acoplamiento de nanomateriales de carbono en este semiconductor, y dentro de estos materiales de carbono, específicamente el acoplamiento de GO (Figura 10) (Ge, M.Z. et al, 2012).

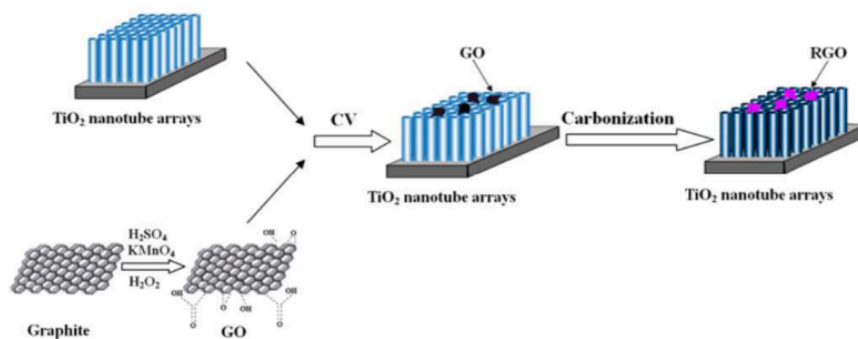


Figura 10. Esquema de diseño de composite, depositando GO sobre NTs-TiO₂ para formar NTs-TiO₂-GO-r.

En el reporte elaborado por Ge, M.Z. et al (2012) mencionan que la modificación de los arreglos de NTs-TiO₂ con GO u GO-r es de interés debido a que este puede volver más eficientes las características fotocatalíticas del TiO₂, debido a que captura más fácilmente los electrones y disminuye la recombinación de las cargas y huecos fotogenerados.

En este mismo reporte mencionan que los NTs-TiO₂ fueron sintetizados mediante anodización, usando una solución de etilenglicol 0.5 wt% NH₄F 2 vol% y H₂O, en un método de dos pasos, donde en el primero esta placa se anodizó por 3 h, y aplicando un potencial de 50 V, después fue ultrasonicada y anodizada por otros 10 mins con el mismo potencial (Ge, M.Z. et al, 2012).

El GO de fue preparado mediante el método de Hummers mejorado. Después de que se lavara y seacara el producto, este se sonicó en un buffer de ácido cítrico-citrato de sodio 0.1 M pH 4.5 por 30 minutos, para obtener una dispersión de GO 0.5 mg/mL (Ge, M.Z. et al, 2012).

El GO fue depositado mediante CV, usando un arreglo de tres electrodos, tomando al electrodo de NTs-TiO₂ como electrodo de trabajo, una placa de Pt como contraelectrodo y como referencia, un electrodo de calomel (SCE). Se hicieron barridos de -1.0 a 0.8 V con una velocidad de 50 mV/s (Ge, M.Z. et al, 2012).

Como último paso, se le aplicó un tratamiento térmico al composite bajo una atmósfera de Ar y llevando el material a 450, 550 y 650°C, en una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 5°C/min. Durante este tratamiento térmico se redujo el GO a GO-r (Ge, M.Z. et al, 2012).

Como resultados, se reporta que la cantidad de GO que se deposite en la superficie de NTs-TiO₂ depende directamente del número de ciclos que se corran durante la deposición, así como también este número de ciclos reduce hasta cierto grado el GO, pero que no tiene una reducción total, por lo que se opta por hacer el tratamiento térmico para así reducir lo más posible el material. Se hicieron pruebas aplicando distintas temperaturas de tratamiento para observar el cambio entre estas (Ge, M.Z. et al, 2012).

Se encontró que el número de ciclos efectivos, para que el grosor de las capas de GO depositado todavía permitan que la luz del medio llegue hasta el fondo y alcance todos los NTs-TiO₂, es 28; ya que, si se exceden hasta al menos 35 ciclos, comienzan a formarse láminas más gruesas que en lugar de permitir la mejora del efecto fotocatalítico, lo entorpecen (Ge, M.Z. et al, 2012).

En cuanto a los métodos de caracterización, las micrografías obtenidas por SEM permiten comprobar la correcta síntesis de los arreglos tubulares de NTs-TiO₂ obtenidos mediante la anodización. Se observan arreglos compactos y altamente periódicos, con las mismas características reportadas con otros grupos. Por otra parte, cuando se electrodeposita el GO, se puede observar un material laminar sobre la superficie de estos, bloqueando las estructuras, pero lo suficientemente delgados para seguir observándolas (Ge, M.Z. et al, 2012).

Por otra parte, en los espectros de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), el GO exhibe fuertes picos de absorción debido a los grupos hidroxilo, restos de carbonilos y carboxilos, bandas de vibraciones de dobles enlaces carbono-carbono, y estiramientos de grupos epoxi; encontrándose respectivamente dichas bandas en 3430, 1725, 160, 1300 y 1100 cm⁻¹ (Ge, M.Z. et al, 2012).

Cuando este material fue depositado en los electrodos de NTs-TiO₂, las intensidades de estos picos disminuyeron, debido a la interacción de los grupos con las nanoestructuras. Por último, al comparar el composite sintetizado contra el depositado, después de la reducción, se observó que los picos característicos del GO desaparecieron, por lo que se llegó a la conclusión de que el material sí había sido reducido (Ge, M.Z. et al, 2012).

En cuanto a las propiedades fotocatalíticas, se utilizó como colorante prueba el Naranja de Metilo (MO), y en cuanto a la degradación, esta siguió la cinética de una reacción de primer orden (Ge, M.Z. et al, 2012).

A comparación de la actividad fotocatalítica de NTs-TiO₂, el cual redujo la concentración de MO hasta un 20.1% después de 120 min de irradiación, el composite de NTs-TiO₂/GO tuvo porcentajes de reducción de 41.8, 47.7 y 38.1% con respecto a la temperatura a la cual se hizo el tratamiento térmico, respectivamente 450, 550 y 650°C (Ge, M.Z. et al, 2012).

Además del mejoramiento de la actividad fotocatalítica del material, también se observó que, a pesar de utilizar el mismo material por al menos 10 ciclos de fotocatalisis, su eficacia se redujo apenas un 5% (Ge, M.Z. et al, 2012).

5. Metodología

5.1 Soluciones

5.1.1 Solución anodizante

En todo momento se trabajaron preparaciones de 180 mL en total. Para la preparación de esta se utilizaron 5 g de Na_2SO_4 , 0.9 g de NaF, 78 mL de agua desionizada y 102 mL de glicerol.

Se colocaron los 78 mL de agua desionizada en un vaso de precipitados para volúmenes iguales o mayores a los 150 mL, se colocó un agitador magnético, y con este activo, se le fueron agregando los 5 g de Na_2SO_4 poco a poco, con el fin de evitar aglomeraciones.

Se procuró que la sales se fueran agregando conforme éstas se fueran disolviendo, con el fin de evitar aglomerados, posiblemente causados por la naturaleza anhidra de las sales.

Una vez que todo el Na_2SO_4 fuera agregado, se agregaron los 0.9 g de NaF siguiendo las mismas precauciones. Una vez que se terminara de disolver esta sal, se agregaron los 108 mL de glicerol. en caso de que se observara cierta turbidez después de agregar todo el glicerol, se dejó en agitación por 1 h.

En otras ocasiones se observó que la elaboración de esta solución era escalable, sin embargo, tomó mucho más tiempo del previsto para alcanzar un equilibrio y que todas las especies químicas estuvieran suficiente solubilizadas para su utilización.

5. 1. 2 *Solución de Óxido de Grafito (GO) en metanol ácido*

Se pesaron 0.0128 g de GO, los cuales fueron disueltos en 5 mL de metanol ácido para hacer una solución 0.255% (p/v). Debido a la hidrofobicidad natural del material, además de generar agregados en la superficie de la solución, se precipitaba con mucha facilidad.

Con el fin de solubilizar un poco más el GO, se sonicó en sets de 10 s, por un máximo de 3 sets, con el fin de dañar lo menos posible la estructura laminar, pero despegarlas lo más posible entre cada lámina. Después de haber concluido con el sonicador, se agitó mecánicamente unas cuantas veces.

Debido a la naturaleza del material, este se precipitaba en cuanto se dejaba en reposo la solución, por lo que cada vez que esta fuera a ser utilizada se agitaba mecánicamente para garantizar la mejor dispersión posible.

5. 1. 3 *Buffer de $H_2PO_4^-/H_3PO_4$*

Mediante la ecuación de Henderson-Hasselbalch se hizo el cálculo para la preparación de 100 mL de un buffer pH 4.12. para esto se disolvieron 1.1864 g (9.89 mmol) de NaH_2PO_4 , junto con 105 μ L (0.105 mmol) de H_3PO_4 1.0 M, y fueron aforados a 100 mL.

En caso de que no se obtuviera el pH exacto, la solución fue acidificada o alcalinizada con soluciones de HCl o NaOH 0.1 M, según fuera el caso. Este ajuste se hacía mientras se mantenía a la solución en agitación constante y con un sensor de pH activo, el cual fue previamente calibrado con una solución buffer de pH 4.

Esta solución se utilizó para rellenar el capilar de Luggin que soporta al electrodo de Hg/Hg₂SO₄.

5. 1. 4 *Rojo de Metilo 15 ppm en H₂SO₄ 0.5 M*

A partir de una solución stock de Rojo de Metilo concentrado, se hizo la dilución correspondiente, en otra solución de H₂SO₄ 0.5 M pH 0.3, y posteriormente aforado al volumen del cual se trató cada solución. La acidez de la solución fue ajustada a este pH, ya que el Rojo de Metilo, al ser un indicador, cambia de color a valores más neutros; también para evitar cambios de pH tan fácilmente, y para poder comparar los resultados del proyecto con resultados previos.

5. 1. 5 *Acetaminofén en Na₂SO₄ 0.1 M*

Se utilizaron 0.0013 g de acetaminofén sódico, y en lugar de ser disuelto en agua, se optó por una 100 mL solución de Na₂SO₄ 0.1 M de tal forma que estuviera en una solución electrolítica y que no presentara ningún otra dificultad al momento de la electrocatálisis. La concentración de acetaminofén que se obtuvo del fármaco fue de 13 ppm.

5. 2 *Síntesis de placa de NTs de TiO₂*

Se utilizó un arreglo simple de dos electrodos, siendo uno de trabajo y otro como contra electrodo. Para ambos casos, se utilizaron placas de distintas morfologías de Titanio, donde la placa utilizada como cátodo tenía un área significativamente mayor que el ánodo. En el caso del ánodo o electrodo de trabajo, esta placa usualmente se trató de 1x1 centímetros, o en caso de placas más grandes, 2x1 centímetros. Se cortó también un vástago, el cual

oscilaba entre 0.8 y 1 cm de largo, y entre 0.5 y 0.8 cm de grosor. El grosor de las placas como tal dependía del lote de la cual fuera cortado el electrodo. Las placas quedaban con una morfología de acuerdo con lo descrito en la Figura 11.

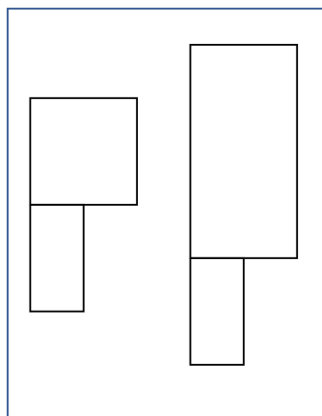


Figura 11. Esquema de las placas

Después de que se moldeara la placa con la morfología deseada, esta se limpió, sumergiéndola y sonicándola por 10 min en las siguientes soluciones: acetona, etanol y agua desionizada, por cada placa e individualmente. Una vez que terminaba este proceso, la placa era secada con nitrógeno gaseoso.

Posteriormente, esta placa se sostenía desde el vástago con ayuda de un caimán, el cual a su vez estaba conectado con un cable de cobre, cubierto por un tubo de vidrio y con el extremo del cable de cobre descubierto. el caimán y el vástago de la placa fueron cubiertos primero con parafilm luego con cinta de teflón.

Una vez que el electrodo de trabajo estuviera limpio y cubierto, se llenó una celda de plástico de 100 mL con 40 mL de solución anodizante. La celda era cubierta con una tapa de vidrio con perforaciones, a las cuales se les colocaban roscas con empaques para sostener los caimanes.

Los electrodos se montaron paralelamente, de tal forma que quedara de frente la mayor cantidad de área posible; en la mayoría de los casos, el contra electrodo eclipsaba al electrodo de trabajo, debido a la morfología con la que este era diseñado, como se muestra en la Figura 12.

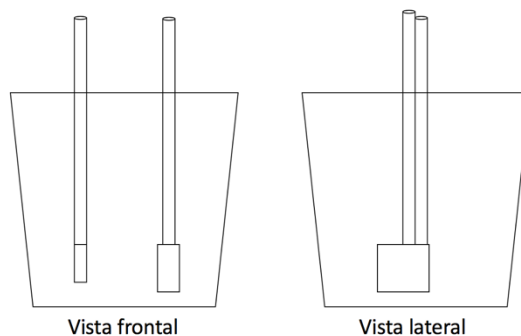


Figura 12. Esquema de montaje para anodización

Una vez que se verificara que los caimanes con los electrodos fueran estables, se fijaba la tapa con parafilm y eran conectados los caimanes provenientes de la fuente de poder a los extremos descubiertos de los cables de cobre.

Antes de que fuera encendida la fuente de poder, primero se sumergió el contra electrodo, se verificó que el sistema fuera estable, y posteriormente fue sumergido el electrodo de trabajo, el cual se cuidó que quedara sumergida hasta 1 mm antes de donde comenzaran las cintas de parafilm y teflón; y en un lapso menor a 30 s se encendía la fuente de poder, la cual aplicó un potencial de 30 V por 4 h sin interrupción.

Una vez que pasaran las 4 h, el sistema era desmontado y ambas placas eran lavadas únicamente con agua desionizada, se retiraron todas las coberturas que protegían al electrodo de trabajo, y la placa fue llevada a calcinación en un horno, en una rampa de 5 °C/min, hasta

llegar a los 500 °C, para mantenerse a esa temperatura por 1.5 h continuas y descender libremente, con el fin de que el TiO₂ hiciera la transición de su fase rutilo, a anatasa.

5.3 Electrodeposición de PbO₂ en placa de NTs-TiO₂

Se utilizó una solución Pb(NO₃)₂ 0.5 M en HNO₃ 0.1 M como fuente de PbO₂, para cada deposición fueron utilizados 20 mL. Para el depósito de este reactivo utilizó un arreglo simple de tres electrodos, utilizándose siempre los mismos materiales y en el mismo orden de acuerdo con lo descrito en la Tabla 1.

Posición	Electrodo
Electrodo de trabajo	TiO ₂ NTs
Contra electrodo	Placa de Zirconio
Electrodo de referencia	Hg/Hg ₂ SO ₄

Tabla 1. Arreglo de electrodos para electrodeposición de PbO₂.

De acuerdo con lo descrito en la literatura, el arreglo presentado permite que en el electrodo de trabajo se forme una capa uniforme de PbO₂, mientras que en el contra electrodo se forman cristales de Pb metálico.

La placa de NTs-TiO₂ era sostenida por los mismos caimanes utilizados para la síntesis de placas de NTs-TiO₂. Se siguió el mismo protocolo, por lo que una vez que la placa era fijada y sostenida del vástago, esta zona también era cubierta de parafilm y de cinta de teflón.

Antes de comenzar la deposición como tal, todos los electrodos fueron sumergidos y se dejó en reposo por 5 minutos, con el fin de que la solución permeara toda el área superficial posible. En cuanto a los parámetros utilizados para la deposición, se ajustó a una densidad de corriente de 50 mA/cm^2 , con un tiempo de deposición de 5 s.

Una vez que el experimento concluyera, el electrodo de trabajo, ahora NTs-TiO₂-PbO₂, se lavó con agua desionizada y secada con nitrógeno gaseoso, para después ser guardada y almacenada.

5. 4 *Deposición de GO en placa de NTs-TiO₂*

Se tomó como material base los NTs-TiO₂, placa sobre la cual le fue depositada una o tres gotas de la solución GO en metanol ácido 0.01% HCl, dependiendo del área de la placa).

Después de que se colocara el volumen deseado de la solución sobre la placa, esta se dejó como máximo por 10 minutos a la intemperie, con el fin de dejar que el metanol ácido se evaporara. Una vez que se viera seco, se le colocó la siguiente capa de la solución, siguiendo el mismo procedimiento hasta completar 5 depósitos en total.

Después de completar todos los depósitos, se le roció, con una piseta agua desionizada a presión a cada placa, para quitar todo aquel material que no haya quedado depositado. Después estas se secaron con nitrógeno gaseoso y se guardaron para su almacenamiento, ahora con el rótulo NTs-TiO₂-GO.

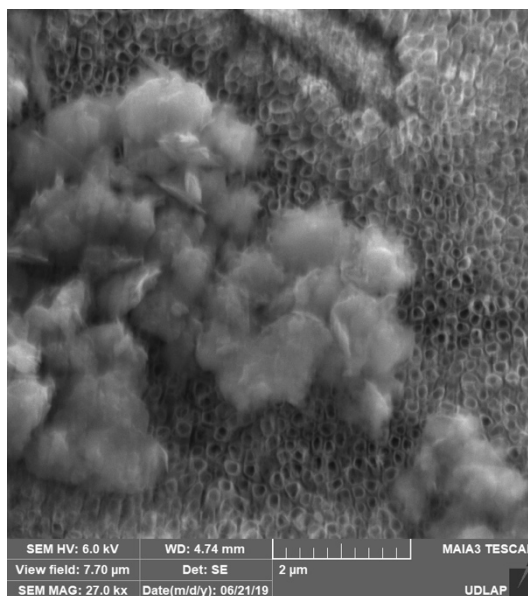


Figura 13. GO depositado en placa de NTs-TiO₂ antes de la reducción electroquímica.

5.5 *Electrorreducción de NTs-TiO₂-GO*

Al igual que para la electrodeposición de PbO₂, se preparó un montaje experimental de 3 electrodos, en el que se mantuvo el electrodo de Hg/Hg₂SO₄ como electrodo de referencia, y se cambió el contra electrodo por una barra de grafito.

En cuanto al electrodo de trabajo, éste se mantuvo como la placa de NTs-TiO₂-GO, siguiendo el mismo protocolo que para la síntesis de NTs-TiO₂ y la electrodeposición de NTs-TiO₂-PbO₂; se le colocó un pedazo de parafilm y encima cinta de teflón, ajustados, para evitar que la solución pudiera migrar y corroer o intervenir en el experimento.

Sobre los parámetros para la reducción, estos fueron los siguientes:

- E_i (V) = -1.3
- Velocidad de barrido = 50 mV/s
- High E (V) = -1.86

- Low E (V) = -1.3

Se utilizaron como medio para la electroreducción 30 mL de la solución buffer de $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{H}_3\text{PO}_4$ pH 4.12.

Para la configuración del equipo, se ajustó con los parámetros ya mencionados, en un experimento de voltametría cíclica (VC), en la cual, el número de ciclos (N_c) estuvo variando, dependiendo del objetivo, buscando que se redujera la mayor cantidad de material posible, independientemente del N_c que este conllevara.

Una vez que el experimento concluyera como tal, la placa era retirada de la solución, lavada con agua desionizada, secada con nitrógeno gaseoso y guardada para su almacenamiento, con el rótulo NTs-TiO₂-GO-r.

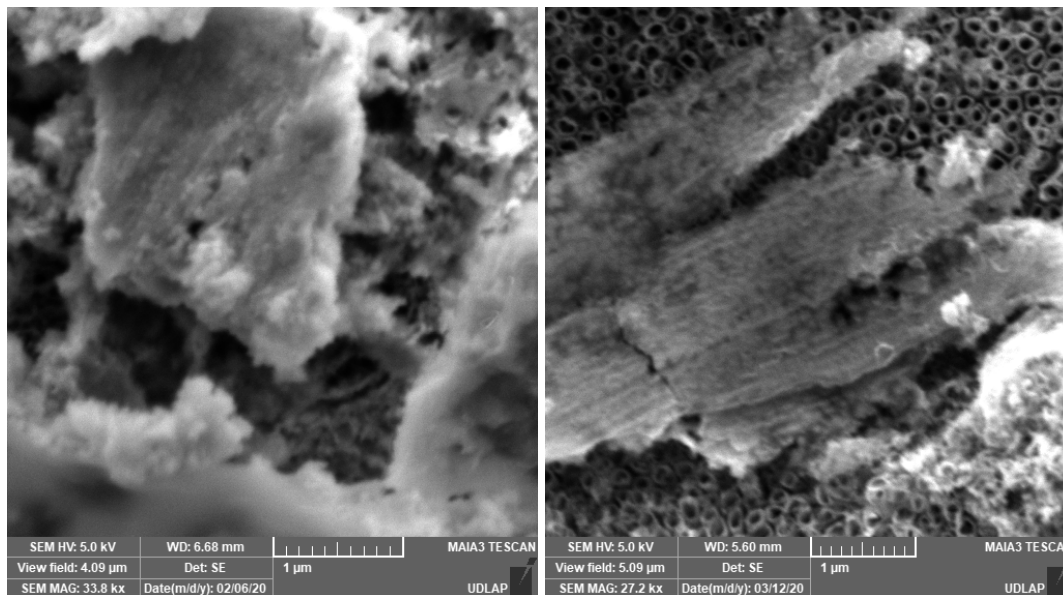


Figura 14 y Figura 15 (izquierda y derecha respectivamente). Placas de NTs-TiO₂-GO-r de distintas tomas.

Al final, fueron preparados y utilizados 3 electrodos de NTs-TiO₂, donde dos de estos fueron depositados con GO y posteriormente reducidos (2 NTs-TiO₂-GO-r), y otro fue depositado con PbO₂ (NTs-TiO₂-PbO₂).

5. 6 Fotelectrocatalisis de Acetaminofén, Ibuprofeno, Hidrocortisona y Rojo de Metilo

Se manejó un montaje de tres electrodos, utilizando como ánodo la placa de la que se tratase, fuera NTs-TiO₂-GO-r o NTs-TiO₂-PbO₂, como contra electrodo una barra de acero, y como electrodo de referencia el de Hg/Hg₂SO₄. La placa de la que se tratase, junto con el caimán del cual era conectado al potencióstato, fue cubierto con una tira de parafilm y cinta de teflón.

Se colocaron 60 mL de la solución problema dentro de una celda termostatazada, se puso en agitación con ayuda de un agitador magnético a aproximadamente 700 rpm, se sumergieron los electrodos de referencia y contra electrodo y, antes de que se sumergiera el electrodo de trabajo, se irradió el sistema completo con una lámpara de luz ultravioleta, de tal forma que cuando el electrodo de trabajo entrara en contacto con la solución problema, este contara con la radiación necesaria para activar sus propiedades fotocatalíticas.

El equipo fue ajustado para que este aplicara una densidad de corriente de 30 mA/cm^2 , dependiente del área del electrodo de trabajo, tomada en cuenta por ambos lados. Una vez que el electrodo de trabajo fue sumergido en la solución, en menos de 10 s se prendió el potencióstato, aplicando la corriente previamente descrita.

Con respecto a las alícuotas, en total se tomaron ocho, cada una de 1.5 mL. Las primeras cinco alícuotas fueron tomadas dentro del rango de una hora, correspondientes a los 5, 10, 15, 30 y 60 min. Las siguientes tres fueron tomadas con intervalos de una hora entre cada uno (120, 180 y 240 min). En total, cada una de las pruebas de electro o fotoelectrocatalisis duraron 4 h.

Posteriormente cada alícuota fue diluida con 1.5 mL de una solución Na_2SO_4 0.05 M o H_2SO_4 0.5 M dependiendo de que sea una solución de fármaco o de RM respectivamente, con el fin de que fueran analizadas en el Espectrofotómetro Cary 50 UV-Vis.

Durante la sección de resultados se hará referencia a dos placas de NTs-TiO₂-GO-r, a las cuales se les asignaron los nombres HEC07 y HEC08, utilizadas para las pruebas de electrocatalisis y fotoelectrocatalisis; y de remoción en ausencia de luz y fotoelectrocatalisis respectivamente.

6. Resultados y Discusión

6.1 Curvas de Calibración

Para la curva de calibración de Rojo de Metilo se tomó la concentración original de 15 ppm y se hicieron 4 diluciones. Debido al medio en el que éste se encontraba, se utilizó para H_2SO_4 0.5 M para diluir a la solución. Para el caso de los fármacos, se realizaron diluciones sucesivas con agua en una razón 1:2. Sobre la instrumentación, se utilizó un Espectrofotómetro UV-vis Cary 50 UV-Vis, con una celda de cuarzo, con una longitud de paso óptico de 1 cm.

6.1.1 Rojo de Metilo (RM)

Según lo reportado en la literatura, el RM cuenta con una banda de absorbancia muy fuerte alrededor de los 520 nm debido al grupo azo con el que cuenta esta especie química. Siguiendo el procedimiento descrito anteriormente, se obtuvieron los siguientes datos, y expresados en una gráfica quedaron de la siguiente forma:

Concentración (ppm)	Absorbancia
15	2.396
10	2.000
7.5	1.000
5	0.877
3.25	0.688

Tabla 2. Resultados de Absorbancias y Concentración (ppm) de RM.

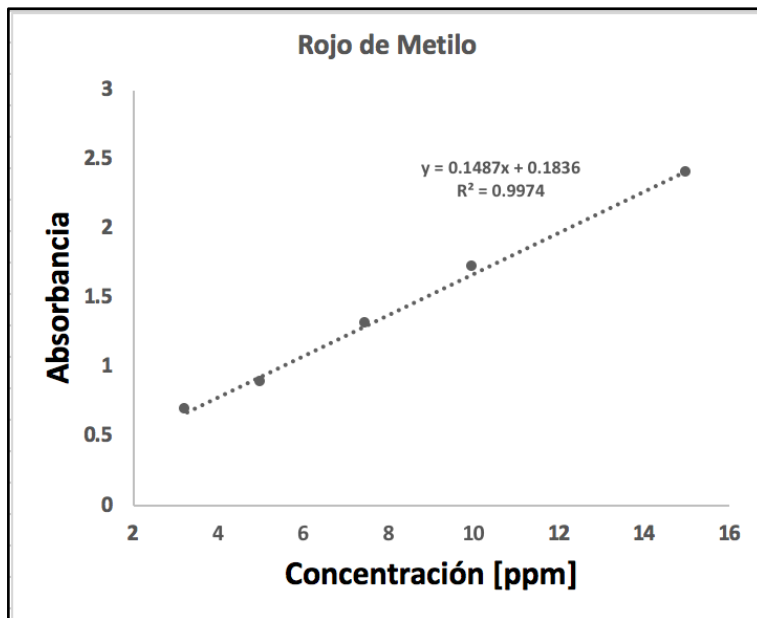


Gráfico 1. Curva de Calibración para RM

De acuerdo con la propia gráfica, se obtuvo la ecuación (1), donde y es absorbancia (A) y x en Concentración (C), por lo que, al sustituir estos valores, encontramos una ecuación de la siguiente forma:

$$A = 0.1487C + 0.1836$$

A la cual, se despejó la concentración para utilizarla en los próximos análisis de las pruebas fotoelectrocatalíticas:

$$C = \frac{A - 0.1836}{0.1487}$$

6. 1. 2 Acetaminofén

De acuerdo con la literatura, el acetaminofén muestra un pico máximo de absorbancia alrededor de los 275.6 nm, sin embargo, en el equipo utilizado, la solución con concentración mayor mostró este pico máximo en los 273 nm, por lo que se tomó esta longitud de onda. Los valores tabulados y graficados, obtenidos de cada una de las soluciones fueron los siguientes:

Concentración (ppm)	Absorbancia
12.50	0.600
6.250	0.290
3.125	0.128
1.563	0.045
0.781	0.026

Tabla 9. Relación de Absorbancias y Concentración (ppm) de Acetaminofén.

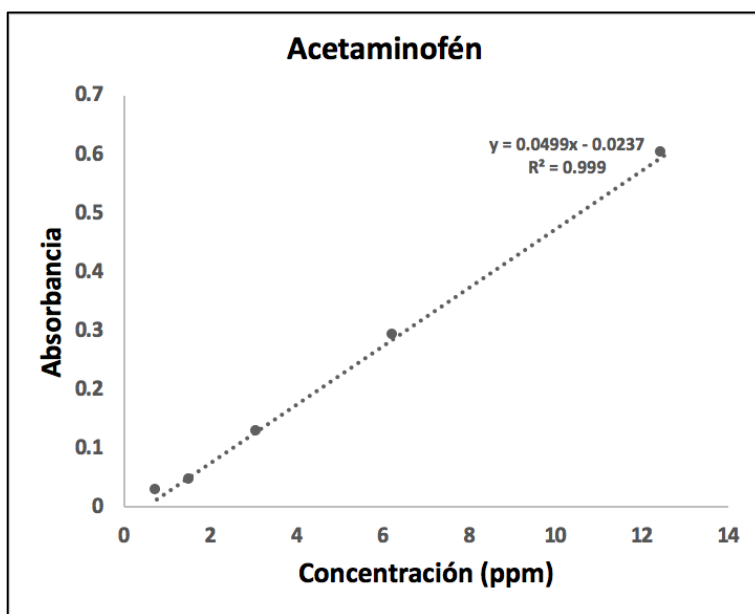


Gráfico 20. Curva de Calibración para Acetaminofén.

De acuerdo con las gráficas, se obtuvieron las siguientes ecuaciones, una original y la otra despejada para su manejo

$$A = 0.0499C - 0.0237$$

$$C = \frac{A + 0.0237}{0.0499}$$

6.2 *Deposición de GO sobre NTs-TiO₂*

Naturalmente, las NTs-TiO₂, después de ser calcinadas, tienen un color de superficie azul-grisáceo, el cual se observa presente en pequeños gránulos, que a su vez tienen espaciamiento entre ellos. Estos espaciamientos son blancuzcos. Al verlos al microscopio óptico, se siguen observando estas mismas características.

Utilizando el método descrito en la metodología, se observó que, conforme se iban aplicando más capas de GO, estos espaciamientos blancos se oscurecen y, conforme el metanol ácido se fue evaporando, se formaron conglomerados del GO.

Después de ver la formación de estos aglomerados directamente sobre la placa, una vez que la totalidad del metanol ácido se evaporara, se comprobó que cierta parte del GO se hubiera adherido, rociando esta misma con agua desionizada a presión.

A pesar de que la mayoría del depósito visible, principalmente los aglomerados mencionados anteriormente, se cayeran con facilidad, se podía observar a simple vista que el color azul, característico de las NTs-TiO₂, ya no era el mismo, si no, que se observaba más oscuro.

Estos cambios fueron aún más notorios con las microscopías tomadas con el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM por sus siglas en inglés), ya que, cuando las NTs-TiO₂ no tienen depósito de ningún tipo, se pueden observar los patrones circulares que caracterizan a estos nanotubos; pero cuando se observan las NTs-TiO₂-GO, se ven láminas gruesas y de formas irregulares, presentes sobre las estructuras tubulares.

Estas láminas se encontraron en toda la superficie de la placa, esparcidas de forma irregular y con distintos grosores. No se observó algún patrón o que el GO tuviera más afinidad por alguna zona con características peculiares al resto.

6.3 *Electrorreducción de NTs-TiO₂-GO*

Se utilizó un potencióstato Biologic, en el cual se ajustaron los parámetros mencionados previamente. El proceso fue llevado a cabo sin retirar el oxígeno debido a que este no interfirió en ningún momento en el proceso de reducción.

De acuerdo con los voltamogramas resultantes del proceso, se observó el voltamograma característico de los materiales grafiticos, lo que confirmó la presencia de GO sobre la placa.

El efecto de la reducción también se observó cuando las placas fueron analizadas mediante microscopía electrónica de barrido, SEM; las láminas irregulares observadas en las NTs-TiO₂-GO redujeron su grosor, y se observaron más ordenadas y apiladas, así como con una distribución más uniforme sobre toda la superficie.

Con respecto al número de ciclos, se montaron distintos experimentos, correspondientes a diecisiete, diez y ocho ciclos. Se esperaba que, para la placa con menos ciclos, se observara el GO con mayor grosor y dispersión menos uniforme, sin embargo, se

observó la misma topología del material para todas, por lo que se concluyó que ocho ciclos eran suficientes para reducir el GO.

6. 4 *Cinética de Remoción en ausencia de luz sobre NTs-TiO₂-GO-r*

Con el fin de evaluar la capacidad de adsorción del material sintetizado (HEC08), se realizó una prueba cinética de remoción. En esta, la placa era sostenida por un soporte y sumergida en 60 mL de una solución de RM 15 ppm en H₂SO₄ 0.5 M.

Una vez transcurrido el experimento y analizadas las alícuotas, se observó que había una muy ligera disminución en la concentración de RM de la solución.

Alicuota	Tiempo (min)	Absorbancia	Concentración (ppm)
1	5	1.344	15.60
2	10	1.346	15.62
3	15	1.337	15.51
4	30	1.327	15.38
5	60	1.310	15.15
6	120	1.276	14.69
7	180	1.201	13.69
8	240	1.240	14.21

Tabla 3. Resultados de cinética de adsorción de RM sobre NTs-TiO₂-GO-r

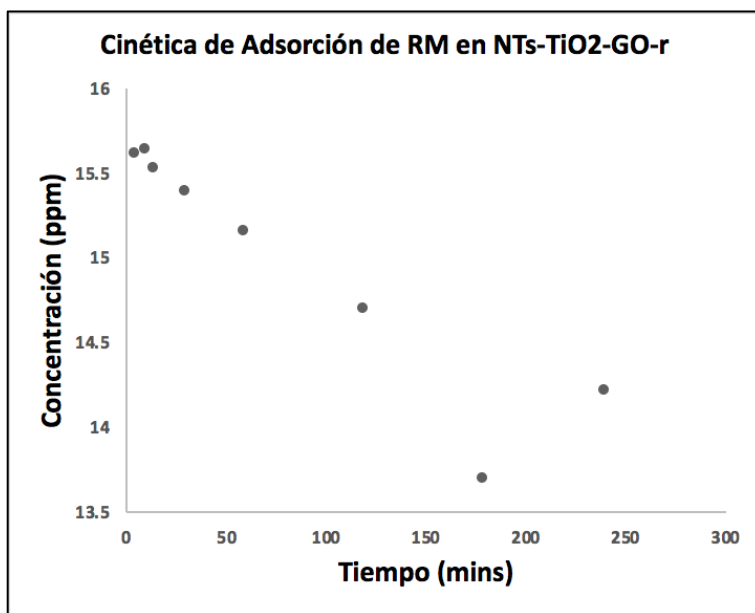


Gráfico 2. Cinética de adsorción de RM sobre NTs-TiO₂-GO-r.

Una vez analizados los datos, se concluyó que el material sí tiene afinidad por este colorante, sin embargo, esta interacción no es suficientemente fuerte como para no permitir que el material se desorba, y contemplando las aplicaciones para las cuales fue diseñado y pensado este material, representa una buena característica, ya que permite que las especies vuelvan a estar en la solución y que se libere el área superficial para que ésta tenga su efecto fotoelectrocatalítico.

De igual manera, se hicieron observaciones a simple vista antes y después del procedimiento a la placa, y esta se observaba con una muy ligera coloración rojiza, característica del RM. Se le hicieron lavados con acetona y HCl 0.1 M, sonicándola por un minuto para asegurar su dilución. No se observó ningún desprendimiento y la placa seguía manteniendo las mismas características que antes de los lavados.

Este experimento forma parte de un control, de tal forma que, una vez obtenidos y analizados los datos, se pudo concluir que la débil interacción del electrodo con el colorante no afecta significativamente para las futuras mediciones y evaluaciones del material.

Con los datos experimentales obtenidos mediante el experimento, estos fueron manipulados para hacer los ajustes con respecto a cinéticas de remoción de orden uno y dos. A pesar de que ambos ajustes tienen una muy buena linealidad y que la diferencia de las constantes es muy pequeña, mediante la comparación de la correlación lineal, se determinó que hay un mejor ajuste a una cinética de orden dos.

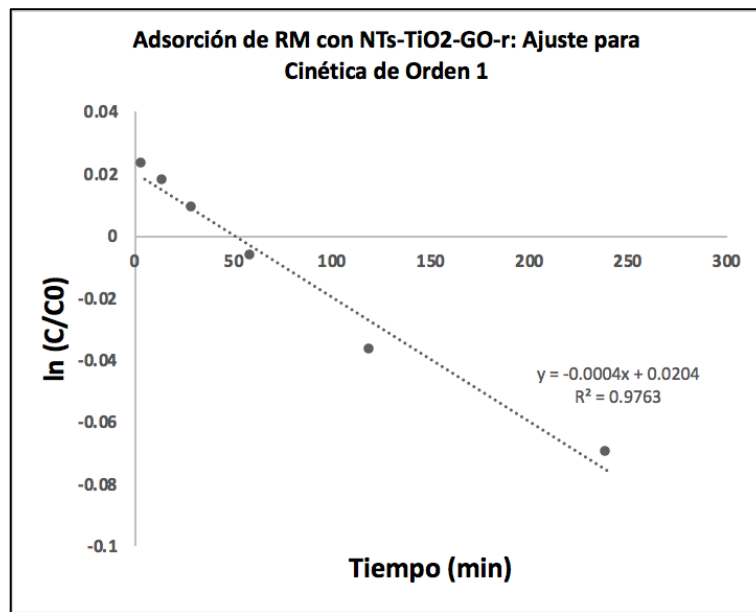


Gráfico 3. Ajuste de cinética de adsorción de RM a cinética de orden uno sobre NTs-TiO₂-GO-r.

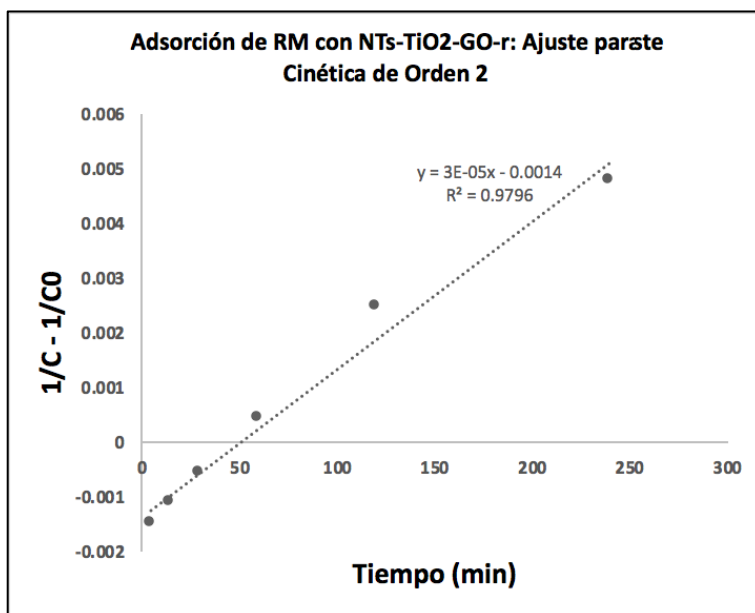


Gráfico 4. Ajuste de cinética de adsorción de RM a cinética de orden dos sobre NTs-TiO₂-GO-r.

6. 5 Electrocatalisis de RM con NTs-TiO₂-GO-r

Habiendo descartado la posibilidad de que el material sintetizado presentara alguna interacción fuerte de adsorción que pudiera interferir en el desarrollo experimental de los siguientes procesos, se montó un experimento de electrocatalisis con una placa de NTs-TiO₂-GO-r (HEC07) distinta a la que se utilizó en la cinética de adsorción.

Se observaron los resultados presentes en la Tabla 4 y Gráfico 5.

Alícuota	Tiempo (min)	Absorbancia	Concentración (ppm)
1	5	1.254	14.40
2	10	1.084	12.12
3	15	0.999	10.98

4	30	0.889	9.482
5	60	0.732	7.375
6	120	0.521	4.536
7	180	0.345	2.166
8	240	0.242	0.790

Tabla 4. Resultados de prueba fotocatalítica de RM con NTs-TiO₂-GO-r.

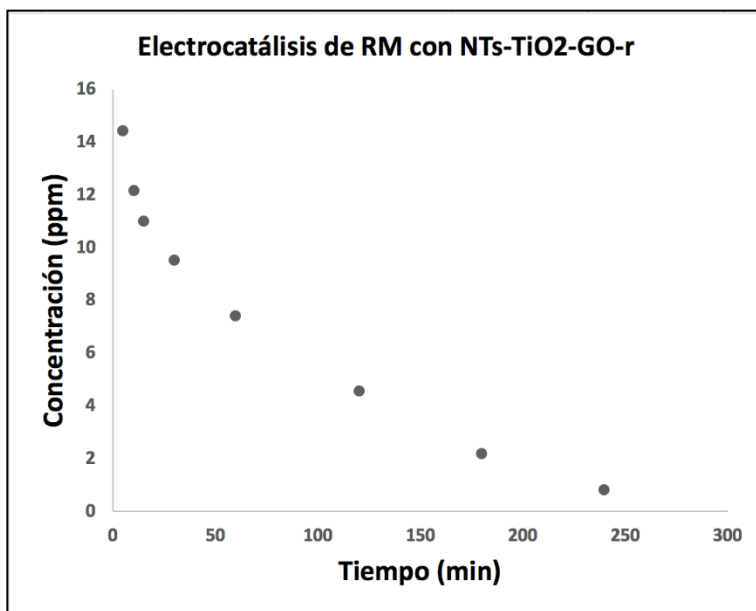


Gráfico 5. Resultados de prueba fotocatalítica de RM con NTs-TiO₂-GO-r.

El material tuvo un buen desempeño en el experimento de degradación del RM, logrando degradar hasta un 94.73% de la concentración original del RM

De acuerdo con el arreglo experimental con el que se montó el experimento y a la falta de contacto con la luz, se pudo eliminar la posibilidad que se haya presentado alguna interacción o efecto fotocatalítico, característico del TiO₂.

Por otra parte, cuando la placa utilizada para este proceso fue retirada de la solución y desmontada del sistema, se observó que tenía una coloración roja muy intensa, por lo que se cree que se formó un polímero derivado del RM sobre la superficie de esta.

Se concluyó que este efecto podría ser evidente mediante la evaluación de la diferencia de potencial con respecto al tiempo, y para realizar pruebas mediante FTIR o espectroscopía Raman para analizar cualquier cambio de la superficie, el material de carbono e identificar la formación o rompimiento de enlaces.

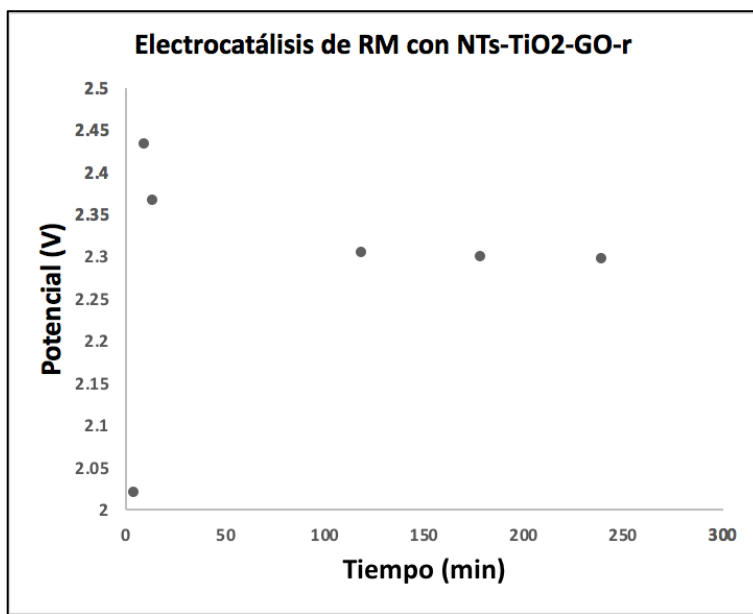


Gráfico 6. Cambio de potencial con respecto al tiempo durante la prueba electrocatalítica de RM con NTs-TiO₂-GO-r.

De acuerdo con los datos observados en dicha gráfica, se puede ver que no hay un incremento importante del potencial con respecto al tiempo, sino que incluso después de las dos horas, este potencial se reduce, descartando la posibilidad de que se haya formado alguna

especie sobre la superficie que no permita el paso de corriente. Aun así, el potencial no vuelve a tener valores tan bajos como el principio del experimento.

Con el fin de intentar remover el reactivo que se podía observar en la superficie, se sumergió la placa en acetona, se sonicó por 10 s, y se repitió el mismo proceso, pero utilizando HCl 0.1 M, esperando observar algún desprendimiento de la placa, sin embargo, no se observó ningún cambio visible en la solución. Una vez que acabó el proceso, se lavó la placa con agua desionizada y se secó con nitrógeno gaseoso.

Al igual que para el experimento de adsorción, los datos fueron procesados para ajustar el avance de la reacción a cinéticas de orden uno y dos. En este caso, para el ajuste a cinética de orden dos no se tuvo una línea de tendencia lineal, si no, una exponencial, sin embargo, en el ajuste de cinética de orden uno se obtuvo una recta con muy buena linealidad, por lo que se determinó que este experimento sigue una cinética de orden uno.

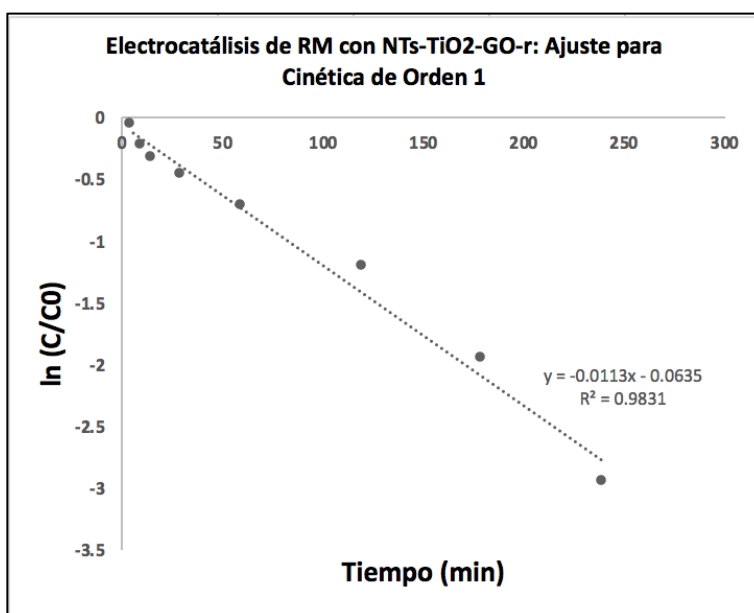


Gráfico 7. Ajuste de prueba electrocatalítica de RM a cinética de orden uno sobre NTs-TiO₂-GO-r.

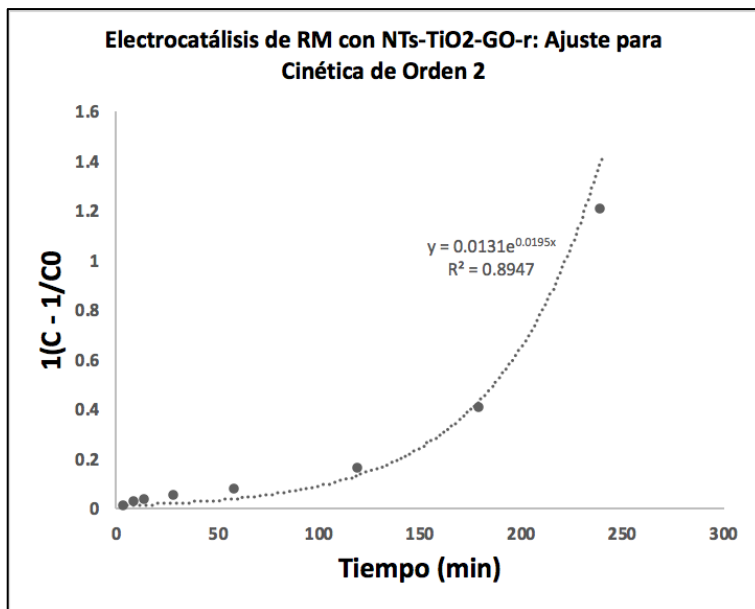


Gráfico 8. Ajuste de prueba electrocatalítica de RM a cinética de orden dos sobre NTs-TiO₂-GO-r.

6. 6 Fotelectrocatalisis de RM con NTs-TiO₂-GO-r

Con la misma placa utilizada para la electrocatalisis anterior (HEC07), se montó un sistema similar y bajo las mismas condiciones, con la diferencia que, en este caso, el experimento completo fue irradiado con luz UV. Como primeras observaciones, se observó que había una reactividad menor, debido al poco burbujeo de la solución.

Alícuota	Tiempo (min)	Absorbancia	Concentración (ppm)
1	5	1.293	14.92
2	10	1.256	14.43
3	15	1.192	13.56

4	30	1.082	12.08
5	60	0.892	9.524
6	120	0.619	5.857
7	180	0.540	5.583
8	240	0.374	2.988

Tabla 5. Resultados de prueba fotoelectrocatalítica de RM con NTs-TiO₂-GO-r.

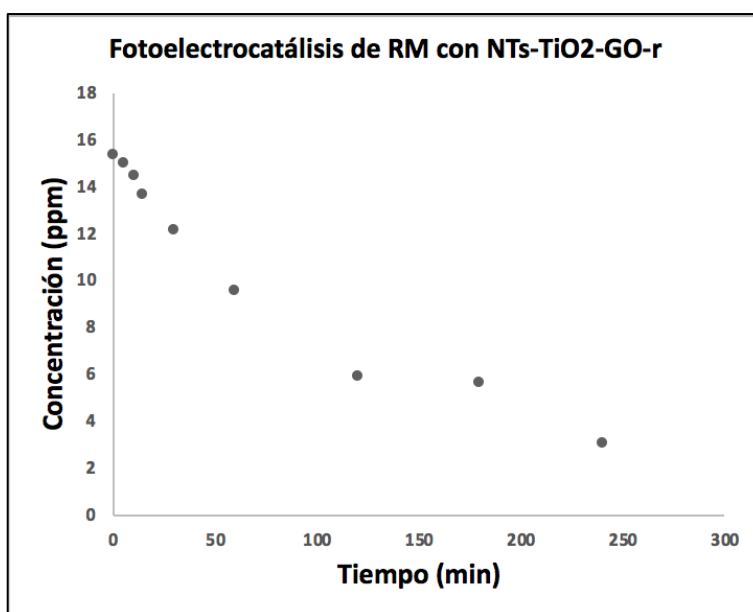


Gráfico 9. Resultados de prueba fotoelectrocatalítica de RM con NTs-TiO₂-GO-r.

En comparación con los resultados obtenidos con el proceso de electrocatalisis, se observó una disminución en la efectividad del material, ya que, a diferencia del proceso anterior, en este se logró una disminución máxima de la concentración del RM de 80.08%. Esta disminución se le atribuyó a que la placa que se estaba utilizando ya había sido usada para un proceso previo, por lo que se piensa que superficie de esta no estaba totalmente libre,

dejando menos espacio libre para que las especies químicas de la solución entraran en contacto con los sitios catalíticos.

Por otra parte, se observó un comportamiento totalmente diferente del potencial generado sobre la placa, comparado con los valores obtenidos durante el experimento de electrocatálisis.

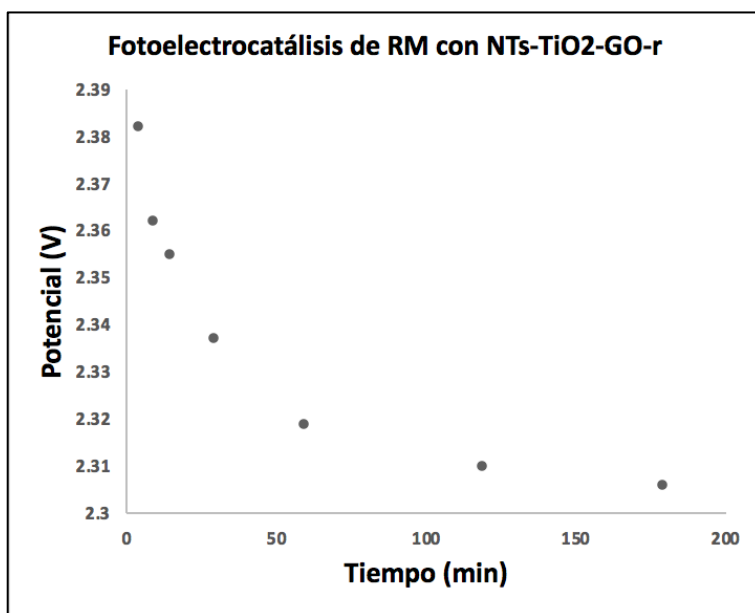


Gráfico 10. Cambio de potencial con respecto al tiempo durante la prueba fotoelectrocatalítica de RM con NTs-TiO₂-GO-r.

Tomando en cuenta que, en el experimento anterior, el potencial registrado por el equipo después de haber transcurrido los primeros 5 min fue de 2.017 V, el voltaje registrado para este segundo experimento fue mucho mayor, siendo de 2.382 V.

Al manipular los datos para ajustarlos a cinéticas de orden uno y orden dos, retirando el punto correspondiente a los 120 min para lograr un mejor ajuste, se observó que

únicamente el ajuste de orden uno era lineal, y que el de orden dos era ajustado a una ecuación logarítmica, por lo que se concluyó que el experimento cuenta con una cinética de orden uno.

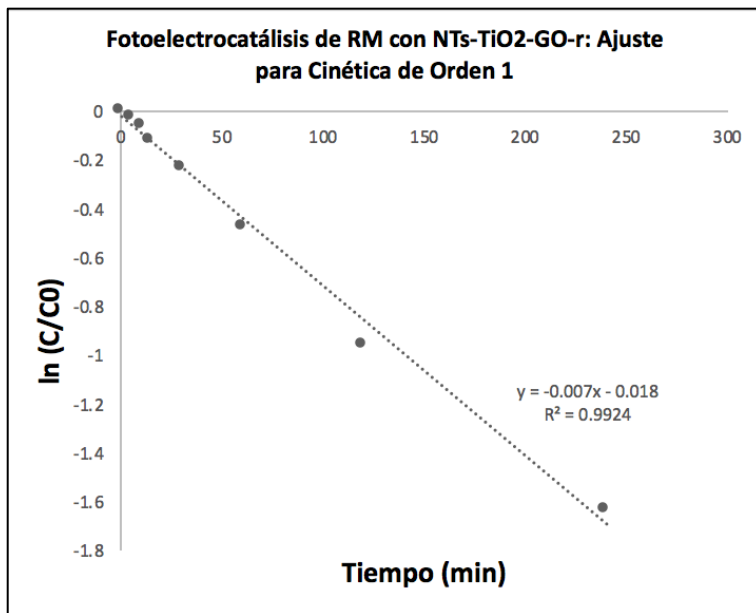


Gráfico 11. Ajuste de prueba electrocatalítica de RM a cinética de orden uno sobre NTs-TiO₂-GO-r.

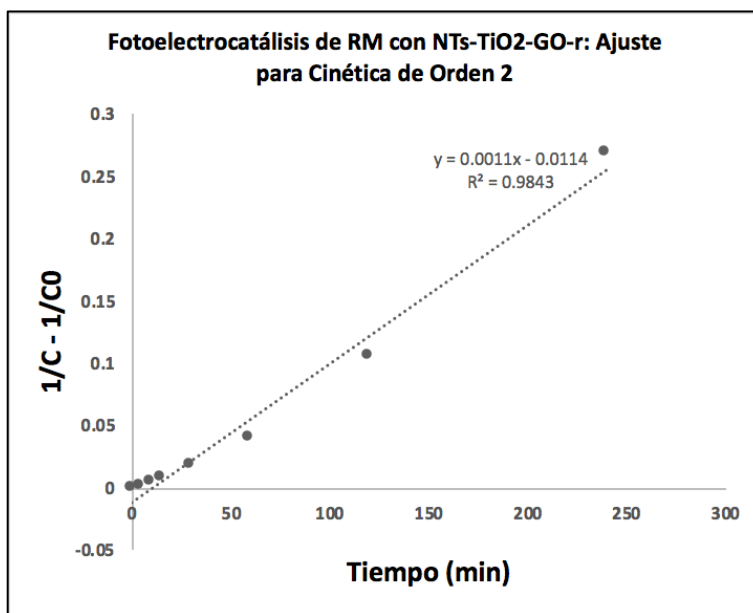


Gráfico 12. Ajuste de prueba electrocatalítica de RM a cinética de orden dos sobre NTs-TiO₂-GO-r.

6.7 Comparación de Remoción en ausencia de luz vs Electrocatálisis vs Fotocatalisis de RM con NTs-TiO₂-GO-r

Una vez que se obtuvieron los datos de todos los experimentos hechos, se montaron todas las gráficas en una misma, con el fin de hacer correlaciones entre algunos fenómenos y comparar entre otros.

Como fue descrito anteriormente, además de haber analizado la concentración de las especies químicas en la solución en ciertos puntos de tiempo y no haber visto una reducción realmente significativa, al comparar la cinética de adsorción con los otros dos experimentos relacionados directamente con la degradación del RM, se observó que no había alguna correlación en el decremento de la concentración de ambos procesos catalíticos, por lo que

la decoloración de la solución no tiene afectación alguna debido a la posible adsorción que tenga este material.

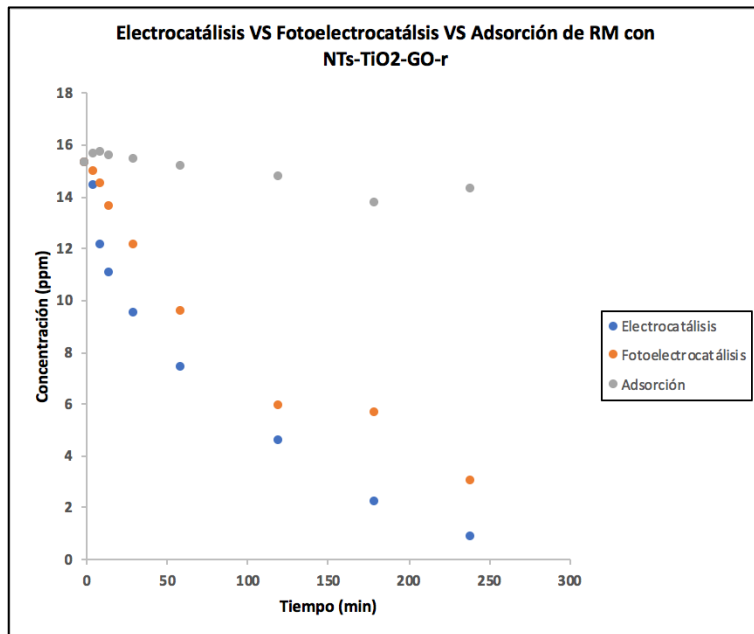


Gráfico 13. Comparación de cambios de concentración de RM con respecto al tiempo en las pruebas de Adsorción, Electrocatálisis y Fotoelectrocatálisis.

Por otra parte, se observó que, en ambos procesos catalíticos se obtuvieron comportamientos parecidos en cuanto al decremento en la concentración. Específicamente dentro de los primeros treinta minutos de la reacción, se observa que la electrocatálisis tiene un efecto catalítico más efectivo que el de la fotoelectrocatálisis. En comparación con el resto de la reacción, estos primeros puntos son donde se puede observar una diferencia más evidente, ya que en los demás se puede ver un comportamiento muy similar, aunque diferente en cuanto al grado de decoloración.

Con respecto al potencial, a diferencia del proceso de electrocatálisis, en el cual el potencial tiene un incremento importante dentro de los primeros cinco minutos y durante el resto del proceso se reduce paulatinamente, en el proceso de fotoelectrocatalisis inicia en un punto alto y conforme el tiempo pasa, este potencial se va reduciendo.

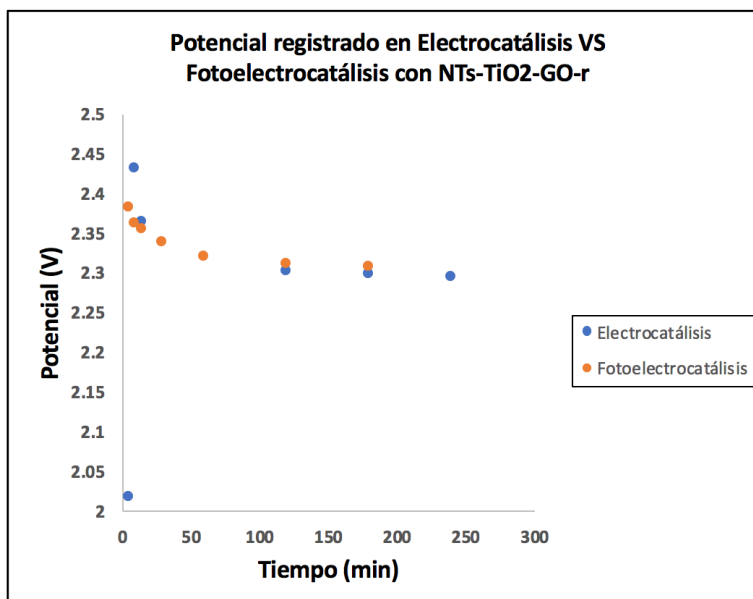


Gráfico 14. Comparación de cambios de potencial con respecto al tiempo durante las pruebas de Electrocatálisis y Fotoelectrocatalisis.

6. 8 Fotoelectrocatalisis de RM con nueva placa de NTs-TiO₂-GO-r

Debido a que en el experimento de fotoelectrocatalisis previo se planteó que el uso de la NTs-TiO₂-GO-r en un experimento anterior pudo haber influido en la estructura de la superficie de la placa, y, por lo tanto, haber comprometido su efectividad, se decidió hacer un segundo experimento con la placa utilizada para la cinética de adsorción (HEC08), en la cual no se observó un cambio significativo después de dicho procedimiento.

Se montó con las mismas especificaciones que el experimento anterior y se obtuvieron los datos de la Tabla 10 y Gráfico 16.

Alicuota	Tiempo (min)	Absorbancia	Concentración (ppm)
1	5	1.104	12.38
2	10	0.869	9.225
3	15	0.679	6.662
4	30	0.594	5.519
5	60	0.521	4.533
6	120	0.356	2.325
7	180	0.269	1.142
8	240	0.169	-0.198

Tabla 6. Resultados de pruebas fotoelectrocatalíticas con nueva placa de NTs-TiO₂-GO-r.

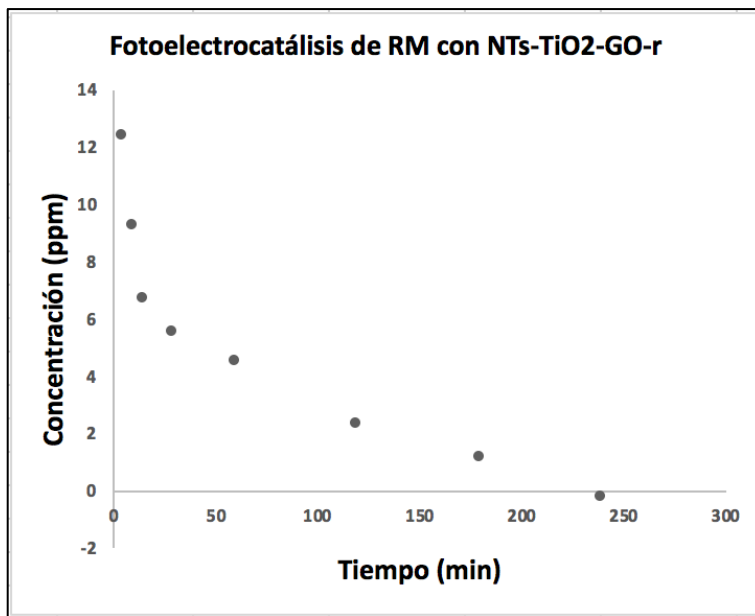


Gráfico 15. Resultados de prueba fotoelectrocatalítica de RM con nueva placa de NTs-TiO₂-GO-r.

A diferencia del primer procedimiento, en este se observó una disminución mucho más marcada durante los primeros treinta minutos del proceso. Así mismo, se observó que tuvo una reactividad mucho mayor, ya que durante la fotoelectrocatalisis hubo un burbujeo fuerte y constante.

Por otra parte, se cree que al menos para el último punto analizado, la concentración era lo suficientemente baja como para no entrar en el rango de detección del equipo, por lo que el valor de absorbancia obtenido puede tener fluctuaciones. Aun así, ignorando esta última alícuota, al cabo de tres horas el material logró degradar el 92.39% y en cuatro horas de decolora el 100 % del RM en solución.

En este montaje, el potencial evolucionó de manera distinta, ya que éste alcanza su punto máximo pasados los primeros treinta minutos de la reacción y posteriormente comienza a bajar paulatinamente.

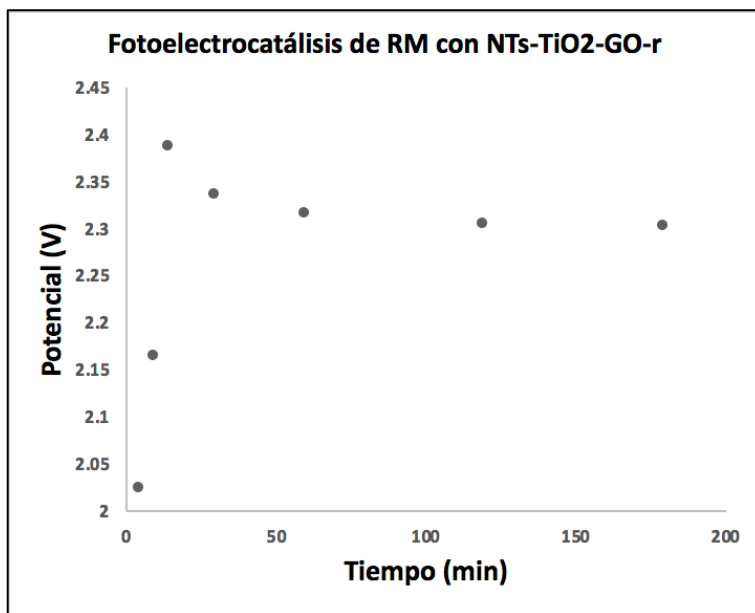


Gráfico 16. Cambio de potencial con respecto al tiempo durante prueba fotoelectrocatalítica de RM con nueva placa de NTs-TiO₂-GO-r.

Este comportamiento es parecido al del previo experimento de electrocatalisis, por lo que se cree que durante esta primer etapa de la reacción, se forma alguna especie de polímero sobre la placa que impide el paso de la corriente, sin embargo, la exposición a la luz UV hace que este polímero tarde más en formarse o, conformes se va formando también se degrada por efecto de los NTs-TiO₂; por eso en este segundo experimento tomó seis veces más tiempo para alcanzar un máximo de potencial.

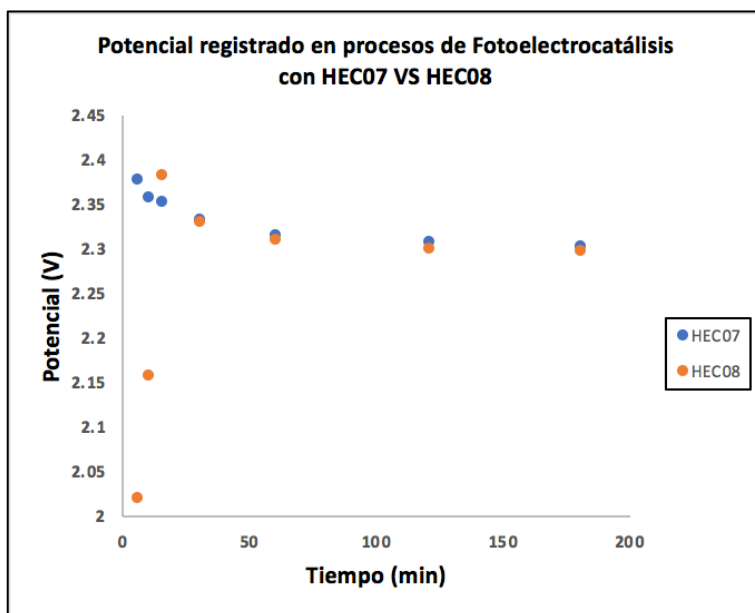


Gráfico 17. Comparación de cambio de potencial con respecto al tiempo durante las pruebas fotoelectrocatalíticas realizadas y reportadas previamente.

La principal diferencia de la evolución del potencial en ambos experimentos yace en que, mientras para la placa HEC07 el potencial comenzó desde un punto alto y fue descendiendo, en la placa HEC08 este potencial alcanzó un punto máximo y posteriormente comenzó a descender. Esto se le atribuye a que la placa HEC08 fue utilizada directamente para el experimento de fotoelectrocatalisis, sin uso previo, por lo que su superficie permaneció intacta hasta el momento de correr el experimento.

En los ajustes para cinéticas de orden uno y dos se observó buena linealidad para ambos casos, sin embargo, hubo un mejor ajuste para el de cinética de orden uno, por lo que se determinó que para en el proceso de fotoelectrocatalisis de RM, este sigue una cinética de orden uno.

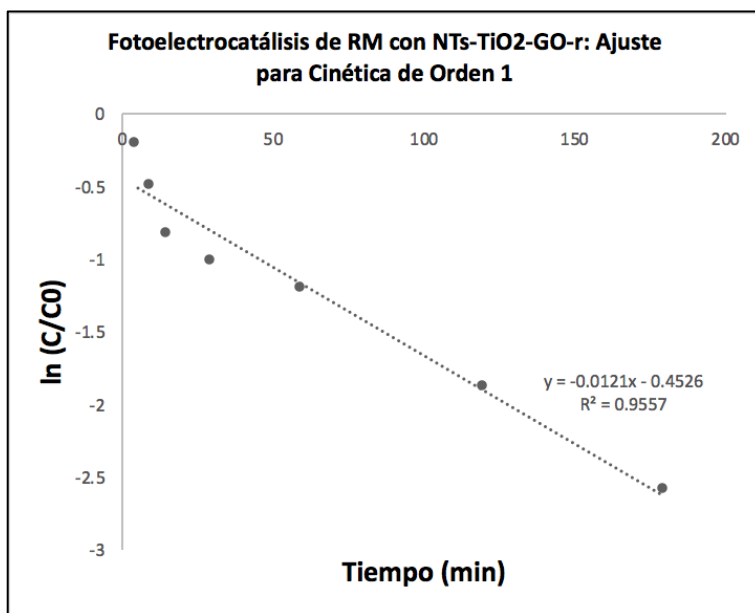
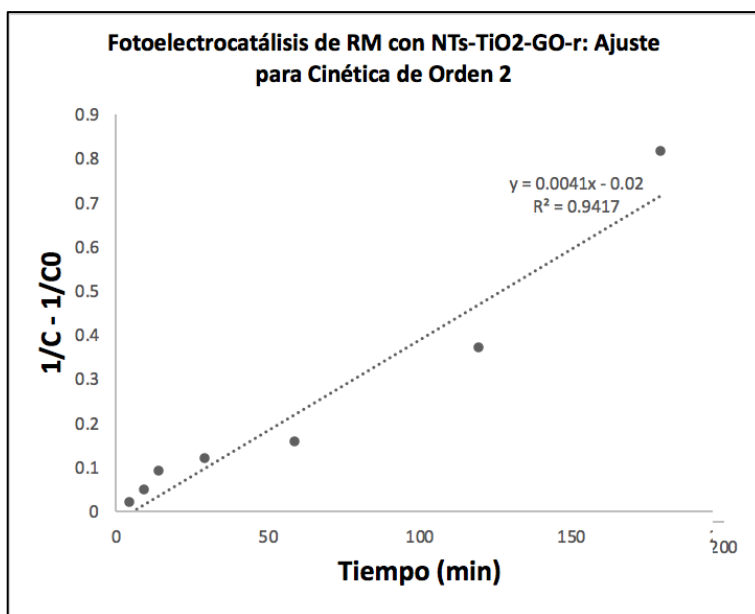


Gráfico 18. Ajuste de prueba electrocatalítica de RM a cinética de orden uno con nueva placa de NTs-TiO₂-GO-r.



Gráfica 19. Ajuste de prueba electrocatalítica de RM a cinética de orden dos con nueva placa de NTs-TiO₂-GO-r.

6.9 Decoloración de RM

Se sabe por muchos reportes que el RM muestra una λ_{Max} alrededor de los 520 nm. Esta longitud de onda se debe a que la molécula como tal tiene un grupo azo. Cuando este grupo azo se encuentra en menor cantidad, ya sea porque está más diluido o porque este colorante se decoloró, como es el caso presente, la absorbancia disminuye.

De acuerdo con los resultados, se obtuvo la siguiente tabla, en la cual se muestra la constante de reacción dependiente de orden uno o dos, todas utilizando un ajuste lineal, a pesar de que el experimento se ajustara mejor a otro comportamiento, y el coeficiente de relación múltiple (R^2).

Proceso	K orden 1 (min^{-1})	R^2 de orden 1	K orden 2 ($\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$)	R^2 de orden 2
Adsorción	0.0004	0.9763	3×10^{-5}	0.9796
Electrocatalisis	0.0113	0.9831	0.0041	0.7978
Fotocatalisis con HEC07	0.007	0.9924	0.0011	0.9843
Fotocatalisis con HEC08	0.0121	0.9557	0.0041	0.9417

Tabla 7. Constantes de reacción y coeficientes de relación múltiple de los experimentos de decoloración de RM

6. 10 Electrocatálisis de Acetaminofén

De acuerdo con lo expuesto en la metodología, se sintetizó una placa de 2 x 1 cm, con área superficial total de 4 cm². Se le hizo el depósito de 5 s de PbO₂, para posteriormente lavarla y almacenarla.

Con esta placa, se montó un sistema de electrocatálisis, procurando cubrirlo lo más posible del contacto con la luz y se ajustó a las condiciones ya mencionadas. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Alicuota	Tiempo (min)	Absorbancia	Concentración (ppm)
1	5	9.089	18.18
2	10	8.194	16.39
3	15	7.794	15.59
4	30	5.492	10.98
5	60	2.693	5.386
6	120	2.574	5.148
7	180	2.531	1.688
8	240	2.187	1.458

Tabla 12. Resultados de prueba electrocatalítica con placa de NTs-TiO₂-PbO₂.

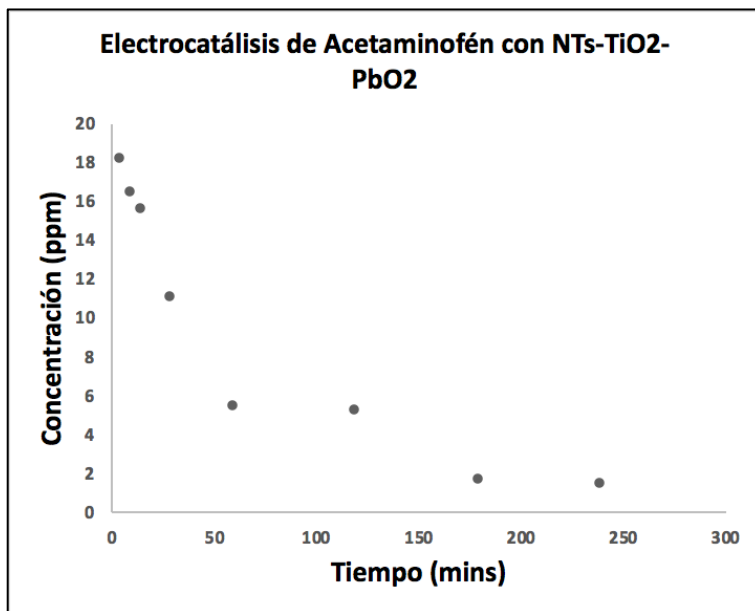


Gráfico 23. Resultados de prueba electrocatalítica con placa de NTs-TiO₂-PbO₂.

Al igual que con las pruebas electro y fotoelectrocatalíticas con RM, se hizo el ajuste lineal para cinéticas de orden uno y dos de esta prueba, en las que se observó que la reacción se comporta más como una de orden dos, de acuerdo con los Gráficos 24 y 25.

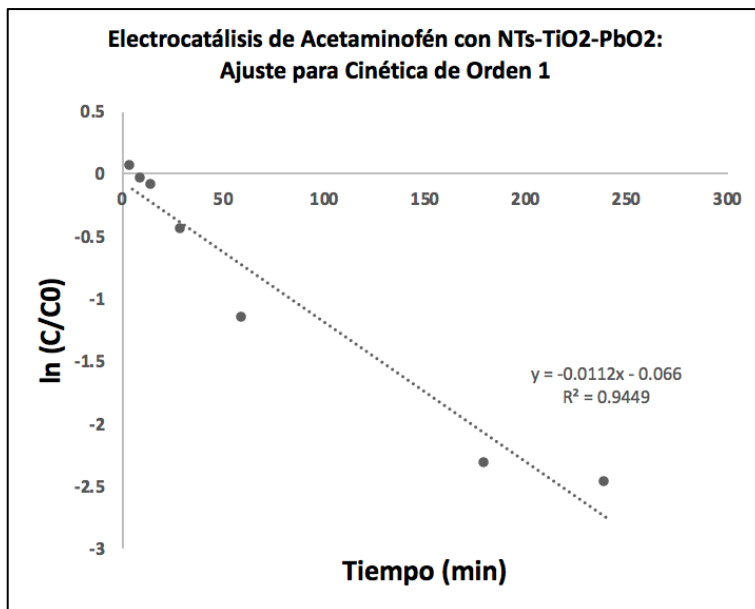


Gráfico 24. Ajuste de prueba electrocatalítica de Acetaminofén a cinética de orden uno con placa de NTs-TiO₂-PbO₂.

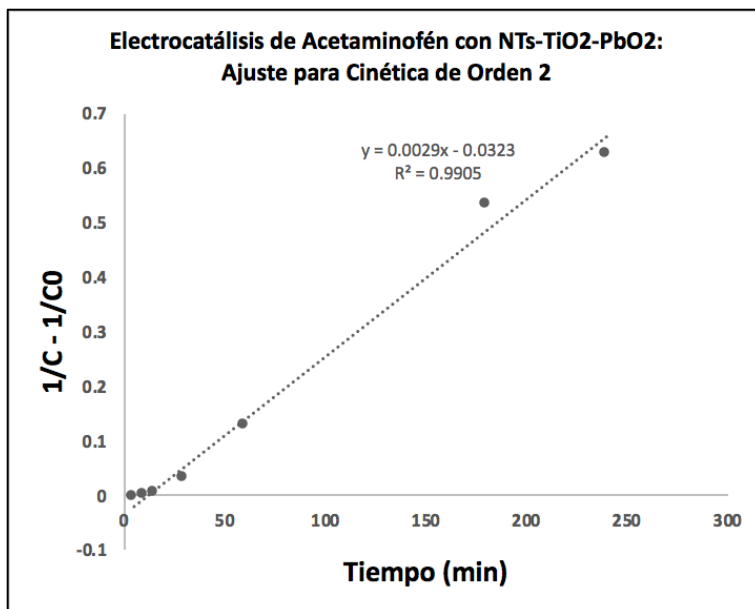


Gráfico 25. Ajuste de prueba electrocatalítica de Acetaminofén a cinética de orden dos con placa de NTs-TiO₂-PbO₂.

De los últimos experimentos expuestos, con respecto a los ajustes a cinéticas de orden uno y dos, obtenemos los siguientes datos:

Proceso	K orden 1 (min ⁻¹)	R ² de orden 1	K orden 2 (ppm ⁻¹ min ⁻¹)	R ² de orden 2
Electrocatalisis	0.0112	0.9449	0.0029	0.9905

Tabla 12. Constantes de reacción y coeficientes de relación múltiple de los experimentos de degradación de Acetaminofén con NTs-TiO₂-PbO₂.

7. Conclusiones y Recomendaciones

De acuerdo con los voltamogramas obtenidos durante el proceso de reducción electroquímica del GO, después de los cinco ciclos, con los parámetros descritos en la metodología, este voltamograma ya no presentaba modificaciones tan evidentes, por lo que se piensa que estos fueron los ciclos mínimos necesarios para lograr reducción máxima, al menos con el método electroquímico aplicado. Esto, en concordancia con las micrografías obtenidas mediante el SEM, ya que no se observaba mayor diferencia entre aquellos materiales que habían sido reducidos por más ciclos.

Después de analizar los resultados obtenidos de la prueba de remoción de RM en ausencia de luz, se concluyó que el electrodo de NTs-TiO₂-GO-r sí tiene una interacción con el colorante utilizado, sin embargo, dicha interacción no es significativa, ya que al analizar la cantidad de RM removida de la solución, se observó que representa menos del 10% de la concentración original de la solución problema. Además, una vez manipulados los datos para ajustarlos a cinéticas de orden 1 y 2, las constantes obtenidas, además de ser muy similares

para ambos ajustes, representaron valores muy pequeños, confirmando que el efecto observado en el material propuesto no es significativo.

De igual forma, comparando el aspecto físico de la placa antes y después de la prueba de remoción, se concluye que hay un muy ligero cambio en la coloración de esta, sin embargo, no es realmente notorio; por lo que apoya a la afirmación que el material presenta una posible adsorción del colorante sobre la superficie del electrodo, por lo que se propone hacer caracterización FTIR para analizar la presencia de grupos funcionales distintos sobre la placa con este cambio en su coloración y analizar la presencia de especies químicas.

Después de comparar los resultados obtenidos mediante el proceso de electrocatálisis y fotoelectrocatalisis se puede concluir que hay un mejor desempeño del material sintetizado cuando este es irradiado por luz UV, por lo que se le atribuye esta mejora en la decoloración del RM al efecto fotocatalítico que tienen los NTs-TiO₂.

Tomando en cuenta que se realizaron dos pruebas de fotoelectrocatalisis, en donde la única diferencia que tenía una de otra es que la placa que se utilizó como ánodo para la primera prueba había sido utilizada anteriormente para una electrocatálisis; mientras que la otra se utilizó para la prueba de remoción en ausencia de luz, se concluyó que los materiales sintetizados muestran una mejor efectividad cuando son utilizados por primera vez que cuando tienen algún uso previo; pudiendo atribuirse esta característica a que se haya generado una superficie auto-limpiante, reportada por otros autores como una característica de los materiales de TiO₂ (Vélez-Peña, E., 2020).

Esto está en conformidad con muchos reportes de la literatura, ya que los sitios activos del electrodo pueden comenzar a rellenarse (Duan, X. et al, 2017) o los materiales de los cuales está hecho el electrodo comienzan a degradarse, afectando su efectividad. Debido a

que no se hicieron pruebas de caracterización de los electrodos posteriores a su uso, no se puede determinar con exactitud la causa de este cambio.

Debido a esto, se propone como trabajo futuro que se realice caracterización FTIR de la superficie de las placas para ver el cambio de los grupos funcionales y hacer la detección de algún polímero o subproducto del RM; además de caracterización EDS, con el fin de observar si hay algún cambio en el contenido de alguno de los elementos y poder analizar la degradación de los materiales en el electrodo.

Dentro de los experimentos pendientes se encuentran las síntesis de dos placas de NTs-TiO₂-GO, con la diferencia de que el GO con el que fueron depositadas fue adquirido de Sigma-Aldrich, mientras que el que se utilizó para los materiales utilizados en los experimentos de la sección de resultados fue GO sintetizado en el laboratorio.

Debido a que no se hicieron las reducciones correspondientes, no se pudieron hacer comparaciones de qué material era más eficiente en cuanto a propiedades fotoelectrocatalíticas, sin embargo, se cree que el GO comercial presentará mejores propiedades con respecto al sintetizado debido a que, al menos por los reportes comerciales del material, este debería de tener una estructura más uniforme.

Sobre la implementación de los depósitos de nanomateriales de Carbono sobre la superficie de los electrodos, se propone hacer espectroscopía Raman, en la cual se espera observar los picos característicos D y G, y también hacer este análisis antes de reducir el material, después, y después de que haya sido utilizado, de tal forma que se pueda monitorear las transformaciones que pueda tener el óxido de grafito.

Otro de los materiales sintetizados fueron algunas placas de NTs-TiO₂-PbO₂, sin embargo, además de contar con un depósito diferente a las utilizadas durante las pruebas de

decoloración de RM, contaban con morfología distinta, haciendo que no fuera posible comparar de manera directa los resultados; además de que no se hicieron pruebas de decoloración de RM.

Originalmente, el presente trabajo tenía como objetivo probar la eficiencia fotoelectrocatalítica de los materiales presentados en soluciones con concentraciones bajas de fármacos, sin embargo, debido a contingencia de salud debido al COVID-19 no se pudieron hacer las pruebas pertinentes para comprobar estos efectos. De igual manera, el presente trabajo tiene mucho potencial para usarlo como soporte para investigaciones futuras. Como primer punto para trabajo futuro referente a los datos que se han podido comprobar en el presente documento se encuentra hacer las pruebas de degradación con fármacos, tanto con placas de NTs-TiO₂-GO-r y otras pruebas en las que el electrodo contenga depósito de PbO₂ y evaluar su efectividad en este sistema.

Se sabe, por múltiples reportes de la literatura, que este tipo de arreglos, tanto aquellos que contienen únicamente NTs-TiO₂ y algunos más complejos, que contienen GO o PbO₂, presentan degradación de algunos otros fármacos, por lo que se ve como un arreglo prometedor (Tong, S-P., et al, 2008) (Regazzoni, A. E., et al, 1998).

Otro de estos puntos es la evaluación de degradación del RM en las pruebas de decoloración. Se observó que, mientras el pico de absorbancia va disminuyendo con respecto al tiempo, hay un incremento en la región más cercana al UV, por lo que podrían existir especies que absorban en aquella zona. Podría aplicarse cromatografía HPLC en las alícuotas extraídas para separar las especies que se encuentren y posteriormente mediante FTIR analizar si hay algún grupo funcional característico.

Se sugiere también analizar a los electrodos que fueron utilizados para las pruebas de degradación, ya que, en conformidad con algunas fuentes mencionadas en el marco teórico, el GO-r depositado en la placa de NTs-TiO₂ pudo haber sido eliminado o afectado a este material, sobre todo si la reducción electroquímica no tuvo el grado suficiente requerido para que no fuera afectado por el efecto fotocatalítico del TiO₂ durante el proceso de decoloración de RM.

Con respecto a los ajustes de las cinéticas de primer y segundo orden, estas fueron presentadas para que, en estudios posteriores, pueda esclarecerse el mecanismo de reacción que sigue este proceso. Además, dichas constantes aclaran qué proceso se lleva a una velocidad mayor, en contraste con otro. Así mismo, también aclararía la dependencia en las concentraciones de los reactivos.

Por último, podría analizarse el tiempo de vida de los electrodos sintetizados utilizándolos por más de un ciclo, y ver cuál es el descenso de efectividad de estos; al igual que aplicar este análisis para ver si tiene mejor duración en soluciones de RM o algún fármaco.

8. Anexos

La investigación presentada anteriormente es la base para someter tres fármacos: ibuprofeno, acetaminofén e hidrocortisona, a la degradación con los materiales de electrodo mencionados en la tesis, pero debido a la contingencia por COVID-19 no se pudieron llevar a cabo. Por lo que, se incluyen en este apartado las curvas de calibración de dichos fármacos.

Dado a que en todos los experimentos se buscó hacer la degradación de alguno de los tres fármacos problema, se prepararon distintas curvas de calibración con el primer fin de evaluar si las moléculas propuestas seguían la ley de Beer-Lambert.

8.1 Soluciones de fármacos

A diferencia de la solución de Acetaminofén, para los demás fármacos en lugar de disolverlos en agua se utilizó una solución Na_2SO_4 0.05 M, con el fin de que cuando fueran utilizadas las soluciones para las pruebas de fotoelectrocatalisis de fármacos, estos estuvieran disueltos en un electrolito soporte.

Las soluciones fueron preparadas con cantidades conocidas de cada fármaco y obteniendo ciertas concentraciones. Ambos datos se pueden hallar en la Tabla 1. Para el caso de todos los fármacos, se manejaron volúmenes de 250 mL.

Fármaco	Cantidad (g)	Concentración (ppm)
Ibuprofeno	0.0056	22.4
Hidrocortisona	0.0012	4.8

Tabla 8. Cantidades y concentraciones de fármacos para soluciones problema

Estas cantidades fueron tomadas, considerando las concentraciones de saturación en agua de todos los fármacos.

8.2 Hidrocortisona

En la solución con la concentración más alta se observó una longitud de onda máxima (λ_{Max}) en 247 nm, al igual que en todas las diluciones, con ligeros desplazamientos a longitudes de onda menores.

Concentración (ppm)	Absorbancia
5.400	0.560
2.700	0.319
1.350	0.200
0.675	0.132
0.338	0.103

Tabla 10. Relación de Absorbancias y Concentración (ppm) de Hidrocortisona.

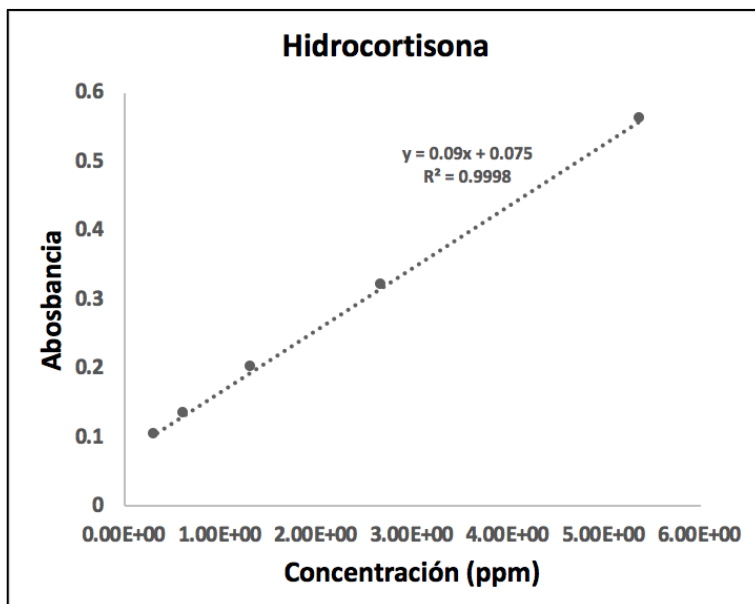


Gráfico 21. Curva de Calibración para Hidrocortisona.

Las ecuaciones fueron:

$$A = 0.09C + 0.075$$

$$C = \frac{A - 0.075}{0.09}$$

8.3 *Ibuprofeno*

En la solución con la concentración más alta se encontró una λ_{Max} de 221 nm, siendo este coincidente con los otros espectros del mismo fármaco, pero con concentraciones más bajas.

Concentración (ppm)	Absorbancia
22.00	0.730
11.00	0.430
5.500	0.263
2.750	0.171
1.375	0.116

Tabla 11. Relación de Absorbancia y Concentración (ppm) para Ibuprofeno.

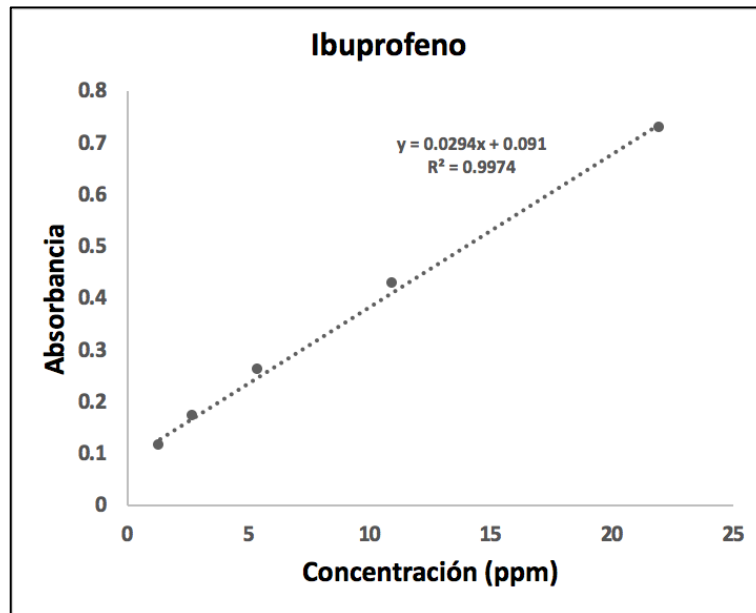


Gráfico 22. Curva de Calibración para Ibuprofeno.

$$A = 0.0294C + 0.091$$

$$C = \frac{A - 0.091}{0.0294}$$

Bibliografía

- Abdullah, M., & Kamarudin, S. (2017). Titanium dioxide nanotubes (TNT) in energy and environmental applications: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76, 212–225. doi: 10.1016/j.rser.2017.01.057
- Akhavan, O., Abdollahad, M., Esfandiar, A., & Mohatashamifar, M. (2010). Photodegradation of Graphene Oxide Sheets by TiO₂ Nanoparticles after a Photocatalytic Reduction. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(30), 12955–12959. doi: 10.1021/jp103472c
- An, H., Li, Q., Tao, D., Cui, H., Xu, X., Ding, L., ... Zhai, J. (2011). The synthesis and characterization of Ti/SnO₂–Sb₂O₃/PbO₂ electrodes: The influence of morphology caused by different electrochemical deposition time. *Applied Surface Science*, 258(1), 218–224. doi: 10.1016/j.apsusc.2011.08.034
- Banerjee, A. (2011). The design, fabrication, and photocatalytic utility of nanostructured semiconductors: focus on TiO₂-based nanostructures. *Nanotechnology, Science and Applications*, 35. doi: 10.2147/NSA.S9040
- Cangiani, G. (2003). Ab-initio study of the properties of TiO₂ rutile and anatase polytypes (No. THESIS). EPFL. doi: 10.5075/epfl-thesis-2667
- Carey, F. A., & Sundberg, R. J. (2007). Stereochemistry, Conformation, and Stereoselectivity. In *Advanced Organic Chemistry* (pp. 119-251). Springer, Boston, MA.
- CONAGUA (Comisión Nacional del Agua) (2015). *Num3ragua*. México: Semarnat.
- Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., & Ruoff, R. S. (2010). The chemistry of graphene oxide. *Chemical society reviews*, 39(1), 228-240. Doi: 10.1039/B917103G

- Duan, X., Zhao, C., Liu, W., Zhao, X., & Chang, L. (2017). Fabrication of a novel PbO₂ electrode with a graphene nanosheet interlayer for electrochemical oxidation of 2-chlorophenol. *Electrochimica Acta*, *240*, 424–436. doi: 10.1016/j.electacta.2017.04.114
- Ge, M. Z., Li, S. H., Huang, J. Y., Zhang, K. Q., Al-Deyab, S. S., & Lai, Y. K. (2015). TiO₂ nanotube arrays loaded with reduced graphene oxide films: facile hybridization and promising photocatalytic application. *Journal of Materials Chemistry A*, *3*(7), 3491–3499. doi: 10.1039/C4TA06354F
- Huang, X., Qi, X., Boey, F., & Zhang, H. (2012). Graphene-based composites. *Chemical Society Reviews*, *41*(2), 666–686. doi: 10.1039/c1cs15078b.
- Li, D., & Kaner, R. B. (2008). Materials Science: Graphene-Based Materials. *Science*, *320*(5880), 1170–1171. doi: 10.1126/science.1158180
- Mason, T. O. (2011, January 24). Ceramic composition and properties. Retrieved from <https://www.britannica.com/topic/ceramic-composition-and-properties-103137>
- McAllister, M. J., Li, J. L., Adamson, D. H., Schniepp, H. C., Abdala, A. A., Liu, J., ... & Aksay, I. A. (2007). Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chemistry of materials*, *19*(18), 4396–4404. doi: 10.1021/cm0630800
- Qi, L., Yin, Y., Shi, W., Liu, J., Xing, D., Liu, F., ... & Zou, Z. (2014). Intermittent microwave synthesis of nanostructured Pt/TiN–graphene with high catalytic activity for methanol oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, *39*(28), 16036–16042. doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.12.081

- Regazzoni, A. E., Mandelbaum, P., Matsuyoshi, M., Schiller, S., Bilmes, S. A., & Blesa, M. A. (1998). Adsorption and photooxidation of salicylic acid on titanium dioxide: a surface complexation description. *Langmuir*, *14*(4), 868-874. doi: 10.1021/la970665n
- Rodriguez-Narvaez, O. M., Peralta-Hernandez, J. M., Goonetilleke, A., & Bandala, E. R. (2017). Treatment technologies for emerging contaminants in water: a review. *Chemical Engineering Journal*, *323*, 361-380. doi: 10.1016/j.cej.2017.04.106
- Shin, H. J., Kim, K. K., Benayad, A., Yoon, S. M., Park, H. K., Jung, I. S., ... & Lee, Y. H. (2009). Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance. *Advanced Functional Materials*, *19*(12), 1987-1992. doi: 10.1002/adfm.200900167
- Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Kleinhammes, A., Jia, Y., ... & Ruoff, R. S. (2007). Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *carbon*, *45*(7), 1558-1565. doi: 10.1016/j.carbon.2007.02.034
- Structure and Properties of Ceramics. (n.d.). Recuperado de: <https://ceramics.org/about/what-are-engineered-ceramics-and-glass/structure-and-properties-of-ceramics>
- Sundaram, R. S., Gómez-Navarro, C., Balasubramanian, K., Burghard, M., & Kern, K. (2008). Electrochemical modification of graphene. *Advanced Materials*, *20*(16), 3050-3055. doi: 10.1002/adma.200800198
- Tong, S. P., Ma, C. A., & Feng, H. (2008). A novel PbO₂ electrode preparation and its application in organic degradation. *Electrochimica Acta*, *53*(6), 3002-3006. doi: 10.1016/j.electacta.2007.11.011

- Tum, P. K., & Kariuki, D. K. (2020). Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol by titanium dioxide: role of annealing temperature and morphology. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, 24(1), 5-12. doi: 10.4314/jasem.v24i1.1
- Vélez-Peña, E., Pérez-Obando, J., Pais-Ospina, D., Marín-Silva, D. A., Pinotti, A., Cánneva, A., ... & Rengifo-Herrera, J. A. (2020). Self-cleaning and antimicrobial photo-induced properties under indoor lighting irradiation of chitosan films containing melon/TiO₂ composites. *Applied Surface Science*, 508, 144895. doi: 10.1016/j.apsusc.2019.144895
- Wang, Y., Sun, C., Zhao, X., Cui, B., Zeng, Z., Wang, A., ... & Cui, H. (2016). The application of nano-TiO₂ photo semiconductors in agriculture. *Nanoscale research letters*, 11(1), 529. doi: 10.1186/s11671-016-1721-1
- Zhang, Q., Bao, N., Zhu, X., Ma, D., & Xin, Y. (2015). Preparation and photocatalytic properties of graphene/TiO₂ nanotube arrays photoelectrodes. *Journal of alloys and compounds*, 618, 761-767. doi: 10.1016/j.jallcom.2014.09.021
- Zheng, L., Hu, K., Teng, F., & Fang, X. (2017). Novel UV–visible photodetector in photovoltaic mode with fast response and ultrahigh photosensitivity employing Se/TiO₂ nanotubes heterojunction. *Small*, 13(5), 1602448. doi: 10.1002/sml.201602448
- Zhou, M., Wang, Y., Zhai, Y., Zhai, J., Ren, W., Wang, F., & Dong, S. (2009). Controlled synthesis of large-area and patterned electrochemically reduced graphene oxide films. *Chemistry—A European Journal*, 15(25), 6116-6120. doi: 10.1002/chem.200900596