

Síntesis de espumas de C/TiO₂-N a partir de desechos agroindustriales para la remoción de colorantes de la industria textil mediante un proceso híbrido de adsorción-fotocatálisis

Elkin Fabian Jerez Velandia

Trabajo de Grado para Optar al Título de Ingeniero Metalúrgico

Directora

Elcy María Córdoba Tuta

Doctora en Ciencia y Tecnología de Materiales

Codirectores

Edith Johanna Díaz Cañas

Ingeniera Química

Juvencio Vazquez Samperio

Doctor en Tecnología Avanzada

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los materiales

Bucaramanga

2025

Dedicatoria

A mis padres y a mi hermano, quienes siempre han estado a mi lado y me han apoyado incondicionalmente.

Agradecimientos

A Dios, principalmente.

A la Dra. Elcy María Córdoba Tuta, por su valiosa orientación, apoyo y paciencia, y por brindarme la confianza de trabajar juntos en este proyecto.

A la Ing. Edith Johanna Díaz Cañas, por su acompañamiento, guía y enseñanzas a lo largo de este proyecto.

Al Dr. Juvencio Vazquez Samperio, por su ayuda y asesoría, así como por su colaboración en la ejecución de diversas técnicas de caracterización que enriquecieron el desarrollo de este proyecto.

Al grupo de investigación GIMAT y a sus integrantes, con quienes aprendí y compartí momentos muy agradables.

A la Vicerrectoría de Investigación y Extensión de la Universidad Industrial de Santander, por la financiación del presente trabajo de grado, a través del proyecto de investigación titulado APROVECHAMIENTO DE DESECHOS AGROINDUSTRIALES PARA EL DESARROLLO DE MATERIALES 3D DE CARBONO/N-TiO₂ PARA LA LIMPIEZA DE EFLUENTES DE LA INDUSTRIA TEXTIL MEDIANTE UN MECANISMO HÍBRIDO DE ADSORCIÓN-FOTOCATÁLISIS, identificado con código VIE 3730.

Tabla de contenido

	Pág.
Introducción	11
1. Objetivos.....	13
1.1 Objetivo general.....	13
1.2 Objetivos específicos	13
2. Fundamentación teórica	14
2.1 Adsorción	14
2.2 Fotocatálisis	15
2.3 Proceso híbrido de adsorción-fotocatálisis	17
2.4 Estado del arte.....	18
3. Metodología	20
3.1 Síntesis de espumas de C/TiO ₂ -N.....	20
3.1.1 Preparación de los sustratos.....	20
3.1.2 Preparación de la resina de sacarosa.....	20
3.1.3 Obtención de los carbones	21
3.1.4 Obtención de las espumas de C/TiO ₂ -N	21
3.2 Caracterización morfológica y fisicoquímica de las espumas de C/TiO ₂ -N.....	22
3.3 Evaluación de la capacidad de degradación de las espumas de C/TiO ₂ -N.....	22
4. Resultados.....	23
4.1 Caracterización morfológica y fisicoquímica de las espumas de C/TiO ₂ -N.....	23
4.1.1 Microscopía óptica confocal	23
4.1.2 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)	26

4.1.3 Espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS).....	29
4.1.4 Ángulo de contacto	30
4.1.5 Difracción de rayos X (DRX).....	32
4.1.6 Espectroscopía Raman.....	34
4.1.7 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).....	35
4.2 Evaluación de la capacidad de degradación de las espumas de C/TiO ₂ -N.....	38
4.2.1 Capacidad de adsorción de las espumas de C/TiO ₂ -N.....	38
4.2.2 Capacidad de fotodegradación de las espumas de C/TiO ₂ -N	40
5. Conclusiones.....	43
6. Recomendaciones	44
Referencias bibliográficas.....	45
Apéndices.....	52

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1. Masa de la espuma C/TiO ₂ -N 1% (10h) para cada etapa de síntesis	26

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Micrografías ópticas de una misma muestra a diferentes etapas de síntesis	25
Figura 2. Micrografías FESEM de las espumas desarrolladas	27
Figura 3. Espectros EDS de las espumas desarrolladas	30
Figura 4. Ángulo de contacto de las espumas desarrolladas.....	31
Figura 5. Patrones de difracción de rayos X de las espumas desarrolladas	33
Figura 6. Espectros Raman de las espumas desarrolladas	35
Figura 7. Espectros XPS de las espumas desarrolladas	36
Figura 8. Porcentaje de adsorción-degradación del NM obtenido con las espumas desarrolladas	40
Figura 9. Capacidad de fotodegradación de las espumas desarrolladas	42
Figura 10. Decoloración del NM durante el ensayo de fotodegradación	42

Lista de Apéndices

	Pág.
Apéndice A. Morfología de la planta de banano con cada una de sus partes	52
Apéndice B. Esquema de la metodología utilizada para el desarrollo de las espumas sintetizadas con TiO ₂ /N	53
Apéndice C. Esquema del montaje experimental de los ensayos de fotodegradación	54
Apéndice D. Curva de calibración de NM a pH 2.4	54

Resumen

Título: Síntesis de espumas de C/TiO₂-N a partir de desechos agroindustriales para la remoción de colorantes de la industria textil mediante un proceso híbrido de adsorción-fotocatálisis *

Autor: Elkin Fabian Jerez Velandia **

Palabras Clave: Adsorción, Espumas carbonosas, Fotocatálisis, Síntesis hidrotérmica, TiO₂, Rutilo.

Descripción: El vertido de aguas residuales provenientes de diversas industrias es una problemática global que puede afectar directamente a la salud de los seres vivos y alterar negativamente el equilibrio de los ecosistemas. Existen diversas técnicas convencionales para tratar los efluentes contaminantes, como floculación/coagulación y carbón activado. Sin embargo, estos métodos presentan inconvenientes, como la generación de subproductos, altos costos y dificultad de reciclaje. Una alternativa a estos métodos son los procesos de oxidación avanzada (AOPs), en los cuales se logra degradar los contaminantes orgánicos a CO₂ y agua, sin generar subproductos. En este trabajo de investigación se desarrollaron espumas carbonosas a partir de residuos agroindustriales, las cuales se modificaron con TiO₂/N mediante un método hidrotérmico, con el objetivo de evaluar la capacidad de adsorción y fotodegradación del colorante naranja de metilo (NM). Las espumas desarrolladas se caracterizaron mediante técnicas de microscopía óptica confocal (MOC), ángulo de contacto, espectroscopía Raman, FESEM, EDS, DRX y XPS. Las películas de TiO₂/N depositadas sobre las espumas carbonosas presentaron una morfología de nanoflores de TiO₂ en fase rutilo y alcanzaron un porcentaje de degradación de hasta 75% para la espuma C/TiO₂-N 1% (6h), con una capacidad de degradación de 0.58 mg de NM degradado/g de carbón.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Directora: Elcy María Córdoba Tuta. Doctora en Ciencia y Tecnología de Materiales. Codirectores: Edith Johanna Díaz Cañas. Ingeniera Química. Juvencio Vazquez Samperio. Doctor en Tecnología Avanzada.

Abstract

Title: Synthesis of C/TiO₂-N foams from agro-industrial wastes for the removal of dyes from the textile industry by a hybrid adsorption-photocatalysis process*

Author: Elkin Fabian Jerez Velandia**

Key Words: Adsorption, Carbonaceous foams, Photocatalysis, Hydrothermal synthesis, TiO₂, Rutile.

Description: The discharge of wastewater from various industries is a global problem that can directly affect the health of living beings and negatively alter the balance of ecosystems. There are several conventional techniques for treating polluting effluents, such as flocculation/coagulation and activated carbon. However, these methods have drawbacks, such as the generation of by-products, high costs and difficulty in recycling. An alternative to these methods are advanced oxidation processes (AOPs), in which organic pollutants are degraded to CO₂ and water without generating by-products. In this research work, carbonaceous foams were developed from agroindustrial wastes, which were modified with TiO₂/N by a hydrothermal method, with the objective of evaluating the adsorption and photodegradation capacity of the dye methyl orange (NM). The developed foams were characterized by confocal optical microscopy (COM), contact angle, Raman spectroscopy, FESEM, EDS, XRD and XPS techniques. The TiO₂/N films deposited on the carbonaceous foams presented a morphology of TiO₂ nanoflowers in rutile phase and reached a degradation percentage of up to 75% for the C/TiO₂-N 1% foam (6h), with a degradation capacity of 0.58 mg NM degraded/g carbon.

* Degree Work

** Faculty of Physical Chemical Engineering. School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Advisers: PhD. Elcy María Córdoba Tuta, Eng. Edith Johanna Díaz Cañas, Dr. Juvencio Vazquez Samperio.

Introducción

El agua es un recurso esencial para los seres vivos y el desarrollo de un ecosistema saludable; es indispensable para la vida y la supervivencia de los seres humanos. Sin embargo, este recurso vital ha tenido grandes problemas de contaminación debido al mal manejo de las aguas residuales provenientes de diversas industrias, lo que ha afectado el agua de ríos y mares. Según informes declarados por la Organización de las Naciones Unidas (ONU), alrededor del 80% de las aguas residuales retornan al ecosistema sin ser tratadas o reutilizadas (UNESCO, 2017).

Las aguas residuales de la industria textil pueden contener contaminantes tóxicos, como tintes, NaOH, cromo, ácidos, almidón, entre otros (Adane et al., 2021). Por esta razón, el vertido de aguas residuales sin tratar o con tratamiento inadecuado conlleva consecuencias que se clasifican en tres grupos: efectos perjudiciales para la salud humana por la disminución de la calidad de agua; efectos ambientales negativos debido a la degradación de las masas de agua y de los ecosistemas; y posibles efectos en las actividades económicas (WWAP, 2017). De acuerdo con la Conferencia de la ONU sobre Comercio y Desarrollo (UNCTAD, 2019), la industria textil es la segunda más contaminante del mundo, la cual produce el 8% de los gases de efecto invernadero y el 20% de las aguas residuales.

Existen diversas técnicas para el tratamiento de efluentes textiles relacionadas con métodos biológicos y fisicoquímicos. Los métodos biológicos consisten en utilizar microorganismos, como bacterias, hongos y algas, en condiciones aeróbicas (con oxígeno), anaeróbicas (sin oxígeno) o una combinación de ambas, para la descomposición de tintes. Sin embargo, su principal inconveniente es que puede requerir de tiempos largos para la degradación de tintes (Gupta & Suhas, 2009). Los métodos fisicoquímicos más destacados son la coagulación, la filtración, la adsorción y el

intercambio iónico (Adane et al., 2021). Sin embargo, estos presentan varias limitaciones. La floculación/coagulación no es efectiva para colorantes altamente solubles (Gupta & Suhas, 2009) y generan una gran cantidad de lodos concentrados como subproductos, los cuales requieren de procesos adicionales para su eliminación, lo que resulta en mayores costos operativos (Hamad & Idrus, 2022). Por su parte, los materiales adsorbentes, como el carbón activado, presentan altos costos y dificultades en su reciclaje o desorción (Adane et al., 2021), lo que implica el traspaso del contaminante de una matriz a otra, pero no una eliminación de este.

Dadas las limitaciones de las técnicas tradicionales de limpieza de aguas, los procesos de oxidación avanzada (AOPs) se han posicionado como los de mayor potencialidad; a través de ellos se generan radicales libres hidroxilo (OH[•]), altamente reactivos, capaces de oxidar los contaminantes orgánicos, degradándolos a CO₂ y agua. Entre los procesos de AOPs se encuentra la ozonización, proceso Fenton, oxidación fotoquímica, sonólisis, oxidación fotocatalítica, entre otros (Mirza et al., 2020). Los AOPs se destacan de los otros métodos debido a que son respetuosos con el medio ambiente, ya que no transfieren contaminantes de una fase a otra, ni generan lodos peligrosos como subproductos del proceso. Por el contrario, se logra una mineralización completa de los contaminantes (Kumari & Kumar, 2023).

Por todo lo anterior, este proyecto de investigación plantea el desarrollo de espumas carbonosas a partir de desechos agroindustriales, utilizando el pseudotallo de la planta de banano, modificadas con TiO₂-N, para evaluar la capacidad de adsorción y fotodegradación de tintes contaminantes presentes en aguas residuales de la industria textil.

1. Objetivos

1.1 Objetivo general

Evaluar la eficiencia de adsorción y fotodegradación de colorantes de espumas de C/TiO₂-N sintetizadas a partir de desechos agroindustriales para su potencial aplicación en la remediación de efluentes de la industria textil.

1.2 Objetivos específicos

Sintetizar espumas carbonosas modificadas con TiO₂-N a partir del pseudotallo de la planta de banano.

Evaluar las características morfológicas y fisicoquímicas de las espumas de C/TiO₂-N desarrolladas.

Determinar la capacidad de las espumas de C/TiO₂-N sintetizadas para adsorber y fotodegradar colorantes de la industria textil.

2. Fundamentación teórica

2.1 Adsorción

La adsorción es un proceso de separación en el que las sustancias presentes en un fluido, ya sea líquido o gas, se adhieren a la superficie de un sólido. La sustancia que se adhiere a la superficie se denomina adsorbato y el sólido sobre el que ocurre la adsorción se conoce como adsorbente (Natarajan et al., 2018). Los materiales adsorbentes se caracterizan por ser porosos y tener una alta área superficial. Entre los más utilizados para el tratamiento de aguas residuales se encuentran la alúmina, gel de sílice, zeolitas y carbón activado. Los carbones activados comerciales, generalmente obtenidos a partir del carbón mineral, coque de petróleo, turba, madera, entre otros (Saleem et al., 2019), son los adsorbentes más eficaces para la eliminación de tintes y otros contaminantes provenientes de la industria textil. Sin embargo, su uso está restringido debido a su alto costo, el cual varía dependiendo de la calidad del carbón. Esta calidad depende de la materia prima utilizada, las condiciones de carbonización y la manera en la que se realiza la activación (física o química) (Crini et al., 2019). Por lo tanto, se han estudiado adsorbentes no convencionales de bajo costo, obtenidos a partir de diferentes residuos agroindustriales denominados biosorbentes.

Algunos de estos biosorbentes incluyen residuos de té, residuos de café, cáscaras de avellana, cáscaras de maní, cáscaras de coco, cáscaras de plátano, cáscaras de arroz, residuos celulósicos y lignocelulósicos, entre otros (Crini et al., 2019). El carbón activado se obtiene mediante la carbonización de la materia orgánica seguido de una activación física o química. La carbonización se realiza a temperaturas medias o altas (600–900 °C) en una atmósfera inerte (sin oxígeno) durante un tiempo prolongado. La activación física del carbón se realiza a altas

temperaturas (600–1200 °C) en presencia de CO₂, aire o vapor de agua. Por otro lado, la activación química se realiza mediante la mezcla del carbón con precursores químicos, como NaOH, H₃PO₄, KOH y H₂SO₄ (Gupta & Suhas, 2009). Como producto se obtiene un carbón activado que tiene una estructura muy porosa y una alta área superficial que oscila entre 500 y 2000 m²/gramo (Natarajan et al., 2018). Estos carbones activados están compuestos principalmente de hemicelulosa, celulosa y lignina, los cuales contienen grupos funcionales activos, como carboxilo, hidroxilo, metilo y amino, que permiten adsorber tintes mediante diferentes mecanismos de adsorción, como enlaces de hidrógeno, complejación e intercambio iónico (Hamad & Idrus, 2022).

De acuerdo con varias investigaciones, el carbón activado ha sido eficaz para la eliminación de diversos tipos de contaminantes orgánicos, como tintes, fenoles, pesticidas, hidrocarburos clorados, sustancias húmicas y detergentes, así como de contaminantes inorgánicos, como iones metálicos Cd(II), Pb(II), Cu(II), entre muchas otras sustancias químicas (Bhatnagar & Sillanpää, 2010).

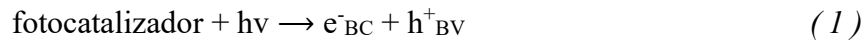
Sin embargo, la gran limitación del proceso de adsorción radica en que el contaminante se remueve de una fase a otra, pero no se degrada.

2.2 Fotocatálisis

La fotocatálisis se describe como el aumento de la velocidad de una reacción química o su inicio, bajo irradiación de luz (UV o visible), en presencia de un fotocatalizador (semiconductor) que absorbe la luz y participa en la transformación química de los componentes de la reacción (Galindo, 2016). En el proceso fotocatalítico, el semiconductor absorbe una energía igual o mayor que la de su banda prohibida, lo que provoca la excitación de un electrón de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), dando lugar a un electrón (e⁻) en la BC y dejando un hueco

(h⁺) en la BV. Es decir, se genera un par electrón-hueco. Los huecos producen reacciones de oxidación y los electrones provocan reacciones de reducción, al interactuar con las moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador. Los huecos oxidan los contaminantes directamente o reaccionan con las moléculas de agua adsorbidas, produciendo radicales hidroxilo (OH[•]) altamente reactivos, los cuales oxidan los compuestos orgánicos, degradándolos a CO₂ y H₂O. Por otro lado, los electrones reaccionan con el oxígeno adsorbido, produciendo radicales superóxido (O₂^{•-}), los cuales generan H₂O₂, que se descomponen en más radicales hidroxilo (OH[•]), reforzando el proceso de degradación. (Escobar-Alarcón & Solís-Casados, 2020).

En las ecuaciones (1) a (6), se presentan las reacciones del proceso de degradación fotocatalítica (L. Cano, 2018). Estas son: fotoexcitación (1), producción de OH[•] (2), (3) y (5), producción de O₂^{•-} (4) y fotodegradación (6).



El semiconductor más investigado en los procesos fotocatalíticos es el TiO₂ debido a su alta estabilidad química, alta resistencia a la corrosión fotoquímica, bajo costo y abundancia. Sin embargo, su mayor inconveniente es que debido a la alta energía de su banda prohibida (E_g = 3.0 eV), dificulta su activación mediante la luz solar, ya que solo absorbe el 5% de la radiación solar (Aguirre, 2019). Para mejorar su actividad fotocatalítica en la región visible del espectro solar, se

han utilizado diversos métodos de modificación. Uno de estos es el dopaje del TiO₂ con elementos metálicos, como Fe, Ag, Mn, Cu y con elementos no metálicos, como N, C, B y S, entre otros. Se destaca en particular el dopaje con nitrógeno por su alta capacidad para estrechar la banda prohibida y promover el mecanismo de transferencia de pares electrón-hueco (Arora et al., 2022). Esta eficiencia se debe a su baja energía de ionización y su radio atómico similar al del oxígeno, lo que permite que el nitrógeno sustituya fácilmente al oxígeno en la red del TiO₂, modificando su estructura electrónica (Yang et al., 2022).

2.3 Proceso híbrido de adsorción-fotocatálisis

En el proceso fotocatalítico, la adsorción presenta un papel muy importante, debido a que para que se lleven a cabo las reacciones de oxidación, primero debe ocurrir la difusión, seguido de la adsorción de los contaminantes en la superficie del fotocatalizador. Al desarrollar un material adsorbente modificado con un semiconductor como el TiO₂, se obtiene un fotocatalizador con una mayor área superficial que proporciona una mayor adsorción del contaminante en su superficie, lo cual facilita la interacción con las especies oxidantes en la superficie del fotocatalizador. Por lo tanto, al combinar ambos procesos, es de esperarse que se potencien las propiedades de cada técnica, obteniendo un efecto sinérgico que mejore la eficiencia del proceso de fotodegradación (Vimonses et al., 2010).

El desarrollo de una espuma adsorbente modificada con TiO₂ optimiza los procesos de fotodegradación, ya que permite su funcionamiento como filtro de purificación en donde el contaminante disuelto pasa a través del sustrato 3D, donde se adsorbe y fotodegrada, resultando un fluido libre de contaminantes. Este mecanismo de filtro proporciona una gran ventaja al no requerir una etapa adicional de separación sólido-líquido, como sí ocurre en los procesos fotocatalíticos convencionales.

2.4 Estado del arte

Se han realizado muchas investigaciones previas enfocadas en la limpieza de aguas residuales mediante materiales carbonosos particulados. Un estudio fue el de Fito et al. (2023), en el que se desarrolló un carbón activado particulado a partir de la planta Rumex Abyssinicus, con el objetivo de evaluar la capacidad de adsorción del azul de metileno. Los autores encontraron una gran eficiencia en la adsorción del contaminante, obteniendo una capacidad máxima de adsorción de 322 mg/g.

También se han realizado investigaciones enfocadas en el desarrollo de materiales carbonosos a partir de residuos agroindustriales. Un estudio fue el de da Silva et al. (2022), en el que se desarrolló un carbón activado a partir de residuos de corona de piña, con el objetivo de evaluar la capacidad de adsorción del azul de metileno. Los autores encontraron una alta eficiencia en la adsorción del contaminante, obteniendo una capacidad máxima de adsorción de 292 mg/g.

Los procesos de adsorción convencionales implican el uso de adsorbentes particulados con una gran área superficial que generan altas capacidades de adsorción, sin embargo, estos procesos requieren de una etapa de filtrado, recuperación y reactivación del material adsorbente, lo que puede limitar el proceso al involucrar mayores tiempos y costos.

Por lo tanto, otra línea actual de investigación es el desarrollo de materiales adsorbentes 3D. Un estudio fue el de Cano (2023), en el que se desarrolló un bioadsorbente 3D a partir de residuos agroindustriales de la planta de banano y plátano, modificado con una mezcla de resina sacarosa y TiO₂, con el objetivo de evaluar la capacidad de adsorción del naranja de metilo. El autor encontró una alta eficiencia del proceso de adsorción, obteniendo un porcentaje de remoción

de 86% y una capacidad de adsorción de naranja de metilo de 16.3 mg/g para el carbón obtenido del bagazo de banano, impregnado en resina de sacarosa con 50% v/v sol de TiO₂.

Otras investigaciones se han basado en el desarrollo de espumas carbonosas modificadas con TiO₂, obtenidas a partir de espumas de poliuretano, permitiendo implementar un proceso híbrido de adsorción-fotocatálisis. Uno de ellos fue el estudio de Arciniegas (2020), en el que se desarrollaron espumas de carbón vítreo reticulado (CVR) modificadas con TiO₂ dopado con nitrógeno, con el objetivo de evaluar la capacidad fotocatalítica en la degradación de naranja de metilo bajo luz UV. En tal investigación se alcanzó una capacidad máxima de adsorción-fotodegradación de 0.63 mg/g, usando 0.198 g del sistema 3D de CVR/TiO₂-N. Tal valor está muy por debajo de las capacidades de adsorción reportadas para los carbones activados particulados, lo cual se explica por la baja área superficial del material 3D estudiado.

Otro estudio fue el de Pinzón & Méndez (2022), en el que se desarrolló un carbón vítreo reticulado (CVR) modificado con TiO₂, nitrógeno y flúor, con el objetivo de evaluar la capacidad fotocatalítica y fotoelectrocatalítica en la degradación de naranja de metilo bajo luz visible. Los autores obtuvieron una capacidad máxima de adsorción de 1.3 mg/g, un porcentaje de degradación fotocatalítica de 60% y una degradación fotoelectrocatalítica de 83.33%.

Estos últimos resultados evidencian la necesidad de mejorar los adsorbentes 3D carbonosos, lo cual podría lograrse a partir de la carbonización de desechos agroindustriales altamente porosos, como el pseudotallo de la planta de banano, para su posterior modificación con TiO₂ y N, lo cual hace parte del alcance del presente trabajo de grado.

3. Metodología

A continuación, se describen las etapas y actividades que se llevaron a cabo para el cumplimiento de los objetivos propuestos.

3.1 Síntesis de espumas de C/TiO₂-N

Como sustrato se utilizó el bagazo de la planta de banano, el cual corresponde a la parte exterior del pseudotallo de esta planta (ver Apéndice A).

3.1.1 *Preparación de los sustratos*

El pseudotallo de la planta de banano utilizado hace parte de los desechos agroindustriales provenientes de la finca “La Floresta”, ubicada en la vereda Cuzamán del municipio de Lebrija (Santander). Las muestras de bagazo fueron secadas al aire durante 48 h, seguido de un secado en estufa a 60 °C durante 1 h, con rampa de calentamiento de 1 °C/min. Posteriormente, fueron cortadas en forma prismática con medidas aproximadas de 3 cm x 1.3 cm x 0.3 cm (largo x ancho x alto).

3.1.2 *Preparación de la resina de sacarosa*

Se preparó una resina de sacarosa a partir de 50 mL de una solución de 2×10^{-3} N de ácido nítrico (Merck, 65%) y 0.4 g/mL de azúcar comercial (INCAUCA), la cual fue calentada en una estufa a 70 °C durante 48 h, con rampa de calentamiento de 1 °C/min y posteriormente diluida con 3 mL de agua desionizada (Terán, 2018). Esta resina se utilizó como precursor del componente carbonoso de las espumas 3D.

3.1.3 *Obtención de los carbones*

Los sustratos fueron impregnados con la resina sacarosa mediante el método de inmersión y dejados en cámara de vacío durante 10 min para garantizar la impregnación en la zona reticular de los sustratos. Luego, se removió el exceso de líquido de las muestras en un equipo de spin coater mediante centrifugación. Posteriormente, los sustratos impregnados fueron curados en una mufla a 200 °C durante 1 h, con rampa de calentamiento de 1 °C/min. Finalmente, las muestras se carbonizaron en un horno tubular a 1000 °C durante 1 h, bajo atmósfera de nitrógeno, con rampa de calentamiento de 5 °C/min.

3.1.4 *Obtención de las espumas de C/TiO₂-N*

La modificación de los carbones con TiO₂/N se realizó mediante un método hidrotérmico, tomando como base la metodología desarrollada por Hamed et al. (2023). En el Apéndice B se muestra el esquema de la metodología utilizada. Inicialmente, se preparó una solución de 30 mL de HCl (Baker, 36-38%), utilizado como disolvente y catalizador, y 30 mL de agua desionizada y se dejó en agitación durante 5 min. Luego, a esta solución se le añadió el precursor del nitrógeno, trietilamina (Merck, 99%) en diferentes porcentajes en peso: 0, 0.5, 1, 1.5 y 2%. La solución se dejó en agitación durante 30 min. Finalmente, se le agregó gota a gota 0.1 M (1.9 mL) del precursor del TiO₂, tetraisopropóxido de titanio (Aldrich, 97%) y se dejó en agitación hasta que la solución aclaró.

La síntesis de los compuestos de C/TiO₂-N se realizó en un autoclave de acero revestido de teflón, con una capacidad de 100 mL, en el cual se vertió la solución previamente preparada y se sumergieron los sustratos carbonizados de manera vertical. Posteriormente, el autoclave se llevó a una estufa, donde se estableció la reacción hidrotérmica a una temperatura de 150 °C durante 6

y 10 h, con una rampa de calentamiento de 1 °C/min. Luego de su enfriamiento, los compuestos de C/TiO₂-N sintetizados se lavaron varias veces con agua desionizada y se secaron en una estufa a 90 °C durante 1 h.

3.2 Caracterización morfológica y fisicoquímica de las espumas de C/TiO₂-N

Las características morfológicas, como diámetro de poro, espesor de los ligamentos y textura de los recubrimientos, se evaluaron mediante las técnicas analíticas de microscopía óptica confocal (MOC) (Hirox KH-7700) y microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) (Thermo Scientific Scios 2 DualBeam). La humectabilidad de las espumas se evaluó mediante la técnica de ángulo de contacto (KRÜSS-DSA25). La composición química de las espumas se analizó mediante las técnicas de microanálisis EDS (EDAX Apolo X), difracción de rayos X (DRX) (Bruker D8 Advance), espectroscopía Raman (HORIBA Scientific LabRAM HR Evolution) con láser de longitud de onda de 532 nm y potencia de 2 mW, y espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) (Thermo Scientific K-alpha).

3.3 Evaluación de la capacidad de degradación de las espumas de C/TiO₂-N

Las pruebas de degradación de colorantes se realizaron en un vaso de precipitados, utilizando una solución de 25 mL de naranja de metilo (NM) a una concentración de 5 ppm y un pH ajustado a 2.4 con HNO₃ (2 M). En esta solución se sumergieron las espumas de C/TiO₂-N. Durante todo el ensayo, el sistema se mantuvo en agitación y burbujeo de aire. Los ensayos se realizaron en dos etapas. La primera correspondió a la adsorción, en la cual el sistema se mantuvo en oscuridad durante 30 min, seguido de una etapa de fotocatalisis, en la cual el sistema fue irradiado con luz visible mediante un bombillo LED de 100 watts (MERCURY) durante 120 min. Durante el ensayo, la solución fue monitoreada tomando alícuotas a diferentes tiempos.

La degradación del colorante fue evaluada mediante espectrofotometría UV-Vis (Thermo Scientific Evolution 220) en un rango de longitud de onda de 200-700 nm, tomando alícuotas de 3 mL a diferentes tiempos. En la etapa de adsorción, se tomaron alícuotas cada 10 min hasta los 30 min, mientras que en la etapa de fotocatalisis, se tomaron alícuotas cada 15 min durante los primeros 30 min y luego cada 30 min, hasta completar 120 min de irradiación con luz visible. El esquema del montaje experimental se encuentra en el Apéndice C.

4. Resultados

En el presente trabajo se sintetizaron espumas de C/TiO₂-N con diferentes porcentajes en peso de nitrógeno y diferentes tiempos de reacción hidrotérmica. Por lo tanto, las muestras sintetizadas tienen la siguiente nomenclatura: Carbón (espuma carbonosa sin recubrimiento), C/TiO₂-N 0%, C/TiO₂-N 0.5%, C/TiO₂-N 1%, C/TiO₂-N 1.5% y C/TiO₂-N 2%, las cuales hacen referencia a las espumas recubiertas con TiO₂ con contenidos de nitrógeno de 0, 0.5, 1, 1.5 y 2%, respectivamente. Por su parte, el tiempo de reacción hidrotérmica utilizado para la obtención de las películas de TiO₂-N está indicado con la siguiente denominación: (6h) y (10h).

4.1 Caracterización morfológica y fisicoquímica de las espumas de C/TiO₂-N

4.1.1 Microscopía óptica confocal

En la Figura 1 se presentan las micrografías obtenidas mediante microscopía óptica confocal a 35x de una misma muestra, a diferentes etapas de síntesis y a diferentes vistas. Las filas están clasificadas por letras según la etapa de síntesis: “S” corresponde al sustrato seco (bagazo de la planta de banano), “R” al sustrato impregnado y curado con resina, “C” al sustrato carbonizado, y “T” al carbón modificado con la película de TiO₂-N 1% (10h). Las columnas corresponden a las

vistas del sustrato: longitudinal, transversal y posterior. En las micrografías se observa que la espuma seca (Figura 1a) presenta poros estructurales macroscópicos con longitudes de 1.8 mm de largo y 2 mm de ancho, los cuales están separados por ligamentos de 1 mm de espesor. A su vez, estos ligamentos presentan alta porosidad, con diámetros de poro entre 20 y 90 μm aproximadamente. En la fila “R” se observa cómo la resina queda completamente impregnada en las paredes de los poros, incluso sobresaliendo de estos. En la fila “C” se observa una disminución del volumen de los carbones por efecto de la carbonización. En la fila “T” se logra identificar macroscópicamente el recubrimiento de TiO₂ mediante su tonalidad, la cual corresponde a un color grisáceo claro. La homogeneidad del recubrimiento se evidencia mediante la diferencia de tonalidades en la superficie del sustrato. En la Figura 11 se observan algunas zonas más oscuras, las cuales corresponden a una falta de recubrimiento, que puede deberse al proceso de reacción hidrotérmica en donde estuvieron varios carbones en contacto. En la Tabla 1 se resume el cambio de la masa de la muestra C/TiO₂-N 1% (10h) para cada etapa de síntesis. Inicialmente, se observa un aumento de su masa debido a la absorción y polimerización de la resina de sacarosa en las etapas de impregnación y curado. Luego, tras la carbonización de la muestra, su masa disminuye debido a la descomposición térmica del material orgánico en carbono sólido y a la eliminación de compuestos volátiles. Finalmente, se observa un aumento de su masa debido a la deposición de la película de TiO₂-N en la superficie del carbón.

Figura 1.

Micrografías ópticas de una misma muestra a diferentes etapas de síntesis

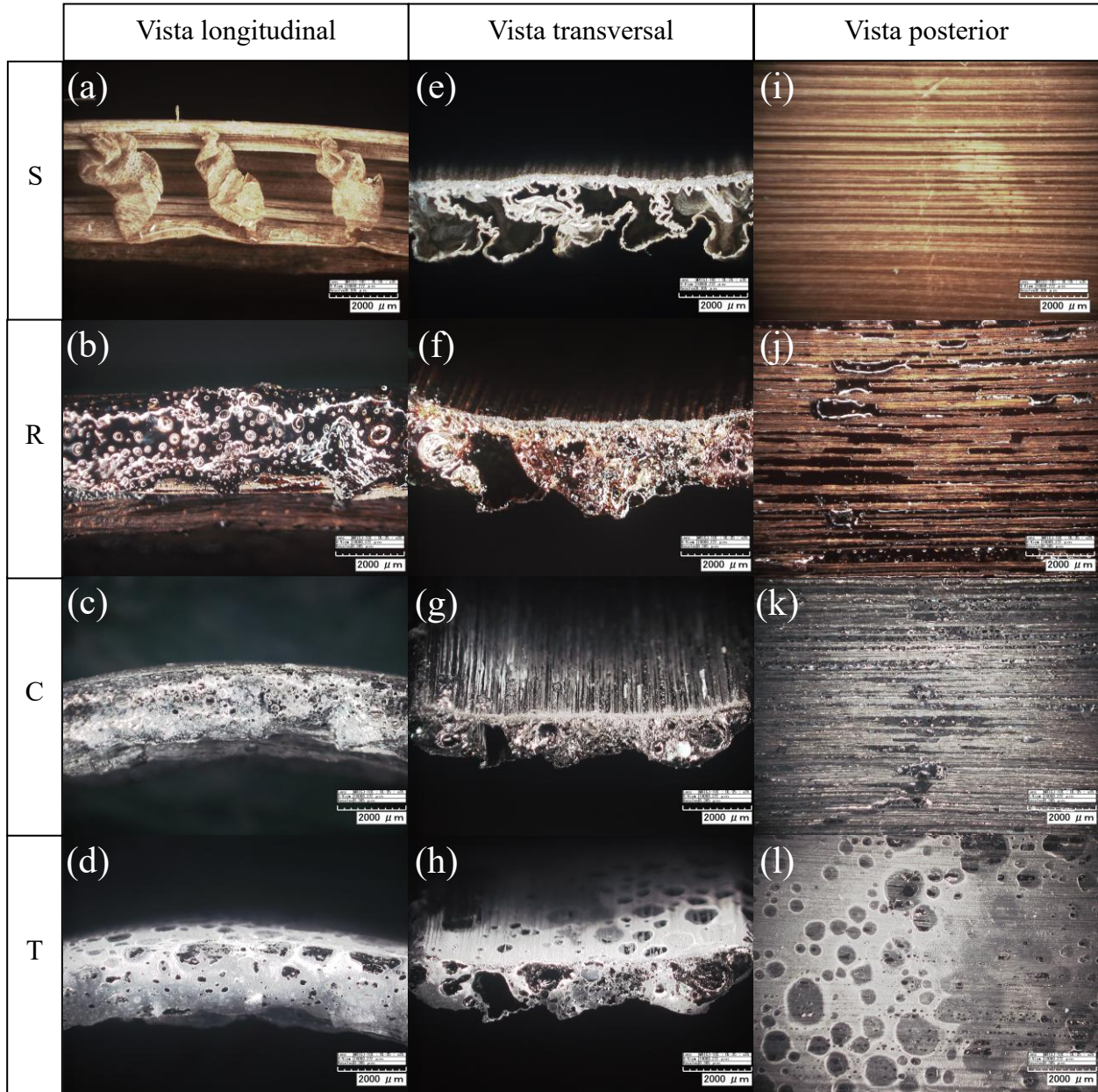


Tabla 1.

Masa de la espuma C/TiO₂-N 1% (10h) para cada etapa de síntesis

Etapa de síntesis	Masa (g)
Seco	0.199
Con resina	0.351
Carbonizado	0.127
Con TiO ₂ /N	0.147

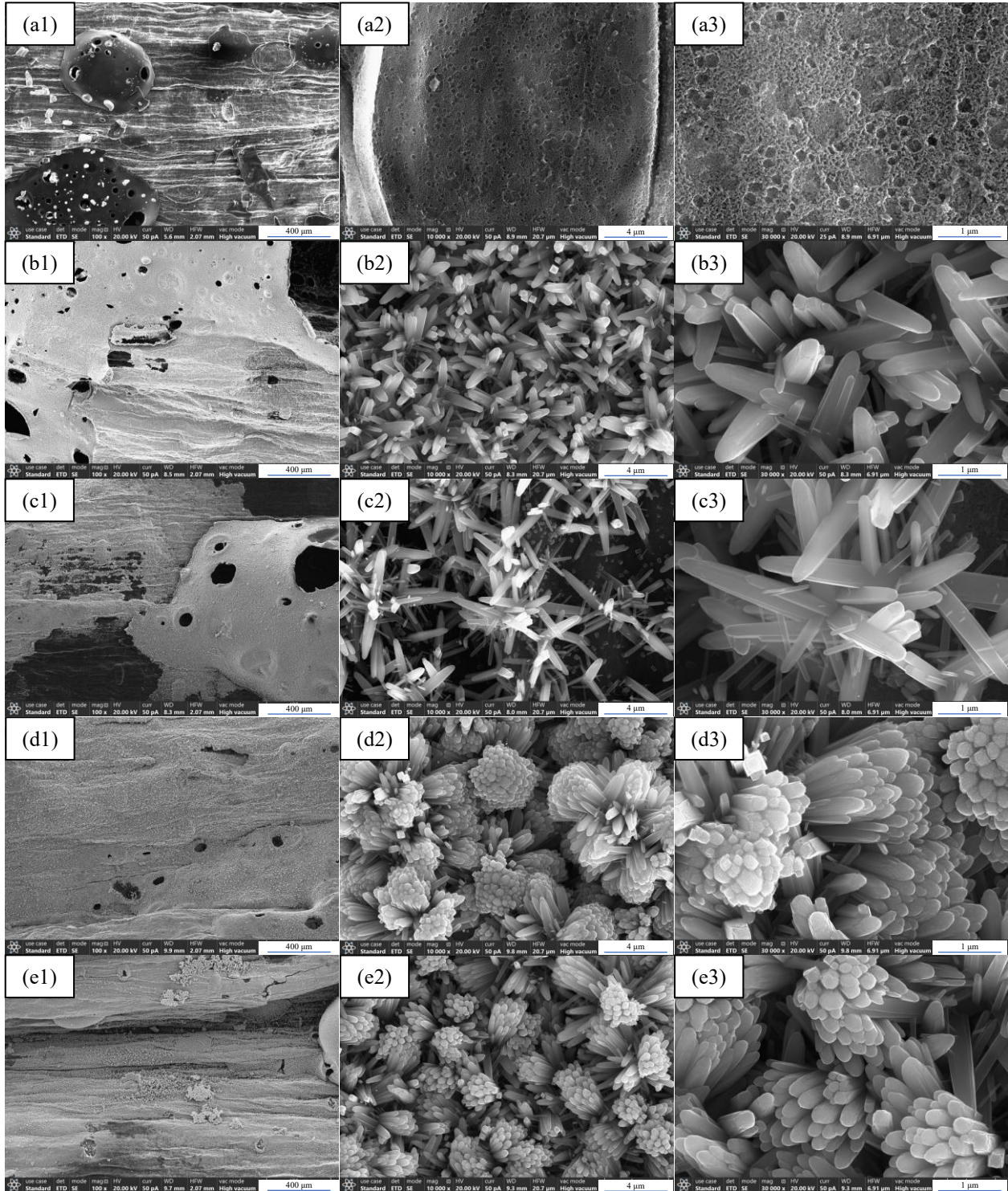
4.1.2 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)

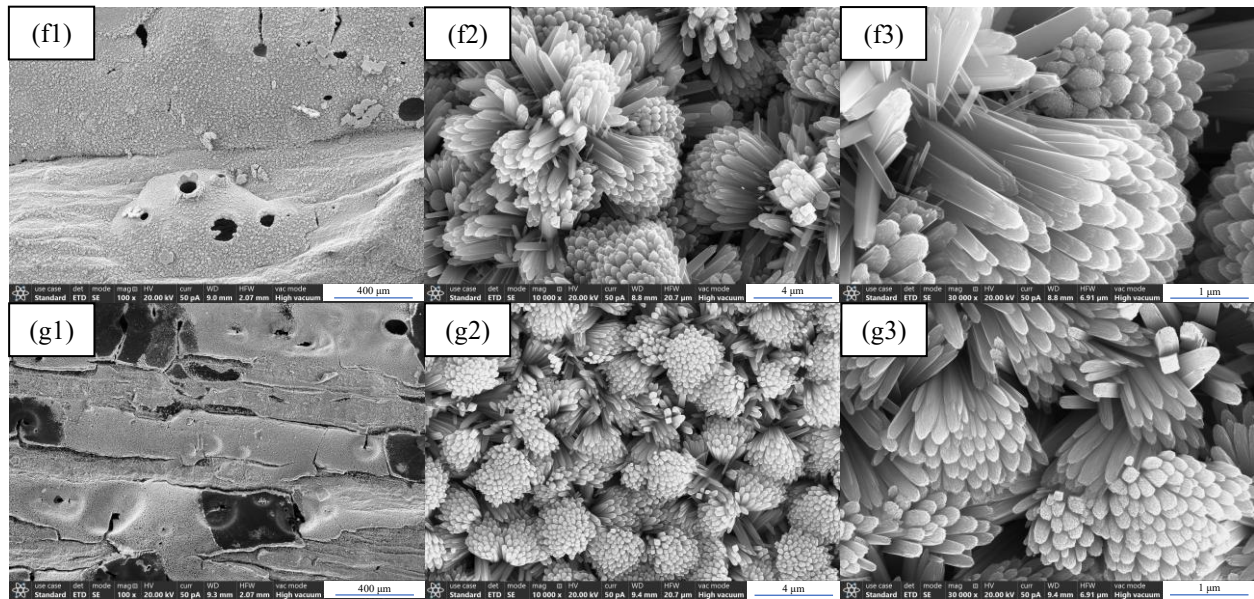
En la Figura 2 se presentan las micrografías FESEM de las espumas: Carbón, C/TiO₂-N 0% (6h), C/TiO₂-N 1% (6h), C/TiO₂-N 2% (6h), C/TiO₂-N 0% (10h), C/TiO₂-N 1% (10h), C/TiO₂-N 2% (10h). Estas micrografías fueron tomadas con aumentos de 100x, 10.000x y 30.000x, y se muestran en las columnas 1, 2 y 3, respectivamente. En las micrografías del Carbón (figuras a1, a2 y a3) se observa la topografía del sustrato, la cual cuenta con una superficie rugosa, filamentosa y de alta porosidad. A menores aumentos se pueden apreciar grandes poros de hasta 1 mm de diámetro, mientras que a mayores aumentos se distinguen microporos y nanoporos, con tamaños incluso menores a 50 nm.

Por otro lado, las micrografías a 100x para las muestras modificadas con TiO₂-N (figuras b1, c1, d1, e1, f1 y g1) permiten deducir que los recubrimientos obtenidos tienen un alto grado de homogeneidad, recubriéndose la mayor parte de la superficie de las espumas carbonosas, lo cual es evidente por el cambio en la tonalidad (gris claro) y la disminución del labrado de la superficie de las muestras. No obstante, se alcanzan a observar poros de diferentes tamaños, propios de la espuma carbonosa, y algunas pequeñas zonas sin recubrimiento (oscuras), probablemente debido al contacto entre los carbones durante el tratamiento hidrotérmico.

Figura 2.

Micrografías FESEM de las espumas desarrolladas





Nota. Micrografías FESEM de (a 1-3) Carbón, (b 1-3) C/TiO₂-N 0% (6h), (c 1-3) C/TiO₂-N 1% (6h), (d 1-3) C/TiO₂-N 2% (6h), (e 1-3) C/TiO₂-N 0% (10h), (f 1-3) C/TiO₂-N 1% (10h), (g 1-3) C/TiO₂-N 2% (10h).

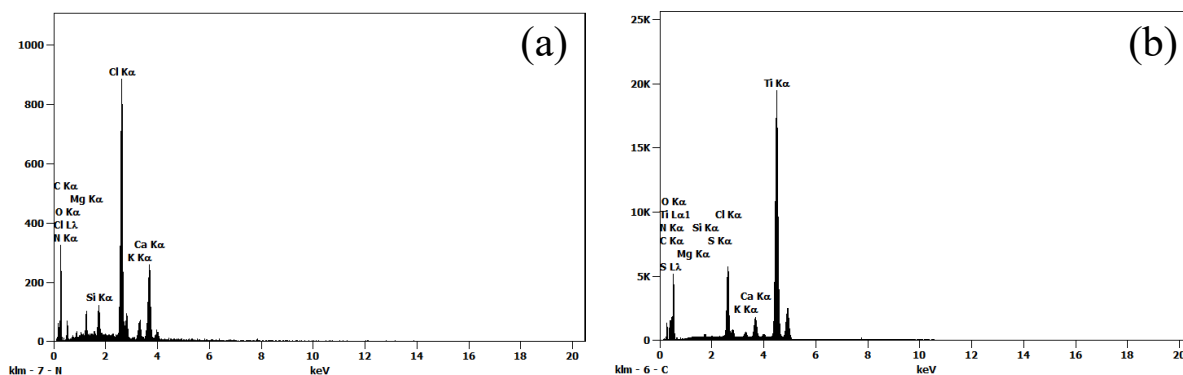
Por su parte, las micrografías a 10.000x de estas mismas muestras revelan en detalle la morfología particular de la película depositada sobre el sustrato, la cual no es lisa y densa, como las obtenidas típicamente mediante el proceso sol-gel y depositadas mediante las técnicas dip o spin coating. Las películas obtenidas por el método hidrotérmico están constituidas de cristales aciculares de TiO₂, comúnmente llamados nanovarillas, que crecen radialmente desde un núcleo central. Al comparar las micrografías de las películas de TiO₂ con diferentes contenidos de nitrógeno, tanto para 6 h (b2, c2 y d2) como para 10 h (e2, f2 y g2), se puede concluir que al aumentar el contenido de nitrógeno, se promueve la formación de más núcleos con un mayor número de cristales. Esta morfología se denomina en la literatura como “nanoflores” debido a su estructura similar a una flor. La morfología de nanoflores aumenta el área superficial del TiO₂ y

mejora la transmisión de electrones a lo largo de la estructura cristalina, en comparación con otras morfologías como las de tipo partículas (Hamed et al., 2023).

Al comparar las micrografías de las películas obtenidas con igual contenido de nitrógeno, pero diferente tiempo de tratamiento hidrotérmico (b2 y e2, c2 y f2, d2 y g2), también se puede concluir que el aumento del tiempo de síntesis hidrotérmica promueve la formación de las nanoflores de TiO₂. No obstante, una excesiva formación de nanoflores podría traducirse en un recubrimiento más grueso, denso y posiblemente menos permeable. Este resultado es congruente con una investigación previa en donde se comprobó que un aumento en el tiempo de reacción hidrotérmica conduce a una mejora en el crecimiento de las nanovarillas de TiO₂, por lo tanto, se obtiene una película más densa de nanoflores de TiO₂ (Bade et al., 2019). Finalmente, a partir de las micrografías a 30.000x, se puede estimar que el tamaño de las nanovarillas de TiO₂ formadas está entre 2.5 y 5.9 μm , con diámetros entre 0.23 y 0.62 μm .

4.1.3 Espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS)

Se utilizó la técnica EDS con el objetivo de verificar la presencia de los elementos de interés (Ti y N) en los recubrimientos. En la Figura 3 se presentan los espectros EDS del Carbón y C/TiO₂-N 1% (6h). En el espectro del Carbón (Figura 3a) se observan picos de energía correspondientes a C, O, Ca, Mg, Si, K y N, los cuales se atribuyen al proceso de síntesis y a la composición química del sustrato; y un pico de energía asociado a Cl, debido a una posible contaminación en la manipulación de la espuma. Por otro lado, en los espectros de las espumas sintetizadas con TiO₂/N (Figura 3b) se observan picos de energía adicionales, correspondientes a Ti, confirmando la presencia de este elemento en la superficie de la película depositada. Los picos de energía asociados a Cl en los espectros de las espumas con película de TiO₂/N, pueden deberse a un elemento residual, resultante del método hidrotérmico en donde se utilizó ácido clorhídrico.

Figura 3.*Espectros EDS de las espumas desarrolladas*

Nota. Espectros EDS de (a) Carbón y (b) C/TiO₂-N 1% (6h).

4.1.4 Ángulo de contacto

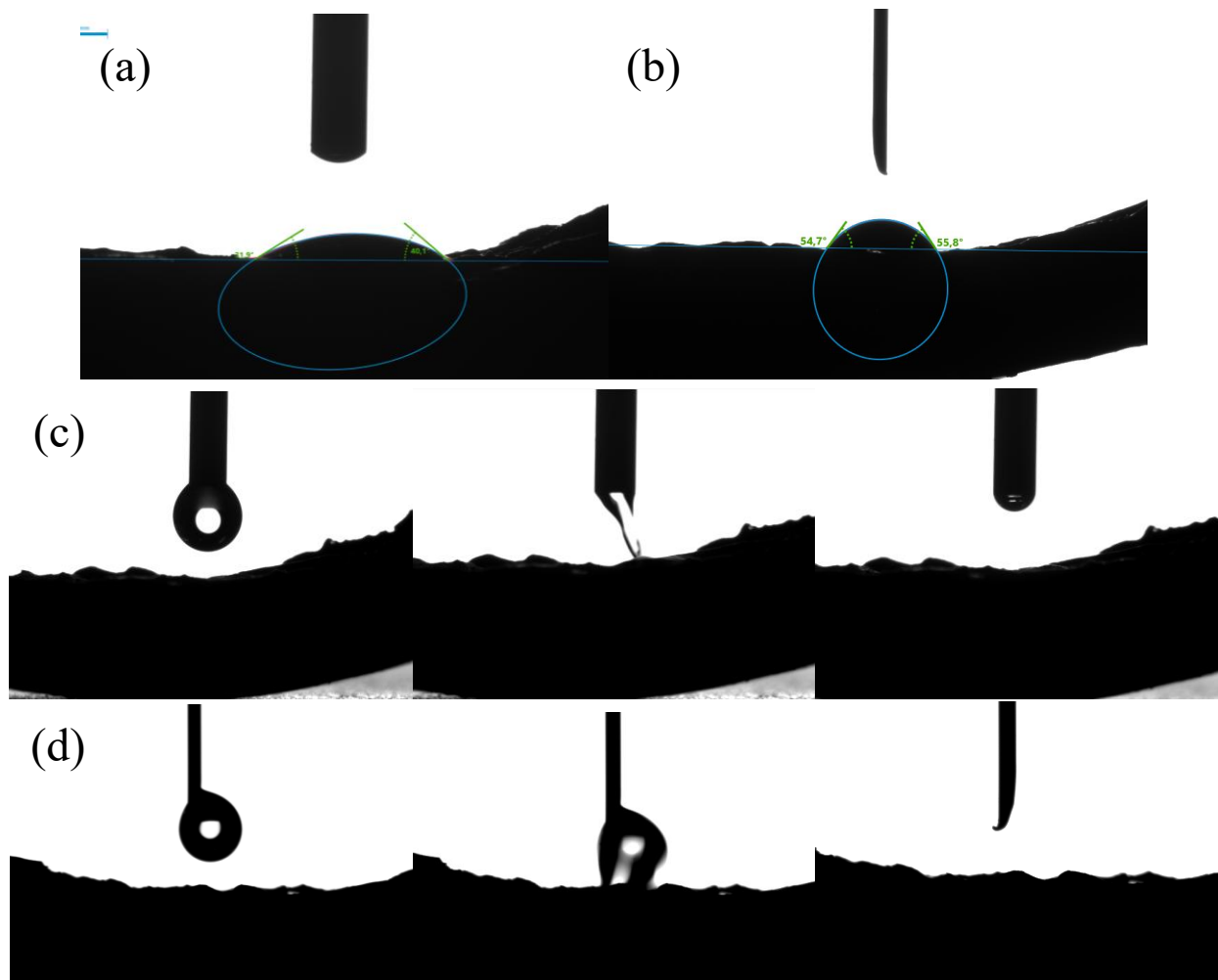
En la Figura 4 se presentan los resultados de ángulo de contacto de las espumas Carbón y C/TiO₂-N 1% (6h) al estar en contacto con agua y solución de NM (5 ppm). Un ángulo de contacto mayor a 90° representa características hidrofóbicas de la superficie del sólido (Lazzari et al., 2019). El ángulo de contacto formado en la espuma Carbón fue de 40° para el agua (Figura 4a) y 56° para el NM (Figura 4b). Esto indica que la espuma carbonosa presenta un comportamiento moderadamente hidrofílico, mostrando una humectabilidad ligeramente mayor con el agua que con el NM. Este resultado está relacionado con la porosidad y la energía superficial del carbón. Los poros del carbón retienen ligeramente el líquido en su superficie por efecto de capilaridad, mientras que los grupos funcionales presentes en la superficie del carbón promueven la hidrofiliidad (Petrovic et al., 2022).

Por otro lado, el ángulo de contacto formado en C/TiO₂-N 1% (6h) fue de 0° al estar en contacto con el agua (Figura 4c) y el NM (Figura 4d). Este mismo resultado se obtuvo para todas las espumas modificadas con TiO₂-N, en las cuales la gota se extendió rápidamente al hacer

contacto con la superficie de estas. Esto indica que el tratamiento de las espumas con TiO₂-N modificó la morfología y la química superficial del carbón, aumentando el grado de humectabilidad, haciéndolas super-hidrofílicas. El aumento de la hidrofiliidad se debe principalmente a la morfología del TiO₂ (Zhou et al., 2011). Al tener una morfología de nanoflores (ver Figura 2), aumenta su área superficial, lo que proporciona una mayor cantidad de sitios activos que pueden interactuar con las moléculas del líquido (Hamed et al., 2022).

Figura 4.

Ángulo de contacto de las espumas desarrolladas



Nota. Ángulo de contacto formado sobre Carbón con (a) agua y (b) NM, y sobre C/TiO₂-N 1% (6h) con (c) agua y (d) NM.

4.1.5 Difracción de rayos X (DRX)

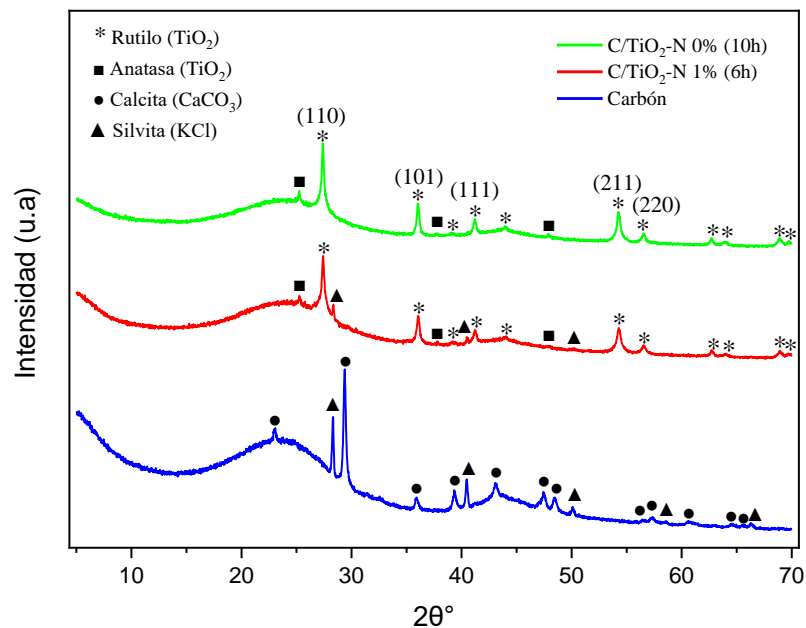
En la Figura 5 se presentan los patrones de difracción de rayos X de las espumas Carbón, C/TiO₂-N 1% (6h) y C/TiO₂-N 0% (10h). La identificación de las fases cristalinas se realizó a través del software X'Pert HighScore Plus. En los patrones DRX de todas las espumas se observa un pico de gran amplitud a 24°, correspondiente al plano (002) asociado a estructuras de carbono grafitico. La anchura de este pico indica que la espuma es un material carbonoso con una estructura predominantemente amorfa, parcialmente grafitizada durante el proceso de carbonización a 1000 °C. Este resultado es coherente debido a que el proceso de grafitización completo ocurre a temperaturas más altas, entre 2600 a 3300 °C (Rodrigues et al., 2022). Por otro lado, el patrón DRX del Carbón exhibe picos correspondientes a la presencia de calcita (CaCO₃) y silvita (KCl). El calcio y el potasio son elementos característicos presentes en las plantas musáceas. El calcio desempeña un papel de gran importancia estructural, ya que forma parte de las paredes celulares, contribuyendo a la estabilidad y funcionalidad de las membranas en estas plantas (Díaz et al., 2007). Por otro lado, el patrón DRX de C/TiO₂-N 1% (6h) exhibe, en su mayoría, picos característicos de la fase rutilo de TiO₂. Entre ellos, se destacan los picos a 27.41°, 36°, 41.2°, 54.3° y 56.5°, los cuales corresponden a los planos (110), (101), (111), (211) y (220), respectivamente (Bade et al., 2019). También, se detectaron algunos picos de menor intensidad asociados a la fase anatasa de TiO₂. Adicionalmente, se observa en menor medida la presencia de KCl, pero no se detecta CaCO₃, lo que sugiere que este último compuesto se solubilizó durante el tratamiento hidrotérmico. No se detectaron picos relacionados con el nitrógeno, lo que indica que el dopante N se distribuyó correctamente en la matriz del TiO₂ (Hamed et al., 2023). El patrón

DRX de C/TiO₂-N 0% (10h) evidenció las mismas fases de TiO₂ obtenidas en la espuma C/TiO₂-N 1% (6h), además, ya no aparece CaCO₃, ni KCl, lo que indica que, bajo estas condiciones (10 horas de tratamiento hidrotérmico), se obtiene una solubilización completa de los compuestos formados inicialmente sobre el carbón.

Estos resultados confirman que el método de síntesis hidrotérmico proporciona una cristalización exitosa del TiO₂, en la que predomina la fase rutilo, sin la necesidad de una etapa posterior de calcinación.

Figura 5.

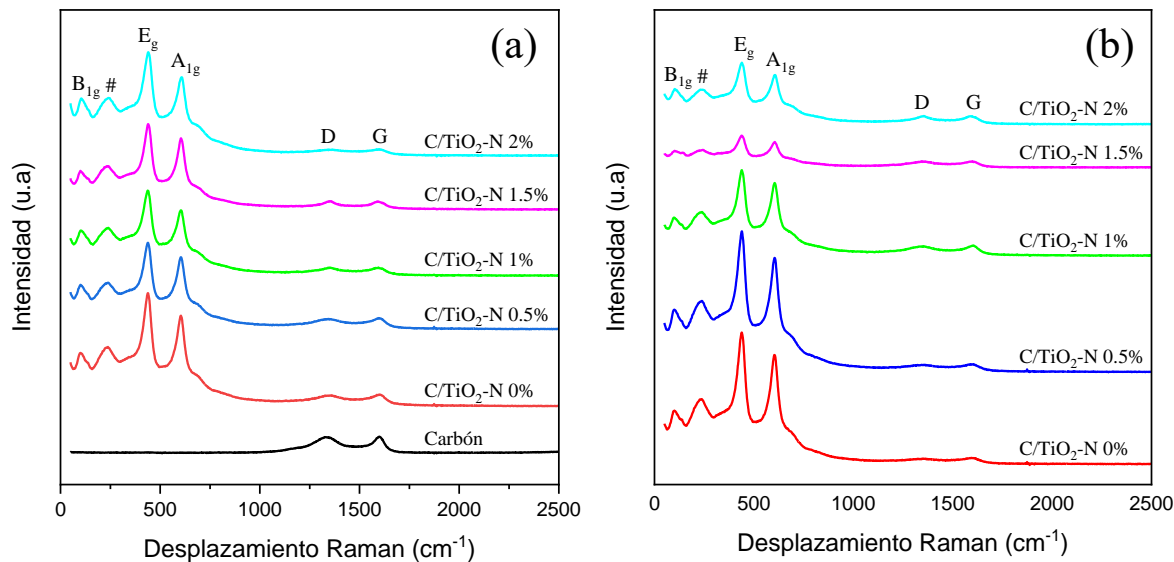
Patrones de difracción de rayos X de las espumas desarrolladas



Nota. Patrones de difracción de rayos X de las espumas: Carbón, C/TiO₂-N 1% (6h) y C/TiO₂-N 0% (10h).

4.1.6 *Espectroscopía Raman*

En la Figura 6 se presentan los espectros de las espumas desarrolladas. En todas las espumas sintetizadas con TiO₂/N se muestran cuatro bandas de energía bien definidas, las cuales están asociadas al TiO₂ en fase rutilo. Estos picos se encuentran a 101 cm⁻¹, 235 cm⁻¹, 440 cm⁻¹ y 604 cm⁻¹, los cuales corresponden a los modos vibracionales B_{1g}, proceso multifonónico (#), E_g y A_{1g}, respectivamente (Mokhtar et al., 2022). El modo B_{1g} se atribuye a la vibración de flexión simétrico de O-Ti-O, el modo E_g se debe a la vibración de estiramiento simétrico de O-Ti-O, el modo A_{1g} corresponde a la vibración de flexión antisimétrico de O-Ti-O y el modo # se debe a un proceso de dispersión múltiple de fonones (Hamed et al., 2023). No se observaron picos correspondientes a la fase anatasa. Estos resultados son congruentes con los resultados del análisis de DRX, en los que se evidenció que predomina la fase rutilo de TiO₂. Por otro lado, en la espuma Carbón, se muestran las bandas de energía típicas de compuestos carbonosos: D y G, a 1331 cm⁻¹ y 1600 cm⁻¹, respectivamente (Wu et al., 2015). El modo vibracional D corresponde a los átomos de carbono hibridados sp³, asociados a defectos cristalinos, especies de carbono amorfas y desorden en la estructura. Por otro lado, la banda G está relacionada con el modo E_{2g} de carbono grafitico, asociado a la vibración del estiramiento del enlace C-C en los sistemas de carbono hibridados sp², característica de estructuras ordenadas de grafito (Zhou et al., 2019). Las bandas D y G también se observaron en las espumas sintetizadas con TiO₂/N, aunque con menor intensidad. Esto se debe a que se obtuvo un recubrimiento denso en la síntesis de las espumas, para ambos tiempos de reacción hidrotérmica, lo que provocó que la estructura carbonosa quedara cubierta por los cristales de TiO₂/N.

Figura 6.*Espectros Raman de las espumas desarrolladas*

Nota. Espectros Raman de las espumas desarrolladas a diferentes tiempos de reacción

hidrotérmica: (a) 6 h y (b) 10 h.

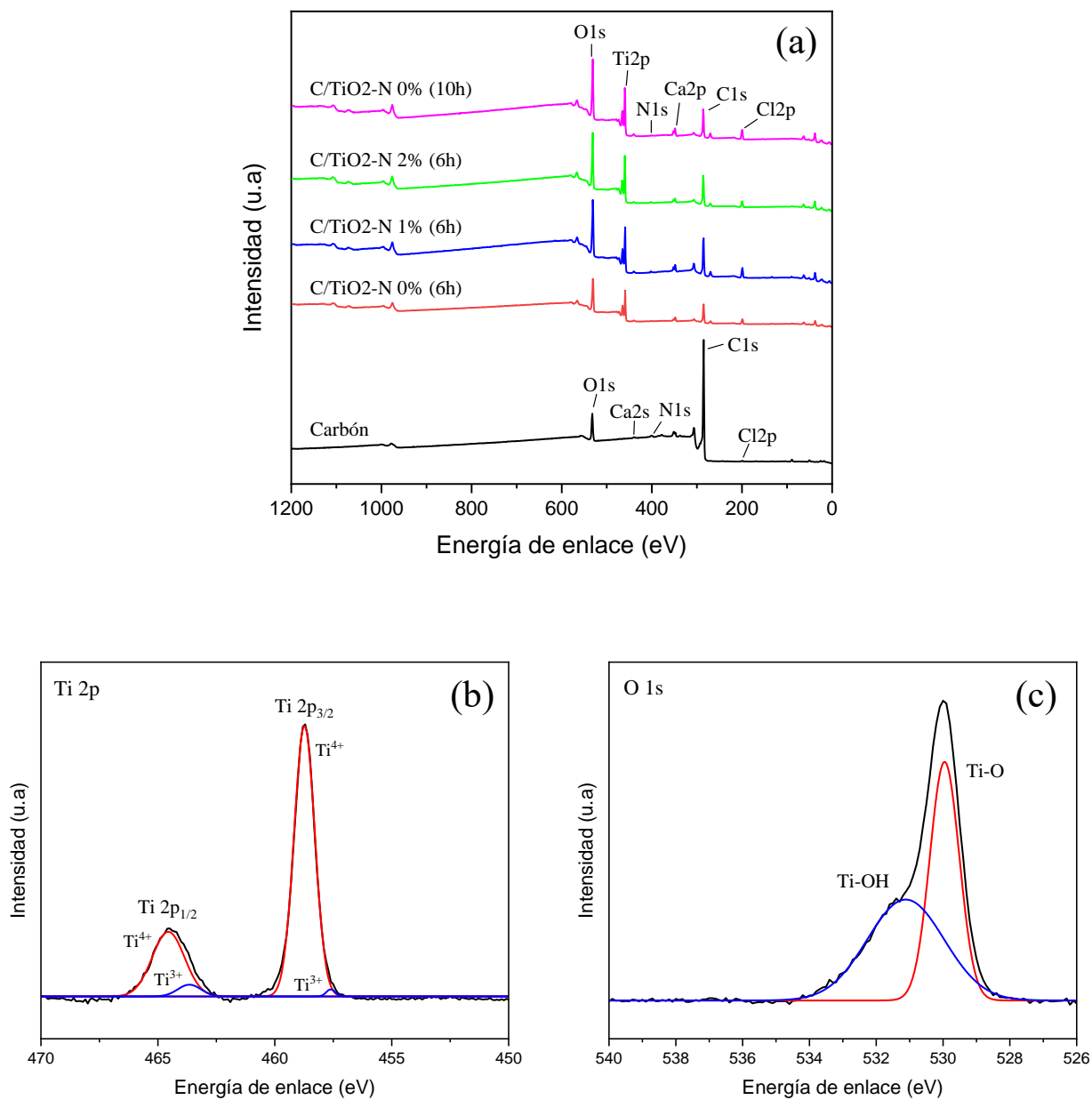
4.1.7 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

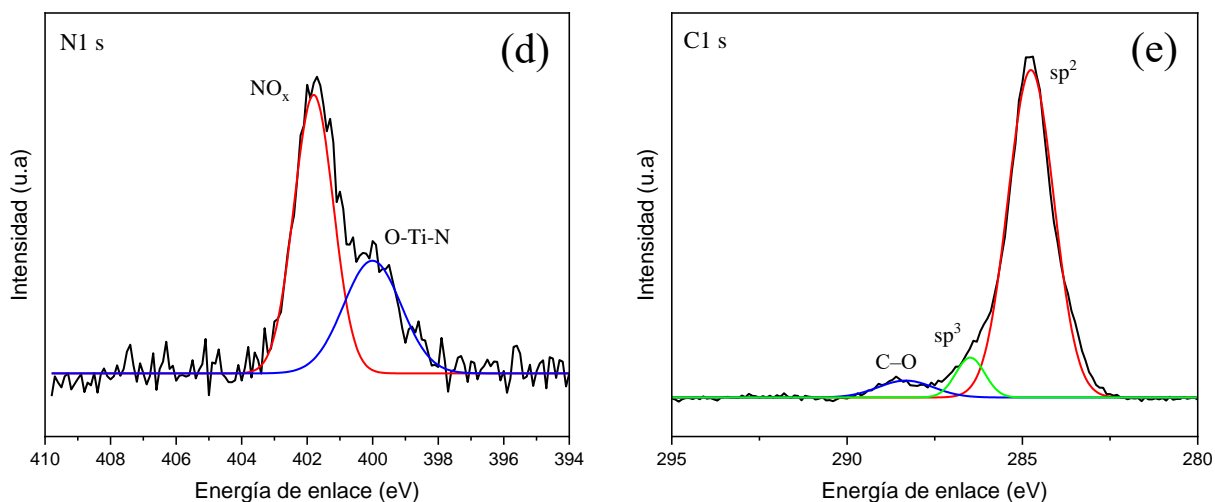
Para identificar la composición elemental de la superficie de las espumas y los estados químicos de los elementos presentes, se utilizó la técnica XPS. En la Figura 7 se presentan los espectros XPS de las espumas Carbón, C/TiO₂-N 0% (6h), C/TiO₂-N 1% (6h), C/TiO₂-N 2% (6h) y C/TiO₂-N 0% (10h), y la deconvolución de los espectros XPS de alta resolución de Ti 2p, O 1s, N 1s y C 1s, de C/TiO₂-N 1% (6h). Se realizó la corrección de carbono a 284.8 eV en los espectros de alta resolución. En el espectro XPS (Figura 7a) se observa la diferencia composicional de las espumas sin película y las espumas con TiO₂/N. En todas las espumas se evidencia la presencia de los elementos C, O, N, Ca y Cl, asociados al carbón, al método de síntesis y a posibles contaminaciones. Sin embargo, en las espumas con película de TiO₂/N se observa un pico adicional

a 429.54 eV, correspondiente al elemento Ti. Estos resultados confirman la presencia de Ti y N en la superficie de las espumas recubiertas.

Figura 7.

Espectros XPS de las espumas desarrolladas





Nota. Espectro XPS de (a) Carbón, C/TiO₂-N 0% (6h), C/TiO₂-N 1% (6h), C/TiO₂-N 2% (6h) y C/TiO₂-N 0% (10h), espectros XPS de alta resolución de (b) Ti 2p, (c) O 1s, (d) N 1s y (e) C 1s, de C/TiO₂-N 1% (6h).

El espectro de Ti 2p (Figura 7b) presenta dos picos principales a 458.73 y 464.55 eV, correspondientes a los estados 2p_{3/2} y 2p_{1/2}, respectivamente, los cuales se atribuyen a Ti⁴⁺. Adicionalmente, se observan dos picos secundarios (hombros) de menor intensidad a 457.60 y 463.66 eV, correspondientes a los estados 2p_{3/2} y 2p_{1/2}, respectivamente, los cuales se atribuyen a defectos superficiales de Ti³⁺ en la película de TiO₂ (Hamed et al., 2023). La coexistencia de Ti³⁺ en la fase rutilo puede mejorar la capacidad fotocatalítica del TiO₂, aumentando la separación de huecos y electrones fotogenerados, limitando así la tasa de recombinación entre los pares electrón-hueco (Hamed et al., 2022). El espectro de O 1s (Figura 7c) presenta dos picos a 529.94 y 531.14 eV. El primer pico corresponde al oxígeno en la red de TiO₂ con enlace Ti-O, mientras que el segundo se atribuye al grupo funcional hidroxilo en la superficie con enlace Ti-OH (Ananpattarachai et al., 2016). El espectro de N 1s (Figura 7d) presenta dos picos a 400 y 401.8 eV. El primer pico corresponde al nitrógeno intersticial en la red cristalina del TiO₂ con enlace O-

Ti-N (Hamed et al., 2023; Sun et al., 2013), mientras que el segundo pico puede corresponder a especies de nitrógeno químicamente adsorbidas en la superficie de la película de TiO₂/N, unidas al oxígeno como NO, NO₂ o NO_x (Azami et al., 2017; Sun et al., 2013). El espectro de C 1s (Figura 7e) presenta tres picos a 284.75, 286.5 y 288.32 eV, correspondientes al carbono sp², sp³ y a enlaces C-O, respectivamente (Castillo Rodríguez, 2024; Kovtun et al., 2019). A través de estos resultados se pudo comprobar el dopaje efectivo con nitrógeno del TiO₂ en fase rutilo, presente en las películas desarrolladas sobre el sustrato carbonoso.

4.2 Evaluación de la capacidad de degradación de las espumas de C/TiO₂-N

La degradación del naranja de metilo (NM) se monitoreó en un espectrofotómetro UV-Vis con un rango de longitud de onda de 200-700 nm y registrando el pico máximo de absorbancia, el cual fue de 506 nm a un pH de 2.4 para la solución del ensayo. Se realizó la curva de calibración del colorante (Absorbancia vs Concentración (ppm)), obteniendo una regresión lineal con R² = 0.999 (ver Apéndice D), la cual permitió establecer una relación directa entre la absorbancia y la concentración del NM basada en la ley de Beer-Lambert.

Tal como se describió en el apartado metodológico, el ensayo se realizó en dos etapas. Durante los primeros 30 min, el sistema se mantuvo en oscuridad, donde se evaluó la adsorción del NM. En los siguientes 120 min, el sistema se irradió con luz visible y se evaluó la degradación fotocatalítica del colorante.

4.2.1 Capacidad de adsorción de las espumas de C/TiO₂-N

En la Figura 8 se presentan los resultados de degradación del NM de los materiales desarrollados a diferentes tiempos de reacción hidrotérmica. La espuma Carbón presentó la mejor capacidad de adsorción, con un porcentaje de adsorción de 74% y 99.8% a los 30 y 150 min,

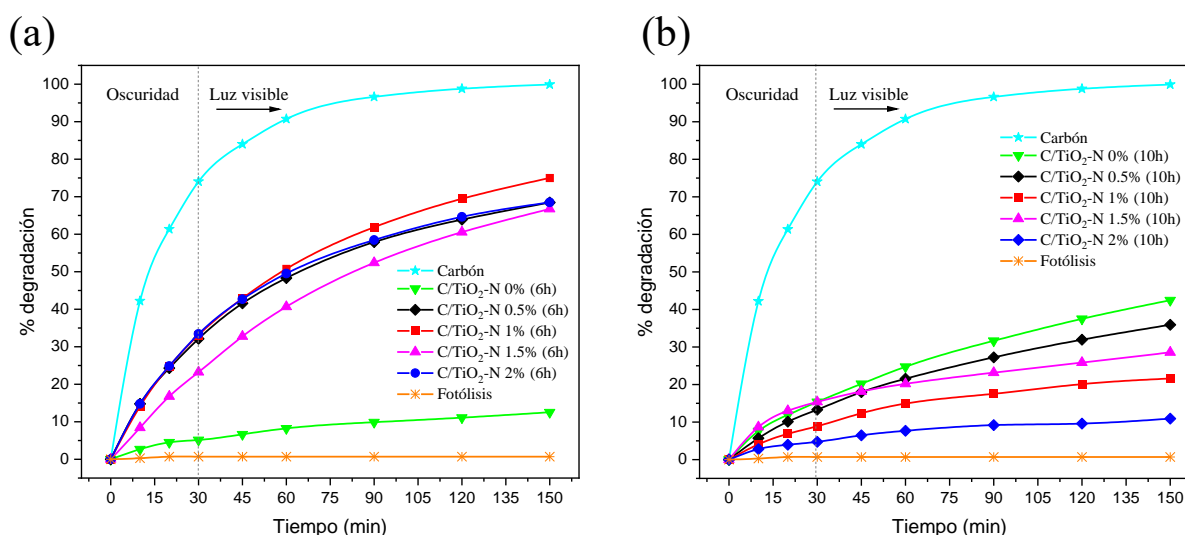
respectivamente. Por otro lado, en las espumas sintetizadas con TiO₂/N, en general, se evidencia que las espumas con un tiempo de reacción hidrotérmica de 6 h (Figura 8a) presentan una mejor capacidad de adsorción que las de 10 h (Figura 8b), obteniendo valores máximos con porcentajes de adsorción de 33.4% y 15%, respectivamente, al cabo de los 30 min de oscuridad. Sin embargo, estos resultados de adsorción son muy bajos comparados con los de la espuma Carbón. Estos resultados se pueden relacionar con la morfología y la densidad de la película formada de TiO₂. Tal como se describió en el apartado del análisis de las micrografías FESEM (ver Figura 2), un mayor tiempo de reacción hidrotérmica produce películas más densas, con un mayor crecimiento de nanoflores de TiO₂ en la superficie del sustrato (Bade et al., 2019). Por otro lado, es cierto que la formación y el crecimiento de nanoflores de TiO₂ hace que aumente el área superficial de las espumas, sin embargo, los cristales de TiO₂ obtenidos en fase rutilo no tienen características adsorbentes y, debido a su morfología y densidad, las nanoflores de TiO₂ pueden obstruir algunos de los poros de la espuma carbonosa, reduciendo la cantidad de sitios activos disponibles para la adsorción. Es por esto que la espuma Carbón (sin TiO₂/N) presenta una mejor capacidad de adsorción.

En cuanto al aumento de la composición de nitrógeno, no se observa una tendencia clara ni variaciones significativas en los resultados de adsorción para ambos tiempos de reacción, en los cuales incluso algunas espumas presentaron prácticamente el mismo porcentaje de adsorción. Tal comportamiento se presentó en las espumas sintetizadas a 6 h: C/TiO₂-N 0.5%, C/TiO₂-N 1%, y C/TiO₂-N 2%, con porcentajes de adsorción de 33.4%; y en las espumas sintetizadas a 10 h: C/TiO₂-N 0%, C/TiO₂-N 0.5%, con porcentajes de adsorción de 15%. Estos resultados indican que la capacidad de adsorción de las espumas depende principalmente de la porosidad de la espuma, así como de la morfología y la densidad de la película de TiO₂. Es posible que el porcentaje de

nitrógeno no tenga una influencia significativa en la capacidad de adsorción, dado que, de acuerdo con los resultados de XPS (ver Figura 7d), el nitrógeno dopante se distribuye correctamente como nitrógeno intersticial en la matriz del TiO₂. La incorporación de nitrógeno en la red cristalina del TiO₂ altera su estructura electrónica, lo que mejora la absorción de luz visible y, por lo tanto, su capacidad fotocatalítica (Liu et al., 2016), pero no así su capacidad de adsorción del colorante.

Figura 8.

Porcentaje de adsorción-degradación del NM obtenido con las espumas desarrolladas



Nota. Porcentajes de adsorción-degradación del NM obtenidos con las espumas desarrolladas a diferentes tiempos de reacción hidrotérmica: a) 6 h y b) 10 h.

4.2.2 Capacidad de fotodegradación de las espumas de C/TiO₂-N

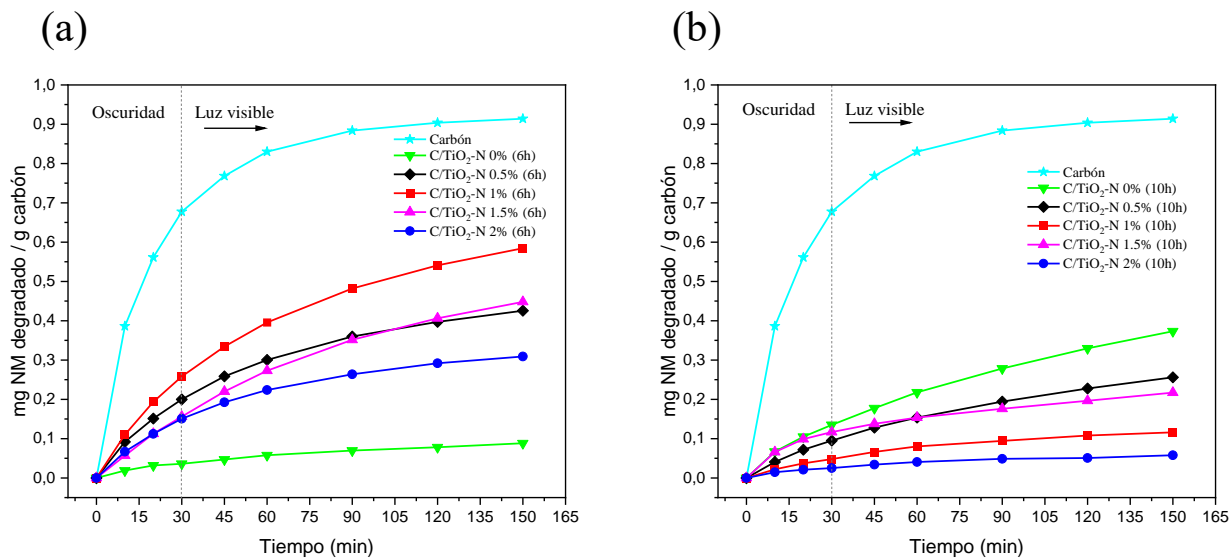
En cuanto a la fotodegradación, el ensayo de fotólisis (en ausencia de la espuma) permitió confirmar que la irradiación de luz, por sí sola, no tiene un efecto significativo en la degradación del colorante, ya que en tal ensayo no hubo cambios en la concentración del colorante, es decir, el porcentaje de degradación fue nulo. En general, las espumas que tuvieron una mayor adsorción

presentaron mayores porcentajes de fotodegradación. Para las espumas sintetizadas a 6 h, el mejor resultado se obtuvo con la espuma C/TiO₂-N 1%, con un porcentaje de fotodegradación de 75%, mientras que, para las espumas sintetizadas a 10 h, el mejor resultado se obtuvo con la espuma C/TiO₂-N 0%, con un porcentaje de fotodegradación de 42.6%. Estos resultados son congruentes, dado que para lograr una buena actividad fotocatalítica, es importante que el fotocatalizador tenga una adecuada capacidad de adsorción del colorante (Zhang et al., 2015).

Con el objetivo de normalizar los resultados de fotodegradación, se calculó la relación entre la cantidad de NM degradado respecto a la masa del carbón utilizado en cada ensayo. Estos resultados se encuentran en la Figura 9 para ambos tiempos de reacción hidrotérmica. Al normalizar los resultados, se observa que se mantienen las tendencias antes descritas en cuanto a la capacidad de adsorción-fotodegradación de las espumas, y para ambos tiempos de reacción hidrotérmica. Los mejores resultados fueron de 0.91, 0.58 y 0.37 mg de NM degradado/g de carbón para las espumas Carbón, C/TiO₂-N 1% (6h) y C/TiO₂-N 0% (10h), respectivamente. En la Figura 10 se presentan las fotografías que muestran el cambio de coloración del NM a diferentes tiempos durante el ensayo de fotodegradación: 0, 30 y 150 min, utilizando la espuma C/TiO₂-N 1% (6h).

Figura 9.

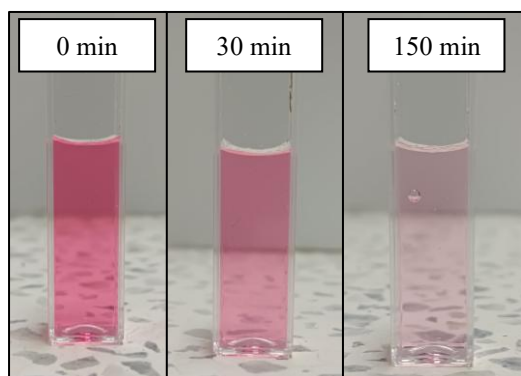
Capacidad de fotodegradación de las espumas desarrolladas



Nota. Capacidad de fotodegradación de las espumas desarrolladas a diferentes tiempos de reacción hidrotérmica: a) 6h y b) 10h.

Figura 10.

Decoloración del NM durante el ensayo de fotodegradación



Nota. Decoloración del NM a diferentes tiempos durante el ensayo de fotodegradación utilizando la espuma C/TiO₂-N 1% (6h).

5. Conclusiones

Se lograron sintetizar exitosamente películas de TiO₂/N sobre espumas carbonosas porosas utilizando el pseudotallo de la planta de banano mediante un método hidrotérmico, en el cual se obtuvo principalmente la cristalización de la fase rutilo de TiO₂ con una morfología de nanoflores, sin la necesidad de un tratamiento térmico posterior.

Se determinó que el aumento tanto del tiempo de reacción hidrotérmica como de la cantidad de agente dopante promueve o acelera la formación de las nanoflores de TiO₂, obteniéndose así una película más densa.

Se encontró que las espumas con una película más densa de TiO₂ presentan una menor capacidad de adsorción del naranja de metilo debido al crecimiento de los cristales de TiO₂ dentro de los poros del sustrato, lo que posiblemente bloquea los sitios activos importantes en el proceso de adsorción. Por lo tanto, se observó que la deposición de la película de TiO₂ con este tipo de morfología no favorece el mecanismo de adsorción en los materiales porosos.

Se evaluó la eficiencia de remoción del NM con las espumas desarrolladas mediante un método híbrido de adsorción-fotocatálisis, en el cual se obtuvo hasta un 75% de fotodegradación para la espuma C/TiO₂-N 1% (6h), con una capacidad de degradación de 0.58 mg de NM degradado/g de carbón. Sin embargo, el mejor resultado de remoción del colorante se obtuvo mediante el proceso de adsorción, con el carbón sin película de TiO₂, el cual presentó un porcentaje de adsorción de 99.8%, con una capacidad de remoción de 0.91 mg de NM removido/g de carbón.

Se determinó que el proceso completo de fotodegradación de las espumas sintetizadas con TiO₂/N depende en gran medida de su capacidad de adsorción, la cual a su vez está determinada por la morfología y la porosidad de los compuestos desarrollados.

6. Recomendaciones

Se recomienda evaluar la capacidad de fotodegradación de películas de TiO₂/N obtenidas mediante método hidrotérmico, depositadas sobre otros tipos de sustratos no porosos, para determinar únicamente la capacidad fotocatalítica de la película de nanoflores de TiO₂ y analizar la influencia que tiene el porcentaje de nitrógeno en las mismas.

Se recomienda evaluar el efecto de la variable concentración del precursor de TiO₂ y profundizar en el estudio de la variable tiempo de reacción hidrotérmica, con el objetivo de observar los cambios en la morfología de las películas de TiO₂ y así identificar las condiciones más adecuadas para obtener una mayor capacidad fotocatalítica.

Para complementar los resultados del presente trabajo de grado, también se recomienda profundizar en la caracterización fisicoquímica de las espumas mediante la determinación del área superficial BET y mediciones del espesor de los recubrimientos.

Finalmente, se recomienda estudiar los mecanismos del proceso de fotodegradación a través de pruebas de desorción del colorante luego de las etapas de adsorción-fotodegradación, pruebas electroquímicas de potencial de circuito abierto (OCP) para evaluar la recombinación del par electrón-hueco, así como estudios para la detección del radical hidroxilo generado durante el proceso fotocatalítico.

Referencias bibliográficas

- Adane, T., Adugna, A. T., & Alemayehu, E. (2021). Textile Industry Effluent Treatment Techniques. In *Journal of Chemistry* (Vol. 2021). Hindawi Limited. <https://doi.org/10.1155/2021/5314404>
- Aguirre, F. (2019). *ESTUDIO DE FOTOCATALIZADORES NANOESTRUCTURADOS [SrAl₂O₄:LnX Y TiO₂] PARA LA POSIBLE ELIMINACIÓN DE Cr⁶⁺ EN EFLUENTES DE TENERÍA.*
- Ananpattarachai, J., Seraphin, S., & Kajitvichyanukul, P. (2016). Formation of hydroxyl radicals and kinetic study of 2-chlorophenol photocatalytic oxidation using C-doped TiO₂, N-doped TiO₂, and C,N Co-doped TiO₂ under visible light. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(4), 3884–3896. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5570-8>
- Arciniegas, G. (2020). *DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS N-TiO₂ SOBRE SOPORTES 3D CARBONOSOS PARA LA PURIFICACIÓN FOTOCATALÍTICA DE AGUAS.*
- Arora, I., Chawla, H., Chandra, A., Sagadevan, S., & Garg, S. (2022). Advances in the strategies for enhancing the photocatalytic activity of TiO₂: Conversion from UV-light active to visible-light active photocatalyst. In *Inorganic Chemistry Communications* (Vol. 143). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109700>
- Azami, M. S., Nawawi, W. I., Jawad, A. H., Ishak, M. A. M., & Ismail, K. (2017). N-doped TiO₂ synthesised via microwave induced photocatalytic on RR4 dye removal under LED light irradiation. *Sains Malaysiana*, 46(8), 1309–1316. <https://doi.org/10.17576/jsm-2017-4608->

- Bade, B. R., Rondiya, S., Bhopale, S. R., Dzade, N. Y., Kamble, M. M., Rokade, A., Nasane, M. P., More, M. A., Jadkar, S. R., & Funde, A. M. (2019). Investigation of growth mechanism for highly oriented TiO₂ nanorods: the role of reaction time and annealing temperature. *SN Applied Sciences*, 1(9). <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0978-2>
- Bhatnagar, A., & Sillanpää, M. (2010). Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment-A review. In *Chemical Engineering Journal* (Vol. 157, Issues 2–3, pp. 277–296). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.01.007>
- Cano, A. (2023). *Evaluación de la eficiencia de remoción de tintes contaminantes sobre materiales adsorbentes de C/TiO₂ generados a partir de residuos agroindustriales.*
- Cano, L. (2018). *SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE FOTOCATALIZADORES NANOESTRUCTURADOS TiO₂ Y TiO₂-C PARA SU APLICACIÓN EN LA OXIDACIÓN DE COVs.*
- Castillo Rodríguez, G. A. (2024). Determination of binding energies in high purity 2H graphite using XPS. *EYA ACADEMY*, 2(4), 66–79. <https://doi.org/10.59335/wpof5141>
- Crini, G., Lichtfouse, E., Wilson, L. D., & Morin-Crini, N. (2019). Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. In *Environmental Chemistry Letters* (Vol. 17, Issue 1, pp. 195–213). Springer Verlag. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0786-8>
- da Silva, A. I. C., Paranha, G., Maia, L. S., & Mulinari, D. R. (2022). Development of Activated Carbon from Pineapple Crown Wastes and Its Potential Use for Removal of Methylene Blue. *Journal of Natural Fibers*, 19(13), 5211–5226. <https://doi.org/10.1080/15440478.2021.1875365>

- Díaz, A., Cayón, G., & Mira, J. J. (2007). CALCITA REFERENCIA. *Agronomía Colombiana*, 25(Metabolismo del calcio y su relación con la “mancha de madurez” del fruto de banano. Una revisión.), 280–287. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=180320296010>
- Escobar-Alarcón, L., & Solís-Casados, D. A. (2020). Desarrollo de fotocatalizadores basados en TiO₂ en forma de película delgada para la degradación de moléculas orgánicas en solución acuosa. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria En Nanociencias y Nanotecnología*, 14(26), 1e–23e. <https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2021.26.69646>
- Fito, J., Abewaa, M., Mengistu, A., Angassa, K., Ambaye, A. D., Moyo, W., & Nkambule, T. (2023). Adsorption of methylene blue from textile industrial wastewater using activated carbon developed from *Rumex abyssinicus* plant. *Scientific Reports*, 13(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-023-32341-w>
- Galindo, A. (2016). *Evaluación de cal hidratada comercial en la fotodegradación de Rodamina 6G empleando luz UV*.
- Gupta, V. K., & Suhas. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. In *Journal of Environmental Management* (Vol. 90, Issue 8, pp. 2313–2342). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.017>
- Hamad, H. N., & Idrus, S. (2022). Recent Developments in the Application of Bio-Waste-Derived Adsorbents for the Removal of Methylene Blue from Wastewater: A Review. In *Polymers* (Vol. 14, Issue 4). MDPI. <https://doi.org/10.3390/polym14040783>
- Hamed, N. K. A., Ahmad, M. K., Hairom, N. H. H., Faridah, A. B., Mamat, M. H., Mohamed, A., Suriani, A. B., Soon, C. F., Fazli, F. I. M., Mokhtar, S. M., & Shimomura, M. (2022). Photocatalytic degradation of methylene blue by flowerlike rutile-phase TiO₂ film grown via

- hydrothermal method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 102(3), 637–648.
<https://doi.org/10.1007/s10971-021-05691-y>
- Hamed, N. K. A., Nafarizal, N., Ahmad, M. K., Faridah, A. B., Makhtar, S. N. N. M., Noor, S. F. M., & Shimomura, M. (2023). Synergistic coupling {101}-{111} facet of N-doped TiO₂ film enhance spatial charge separation for methylene blue photodegradation. *Journal of Alloys and Compounds*, 961. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170977>
- Kovtun, A., Jones, D., Dell'Elce, S., Treossi, E., Liscio, A., & Palermo, V. (2019). Accurate chemical analysis of oxygenated graphene-based materials using X-ray photoelectron spectroscopy. *Carbon*, 143, 268–275. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.11.012>
- Kumari, P., & Kumar, A. (2023). ADVANCED OXIDATION PROCESS: A remediation technique for organic and non-biodegradable pollutant. In *Results in Surfaces and Interfaces* (Vol. 11). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.rsurfi.2023.100122>
- Lazzari, L. K., Zimmermann, M. V. G., Perondi, D., Zampieri, V. B., Zattera, A. J., & Santana, R. M. C. (2019). Production of carbon foams from rice husk. *Materials Research*, 22. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2019-0427>
- Liu, C., Zhang, L., Liu, R., Gao, Z., Yang, X., Tu, Z., Yang, F., Ye, Z., Cui, L., Xu, C., & Li, Y. (2016). Hydrothermal synthesis of N-doped TiO₂ nanowires and N-doped graphene heterostructures with enhanced photocatalytic properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 656, 24–32. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.211>
- Mirza, N. R., Huang, R., Du, E., Peng, M., Pan, Z., Ding, H., Shan, G., Ling, L., & Xie, Z. (2020). A review of the textile wastewater treatment technologies with special focus on advanced

oxidation processes (Aops), membrane separation and integrated aop-membrane processes. *Desalination and Water Treatment*, 206, 83–107. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.26363>

Mokhtar, S. M., Ahmad, M. K., Soon, C. F., Hamed, N. K. A., & Shimomura, M. (2022). Photovoltaic enhancement of nanostructured boron-doped rutile phase TiO₂ nanorods via facile hydrothermal method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33(12), 9471–9482. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-07440-x>

Natarajan, S., Bajaj, H. C., & Tayade, R. J. (2018). Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process. In *Journal of Environmental Sciences (China)* (Vol. 65, pp. 201–222). Chinese Academy of Sciences. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.03.011>

Petrovic, B., Gorbounov, M., & Masoudi Soltani, S. (2022). Impact of Surface Functional Groups and Their Introduction Methods on the Mechanisms of CO₂ Adsorption on Porous Carbonaceous Adsorbents. In *Carbon Capture Science and Technology* (Vol. 3). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.ccst.2022.100045>

Pinzón, A., & Méndez, J. (2022). *Evaluación del Proceso de Decoloración de Soluciones de Naranja de Metilo por Adsorción y Fotoelectrocatalisis Empleando el Sistema TiO₂-N-F/CVR.*

Rodrigues, J. S., De, A., De Freitas, S. M., Maciel, C. C., Guizani, C., Ferreira, M., Hummel, M., Balakshin, M., & Botaro, V. R. (n.d.). *SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CARBON FOAM DERIVED FROM CONTROLLED FRACTIONS OF KRAFT LIGNIN.*

- Saleem, J., Bin Shahid, U., Hijab, M., Mackey, H., & McKay, G. (2019). *Production and applications of activated carbons as adsorbents from olive stones*. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00473-7>/Published
- Sun, L., Cai, J., Wu, Q., Huang, P., Su, Y., & Lin, C. (2013). N-doped TiO₂ nanotube array photoelectrode for visible-light-induced photoelectrochemical and photoelectrocatalytic activities. *Electrochimica Acta*, *108*, 525–531. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.06.149>
- UNESCO. (2017). *Agua residual: El recurso desaprovechado*. www.unesco.org/open-access/terms-use-ccbysa-en
- Vimonses, V., Jin, B., Chow, C. W. K., & Saint, C. (2010). An adsorption-photocatalysis hybrid process using multi-functional-nanoporous materials for wastewater reclamation. *Water Research*, *44*(18), 5385–5397. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.06.033>
- Wu, X., Jiang, L., Long, C., & Fan, Z. (2015). From flour to honeycomb-like carbon foam: Carbon makes room for high energy density supercapacitors. *Nano Energy*, *13*, 527–536. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.03.013>
- Yang, H., Yang, B., Chen, W., & Yang, J. (2022). Preparation and Photocatalytic Activities of TiO₂-Based Composite Catalysts. In *Catalysts* (Vol. 12, Issue 10). MDPI. <https://doi.org/10.3390/catal12101263>
- Zhang, J., Liu, P., Lu, Z., Xu, G., Wang, X., Qian, L., Wang, H., Zhang, E., Xi, J., & Ji, Z. (2015). One-step synthesis of rutile nano-TiO₂ with exposed {1 1 1} facets for high photocatalytic activity. *Journal of Alloys and Compounds*, *632*, 133–139. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.170>

Zhou, Q., Yang, X., Zhang, S., Han, Y., Ouyang, G., He, Z., Liang, C., Wu, M., & Zhao, H. (2011).

Rutile nanowire arrays: Tunable surface densities, wettability and photochemistry. *Journal of Materials Chemistry*, 21(39), 15806–15812. <https://doi.org/10.1039/c1jm12690c>

Zhou, X., Jia, Z., Feng, A., Wang, X., Liu, J., Zhang, M., Cao, H., & Wu, G. (2019). Synthesis of

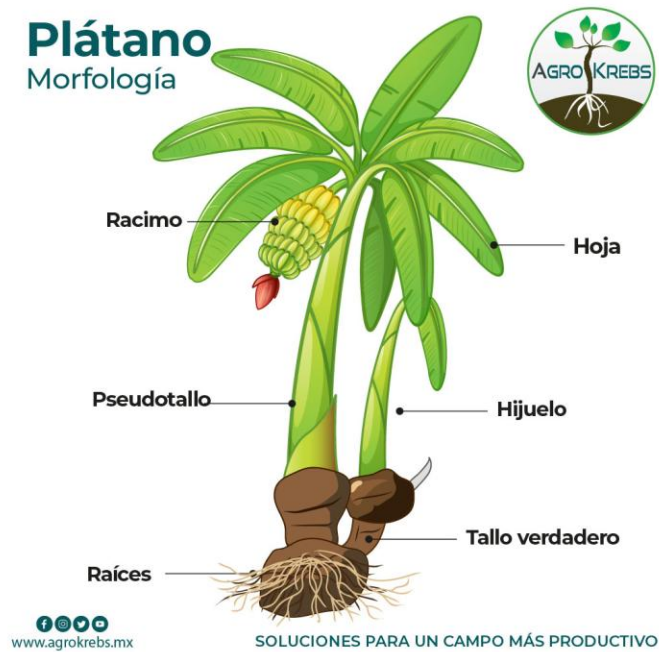
fish skin-derived 3D carbon foams with broadened bandwidth and excellent electromagnetic

wave absorption performance. *Carbon*, 152, 827–836.

<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.06.080>

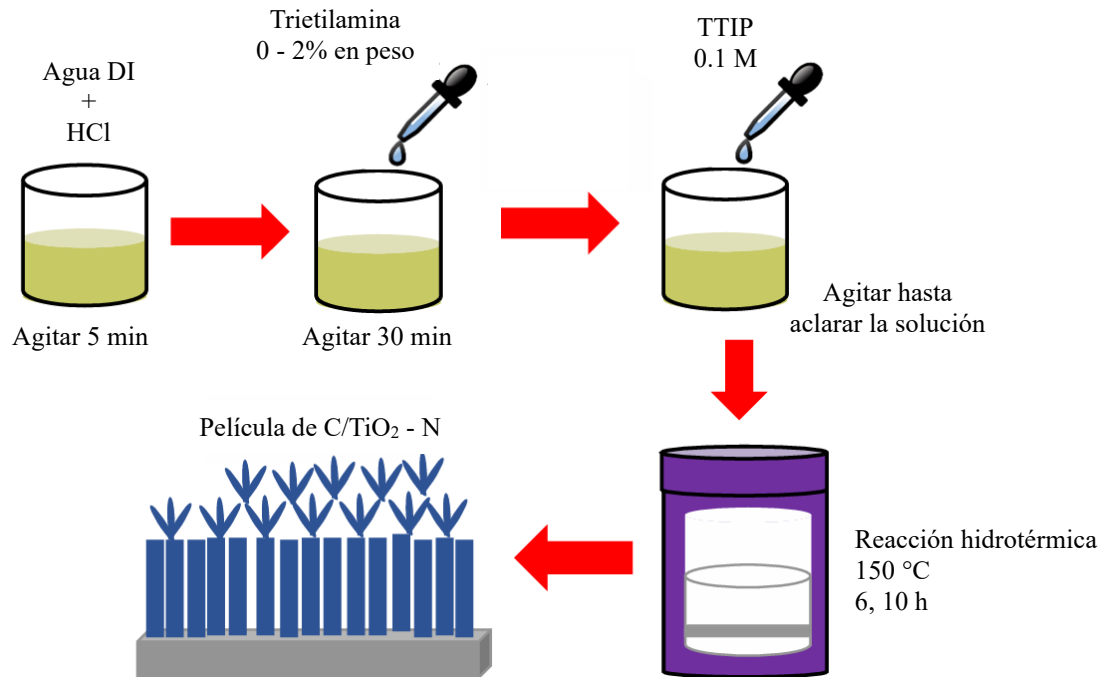
Apéndices

Apéndice A. Morfología de la planta de banano con cada una de sus partes

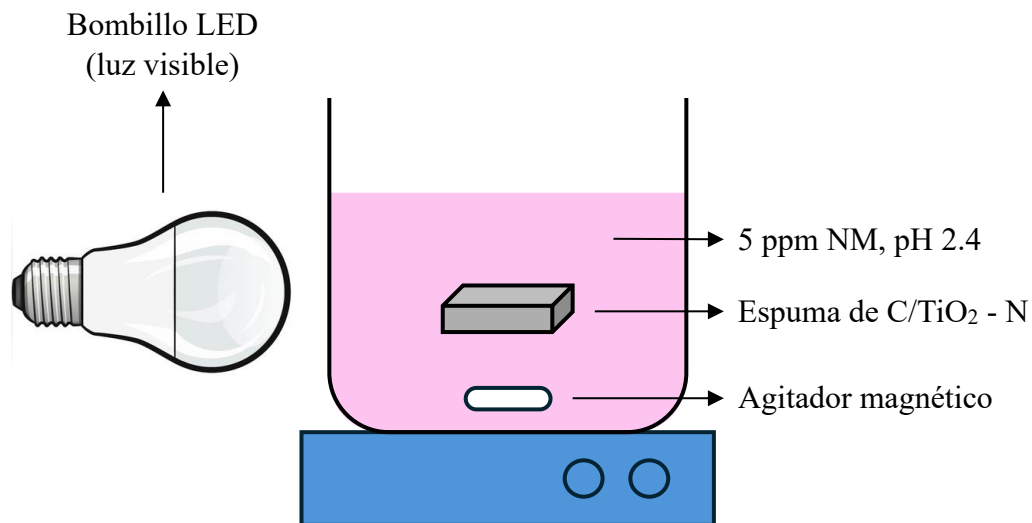


Nota. Tomado de AgroKrebs.

Apéndice B. Esquema de la metodología utilizada para el desarrollo de las espumas sintetizadas con TiO₂/N



Nota. Tomado de (Hamed et al., 2020).

Apéndice C. Esquema del montaje experimental de los ensayos de fotodegradación**Apéndice D.** Curva de calibración de NM a pH 2.4