

DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS N-TiO₂ SOBRE SOPORTES 3D
CARBONOSOS PARA LA PURIFICACIÓN FOTOCATALÍTICA DE AGUAS

GERMAN ALBERTO ARCINIEGAS CASTRO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA

2020

DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS N-TiO₂ SOBRE SOPORTES 3D
CARBONOSOS PARA LA PURIFICACIÓN FOTOCATALÍTICA DE AGUAS

GERMAN ALBERTO ARCINIEGAS CASTRO

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Metalúrgico

Director:

Elcy María Córdoba Tuta

Ph. D. Ciencia y Tecnología de Materiales

Codirector:

Edgar Leonardo Castellanos Leal

Ing. MSc. Ingeniería de Materiales

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA

2020

DEDICATORIA

A Dios, a la vida y el destino por haberme ofrecido las oportunidades indicadas, con las personas indicadas, en los momentos indicados.

A mis padres, German y Omaira, por sus enseñanzas, por su sacrificio diario, por su amor y por todo su apoyo.

Por guiarme a través de su ejemplo de vida, basado en la honestidad y la responsabilidad,

Este logro es de ustedes.

A mis hermanos, por estar siempre presentes para compartir tanto felicidades como amarguras.

A toda mi familia, nonos, tíos y primos, por ser una fuente de valores y una parte fundamental en mi vida.

A todos mis amigos y conocidos.

“No debemos hacer cosas para poder ser felices. Debemos ser felices para poder hacer cosas”

AGRADECIMIENTOS

A la profesora Elcy María Córdoba, por su valioso apoyo durante la realización de esta investigación. Gracias profesora por la excelente formación brindada durante mis estudios, por hacerme descubrir un interés por los materiales cerámicos y guiarme en la última etapa de mi pregrado. Agradezco por compartir sus conocimientos y experiencia conmigo.

Al ingeniero Edgar Leonardo Castellanos, por su acompañamiento durante la etapa experimental y final de este proyecto. Quedo agradecido por su interés sincero y gran colaboración brindada durante el desarrollo de la investigación.

Al grupo de investigación GIMAT, y a sus integrantes que contribuyeron al proyecto, especialmente a la ingeniera Mayerly Fernandez, así como a los compañeros de laboratorio Yeily Buitrago, Carlos Rueda, Juan Mendez y Anderson Pinzón, por su ayuda y compañía durante horas de experimentación.

A la Escuela de Ingeniería Metalúrgica, por brindarme una formación académica de calidad y permitirme conocer grandes amistades. Gracias Yiya Botía, Maria Andrea, Juan Crofort y Alejandro Lozano por estar presentes desde el primer hasta el último día de esta experiencia.

A la Universidad Industrial de Santander, por formar excelentes profesionales y permitirme realizar un intercambio en la hermosa ciudad de Florianópolis, Brasil.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	14
1. OBJETIVOS.....	17
1.1 OBJETIVO GENERAL	17
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
2. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA	18
2.1 MECANISMO DE DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA.....	18
2.2 MODIFICACIÓN DEL TiO ₂ CON NITRÓGENO.....	20
2.3 ESPUMAS DE CARBÓN VÍTREO RETICULADO.....	21
3. METODOLOGÍA	22
3.1 SÍNTESIS DE LOS SISTEMAS N-TiO ₂ /CVR.....	22
3.1.1 Fabricación de sustratos porosos de carbón vítreo reticulado.....	22
3.1.2 Preparación del sol de TiO ₂ modificado con N.....	22
3.1.3 Obtención de los sistemas N-TiO ₂ /CVR.....	23
3.2 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y COMPOSICIONAL DE LOS SISTEMAS FOTOCATALÍTICOS DESARROLLADOS.....	23
3.3 DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL NARANJA DE METILO.....	24
4. RESULTADOS.....	25
4.1 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y COMPOSICIONAL DE LOS MATERIALES COMPUESTOS DESARROLLADOS	25
4.1.1 Espectroscopía Raman.....	25
4.1.2 Morfología de las espumas de sacrificio.	26
4.1.3 Morfología de los materiales compuestos desarrollados.	26
4.2 DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE NARANJA DE METILO.....	29
4.2.1 Efecto de la porosidad en la eficiencia de decoloración.	29

4.2.2 Efecto del número de capas en la eficiencia de decoloración.....	34
5. CONCLUSIONES	37
6. RECOMENDACIONES	38
BIBLIOGRAFÍA.....	39
ANEXOS.....	42

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Miligramos (mg) de colorante degradados por gramo (g) de sistema N-TiO ₂ /CVR.	34
Tabla 2. Miligramos (mg) de colorante degradados por gramo (g) de sistema N-TiO ₂ /CVR, duplicado.	34
Tabla 3. Miligramos (mg) de colorante degradados por gramo (g) de sistema N-TiO ₂ /CVR en función del número de capas.....	36

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Mecanismo de remoción de contaminantes en la superficie del TiO ₂ . Adaptado de Pillai (2015) ¹⁴	19
Figura 2. Espectros Raman de una espuma CVR y del sistema N-TiO ₂ /CVR. .	25
Figura 3. Imágenes obtenidas por microscopía óptica confocal de las plantillas poliméricas. (a) 15 ppi, (b) 30 ppi y (c) 50 ppi.	27
Figura 4. Micrografías SEM de los sistemas desarrollados. (a) espuma CVR, (b) sistema N-TiO ₂ /CVR 3 capas, (c) sistema N-TiO ₂ /CVR 5 capas.....	27
Figura 5. Análisis EDS del recubrimiento N-TiO ₂	28
Figura 6. Efecto de la porosidad en la decoloración de la solución de NM.	30
Figura 7. Porcentaje de NM decolorado en función de la porosidad del sistema.	33
Figura 8. Espectros UV-vis obtenidos con el sistema N-TiO ₂ /CVR de 30 ppi, y comparación entre la tonalidad de las soluciones inicial y final (inserto).....	33
Figura 9. Efecto del número de inmersiones en la decoloración de la solución de NM.	35

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Metodología desarrollada para la fabricación de los sustratos porosos de carbón vítreo reticulado.....	42
ANEXO B. Metodología desarrollada para el desarrollo de los sistemas N-TiO ₂ /CVR.	43
ANEXO C. Fotografía digital de los sistemas desarrollados en sus diferentes etapas.	44
ANEXO D. Representación gráfica del montaje experimental utilizado para la degradación del colorante.....	45
ANEXO E. Curva de calibración para la solución de naranja de metilo 5 ppm utilizada.....	46

RESUMEN

TÍTULO: DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS N-TiO₂ SOBRE SOPORTES 3D CARBONOSOS PARA LA PURIFICACIÓN FOTOCATALÍTICA DE AGUAS*

AUTOR: GERMAN ALBERTO ARCINIEGAS CASTRO**

PALABRAS CLAVES: ADSORCIÓN, CARBÓN VÍTREO RETICULADO, ESPUMAS CARBONOSAS, FOTOCATÁLISIS, NARANJA DE METILO, TiO₂.

DESCRIPCIÓN:

El uso de sistemas compuestos TiO₂-carbono es de interés actual para la degradación fotocatalítica de contaminantes en el agua. En este trabajo, se prepararon espumas de carbón vítreo reticulado (CVR) utilizando espumas de poliuretano como plantilla y azúcar comercial como fuente de carbono. Las propiedades superficiales de las espumas CVR fueron modificadas por medio de baño de ultrasonido. Los recubrimientos N-TiO₂, preparados por el método sol-gel, fueron depositados por inmersión sobre las espumas CVR en una cámara de vacío. Se evaluó la actividad fotocatalítica de los sistemas N-TiO₂/CVR en la degradación de naranja de metilo bajo radiación ultravioleta de baja intensidad. El colorante naranja de metilo simuló un contaminante orgánico presente en aguas residuales. Se estudió el efecto de las variables (i) porosidad de las espumas y (ii) número de inmersiones en el sol en la eficiencia de remoción del colorante. Los sistemas N-TiO₂/CVR fueron caracterizados por técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía Raman y análisis de energías dispersivas de rayos X (EDS). Los sistemas N-TiO₂/CVR desarrollados con porosidad 30 ppi y 3 inmersiones en el sol alcanzaron una eficiencia de decoloración de hasta 89%, presentando un comportamiento dual en la remoción del colorante, combinando los mecanismos de adsorción y fotocatalisis.

* Trabajo de grado.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: Ph. D. Elcy María Córdoba Tuta. Codirector: Ing. Msc. Edgar Leonardo Castellanos Leal.

ABSTRACT

TITLE: PREPARATION OF N-TiO₂ FILMS ON 3D CARBON SUPPORTS AND ITS PHOTOCATALYTIC WATER PURIFICATION*

AUTHOR: GERMAN ALBERTO ARCINIEGAS CASTRO**

KEYWORDS: ADSORPTION, CARBON FOAM, PHOTOCATALYSIS, METHYL ORANGE, TiO₂, RETICULATED VITREOUS CARBON.

DESCRIPTION:

The use of TiO₂-carbon composite systems is of current interest for the photocatalytic degradation of pollutants in water. In this work, reticulated vitreous carbon (RVC) foams were prepared by using polyurethane foams as a template and table sugar as a carbon source. The surface properties of RVC foams were modified by ultrasonic bath. The N-TiO₂ films were prepared via sol-gel process using titanium tetraisopropoxide and triethylamine as precursors. The N-TiO₂ films were deposited by immersion of the RVC foams on the sol-gel using a vacuum chamber. The photocatalytic activity of the N-TiO₂/CVR systems was evaluated by the degradation of methyl orange under low-intensity ultraviolet light radiation. Methyl orange is a dye used to simulate an organic pollutant found on effluent water. The effects of (i) the foam porosity and (ii) the number of immersions on the sol were studied on the dye removal efficiency. The N-TiO₂/CVR systems were characterized morphologically by scanning electron microscopy (SEM) and compositionally by Raman spectroscopy and energy dispersive spectrometry (EDS). The N-TiO₂/CVR composite materials with porosity of 30 ppi and immersed 3 times on the sol reached a decoloration efficiency up to 89%, showing a dual behavior on the dye removal, combining the mechanism of adsorption and photocatalysis.

* Trabajo de grado.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: Ph. D. Elcy María Córdoba Tuta. Codirector: Ing. Msc. Edgar Leonardo Castellanos Leal.

INTRODUCCIÓN

La escasez de agua potable y la contaminación de recursos hídricos son problemáticas en aumento a nivel mundial. Según la edición 2018 del Informe sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos de la UNESCO, más de 2 billones de personas no tienen acceso a agua saneada y el 90% del agua usada en países en vía de desarrollo vuelve a los ríos sin ningún tipo de tratamiento¹. Los métodos tradicionales para el tratamiento de aguas incluyen operaciones de tipo físico, químico o biológico. Entre estos métodos de purificación se encuentran procesos como la sedimentación, filtración, intercambio iónico, precipitación química y la biorremediación. Sin embargo, gran parte de dichos procesos no son eficientes y poseen desventajas como altos costos de operación y generación de subproductos contaminantes.

Una alternativa promisoría para la purificación de aguas es el uso de *procesos avanzados de oxidación (PAO)*. Los PAO pueden ser divididos en: sistemas homogéneos (de ozono, Fenton y foto-Fenton) y sistemas heterogéneos (fotocatálisis). Los sistemas fotocatalíticos heterogéneos tienen gran importancia medioambiental y son considerados como tecnologías sostenibles, debido a que sólo requieren la irradiación de un material semiconductor con una fuente de energía (luz solar o artificial) para promover reacciones de degradación y mineralización de diversos tipos de contaminantes².

El dióxido de titanio (TiO_2), material semiconductor, es el fotocatalizador más utilizado en aplicaciones ambientales debido a su excelente actividad fotocatalítica, baja toxicidad y alta estabilidad química. Generalmente, el TiO_2 comercial es usado en forma de polvo fino, lo cual dificulta su separación del agua contaminada, al requerir etapas posteriores de filtración³. Adicionalmente,

¹ WWAP, TNB. Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2018. París, 2018, pp. 6–12.

² PARK, Seul Ji, *et al.* TiO_2 photocatalyst for water treatment applications. *Journal of Industrial Engineering Chemistry*. 2013, vol. 59, nro. 6, pp. 1761–1769.

³ *Ibid.*, p. 1762.

estas partículas finas de TiO_2 tienden a aglomerarse, disminuyendo su área superficial. En respuesta a tal problemática, se ha investigado extensamente la inmovilización del fotocatalizador sobre diversos sustratos como superficies metálicas, poliméricas o cerámicas. A pesar de esto, tal estrategia mantiene como limitante la disminución en el área superficial del sistema, lo que conlleva a bajas eficiencias en el proceso en comparación con los polvos⁴.

Recientemente, diversos investigadores han estudiado el potencial de los compuestos TiO_2 -carbono para la purificación fotocatalítica de aguas, encontrando un efecto sinérgico entre sus propiedades⁵. Sin embargo, la mayor parte de estos esfuerzos se han enfocado en el desarrollo de nanofotocatalizadores en forma de polvo, persistiendo las desventajas en la separación solución-fotocatalizador⁵. Estudios anteriores del grupo de investigación GIMAT, han encontrado en las espumas de *carbón vítreo reticulado* (CVR) un material carbonoso versátil y resistente con potencial de aplicación en distintas áreas⁷. Las espumas porosas CVR se postulan como un candidato interesante para inmovilizar recubrimientos de TiO_2 , debido a su estructura rígida con alta área superficial y de dimensiones fácilmente modificables. Estos soportes carbonosos presentan una metodología de fabricación sencilla y de bajo costo, al usar azúcar comercial como fuente de carbono. Además, las propiedades eléctricas del carbón vítreo o del parcialmente grafitizado pueden disminuir la tasa de recombinación de electrones durante el proceso de degradación fotocatalítica.

Por otra parte, diversos estudios también han encontrado que la modificación del TiO_2 con otros elementos no metálicos como el nitrógeno, favorece la

⁴ FUJISHIMA, Akira, *et al.* TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*. 2008, vol. 63, pp. 515–582.

⁵ MATOS, Juan, *et al.* Effect of the type of activated carbons on the photocatalytic degradation of organic pollutants by UV-irradiated titania. *Journal of Catalysis*. 2001, vol. 200. p. 10–20.

⁶ ANIA, Conchi, *et al.* Carbon foams as catalyst supports for phenol photodegradation. *Journal of Hazardous Materials*. 2010, vol. 184, pp. 843–848.

⁷ TERÁN, Natalia. Desarrollo de andamios de carbón vítreo reticulado a partir de sacarosa para aplicaciones en ingeniería de tejido óseo. Trabajo de grado MSc. Ingeniería de Materiales. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2018. 97p.

eficiencia del fotocatalizador y mejora notablemente las propiedades superficiales de los polvos nanocompuestos⁸.

Con base en lo anterior, y a fin de impactar las nuevas tecnologías de purificación de aguas, en el presente trabajo de grado se desarrollaron películas de TiO_2 modificadas con nitrógeno empleando el método sol-gel. Estas películas fueron depositadas sobre sustratos porosos CVR. Se evaluó el rendimiento de los sistemas desarrollados en la degradación fotocatalítica del colorante naranja de metilo, el cual simuló un contaminante orgánico presente en aguas residuales de la industria textil. Los sistemas N- TiO_2 /CVR desarrollados fueron caracterizados mediante microscopía óptica confocal, microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía Raman y análisis de energías dispersivas de rayos X (EDS). Se analizaron los efectos de la porosidad de las espumas y el número de inmersiones en el sol en el rendimiento fotocatalítico de los sistemas. Se presentaron eficiencias de hasta 89% de colorante removido empleando baja carga de material (< 0.2 g) y baja intensidad de irradiación (18 watts). La estructura rígida de los sistemas N- TiO_2 /CVR desarrollados permite su reutilización y una fácil remoción de la solución. Como aporte académico, cabe destacar que en la literatura actual no ha sido reportado un estudio sobre la remoción de contaminantes orgánicos empleando sistemas compuestos por sustratos carbonos CVR y películas de TiO_2 modificadas con N.

⁸ FUJISHIMA. Óp. Cit.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

- ∅ Desarrollar recubrimientos de N-TiO₂ sobre soportes 3D carbonosos para la purificación fotocatalítica de aguas.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ∅ Obtener recubrimientos de TiO₂ modificados con nitrógeno mediante el método sol-gel, para soportarlos sobre sustratos porosos de carbón vítreo reticulado (CVR) por inmersión bajo vacío.
- ∅ Evaluar las características morfológicas, fotofísicas y composicionales de los sistemas N-TiO₂/CVR obtenidos.
- ∅ Estudiar el efecto de las variables (i) porosidad de las espumas, y (ii) número de inmersiones en el sol, en la eficiencia de fotodegradación del naranja de metilo con los sistemas desarrollados.

2. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

2.1 MECANISMO DE DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA

El mecanismo de remoción del colorante comprende dos etapas consecutivas: adsorción y degradación fotocatalítica⁹. En primer lugar, las moléculas del colorante son adsorbidas en la superficie del fotocatalizador, cumplida esta condición, inicia la degradación fotocatalítica del colorante por medio de diferentes especies oxidantes. Debido a que el proceso de adsorción es el paso inicial para dar lugar a las reacciones de fotodegradación, la interacción electrostática entre las moléculas del colorante y la superficie del fotocatalizador tiene una gran influencia sobre la eficiencia del sistema. Esta interacción electrostática depende de la naturaleza del colorante, propiedades superficiales del fotocatalizador y el pH de la solución¹⁰. El valor de pH de la solución modifica la carga superficial del TiO₂ dependiendo de su *punto de carga cero* (*pzc*): la superficie es cargada negativamente cuando el pH de la solución es mayor al *pzc*, y positivamente cuando el pH de la solución < *pzc*. Por lo tanto, se observa una alta adsorción cuando un colorante de tipo aniónico o catiónico es adsorbido sobre la superficie de un fotocatalizador protonado o deprotonado, respectivamente¹¹. El TiO₂ presenta mayor capacidad de oxidación a pH bajo, sin embargo, un exceso de H⁺ puede disminuir la tasa de reacción¹².

El TiO₂ es encontrado en tres fases cristalinas: anatasa (tetragonal), rutilo (tetragonal) y brookita (ortorrómbica), siendo la anatasa el polimorfo con mayor actividad fotocatalítica¹³. La cristalización de la anatasa ocurre en el rango de

⁹ CHEN, Chun-Yi, *et al.* Mechanistic Insights into Photodegradation of Organic Dyes Using Heterostructure Photocatalysts. *Catalysts*. 2019, vol. 9, pp. 430–462.

¹⁰ KUMAR, Azad. A review on the factors affecting the photocatalytic degradation of hazardous materials. *Material Science & Engineering Int. Journal*. 2017, vol. 1, nro. 3, pp. 106–114.

¹¹ CHEN. Óp. Cit.

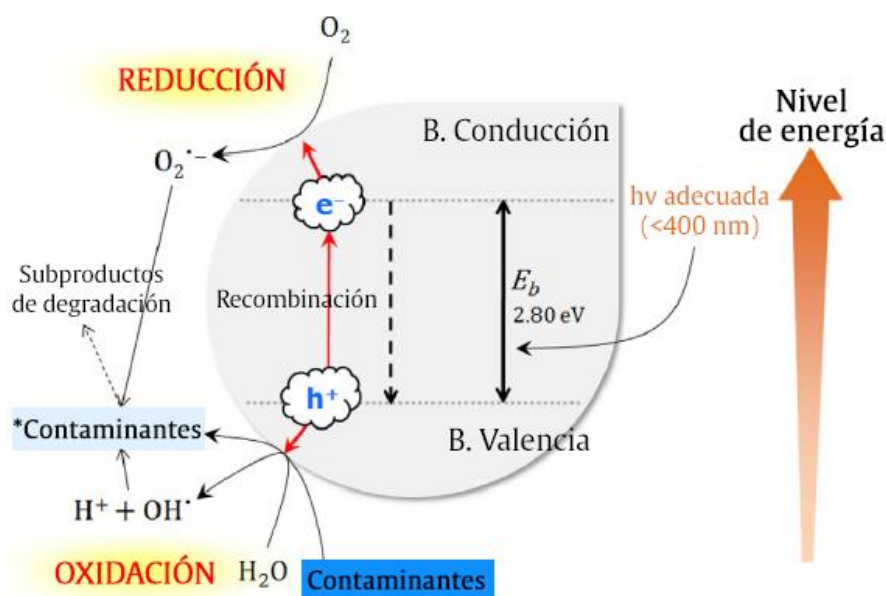
¹² KUMAR. Óp. Cit.

¹³ NAKATA, Kazuya, *et al.* TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2012, vol. 13, pp. 169–189.

400°C a 1200 °C. El valor del ancho de banda de la anatasa es de 3.2 eV, como consecuencia, este semiconductor solo es excitado bajo irradiación UV (longitudes de onda menores a 400 nm)¹⁴. La actividad fotocatalítica del TiO₂ depende de la disponibilidad de sitios activos, área superficial del sistema, fases cristalinas presentes y su grado de cristalinidad.

El proceso de fotocatalisis con TiO₂ consiste en la generación de portadores de carga (electrones y huecos) a partir de irradiación UV. Estos pares electrón-hueco son generados de la siguiente manera (ver Figura 1): los electrones en la *banda de valencia (B.V)* son excitados hacia la *banda de conducción (B.C)*, dejando un hueco positivo (h⁺) en la *B.V*. Los huecos fotoinducidos en la *B.V* se transportan a la superficie del TiO₂ y reaccionan con las moléculas de agua adsorbidas, formando grupos hidroxilo (•OH) oxidantes. Otras especies oxidantes involucradas son los huecos (libres o atrapados), radicales •OH, •O₂⁻, y ¹O₂¹⁵. Estas especies son altamente reactivas y no selectivas.

Figura 1. Mecanismo de remoción de contaminantes en la superficie del TiO₂. Adaptado de Pillai (2015)¹⁴.



¹⁴ PILLAI, Suresh, *et al.* Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts. *Journal of Photochemistry C: Photochemistry Reviews*. 2015, vol. 25, pp. 1–29.

¹⁵ PARK. Óp. Cit.

2.2 MODIFICACIÓN DEL TiO₂ CON NITRÓGENO

Con el fin de mejorar la actividad fotocatalítica del TiO₂, diferentes investigadores han propuesto la modificación este semiconductor con distintos átomos dopantes de metales (Fe, Mn, Au y Ag), no metales (N, F, S y Br) y compuestos inorgánicos (Al₂O₃ y SiO₂). El estudio de la actividad fotocatalítica del TiO₂ modificado con nitrógeno ha tenido un importante crecimiento durante los últimos años. Dado que el tamaño atómico del N es comparable con el del oxígeno, la red del TiO₂ es modificada con inclusiones sustitucionales e intersticiales de N¹⁶. La adición del N en la estructura del TiO₂ aumenta el área superficial y la porosidad de las películas, favoreciendo los procesos de degradación.¹⁷ Entre las fuentes de nitrógeno utilizadas para la síntesis del TiO₂ modificado se encuentran el dióxido de nitrógeno, terc-butilamina, amonio, hidracina, trietilamina, urea y tiourea¹⁸. Algunos métodos de fabricación del fotocatalizador incluyen la pulverización catódica (*sputtering*), implantación iónica, método sol-gel y los métodos hidrotermal y solvotermal¹⁹.

El presente estudio modificó el óxido de titanio con nitrógeno mediante el método sol-gel, partiendo de los resultados obtenidos por Castellanos²⁰, quien encontró una mayor actividad fotocatalítica generada por la modificación del TiO₂ con trietilamina, debido a la inclusión de átomos de nitrógeno en la estructura del TiO₂. Adicionalmente, se generó un estado de hidrofiliidad en la superficie del semiconductor soportado en forma de películas delgadas sobre acero inoxidable. El fotocatalizador sintetizado, presentó eficiencias de hasta 80% en la decoloración de naranja de metilo y oxidación de cianuro (CN⁻) bajo irradiación con luz visible durante 120 min.

¹⁶ KHAN, Mohammad Mansoob, *et al.* Nitrogen-doped titanium dioxide (N-doped TiO₂) for visible light photo catalysis. *New Journal of Chemistry*. 2016, vol. 40, nro. 4, pp. 3000–3009.

¹⁷ BAKAR, Shahzad Abu. Nitrogen-doped titanium dioxide: An overview. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2016, vol. 27, pp. 1–29.

¹⁸ KHAN. Óp. Cit.

¹⁹ BAKAR. Óp. Cit.

²⁰ CASTELLANOS, Leonardo. Estudio de las propiedades foto-electrocatalíticas bajo luz visible de películas de óxido de titanio dopado con nitrógeno y flúor en la oxidación de cianuro. Trabajo de grado MSc. Ingeniería de Materiales. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2018. 97p.

2.3 ESPUMAS DE CARBÓN VÍTREO RETICULADO

Las espumas de *carbón vítreo reticulado* (CVR) son un material tridimensional ligero de alta área superficial y con porosidad de densidad variable. El CVR es un tipo de carbón parcialmente grafitizado, constituido por planos hexagonales de átomos de carbono que no poseen una orientación cristalográfica definida²¹. Existen materiales carbonosos en forma de polvo (e.g. grafito, nanotubos de carbono, carbón activado) considerados como sustratos adecuados para soportar recubrimientos de TiO₂, debido a la combinación de propiedades eléctricas con alta conductividad, junto a una alta área superficial²². Dado que el carbono es un buen aceptor de electrones, los electrones fotoinducidos pueden ser transferidos hasta su superficie, minimizando su tasa de recombinación sobre la superficie del TiO₂, mejorando el rendimiento fotocatalítico del sistema²³.

De acuerdo con la revisión bibliográfica realizada, se pudo constatar que el uso de espumas carbonosas como sustrato para depositar películas de TiO₂ con aplicaciones ambientales sólo ha sido reportado en dos ocasiones: Qian et al²⁴ (2017) depositaron películas de TiO₂ en espumas hidrofílicas de carbono por el método de réplica en espuma de poliuretano usando resina fenólica como fuente de carbono, encontrando un excelente candidato para la eliminación de compuestos volátiles en el aire. Wang et al²⁵, también en 2017, encontraron eficiencias de fotodegradación de naranja de metilo de hasta 87%, para espumas comerciales de carbón activado recubiertas con TiO₂ por el método sol-gel, bajo luz visible y luz UV. Cabe mencionar que el uso de espumas de carbón vítreo reticulado como soporte para depositar recubrimientos de TiO₂ modificados con N no ha sido reportado en la literatura.

²¹ FERREIRA, Neidênei Gomes, *et al.* Raman validity for crystallite size L_a determination on reticulated vitreous carbon. *Applied Surface Science*. 2007. vol. 254, nro. 2, pp. 600–603.

²² WANG, Chuang, *et al.* Preparation of carbon foam-loaded nano-TiO₂ photocatalyst and its degradation on methyl orange. *Surfaces and Interfaces*. 2017, vol. 7. pp. 116–124.

²³ MALDONADO, Francisco, *et al.* New carbon xerogel-TiO₂ composites with high performance photocatalysts for dye mineralization. *Applied Cat. B: Environm.* 2017, vol. 201, pp. 29–40.

²⁴ QIAN, Xufang, *et al.* Mesoporous TiO₂ films coated on carbon foam waste polyurethane for enhanced photocatalytic oxidation of VOCs. *Applied Cat. B: Environm.* 2017, vol. 212, p. 1–6.

²⁵ WANG, Chuang, *et al.* Óp. Cit.

3. METODOLOGÍA

Con el fin de estudiar el comportamiento fotocatalítico de los sistemas N-TiO₂/CVR se realizaron dos etapas de ensayos para evaluar el efecto de las variables: (i) porosidad de las espumas en *poros por pulgada, ppi* (15 ppi, 30 ppi y 50 ppi) y (ii) número de inmersiones en el sol (1, 3 y 5). La variable que presentó la mayor eficiencia en la primera etapa fue elegida para fabricar los sistemas de la segunda etapa.

3.1 SÍNTESIS DE LOS SISTEMAS N-TiO₂/CVR

3.1.1 Fabricación de sustratos porosos de carbón vítreo reticulado. Se obtuvieron soportes carbonosos CVR siguiendo la metodología de réplica sobre esponja polimérica desarrollada en una investigación previa del grupo GIMAT (esquemática en el ANEXO A. **Metodología desarrollada para la fabricación de los sustratos porosos de carbón vítreo reticulado.**), empleando azúcar comercial como fuente de carbono²⁶. Las esponjas de poliuretano, con dimensiones 3.0 x 3.5 x 0.9 cm y grados de porosidad de 15 ppi, 30 ppi y 50 ppi, fueron impregnadas en una resina con 50 mL de solución de ácido nítrico (Merck, 65%) 2x10⁻³ N y 0.4 g/mL de sacarosa, la cual estuvo previamente calentada a 70 °C durante 48 h y finalmente diluída con 3 mL de agua desionizada. El exceso de resina fue retirado mediante extrusión. Las espumas impregnadas pasaron a una etapa de curado durante 1 h a 200 °C, con rampa de calentamiento de 1 °C/min. Luego, las espumas fueron calcinadas durante 1 h a 1000 °C en atmósfera de N₂, con rampa de 5 °C/min. Finalmente, con el fin de favorecer su hidrofiliidad, las espumas CVR fueron pretratadas en baños con ultrasonido de (i) acetona (J.T. Baker, 99.6%), (ii) solución 1 M de ácido sulfúrico (Baker, 97.9%), (iii) acetona y (iv) etanol (Merck, 98%), durante 30 min en cada inmersión.

²⁶ TERÁN. Óp. Cit.

3.1.2 Preparación del sol de TiO₂ modificado con N. En el ANEXO B. Metodología desarrollada para el desarrollo de los sistemas N-TiO₂/CVR.

se esquematiza el proceso desarrollado para la preparación de los soles, partiendo de metodologías desarrolladas previamente²⁷. El sol de TiO₂ se preparó sol a partir de una solución con 5 mL del precursor, tetraisopropóxido de titanio (Aldrich, 97%), y 5 mL del solvente isopropanol (J.T. Baker, 99.6%). Esta solución fue agregada gota a gota en una segunda solución de 30 mL de ácido nítrico (HNO₃) 0.2 M, utilizado como catalizador, y 1 mL del agente acomplejante, acetilacetona (Sigma-Aldrich, 99%). Esta solución se mantuvo bajo agitación vigorosa durante 12 h. Posteriormente, para dopar el TiO₂ con nitrógeno, se agregaron 5 mL de trietilamina (Merck, 99%), siguiendo un nuevo periodo de agitación durante 12 h, obteniendo el sol traslúcido de N-TiO₂.

3.1.3 Obtención de los sistemas N-TiO₂/CVR.

Para depositar una capa de recubrimiento, las espumas CVR fueron sumergidas en el sol de N-TiO₂ durante 10 minutos en una cámara de vacío (ver Anexo B), con el fin garantizar una mayor penetración del sol sobre los ligamentos de la espuma. Para evaluar el efecto del número de inmersiones en el sol, se repitió este procedimiento realizando un secado durante 15 min entre cada capa.

Para favorecer el dopaje del TiO₂, las espumas recubiertas fueron llevadas a un tratamiento hidrotérmico en autoclave a 17 psi durante 4 h. Finalmente, cada muestra fue sinterizada a 400 °C en atmósfera de N₂, con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min y un tiempo de sostenimiento de 1 h. En el ANEXO C. **Fotografía digital de los sistemas desarrollados en sus diferentes etapas.** se presentan fotografías digitales de los sistemas en sus diferentes etapas.

3.2 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y COMPOSICIONAL DE LOS SISTEMAS FOTOCATALÍTICOS DESARROLLADOS

²⁷ CASTELLANOS. Óp. Cit.

Las características morfológicas fueron evaluadas a través de microscopías óptica confocal (Hirox KH-7700) y electrónica de barrido (Quanta FEG 650). La composición de los sistemas fue analizada a través de las técnicas de microanálisis EDS (EDAX Apolo X) y espectroscopía Raman (láser de 532 nm y potencia de 2 mW).

3.3 DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL NARANJA DE METILO

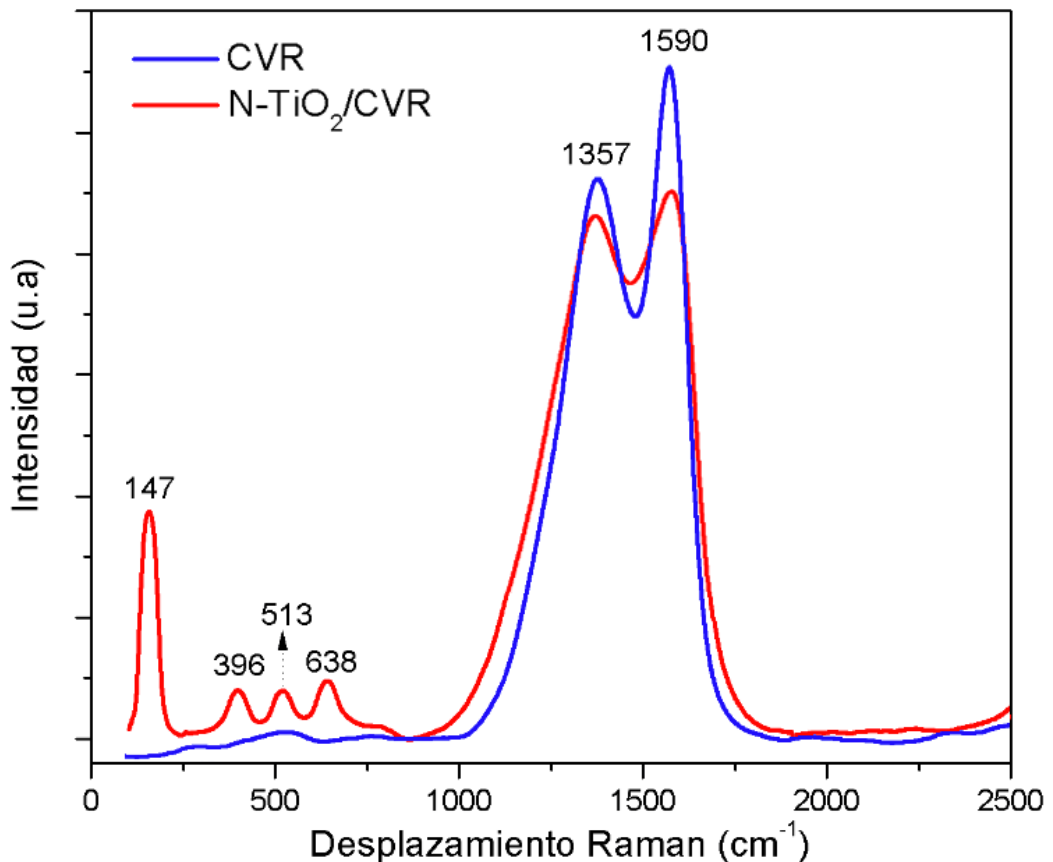
La actividad fotocatalítica de los sistemas desarrollados fue evaluada mediante pruebas de oxidación fotocatalítica en 25 mL de una solución de naranja de metilo (NM) con concentración de 5 ppm. El pH de la solución fue ajustado a 2.4 usando H_2SO_4 puro. El montaje experimental está esquematizado en el ANEXO D. **Representación gráfica del montaje experimental utilizado para la degradación del colorante.** Con el fin de estudiar el efecto de la adsorción en la remoción del colorante, el sistema se mantuvo inicialmente en oscuridad durante 30 min, tiempo determinado para alcanzar el equilibrio adsorción/desorción entre la solución y el fotocatalizador. Luego, el sistema fue irradiado durante 120 min usando una lámpara Philips TUV PL-L de baja intensidad (18 watts, 254 nm) ubicada a 5 cm del reactor. El sistema permaneció bajo agitación y burbujeo de aire durante todo el tiempo del ensayo (150 min) manteniendo una temperatura promedio de 25 °C. La degradación del colorante fue monitoreada por espectrofotometría UV-vis (Thermo Scientific Evolution 220) tomando alícuotas de 3 mL de la solución a determinados intervalos de tiempo y registrando un barrido de absorbancia en el rango de 400 a 590 nm.

4. RESULTADOS

4.1 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y COMPOSICIONAL DE LOS MATERIALES COMPUESTOS DESARROLLADOS

4.1.1 Espectroscopía Raman. En la Figura 2 se observan los espectros Raman de una muestra sin recubrimiento de TiO_2 (CVR) y otra recubierta con la película N-TiO_2 ($\text{N-TiO}_2/\text{CVR}$). Las dos muestras presentaron picos de energía a 1357 cm^{-1} y 1590 cm^{-1} , asociados a los dos modos vibracionales de Raman para carbones gráficos policristalinos, los cuales están localizados a 1357 cm^{-1} y 1580 cm^{-1} , según lo reportado en la literatura²⁸. Los anteriores picos son conocidos como las bandas D y G del carbono, respectivamente.

Figura 2. Espectros Raman de una espuma CVR y del sistema $\text{N-TiO}_2/\text{CVR}$.



²⁸ FERREIRA. Óp. Cit.

El corrimiento de la banda G del carbono de los 1580 cm^{-1} a los 1590 cm^{-1} , se relaciona con la simetría de los cristalitos del grafito presente en el CVR desarrollado, indicando que éstos se encuentran dominados por una simetría tricoordinada (cristalización gráfica) y no por una simetría tetracoordinada (cristalización del diamante)²⁹.

Cuando la espuma CVR es recubierta con el fotocatalizador N-TiO₂, se pueden identificar cuatro modos vibracionales que caracterizan la presencia de la fase anatasa en las películas desarrolladas. Estas señales se presentan a 147 cm^{-1} (E_g(1)), 396 cm^{-1} (B_{1g}(1)), 513 cm^{-1} (A_{1g}) y (638 cm^{-1}) (E_g(3)). Los modos E_g(1) y E_g(3) pertenecen a movimientos mixtos de átomos de titanio y oxígeno, la señal B_{1g}(1) está asociada con la vibración pura de los átomos de Ti, y el modo A_{1g} se relaciona con la vibración pura de los átomos de O³⁰.

4.1.2 Morfología de las espumas de sacrificio. En la Figura 3, se comparan micrografías obtenidas a 50 aumentos, por microscopía óptica confocal de las tres porosidades de las espumas de poliuretano utilizadas en este estudio. La morfología de las plantillas poliméricas presenta ligamentos interconectados, de geometrías irregulares y con algunos defectos propios del proceso de fabricación. Se realizó un conteo del número de *ppi* en cada espuma, encontrando que sus densidades corresponden a 15 ppi, 30 ppi y 50 ppi, como puede observarse en las Figuras 3a, 3b y 3c, respectivamente.

4.1.3 Morfología de los materiales compuestos desarrollados. Con el propósito de conocer la morfología de las espumas recubiertas obtenidas, se realizaron análisis de microscopía electrónica de barrido a 100 aumentos (ver Figura 4). La micrografía de la Figura 4a pertenece a una espuma CVR sin recubrimiento, las Figuras 4b y 4c corresponden a los sistemas N-TiO₂/CVR desarrollados inmersos 3 y 5 veces en el sol, respectivamente.

²⁹ DILLON, Ro, *et al.* Use of Raman scattering to investigate crystallite formation in as-deposited and annealed carbon films. *Physical Review B*. 1984, vol. 29, nro. 6, pp. 3482–3489.

³⁰ KAVAN, Ladislav, *et al.* Raman spectra of titanium dioxide (anatase, rutile) with identified oxygen isotopes (16,17,18). *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012, vol. 14, pp. 14567–14572.

Figura 3. Imágenes obtenidas por microscopía óptica confocal de las plantillas poliméricas. (a) 15 ppi, (b) 30 ppi y (c) 50 ppi.

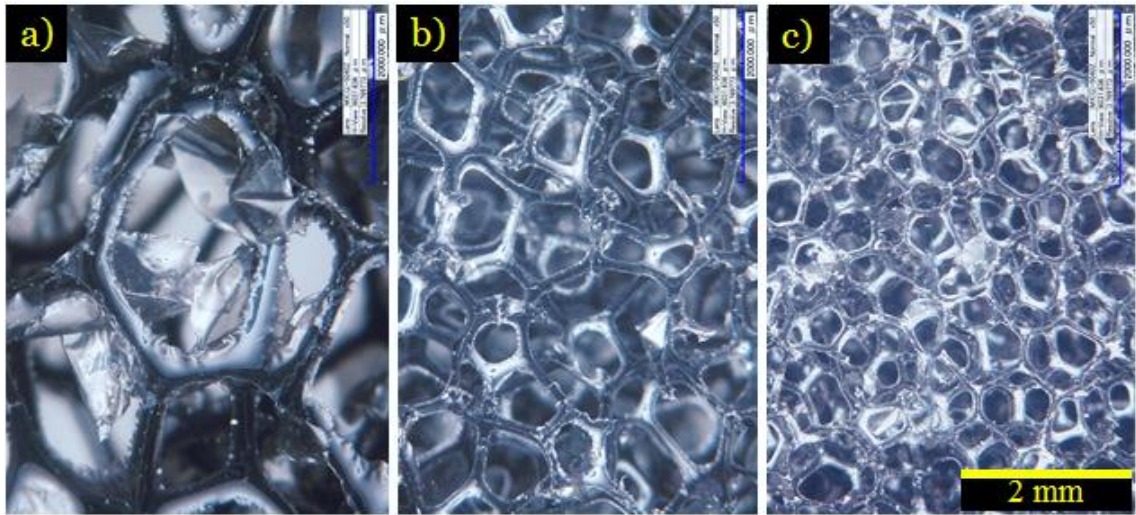
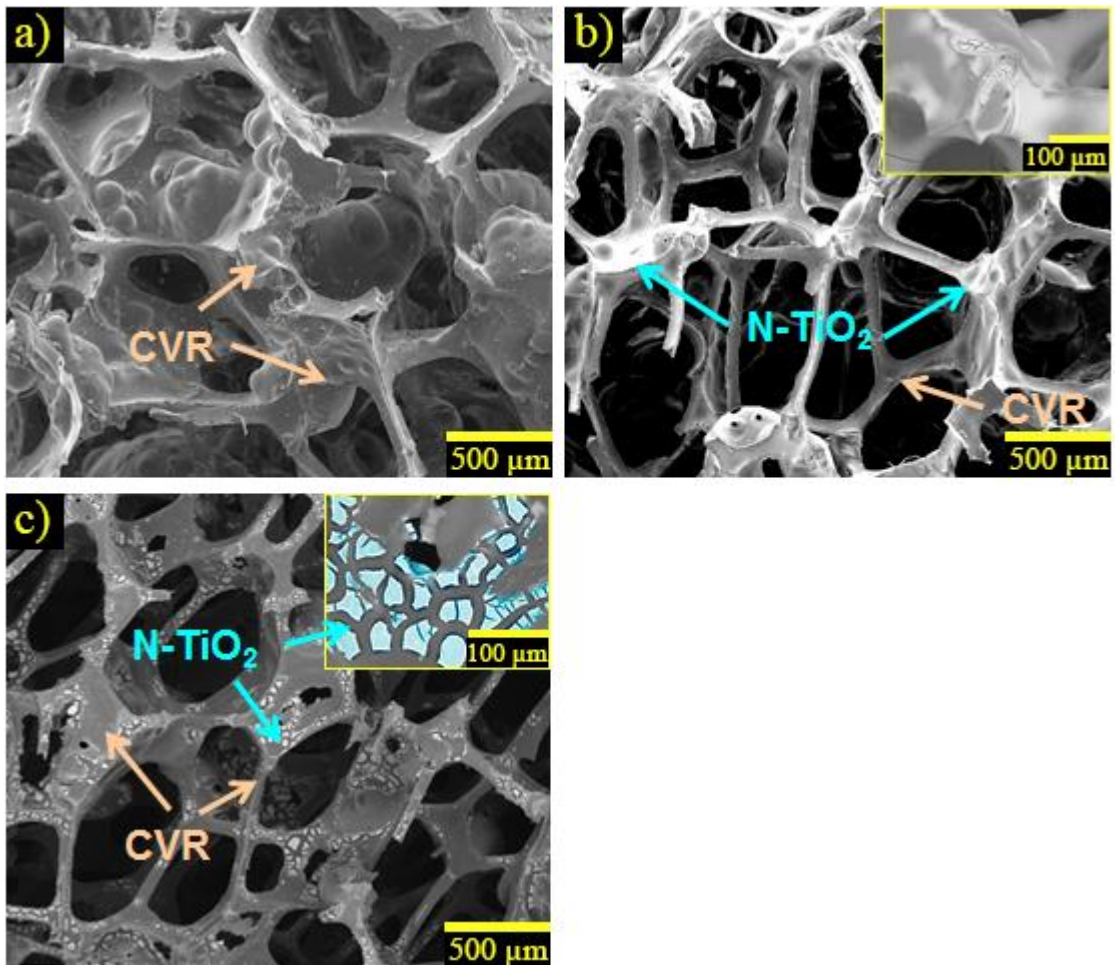


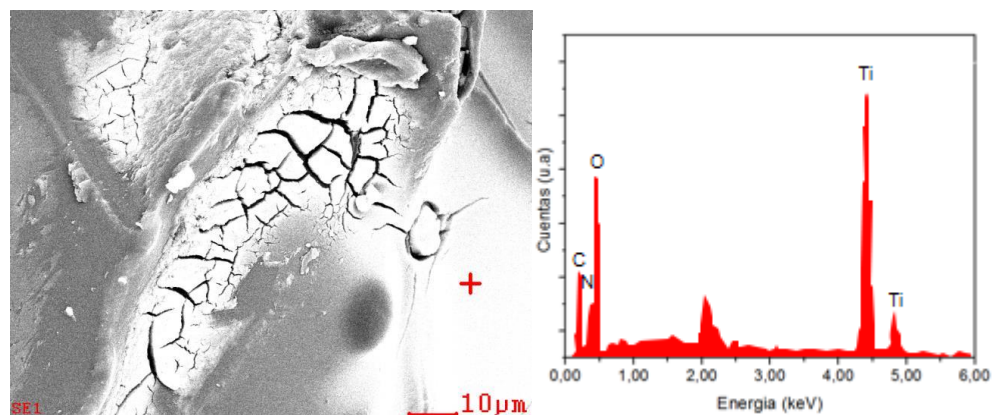
Figura 4. Micrografías SEM de los sistemas desarrollados. (a) espuma CVR, (b) sistema N-TiO₂/CVR 3 capas, (c) sistema N-TiO₂/CVR 5 capas.



Se puede observar en la Figura 4b que el recubrimiento de N-TiO₂ (zonas más blancas en la imagen) logró ser depositado sobre los ligamentos de la espuma de forma homogénea. Debido a que la micrografía de la Figura 4b corresponde a la de un sistema ya utilizado durante un experimento de fotodegradación, puede decirse que estas películas presentan buena adherencia al sustrato a pesar de la acción mecánica y el ambiente ácido de los ensayos, lo cual resulta de gran interés en términos de reutilización de estos materiales. La espuma inmersa 5 veces en el sol, presenta una deposición del recubrimiento en forma de fragmentos con alto grado de dispersión (ver Figura 4c). Este agretamiento puede estar asociado a esfuerzos de tensión generados por la contracción del recubrimiento durante la evaporación del solvente. La diferencia entre los coeficientes de expansión térmica del carbón vítreo reticulado y el recubrimiento puede ser otra causa para la formación de grietas durante el proceso de sinterización. En la sección 4.2.2 se abordará el efecto del número de inmersiones en la morfología y actividad de los sistemas.

El análisis EDS sobre el recubrimiento N-TiO₂ (Figura 5) revela dos picos de energía alrededor de los 4.5 y 4.9 keV, los cuales son característicos para las emisiones de Ti, confirmando la presencia de este elemento en la película. Adicionalmente, se observa un pico de energía alrededor de los 0.39 keV, el cual pertenece al N, por lo que la modificación del TiO₂ con este elemento debido a la adición de trietilamina fue llevada a cabo de manera satisfactoria.

Figura 5. Análisis EDS del recubrimiento N-TiO₂.



4.2 DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE NARANJA DE METILO

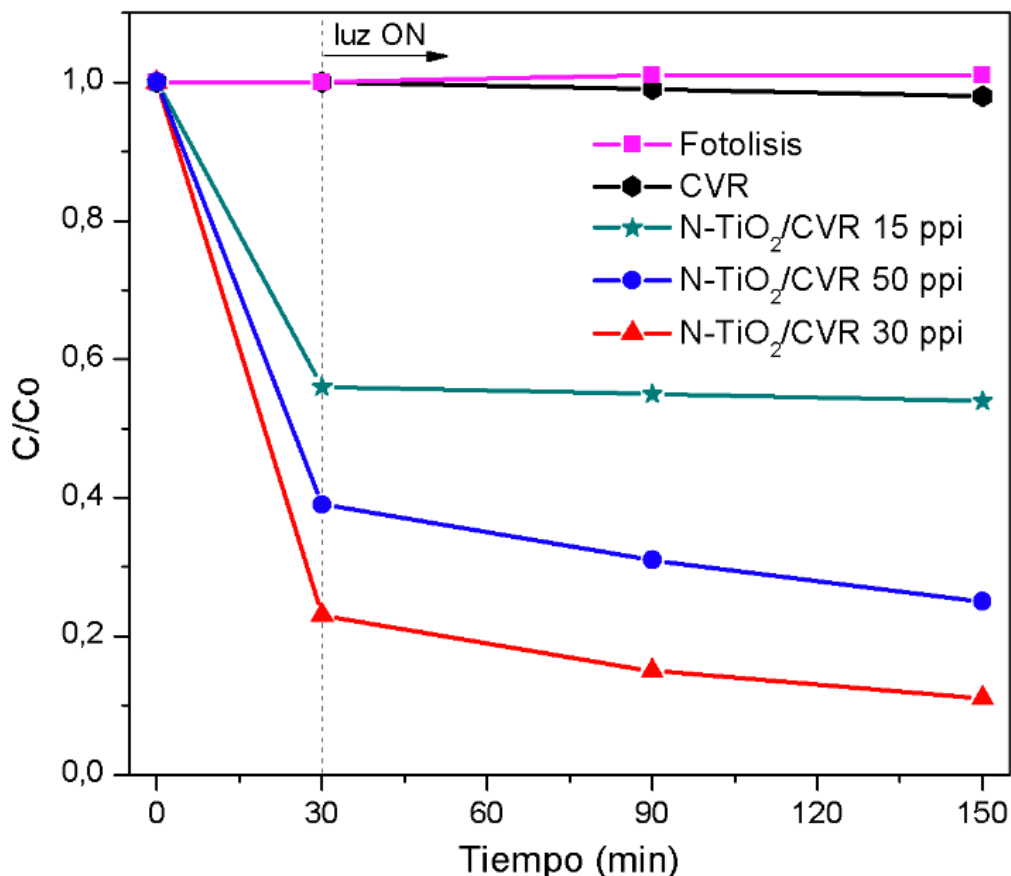
La decoloración de naranja de metilo (NM) se monitoreó en el equipo UV-vis, realizando un barrido de longitud de onda en el rango de 400 a 590 nm y registrando el pico máximo de absorbancia, correspondiente a 506 nm a un pH de 2.4 para la solución de trabajo. Se realizó la curva de calibración del colorante (Absorbancia vs. Concentración (ppm)), obteniendo una regresión lineal con $R^2=0.9999$ (ver ANEXO E. **Curva de calibración para la solución de naranja de metilo 5 ppm utilizada.**), lo cual permitió establecer una relación directa entre la absorbancia y la concentración del NM, basada en la ley de Beer-Lambert.

4.2.1 Efecto de la porosidad en la eficiencia de decoloración. La primera variable de evaluación para los sistemas fotocatalíticos N-TiO₂/CVR fue la porosidad de las plantillas poliméricas, partiendo del hecho de que la abertura de los poros en la espuma y su área superficial podían afectar el rendimiento fotocatalítico. Las espumas fueron sumergidas 3 veces en el sol de N-TiO₂, debido a que este es el valor medio de las variables en la segunda etapa de estudio. En la Figura 6, se compara la tasa de decoloración para las espumas con porosidades de 15 ppi, 30 ppi y 50 ppi con 3 inmersiones en el sol de N-TiO₂. Se replicaron las mismas condiciones del ensayo para una espuma CVR sin recubrimiento, y para un ensayo de fotólisis (solución de NM más irradiación).

El ensayo de fotólisis permitió confirmar que en la decoloración de la solución no hay un efecto importante de la luz, debido a que su concentración permanece constante durante el ensayo. De igual forma ocurre con la espuma CVR sin recubrimiento. Lo anterior confirma que, la espuma de carbón vítreo reticulado desarrollada no se comporta como un material adsorbente, contrario al caso de los carbones activados o nanotubos de carbono, cuya alta capacidad de adsorción presenta un efecto sinérgico en la actividad

fotocatalítica del TiO_2 ³¹. Por consiguiente, en el presente estudio, la remoción del colorante se podría asociar exclusivamente con la deposición de las películas N- TiO_2 sobre las espumas CVR.

Figura 6. Efecto de la porosidad en la decoloración de la solución de NM.



Los ensayos fotocatalíticos realizados con los sistemas N- TiO_2 /CVR de 15 ppi, 30 ppi, y 50 ppi presentaron eficiencias de decoloración de 46%, 89% y 75%, respectivamente. Las curvas de fotodegradación de los sistemas N- TiO_2 /CVR presentan un comportamiento dual en la remoción del colorante, como ha sido reportado en la literatura³²: (i) una alta adsorción durante el periodo de 30 minutos bajo oscuridad, seguido por (ii) la degradación fotocatalítica debida a la irradiación UV durante 120 minutos. En los fotocatalizadores desarrollados,

³¹ HU, Zhongua, *et al.* Degradation of methyl orange by composite photocatalysts nano-TiO₂ immobilized on activated carbons. *Journal of Hazard. Materials.* 2009, vol. 169, pp. 1061–1067.

³² YI, Guiyun, *et al.* Preparation of TiO₂/AC composites for photocatalytic degradation of RhB under UV light Irradiation. *Journal of Nanomaterials.* 2016, vol. 2016, pp. 6–7.

predomina un mecanismo de alta adsorción, caracterizado por una elevada velocidad de decoloración. Este fenómeno de adsorción puede estar relacionado con la interacción electrostática entre las moléculas del colorante y la superficie del fotocatalizador³³. Debido a que el punto de carga cero de las partículas de N-TiO₂ se encuentra en un pH de 5.8; y el pH de la solución problema es de 2.4, su superficie es cargada positivamente, aumentando el número de radicales OH• superficiales y comportándose como un ácido fuerte de Lewis. Por otro lado, el naranja de metilo es una molécula de tipo aniónica que se comporta como una base fuerte y es atraída hacia el sustrato protonado, por lo que, con el fin de compensar sus cargas, las interacciones electrostáticas colorante-superficie se dan de forma más intensa³⁴.

Adicionalmente, cuando el pH de la solución es menor a 3.1, la estructura de la molécula de NM es inestable y presenta una menor energía de enlace, por lo que puede ser degradada con mayor facilidad³⁵. Otro factor que explica la alta adsorción en los sistemas N-TiO₂/CVR desarrollados, es el estado de hidrofiliidad promovido por la modificación del TiO₂ con nitrógeno, como fue reportado en un estudio previo³⁶.

Si bien el mecanismo de adsorción es el que predomina en la remoción del NM, se puede observar una degradación del colorante por el mecanismo fotocatalítico, debido a la irradiación de la fase anatasa con luz UV, el cual presenta una cinética de reacción lenta. Una actividad fotocatalítica nula estaría registrada por una línea constante durante el periodo de irradiación. La alta adsorción del sistema hace que gran parte de los sitios activos en la superficie del fotocatalizador se encuentren ocupados por las moléculas de colorante adsorbidas; como consecuencia, el mecanismo fotocatalítico del sistema se encuentra reducido, y las curvas presentan un comportamiento logarítmico. El

³³ ÓRFÃO, José Melo. Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons: Influence of pH. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2009, vol. 296, nro. 2, pp. 480–489.

³⁴ CHEN. Óp. Cit.

³⁵ NIU, Ping. Photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous TiO₂ suspensions. *Asian Journal of Chemistry*. 2013, vol. 25, nro. 2, pp. 1103–1006.

³⁶ CASTELLANOS. Óp. Cit.

mecanismo de degradación fotocatalítica para el recubrimiento de N-TiO₂ desarrollado fue explicado en otro estudio, concluyéndose que “el nitrógeno insertado en la red del TiO₂ es removido durante la sinterización de las películas, dejando vacancias aniónicas que inducen estados energéticos por debajo de la banda de conducción del TiO₂. Estos estados energéticos, actúan como trampas para los electrones fotogenerados, aumentando su tiempo de vida y facilitando la generación de radicales •O₂⁻.”³⁷

Como puede observarse en la Figura 7, el sistema N-TiO₂/CVR con abertura de poro de 30 ppi presentó la mejor eficiencia de decoloración en los ensayos, alcanzando un 89% de solución degradada con tan sólo 0,19 g de masa del sistema. El sistema N-TiO₂/CVR con mayor abertura de poro, 15 ppi, presentó la menor eficiencia de decoloración (46% de colorante degradado); una explicación de este resultado viene dada por la amplia separación entre los ligamentos de la espuma, los cuales proporcionan un material con baja densidad para la deposición del recubrimiento de N-TiO₂. Por otra parte, el sistema con porosidad de 50 ppi presentó una eficiencia de degradación de 75%; esta disminución en la eficiencia respecto a la porosidad de 30 ppi se debe posiblemente a que la estructura cerrada y estrecha de sus poros, genera un mayor número de obstáculos a la solución durante la impregnación, y no penetra efectivamente en el interior de la estructura de la espuma. Como consecuencia, para el sistema N-TiO₂/CVR desarrollado, una porosidad de 30 ppi es adecuada para el mecanismo de remoción del colorante. En la Figura 8 se observa la solución traslúcida y libre de residuos obtenida inmediatamente después del ensayo de degradación con este sistema.

Como nota aclaratoria, en el presente estudio se hace mención a un proceso remoción del colorante debido a la decoloración de la solución, basados en la disminución de intensidad en las bandas de transición electrónica presentes en el NM, de acuerdo a los espectros UV-vis registrados (ver Figura 8) y haciendo uso del principio de Beer-Lambert.

³⁷ CASTELLANOS. Óp. Cit.

Figura 7. Porcentaje de NM decolorado en función de la porosidad del sistema.

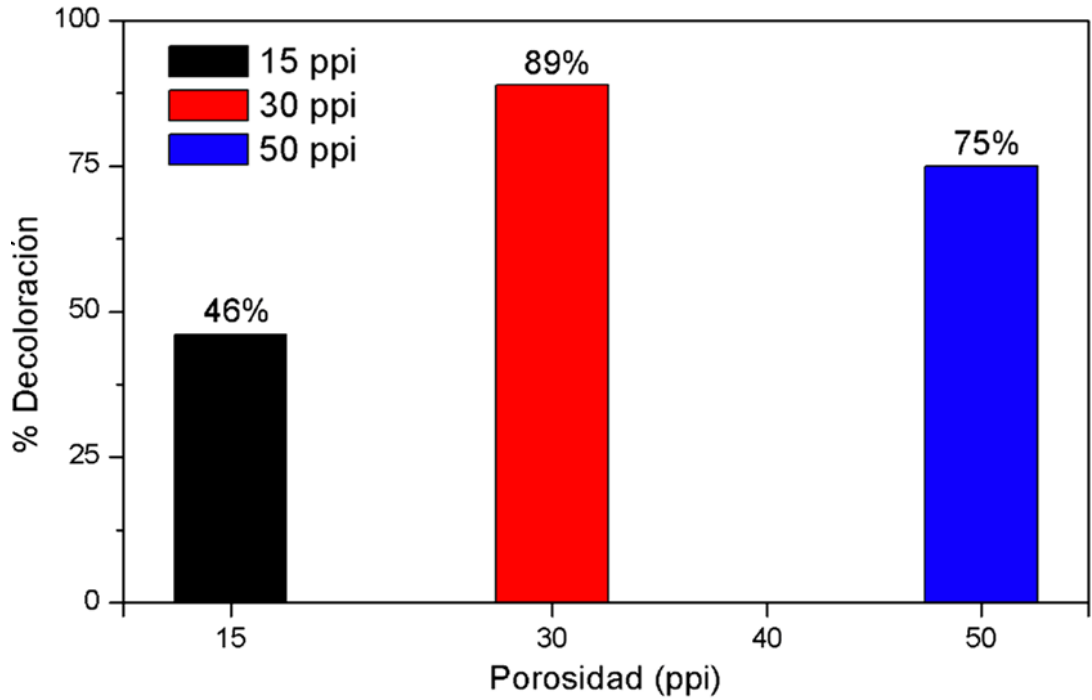
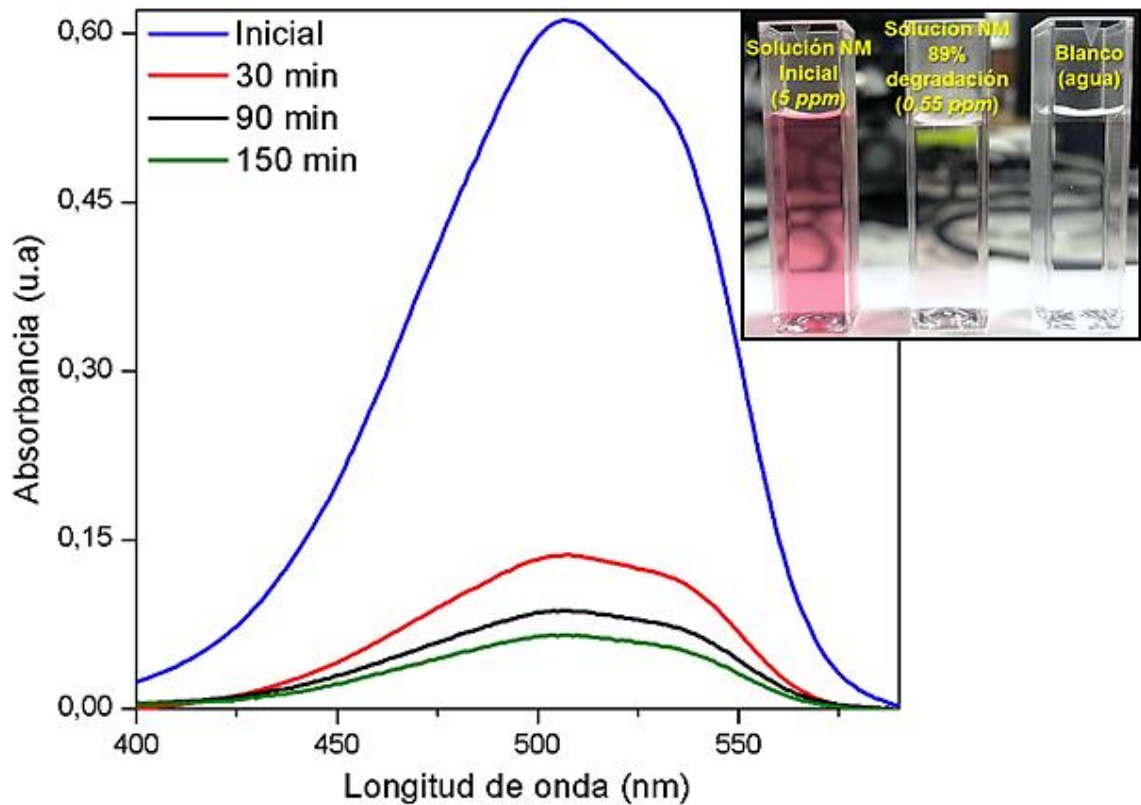


Figura 8. Espectros UV-vis obtenidos con el sistema N-TiO₂/CVR de 30 ppi, y comparación entre la tonalidad de las soluciones inicial y final (inserto).



Con el fin de normalizar los ensayos de degradación, se calculó un cociente entre la cantidad de NM degradado y la masa de sistema utilizado en cada ensayo, como se reporta en la Tabla 1, obteniendo la mayor relación (0.56) para el sistema N-TiO₂/CVR con porosidad de 30 ppi. La cantidad de NM presente en cada ensayo fue de 0.12 mg.

Tabla 1. Miligramos (mg) de colorante degradados por gramo (g) de sistema N-TiO₂/CVR.

Porosidad	Masa_{sistema} (g)	mg_{NM} degradados	mg_{degradados}/g_{sistema}
15 ppi	0.156	0.06	0.35
30 ppi	0.198	0.11	0.56
50 ppi	0.261	0.09	0.36

Para verificar la reproducibilidad en los ensayos de degradación, se repitió una prueba para el sistema N-TiO₂/CVR con porosidad de 30 ppi, encontrando un alto rendimiento para la prueba por duplicado (0.63), factor de normalización comparable entre las dos pruebas, como se presenta en la Tabla 2.

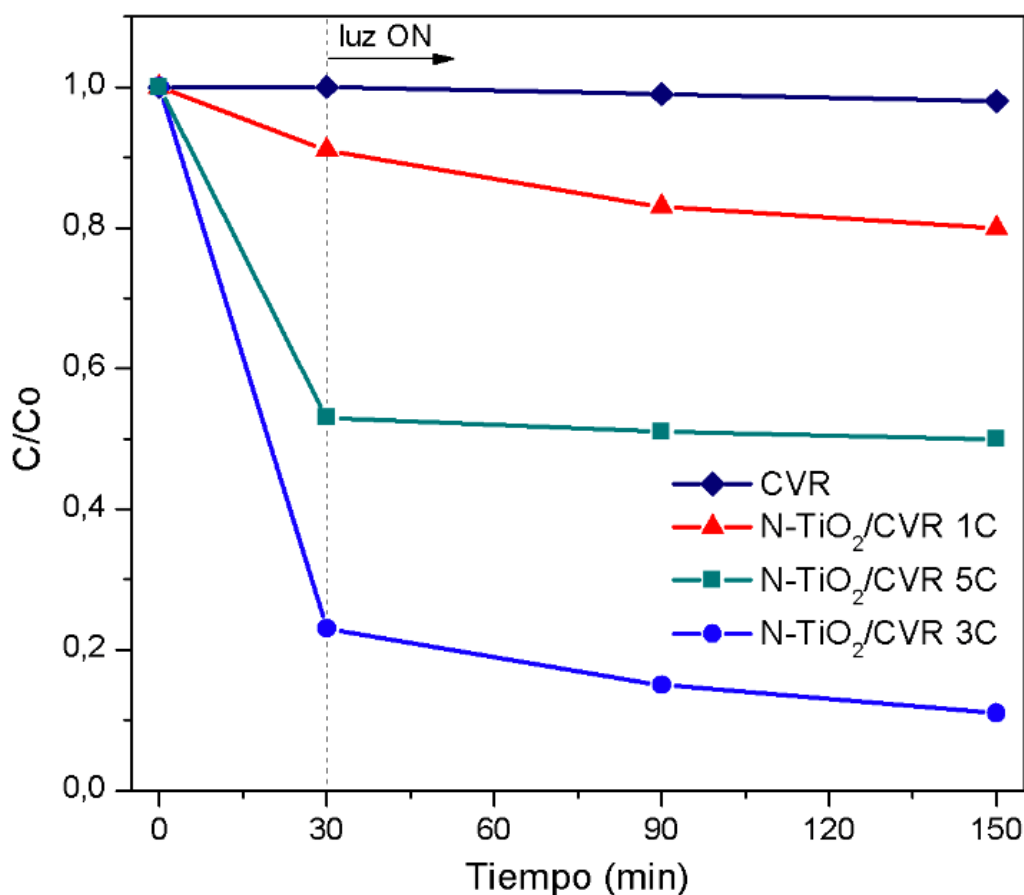
Tabla 2. Miligramos (mg) de colorante degradados por gramo (g) de sistema N-TiO₂/CVR, duplicado.

Porosidad	Masa_{sistema} (g)	mg_{NM} degradados	mg_{degradados}/g_{sistema}
30 ppi	0.198	0.11	0.56
30 ppi	0.158	0.10	0.63

4.2.2 Efecto del número de capas en la eficiencia de decoloración. Según lo observado en la Figura 8, cuando la espuma CVR es sumergida sólo una vez en el sol de N-TiO₂ y luego sinterizada a 400 °C, el sistema presenta una eficiencia de degradación de 20%. Este resultado permite inferir que, una única inmersión de las espumas en el sol no es suficiente para alcanzar una alta eficiencia de degradación. Por otro lado, cuando la espuma CVR fue sumergida 3 veces en el sol, la eficiencia de degradación alcanzó el valor máximo de 89%,

debido a la deposición homogénea del recubrimiento, como fue discutido en la sección 4.1.

Figura 9. Efecto del número de inmersiones en la decoloración de la solución de NM.



Resulta interesante que, cuando se repitió el proceso de inmersión y secado por 5 veces, la eficiencia de degradación disminuyó a 50%. Este resultado contradice la hipótesis inicial en la cual, al aumentar el número de inmersiones de la espuma en el sol, se depositaría una mayor cantidad de película involucrada en los procesos fotocatalíticos; por lo que se esperaba una alta cinética de reacción para la espuma sumergida 5 veces en el sol. Sin embargo, tal discordancia ya ha sido reportada por otros autores^{38,39}, los cuales han

³⁸ GOLESTANI-FARD, Farhad, *et al.* Development of TiO₂ thin films on stainless steel via sol spraying with emphasis on microstructural evolution and photocatalytic activity. *Applied Surface Science*. 2015, vol. 357, pp. 1902–1910.

³⁹ WANG. Óp. Cit.

observado que, un aumento excesivo en el espesor de las películas de N-TiO₂ induce una alta formación de grietas durante su sinterización, lo cual conlleva a la ruptura y desprendimiento de los recubrimientos desde el sustrato. Estos resultados presentan relación con la micrografía SEM del sistema N-TiO₂/CVR inmerso 5 veces, Fig. 3c, en la cual se observa una baja deposición del recubrimiento responsable de la adsorción y degradación del colorante, perjudicando la actividad del sistema. En la Tabla 3, se presentan los cocientes de normalización calculados en función de esta variable, encontrando la mayor relación para el sistema de 3 capas (0.56). Por lo anterior, es evidente que los sistemas N-TiO₂/CVR desarrollados presentan la mejor eficiencia de degradación cuando son inmersos 3 veces en el sol.

Tabla 3. Miligramos (mg) de colorante degradados por gramo (g) de sistema N-TiO₂/CVR en función del número de capas.

No. capas	Masa _{sistema} (g)	mg _{NM} degradados	mg _{degradados} /g _{sistema}
1	0.154	0.02	0.12
3	0.198	0.11	0.56
5	0.186	0.06	0.32

En síntesis, en el presente estudio se evaluó la influencia de las variables porosidad de las espumas y número de inmersiones en el sol en la actividad fotocatalítica de los sistemas N-TiO₂/CVR. Los resultados obtenidos mostraron que los sustratos CVR de porosidad 30 ppi recubiertos 3 veces con la película de N-TiO₂ presentan la mayor eficiencia en la remoción del colorante, alcanzando un 89% de naranja de metilo removido. Este resultado permite evidenciar que los sistemas N-TiO₂/CVR desarrollados presentan un gran potencial para ser empleados en el campo de limpieza de aguas como nuevos materiales descontaminantes.

5. CONCLUSIONES

Se depositaron recubrimientos de N-TiO₂ sobre soportes porosos de carbón vítreo reticulado, mediante métodos de impregnación, tratamiento hidrotermal y tratamiento térmico, obteniendo los sistemas N-TiO₂/CVR. Estos sistemas se postulan como nuevos materiales con aplicación en la descontaminación fotocatalítica de aguas. Las principales conclusiones del estudio son listadas a continuación:

1. Los sistemas desarrollados presentaron un comportamiento dual en el mecanismo de remoción del colorante, combinando los procesos de adsorción y degradación fotocatalítica. El proceso de adsorción presentó la mayor contribución en el mecanismo, debido a la carga superficial del colorante y el fotocatalizador, lo cual generó una interacción electrostática de alta intensidad, ocupando gran parte de los sitios activos en los que se llevan a cabo las reacciones de fotodegradación.
2. La porosidad de la plantilla polimérica y el número de inmersiones en el sol modifican la eficiencia de degradación del sistema, encontrando la mayor eficiencia cuando las espumas de porosidad 30 *ppi* son sumergidas 3 veces en el sol.
3. Se modificó satisfactoriamente el TiO₂ con nitrógeno, encontrando eficiencias de hasta 89% de colorante removido, usando 0.19 g del sistema N-TiO₂/CVR.

6. RECOMENDACIONES

- La evaluación de la capacidad de mineralización de los sistemas desarrollados N-TiO₂/CVR se debe complementar por medio de mediciones del *carbono orgánico total* (TOC) durante el ensayo.
- Complementar la caracterización de los materiales desarrollados mediante ensayos FT-IR y cálculo del área electroquímica.
- Optimizar las variables de fabricación de los sistemas N-TiO₂/CVR desarrollados, incluyendo: viscosidad del sol, tiempo de impregnación en el vacío y pH de la solución problema.
- Realizar un estudio enfocado en modificar las propiedades superficiales de las espumas CVR, a fin de obtener sustratos carbonosos con una capacidad de adsorción mejorada.

BIBLIOGRAFÍA

ANIA, Conchi, *et al.* Carbon foams as catalyst supports for phenol photodegradation. *Journal of Hazardous Materials*. 2010, vol. 184, pp. 843–848.

BAKAR, Shahzad Abu. Nitrogen-doped titanium dioxide: An overview. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2016, vol. 27, pp. 1–29.

CASTELLANOS, Leonardo. Estudio electroquímico de las propiedades foto-electrocatalíticas bajo luz visible de películas de óxido de titanio dopado con nitrógeno y flúor en la oxidación de cianuro. Trabajo de grado MSc. Ingeniería de Materiales. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2015. 116p.

CHEN, Chun-Yi, *et al.* Mechanistic Insights into Photodegradation of Organic Dyes Using Heterostructure Photocatalysts. *Catalysts*. 2019, vol. 9, pp. 430–462.

DILLON, Ro, *et al.* Use of Raman scattering to investigate crystallite formation in as-deposited and annealed carbon films. *Physical Review B*. 1984, vol. 29, nro. 6, pp. 3482–3489.

FERREIRA, Neidênei Gomes, *et al.* Raman validity for crystallite size L_a determination on reticulated vitreous carbon. *Applied Surface Science*. 2007, vol. 254, nro. 2, pp. 600–603.

FUJISHIMA, Akira, *et al.* TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*. 2008, vol. 63, pp. 515–582.

GOLESTANI-FARD, Farhad, *et al.* Development of TiO₂ thin films on stainless steel via sol spraying with emphasis on microstructural evolution and photocatalytic activity. *Applied Surface Science*. 2015, vol. 357, pp. 1902–1910.

HU, Zhongua, *et al.* Degradation of methyl orange by composite photocatalysts nano-TiO₂ immobilized on activated carbons. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, vol. 169, pp. 1061–1067.

KAVAN, Ladislav, *et al.* Raman spectra of titanium dioxide (anatase, rutile) with identified oxygen isotopes (16,17,18). *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012, vol. 14, pp. 14567–14572.

KHAN, Mohammad Mansoob, *et al.* Nitrogen-doped titanium dioxide (N-doped TiO₂) for visible light photo catalysis. *New Journal of Chemistry*. 2016, vol. 40, nro. 4, pp. 3000–3009.

KUMAR, Azad. A review on the factors affecting the photocatalytic degradation of hazardous materials. *Material Science & Engineering International Journal*. 2017, vol. 1, nro. 3, pp. 106–114.

MALDONADO, Francisco, *et al.* New carbon xerogel-TiO₂ composites with high performance photocatalysts for dye mineralization. *Applied Cat. B: Environm.* 2017, vol. 201, pp. 29–40.

MATOS, Juan, *et al.* Effect of the type of activated carbons on the photocatalytic degradation of organic pollutants by UV-irradiated titania. *Journal of Catalysis*. 2001, vol. 200. p. 10–20.

NAKATA, Kazuya, *et al.* TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2012, vol. 13, pp. 169–189.

NIU, Ping. Photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous TiO₂ suspensions. *Asian Journal of Chemistry*. 2013, vol. 25, nro. 2, pp. 1103–1006.

ÓRFÃO, José Melo. Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons: Influence of pH. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2009, vol. 296, nro. 2, pp. 480–489.

PARK, Seul Ji, *et al.* TiO₂ photocatalyst for water treatment applications. *Journal of Industrial Engineering Chemist*. 2013, vol. 59, nro. 6, pp. 1761–1769.

PILLAI, Suresh, *et al.* Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts. *Journal of Photochemistry C: Photochemistry Reviews*. 2015, vol. 25, pp. 1–29.

QIAN, Xufang, *et al.* Mesoporous TiO₂ films coated on carbon foam waste polyurethane for enhanced photocatalytic oxidation of VOCs. *Applied Cat. B: Environm.* 2017, vol. 212, p. 1–6.

TERÁN, Natalia. Desarrollo de andamios de carbón vítreo reticulado a partir de sacarosa para aplicaciones en ingeniería de tejido óseo. Trabajo de grado MSc. Ingeniería de Materiales. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2018. 97p.

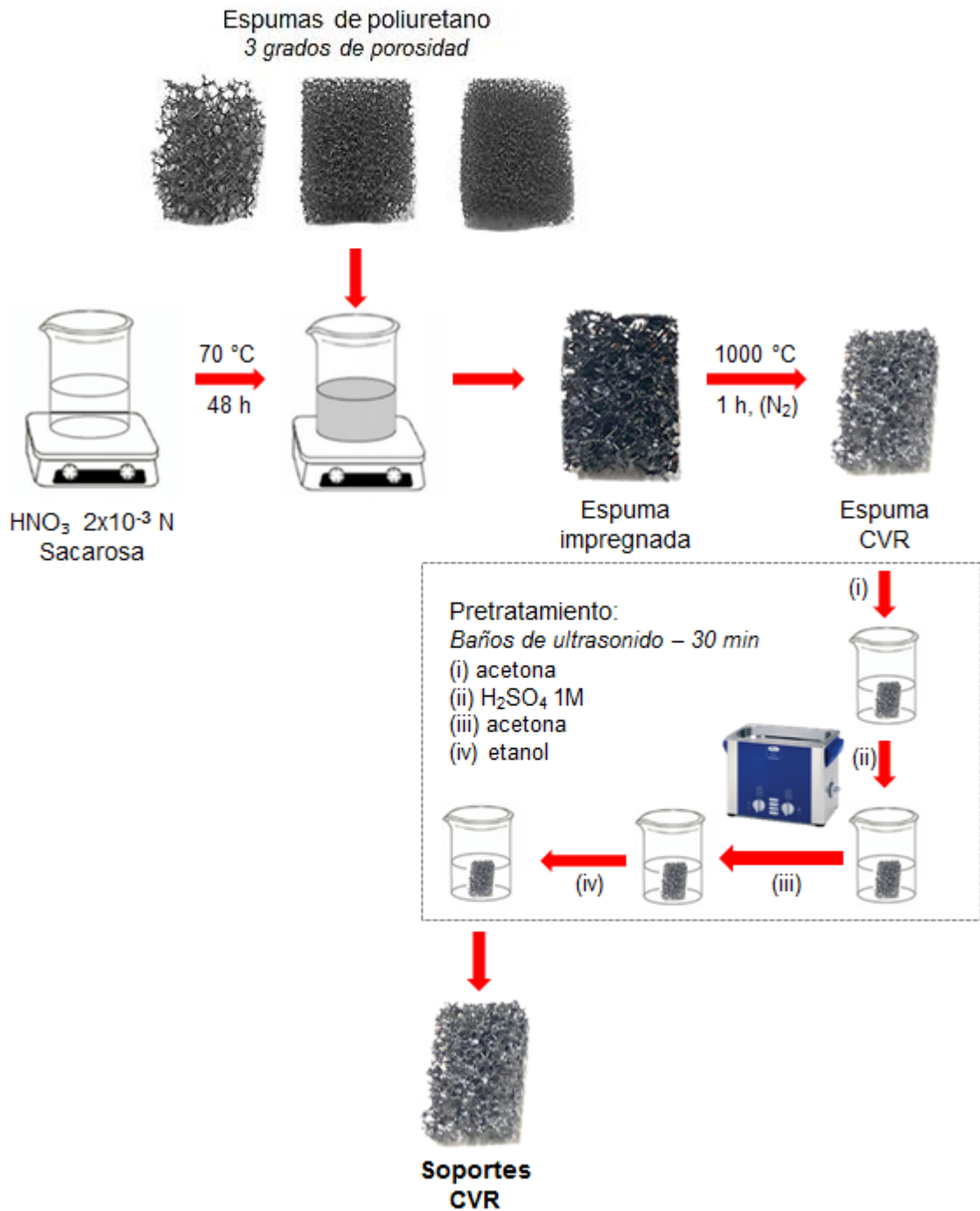
WANG, Chuang, *et al.* Preparation of carbon foam-loaded nano-TiO₂ photocatalyst and its degradation on methyl orange. *Surfaces and Interfaces*. 2017, vol. 7. pp. 116–124.

WWAP, TNB. Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2018. París, 2018, pp. 6–12.

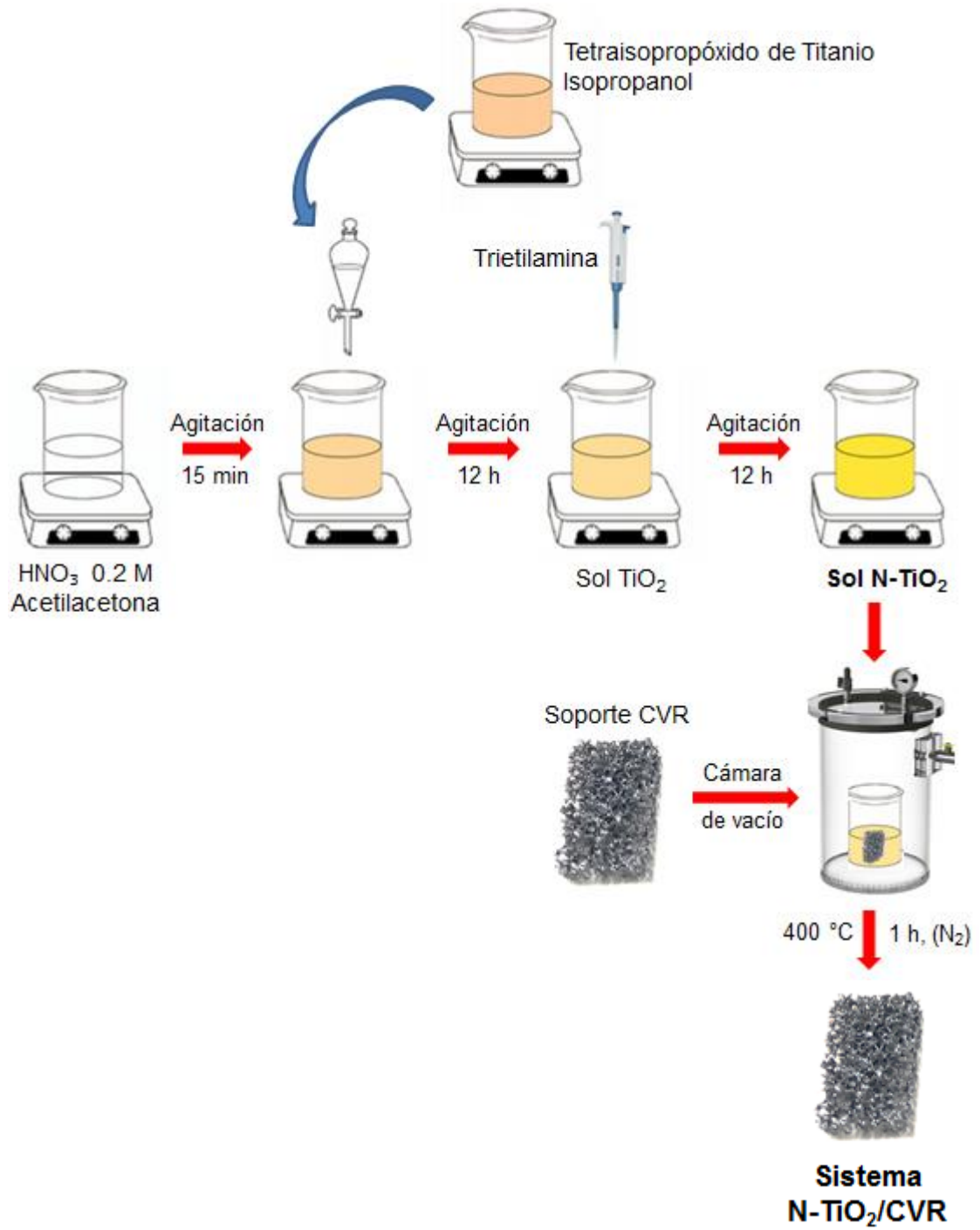
YI, Guiyun, *et al.* Preparation of TiO₂/AC composites for photocatalytic degradation of RhB under UV light Irradiation. *Journal of Nanomaterials*. 2016, vol. 2016, pp. 6–7.

ANEXOS

ANEXO A. Metodología desarrollada para la fabricación de los sustratos porosos de carbón vítreo reticulado.



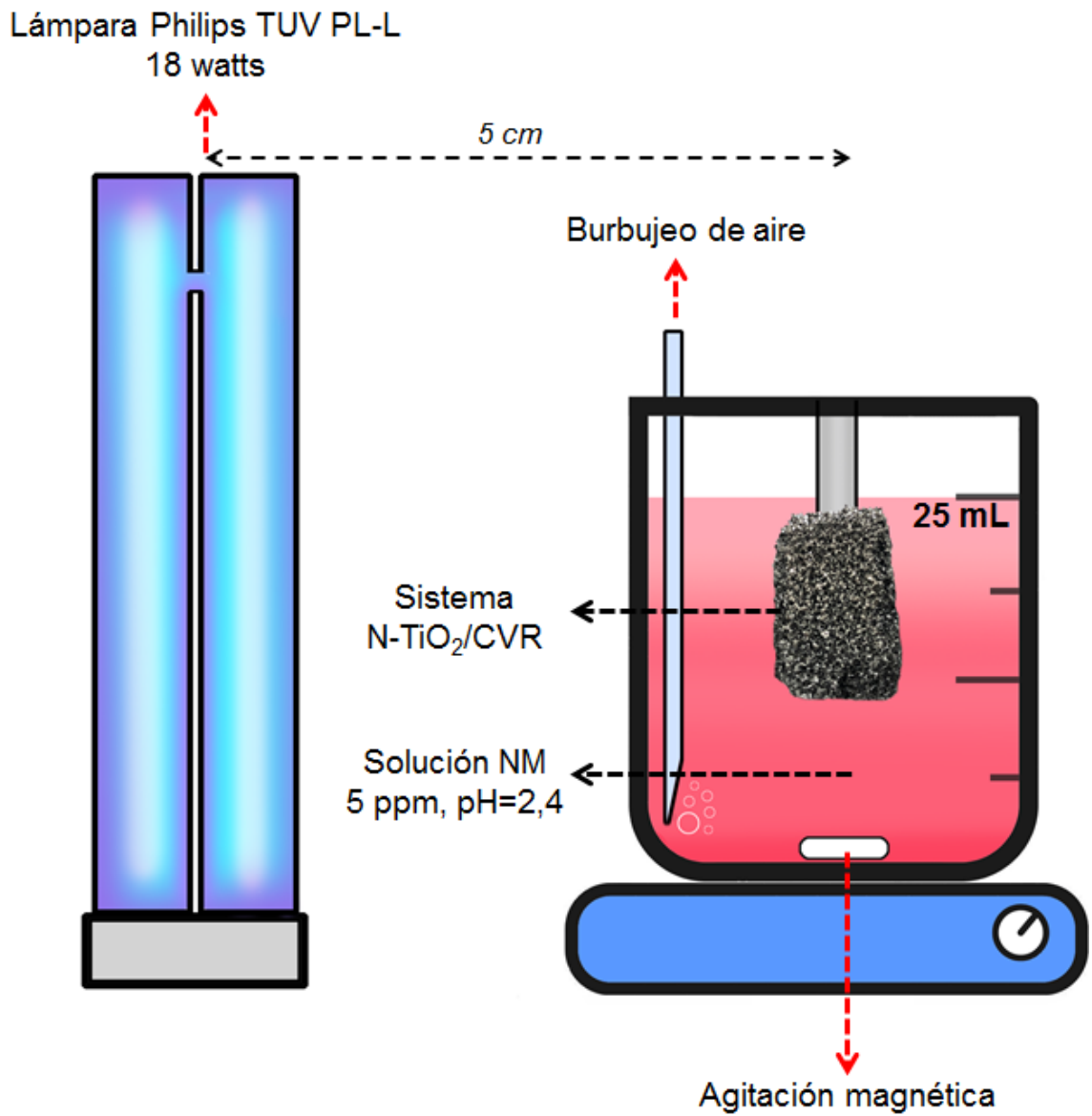
ANEXO B. Metodología desarrollada para el desarrollo de los sistemas N-TiO₂/CVR.



ANEXO C. Fotografía digital de los sistemas desarrollados en sus diferentes etapas.



ANEXO D. Representación gráfica del montaje experimental utilizado para la degradación del colorante.



ANEXO E. Curva de calibración para la solución de naranja de metilo 5 ppm utilizada.

