

Desarrollo de películas adsorbentes y fotocatalíticas de TiO_2 -acetato de celulosa

Development of adsorbent and photocatalytic films of TiO_2 -cellulose acetate

S. Estrada Flores ^a, M.F. Herrera Pérez ^b, M. Avalos Cárdenas ^b, A. Martínez-Luévanos ^{a,*}
E.N. Aguilera González ^a

^a Departamento de Materiales Cerámicos Avanzados y Energía, Universidad Autónoma de Coahuila, 25280, Saltillo, Coahuila, México.

^b Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, 25280, Saltillo, Coahuila, México.

Resumen

El objetivo de este trabajo fue la obtención de un material de óxido de titanio-acetato de celulosa (TiO_2 -AC) en forma de película, con propiedades adsorbentes y fotocatalíticas. Se utilizó azul de metileno (AM) como modelo en las pruebas de adsorción y fotocatalisis bajo irradiación solar. Los resultados de la caracterización morfológica y óptica de las muestras indican que se obtuvieron películas blancas, flexibles y porosas, con una banda prohibida de energía de 3.15 eV. Los resultados de la caracterización química y estructural indican que la película es un compuesto TiO_2 -AC, resultando de la interacción de los grupos acetil del polímero con el grupo OH presente en el TiO_2 . Los resultados de la evaluación de las nanopartículas de TiO_2 y de la película TiO_2 -AC indican que la adsorción de AM es bien modelada por la isoterma de Langmuir. Los valores de las constantes de velocidad de remoción de AM son mayores en un orden de magnitud que los valores de las constantes de velocidad de fotodegradación, debido a la funcionalidad dual adsorbente/fotocatalizador de ambas muestras.

Palabras Clave:

Acetato de celulosa, Adsorción, Anatasa, Fotocatalisis, Cinética, Óxido de titanio, Remoción.

Abstract

The objective of this work was to obtain a composite titanium oxide-cellulose acetate (TiO_2 -AC) material in film form, with adsorbent and photocatalytic properties. Methylene blue (AM) dye was used as a model in adsorption and photocatalysis tests under natural solar irradiation. The results of the morphological and optical characterization of the samples indicate that white, flexible and porous films were obtained, with a energy band gap of 3.15 eV. The results of the chemical and structural characterization indicate that the film is a TiO_2 -AC composite, resulting from the interaction between the acetyl groups of the polymer and the tinalol group of TiO_2 . The evaluation results of TiO_2 nanoparticles and TiO_2 -AC film indicate that AM adsorption is well modeled by the Langmuir isotherm. The values of the AM removal rate constants are higher by an order of magnitude than the values of the photodegradation rate constants, due to the dual adsorbent/photocatalyst functionality of both samples.

Keywords:

Adsorption, Anatase, Cellulose acetate, Film, Kinetics, Photocatalysis, Titanium oxide, Removal.

1. Introducción

El TiO_2 es un material ampliamente utilizado en la actualidad para aplicaciones medioambientales, tales como la fabricación de celdas solares (Joshy et al., 2022), sensores de gases (Tian et al., 2021), y la remoción de contaminantes de medios acuosos mediante técnicas como la adsorción y la fotocatalisis (Jaramillo-Fierro & Cuenca, 2024; Maria Ulfa, Hafid Al Afif, Teguh Endah Saraswati, 2022; Srivastava, 2024). Su amplio uso en este tipo de aplicaciones se debe a que no es tóxico y presenta una gran estabilidad química. Adicionalmente, generalmente posee defectos en su estructura, como vacancias de oxígeno, que ayudan a incrementar el transporte de electrones (Ali et al., 2018). No obstante a lo anterior, el uso de TiO_2 en forma de polvo para remover contaminantes del agua tiene una gran desventaja, ya que las partículas del TiO_2 son fácilmente dispersables en agua,

especialmente si son de tamaño nanométrico, ocasionando que sean difícilmente recuperadas de este medio (Abram & Drazic, 2021). Para solucionar este problema, se han planteado diversas estrategias como el desarrollo de recubrimientos de este óxido sobre sustratos, como el vidrio (Akkaya Arter, 2016), o la fabricación de soportes poliméricos (Zakria et al., 2021), de tal manera que estos puedan introducirse y recuperarse fácilmente de los medios acuosos, sin tener pérdidas del semiconductor. En cuanto a los soportes de las partículas de TiO_2 , se han utilizado diversos polímeros para inmovilizarlas, tales como quitosano, alcohol polivinílico, poliuretano, y algunos polímeros semiconductores como la polianilina (Davari et al., 2024; Palliyalil et al., 2022; Sharma et al., 2021). De entre estos soportes, los polímeros derivados de la celulosa destacan debido a su capacidad para formar películas flexibles y sus buenas propiedades mecánicas (Hokkanen et al., 2016), lo que facilita su

*Autor para la correspondencia: aml15902@uadec.edu.mx

Correo electrónico: aml15902@uadec.edu.mx (Antonia Martínez-Luévanos), sofiaestrada@uadec.edu.mx (Sofía Estrada-Flores), elsaaquilera@uadec.edu.mx (Elsa Nadia Aguilera-González), fernanda-herrera@uadec.edu.mx (María Fernanda Herrera Pérez), m_avalos@uadec.edu.mx (Mariana Avalos Cárdenas).

manejo y recuperación en los procesos de adsorción y fotocatalisis.

A pesar de que existen numerosos reportes de la fabricación de materiales con TiO_2 y acetato de celulosa, la mayoría de ellos han sido evaluados como membranas semipermeables o permeables, y en algunos casos se ha reportado la retención de metales pesados en este tipo de materiales (Marinho et al., 2017; ZabihiSahebi et al., 2019), cuando se usan en el tratamiento de agua para eliminar o reducir la toxicidad. Por otra parte, las nanopartículas de TiO_2 , fase anatasa, también pueden adsorber moléculas orgánicas, pero son reconocidas principalmente por su gran eficiencia fotocatalítica; el gran problema con estas nanopartículas es que solo se activan de manera eficiente con luz ultravioleta y son de difícil recuperación/remoción del medio acuoso.

Por lo anterior, el objetivo principal de esta investigación es desarrollar compósitos a base de nanopartículas de TiO_2 (fase anatasa) y acetato de celulosa, en forma de películas flexibles, de fácil recuperación y que también puedan ser fotoactivadas bajo irradiación solar natural.

2. Desarrollo experimental

2.1 Reactivos

Se utilizó una muestra de TiO_2 , fase anatasa, obtenida previamente por un método reportado por este grupo, conformada por nanopartículas esféricas de 15.65 nm, que forman aglomerados esféricos con un tamaño promedio de partícula de 738.10 nm (Estrada-Flores et al., 2020). También se utilizó acetato de celulosa (P.M. 50,000, Sigma-Aldrich), acetona (Faga Lab 99%), etanol anhidro (Jalmek), agua desionizada (Jalmek), azul de metileno (AM, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{ClS}$, Aldrich 99%) e hidróxido de sodio (NaOH, Aldrich).

2.2 Preparación de las películas compuestas de TiO_2 -AC y TiO_2 -AC2

Se preparó una solución disolviendo 1 g de acetato de celulosa en 20 ml de acetona a temperatura ambiente. Simultáneamente, se preparó una suspensión de 0.1 g TiO_2 en 5 ml de etanol, la cual se mezcló con la solución de acetato de celulosa, agitando vigorosamente con un dispersor a 2000 rpm (Ultra-Turrax, modelo T 25 digital) durante 5 minutos. Después de 30 minutos de agitación, la mezcla se vació en cajas Petri de 12 cm de diámetro y se procedió a evaporar los solventes en una estufa de vacío (Jelo Tech, modelo OV - 11) a 25 °C durante 12 horas. La muestra así obtenida, se le identificó como TiO_2 -AC. La muestra TiO_2 -AC2 se obtuvo de manera similar, con la excepción de que las partículas de TiO_2 se adicionaron directamente en la solución de acetato de celulosa.

2.3 Caracterización

Las muestras obtenidas se caracterizaron mediante espectroscopia infrarroja utilizando un equipo Thermo Scientific modelo Nicolet iS10; para la caracterización estructural se obtuvieron los difractogramas de las muestras utilizando un equipo Rigaku, modelo Ultima IV (configuración Bragg - Brentano, 10 - 80 °, velocidad de 10 °/min, Cu α , detector D/teX). Las micrografías de las muestras fueron obtenidas mediante un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-7800F. La brecha de energía prohibida o *band gap* óptico se determinó a partir de los espectros de absorbancia de las muestras, para lo cual se utilizó un equipo Perkin Elmer, Lambda 35, con esfera de integración.

2.4 Pruebas de adsorción

Se utilizó una molécula modelo (el colorante AM) para evaluar la capacidad de adsorción del material, en ausencia de luz. Se prepararon distintas soluciones de AM con concentraciones entre 50 y 200 ppm. Se ajustó el pH de la solución a 8, con la adición de gotas de una solución de NaOH 0.01 M, y se colocaron 20 ml de esta solución de AM en matraces Erlenmeyer de 75 ml, los cuales se dejaron en una incubadora a una temperatura de 25 °C por 20 minutos. Posteriormente, los materiales sintetizados se pusieron en contacto con la solución, de tal manera que en cada matraz la concentración de TiO_2 fuera de 1 g/L. El tiempo de adsorción fue de 24 horas. Al término de este tiempo, se tomó una alícuota de 2 ml, y se le midió la absorbancia con un espectrofotómetro ultravioleta - visible, a una longitud de onda de 664 nm. Para determinar la cantidad de AM adsorbida se utilizó la Ecuación 1, donde C_{ads} es la cantidad en mg de AM adsorbidos, $AM_{inicial}$ y AM_{final} son las concentraciones inicial y final de azul de metileno en solución, en ppm. Para calcular el porcentaje de AM adsorbido se utilizó la Ecuación 2, donde C_{ads} es la cantidad en mg de AM adsorbidos y $C_{inicial}$ es la cantidad en mg de AM presentes en la solución al inicio de la prueba. El volumen de la solución de AM fue de 0.02 L. La capacidad máxima de adsorción, q_m , se calculó despejándola de la ecuación de Langmuir (Ecuación 3), donde q_{eq} es la cantidad de mg de AM adsorbidos en el equilibrio en un gramo de material adsorbente (mg/g), C_{eq} es la concentración de AM que queda en solución en el equilibrio, expresada en ppm, y K_L es la constante de Langmuir, expresada en L/mg.

$$C_{ads}(mg) = \frac{[AM_{inicial} - AM_{final}]mg}{L} * 0.02 L \quad (1)$$

$$\%Adsorción = \frac{C_{ads}}{C_{inicial}} * 100\% \quad (2)$$

$$\frac{1}{q_{eq}} = \frac{1}{K_L q_m C_{eq}} + \frac{1}{q_m} \quad (3)$$

Pruebas de fotocatalisis. Para evaluar el carácter fotocatalítico de las muestras se utilizó una solución de AM de 20 ppm y se ajustó a un pH de 8 con una solución de NaOH 0.01 M. Se colocaron 50 ml de la solución en matraces Erlenmeyer de 75 ml y se adicionaron los materiales a evaluar (partículas manométricas de muestra de TiO_2 o película de TiO_2 -AC o película de TiO_2 -AC2). Se utilizó radiación solar natural en todas las pruebas (834.5 W/m^2). Este valor resultó de promediar los valores de la irradiación durante dos horas (de 12 h a 14 h, durante los días 29, 30 y 31 de mayo de 2023), los cuales se obtuvieron de la página <https://wunderground.com/hourly/mx/saltillo>. A cada cierto tiempo de irradiación preestablecido, se tomó una alícuota de 2 ml y se le midió la absorbancia a 664 nm.

3. Resultados y discusión

3.1 Síntesis y caracterización de las muestras de TiO_2 -Acetato de celulosa

En la Figura 1A se presentan los espectros FTIR-ATR de las muestras TiO_2 -AC y TiO_2 -AC2; los espectros de infrarrojo del TiO_2 y del acetato de celulosa se incluyen con fines de comparación. En los espectros FTIR-ATR de las muestras TiO_2 -AC y TiO_2 -AC2 no es posible apreciar las bandas típicas del TiO_2 de los estiramientos de los enlaces de Ti-O y O-H, este último correspondiente a los grupos hidroxilos superficiales; únicamente se pueden observar las bandas típicas del acetato de celulosa. En la Figura 1B se presenta la estructura química del acetato de celulosa. Para analizar más detenidamente las bandas de absorción

de los estiramientos O-H del grupo hidroxilo, del C-O y CH-OH presentes en los espectros, tanto de la muestra AC como en los espectros de las muestras TiO_2 -AC y TiO_2 -AC2, se realizó una amplificación, tal como se observa en la Figura 1C, en la que se pueden observar con mayor claridad estas bandas. La banda de 3494 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del enlace O-H de los grupos -OH del acetato de celulosa se desplaza ligeramente a números de onda mayores; esto puede ser debido a una interacción entre estos grupos con el grupo -OH presentes en la superficie del TiO_2 . También se observan las bandas de absorción en 2937 y 1431 cm^{-1} correspondientes al estiramiento del enlace C-H, así como la banda de 1735 cm^{-1} correspondiente a la vibración del enlace C-O del grupo -COO, la cual también se desplaza ligeramente. En el espectro de la muestra TiO_2 -AC se observa el desplazamiento de la banda de 1215 cm^{-1} que corresponde al enlace C-O de la unión de la celulosa con el grupo acetil. Por lo anterior, puede decirse que existe una interacción entre el TiO_2 y los grupos -COOH y -OH del acetato de celulosa (Candido et al., 2017; Pandelet et al., 2017; Rajesha et al., 2017).

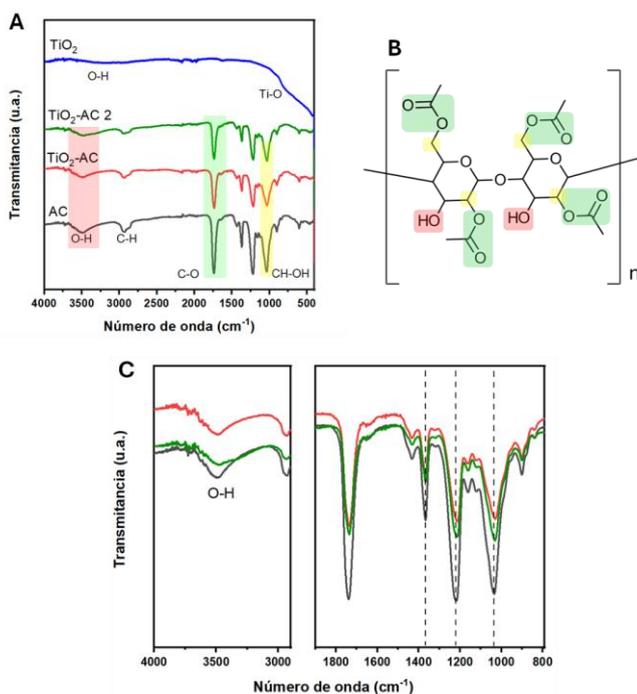


Figura 1: (A) Espectros de infrarrojo del TiO_2 , del acetato de celulosa "AC" y de las muestras TiO_2 -AC y TiO_2 -AC2. (B) Estructura química del acetato de celulosa. (C) Ampliación de los espectros de las muestras AC y TiO_2 -AC2.

La muestra TiO_2 -AC2 se obtuvo con forma de película con gran fragilidad, cualitativamente heterogénea a simple vista, lo cual se debe a que las partículas de TiO_2 se adicionaron directamente a la disolución del acetato de celulosa, sin previa dispersión, por lo que se le descartó para continuar con su caracterización y evaluación en las pruebas de adsorción y fotodegradación de AM. En la Figura 2A se presenta una fotografía de la muestra TiO_2 -AC; se observa que es una película flexible. También se presenta una micrografía, tomada con un microscopio óptico (Figura 2B), en la que se puede observar que presenta una estructura porosa. En la Figura 2C se presenta una micrografía de la sección transversal de la película, la cual tiene un espesor promedio de $67.78\text{ }\mu\text{m}$. En la Figura 2D se puede observar que el polímero se encuentra envolviendo a las esferas de TiO_2 , formando así partículas con un núcleo cerámico y una coraza polimérica rugosa, las cuales tienen tamaños que varían desde 0.987 hasta $3.33\text{ }\mu\text{m}$. También se puede apreciar una cantidad de polímero que no envolvió a las partículas

cerámicas y que se encuentra como soporte poroso de las partículas de TiO_2 recubiertas.

Los difractogramas obtenidos mediante DRX de las muestras de TiO_2 y de la película de TiO_2 -AC se presentan en la Figura 3A. En el difractograma de la muestra de TiO_2 se confirma la presencia de la fase anatasa (PDF #21-1272). Por otra parte, en el difractograma de la película de TiO_2 -AC se observa un ligero desplazamiento en los picos de difracción de la anatasa hacia grados menores, esto es más notorio en el pico del plano (101), cuya amplificación se muestra en la Figura 3B; este desplazamiento puede asociarse con la modificación de la red cristalina del TiO_2 al formar un material compuesto con el acetato de celulosa. El desplazamiento observado hacia valores de 2 theta menores es consecuencia del aumento en la distancia entre los planos cristalinos de la anatasa en el compuesto, lo cual podría deberse a un cambio en los valores de los parámetros de red o a la expansión de la celda de la anatasa. Cabe destacar que no se presenta ningún otro polimorfo del TiO_2 .

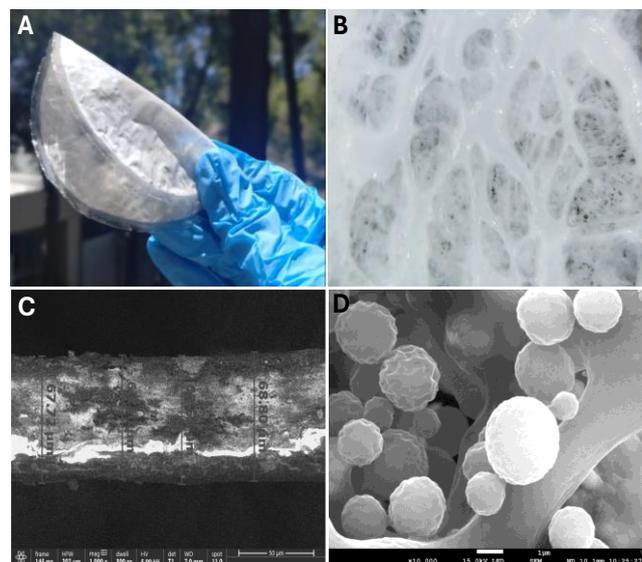


Figura 2: (A) Fotografía, (B) Micrografía óptica a 1000X, (C) Micrografía a 1000 X (sección transversal) y (D) Micrografía a 10000 X de la muestra TiO_2 -AC.

En el difractograma de la película de TiO_2 -AC también se observa un pico de difracción característico del acetato de celulosa semicristalina en valores de 2-theta de 18° . Adicionalmente, se observa alrededor de 10° de 2-theta a una pequeña señal característica de los grupos acetil. Otros trabajos han reportado el difractograma del acetato de celulosa, en el cual se observa una señal más intensa en el pico alrededor de 10° ; la disminución de la intensidad de este pico en el difractograma de la película de TiO_2 -AC obtenida en este trabajo, puede ser debido a que los grupos acetil han reaccionado con el TiO_2 y se forma un compuesto (Ezzat et al., 2024; Santos-Sauceda et al., 2021).

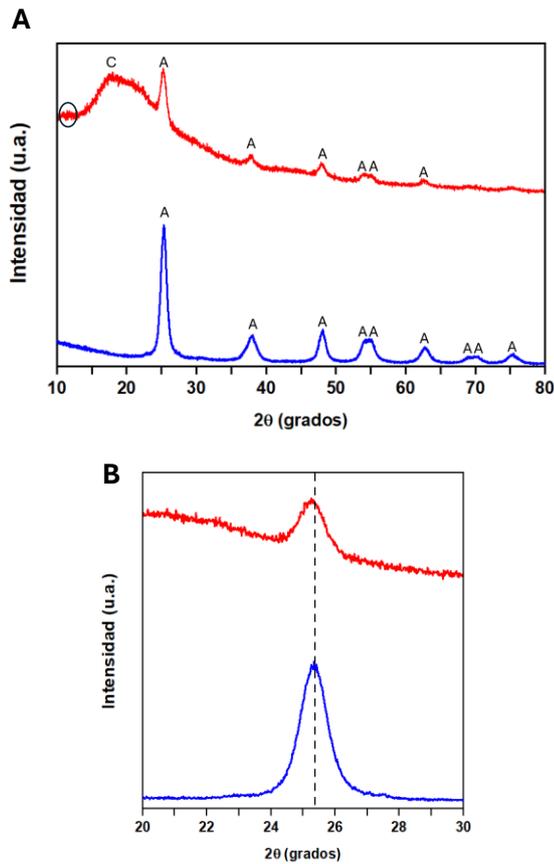


Figura 3: (A) Difractogramas de las muestras TiO_2 (azul) y TiO_2-AC (rojo). (B) Amplificación al pico del plano (101) correspondiente a los índices de Miller [101] de la anatasa.

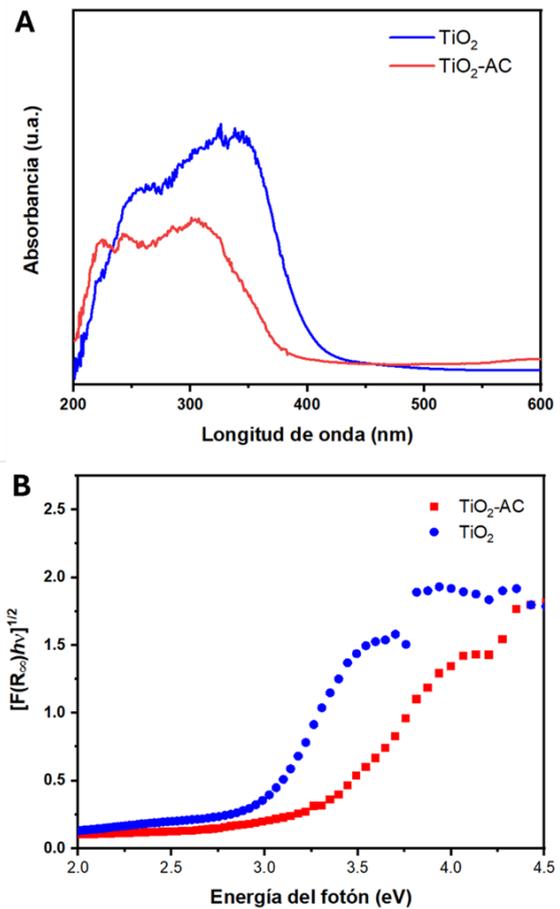


Figura 2: (A) Espectros de absorbancia y (B) Gráfico de Kubelka - Munk de las muestras TiO_2 y TiO_2-AC .

En la Figura 4A se presentan los espectros de absorción del TiO_2 y del material compuesto TiO_2-AC . Ambas muestras absorben luz principalmente en la región ultravioleta del espectro electromagnético; también absorben en la región visible y en la región del infrarrojo cercano, aunque con mucha menor intensidad. El cálculo de banda de energía prohibida o *band gap* del compuesto TiO_2-AC se determinó utilizando los datos de reflectancia difusa para graficar la función Kubelka - Munk, tal y como se muestra en la Figura 4B. Se tomó la región lineal de la gráfica y se determinó donde cruzaba con el eje de las abscisas para conocer el valor energético de la brecha prohibida, también conocida como *band gap*. Con fines comparativos se incluye el espectro de absorbancia en la Figura 4A y el gráfico Kubelka-Munk en la Figura 4B de la muestra de TiO_2 . Los resultados obtenidos fueron 2.97 eV y 3.15 eV para el TiO_2 puro y el material compuesto, respectivamente, lo cual indica que se debe utilizar preferentemente luz ultravioleta para activar a ambos materiales, previo a iniciar un proceso de fotocatalisis. No obstante, en los espectros de ambas muestras se observa que absorben fotones en menor magnitud en la región visible y en la región del infrarrojo cercano, lo cual sugiere que también podrían ser excitadas, pero con irradiación de menor energía, o bien, con irradiación solar natural, la cual incluye radiación ultravioleta, visible e infrarroja. El incremento en el valor del *band gap* al incorporar las nanopartículas de TiO_2 al acetato de celulosa puede ser debido a que el polímero, que recubre a las partículas del óxido, tal como se observa en la Figura 2D, dificulta el paso de luz o flujo de fotones para que sean absorbidos por el TiO_2 .

3.2. Evaluación de las muestras de TiO_2 -Acetato de celulosa en la remoción de AM

Tanto la película del material compuesto TiO_2-AC como sus precursores, fueron evaluados como adsorbentes. En la Figura 5A se presentan las isotermas de adsorción y el ajuste a la ecuación linealizada de Langmuir (Figura 5B). Los parámetros de la ecuación de Langmuir se muestran en la Tabla 1. Los valores del coeficiente de correlación lineal (R) fueron de 0.9920 y 0.9022, para la muestra de TiO_2 y el compuesto TiO_2-AC , respectivamente, indicando que la adsorción de AM en la muestra de TiO_2 es mejor modelada por la ecuación de Langmuir. La correlación lineal de los datos de adsorción experimentales con los calculados con la ecuación de Langmuir también indica que se ha llevado a cabo la formación de una monocapa sobre el adsorbente (Kaiblinger et al., 2024), y que las moléculas de AM han sido quimiadsorbidas. El valor de la constante termodinámica de adsorción (K_L) de AM en la muestra TiO_2 tiene un valor de 0.0117 L/mg, mientras que para el compuesto el valor de K_L es de 0.0021 L/mg.

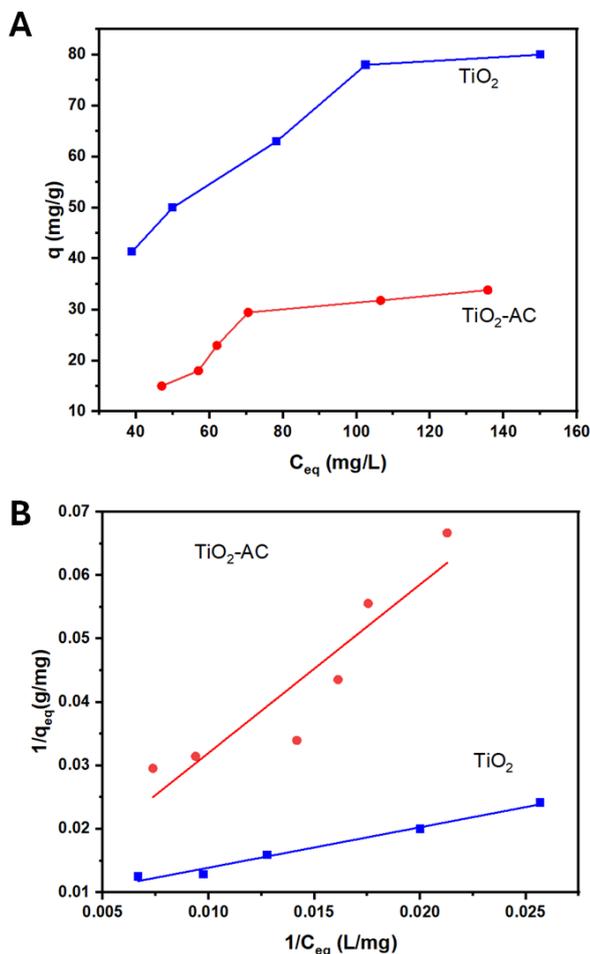


Figura 5: (A) Isotermas de adsorción de azul de metileno sobre TiO_2 y TiO_2-AC . (B) Ajustes a la ecuación de Langmuir de los datos de las isotermas.

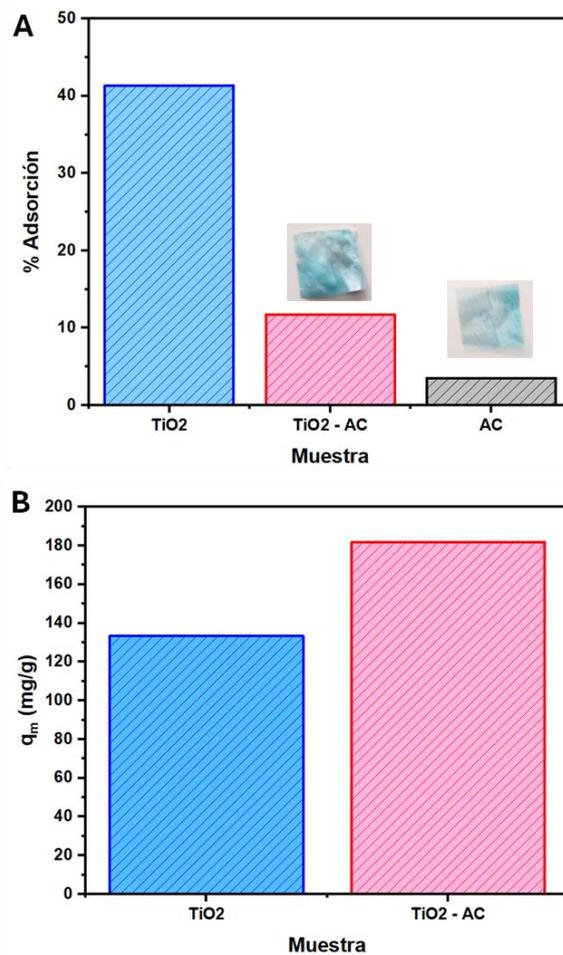


Figura 6: (A) Porcentajes de adsorción de AM y (B) capacidades máximas de adsorción, q_m , presentadas por los materiales sintetizados.

En la Figura 6A se presentan los porcentajes de adsorción logrados por cada uno de los materiales, los cuales fueron 41.36, 11.74 y 3.5% para el TiO_2 , el compuesto TiO_2-AC y la película de acetato de celulosa AC , respectivamente. A pesar de que el acetato de celulosa posee diversos grupos funcionales disponibles para la adsorción, se ha reportado que la eficiencia en la remoción de azul de metileno con materiales a base de acetato de celulosa está ligada con la morfología y estructura del polímero (Santos-Sauceda et al., 2021). Además de esto, la unión entre el TiO_2 y el acetato de celulosa a través de los grupos funcionales ya mencionados, ocasiona menor disponibilidad de estos grupos para la adsorción de las moléculas de AM, razón por la cual el porcentaje de adsorción en el compuesto es menor que en la muestra de TiO_2 . Al determinar la capacidad máxima de adsorción, q_m , (Figura 6B) utilizando la ecuación de la isoterma de Langmuir, se obtuvieron los valores de 181.81 y 133.33 mg/g para el TiO_2 y el compuesto TiO_2-AC , respectivamente. Otros materiales a base de acetato de celulosa han presentado capacidades máximas de adsorción de 32.85 mg/g (Elmaghraby et al., 2023) y 84.6 mg/g (Gaminian & Montazer, 2018), este último utilizando cuatro veces más cantidad de adsorbente, por lo que se puede decir que el compuesto TiO_2-AC aquí sintetizado tiene una mayor capacidad de adsorción de AM.

Los resultados de las pruebas de fotocatalisis con luz solar y de remoción de AM se presentan en la Figura 7. Para la remoción (adsorción + fotodegradación), los primeros 30 minutos de contacto de la solución de AM con el material en la oscuridad, son para asegurar la adsorción, y que al irradiar las soluciones, la cinética de fotodegradación sea más rápida, ya que se ha reportado que la fotocatalisis es un fenómeno superficial (Jin et al., 2014). En general, se observa que las cinéticas de remoción de AM con ambos materiales son mayores que las cinéticas de fotodegradación. La remoción total de AM fue de 79% y 49%, utilizando la muestra TiO_2 y TiO_2-AC , respectivamente. La adsorción previa de las moléculas de AM en ambos materiales favorece o crea un efecto sinérgico en la eficiencia fotocatalítica de ambos materiales. Es importante mencionar que, aunque la eficiencia de la muestra de TiO_2 para remover al AM es mayor que la del compuesto, es preferible utilizar este último por su fácil manejo y recuperación del medio acuoso.

Se realizó un análisis de la cinética del proceso, a partir de los datos presentados en las Figuras 7A y 7B, modelándolos con las ecuaciones cinéticas linealizadas de cero, primero y segundo orden, obteniendo un mejor ajuste lineal con la ecuación de orden cero. Las cinéticas de orden cero calculadas se presentan en las Figuras 8A y 8B, para el TiO_2 y para el compuesto TiO_2-AC , respectivamente.

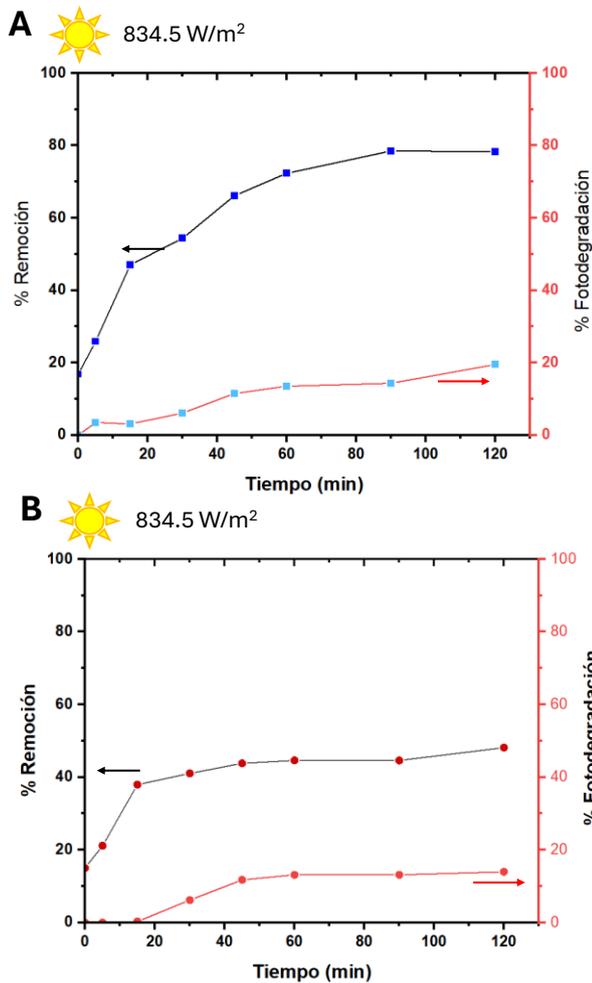


Figura 3: Cinéticas de remoción y de fotodegradación de AM con TiO_2 (A) y con el compuesto TiO_2-AC (B).

En la Tabla 1 también se presentan los valores de los parámetros cinéticos de la fotodegradación y de la remoción de azul de metileno. Todas las cinéticas de ajustan a la ecuación de velocidad de orden cero, como ya se mencionó. Los valores de las constantes de velocidad de remoción del AM por ambas muestras son mayores en un orden de magnitud que los valores de las constantes de velocidad de fotodegradación. Se ha reportado la fotodegradación de azul de metileno con TiO_2 y acetato de celulosa por Wang y colaboradores, quienes obtuvieron una degradación del 90% utilizando una lámpara de luz ultravioleta, a un tiempo de 240 minutos (Wang et al., 2015); Jin y colaboradores reportaron porcentajes de degradación entre el 40 y el 80% utilizando fuentes de luz ultravioleta a un tiempo de 180 minutos (Jin et al., 2014). Estos porcentajes de degradación son mayores al obtenido en este trabajo con el compuesto TiO_2-AC , lo cual se debe, entre otros factores, a que en esos trabajos usaron una fuente de mucho mayor energía, como lo es la luz ultravioleta. De Campos y colaboradores reportaron la degradación de AM con un compuesto de TiO_2 y acetato de celulosa bajo irradiación solar y concentraciones similares de AM, obteniendo un porcentaje de degradación mayor al 90%, sin embargo, la cantidad de catalizador utilizada fue 4 veces mayor a la utilizada en este trabajo (De Campos et al., 2013).

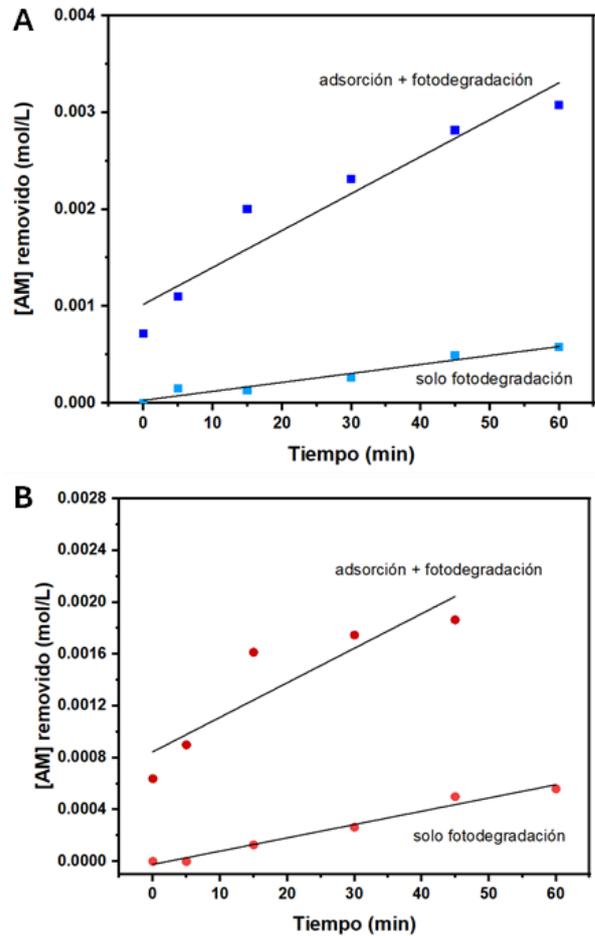


Figura 8: Ecuaciones cinéticas de orden cero para la remoción y de fotodegradación de AM con TiO_2 (A) y con el compuesto TiO_2-AC (B).

Tabla 1: Parámetros de Langmuir y parámetros cinéticos de la remoción y fotodegradación de AM con TiO_2 y con el compuesto TiO_2-AC .

| | | TiO_2 | TiO_2-AC |
|--|---------------|------------------------|----------------------|
| | | Parámetros de Langmuir | |
| | K_L (L/mg) | 0.0118 | 0.0021 |
| | q_m (mg/g) | 181.8181 | 133.3333 |
| | R^2 | 0.9841 | 0.8140 |
| | R | 0.9920 | 0.9022 |
| | | Parámetros cinéticos | |
| Remoción (adsorción + fotodegradación) | K (mol/L*min) | 3.8×10^{-5} | 2.6×10^{-5} |
| | R^2 | 0.9191 | 0.8095 |
| | R | 0.9587 | 0.8997 |
| Fotodegradación | K (mol/L*min) | 9.2×10^{-6} | 8.0×10^{-6} |
| | R^2 | 0.9522 | 0.9778 |
| | R | 0.9758 | 0.9888 |

4. Conclusiones

De acuerdo con los resultados de la caracterización por espectroscopia infrarroja y difracción de rayos X, es posible concluir que se logró la formación de un material compuesto mediante interacciones de los grupos acetil e hidroxilo del acetato de celulosa con el grupo hidroxilo presente en las nanopartículas de TiO₂. Las micrografías obtenidas indican la formación de una película con espesor de mm, homogénea y porosa, con partículas esféricas de TiO₂ recubiertas de polímero, lo que disminuyó el paso de los fotones, razón por la cual el valor de brecha energética prohibida es un poco mayor (3.15 eV) que el de las nanopartículas de TiO₂ (2.97 eV). No obstante, se obtuvieron buenos resultados de remoción total de azul de metileno. Es importante resaltar que la eficiencia total de remoción de AM está estrechamente ligada con la adsorción de AM, antes de la exposición de las soluciones a la luz solar natural. La fotodegradación y la remoción de AM en la muestra de TiO₂ y en el compuesto *TiO₂-AC* fue bien modelada por la ecuación cinética de orden cero; las constantes de velocidad de remoción son mayores que las de fotodegradación, hasta en un orden de magnitud. A pesar de que el porcentaje de remoción de AM con las nanopartículas de TiO₂ es mayor que el obtenido con el compuesto *TiO₂-AC*, el uso de este último es preferible por su fácil manejo y recuperación de los medios acuosos. Tanto la muestra de TiO₂ como el material compuesto *TiO₂-AC* pueden ser excelentes materiales para remover otros contaminantes de agua mediante adsorción y fotocatalisis con irradiación solar natural.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Autónoma de Coahuila por las facilidades brindadas para realizar esta investigación.

Conflicto de intereses

Los autores declaran que no existen conflictos de intereses.

Referencias

- Abram, A., & Drazic, G. (2021). Structural properties of hydrothermally-prepared boehmite/TiO₂ coatings. *Open Ceramics*, 7, 100153. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2021.100153>
- Akkaya Arer, Ü. Ö. (2016). Optical and structural properties of sol-gel derived brookite TiO₂-SiO₂ nano-composite films with different SiO₂:TiO₂ ratios. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 127(16), 6439–6445. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.04.038>
- Ali, I., Suhail, M., Alothman, Z. A., & Alwarthan, A. (2018). Recent advances in syntheses, properties and applications of TiO₂ nanostructures. *RSC Advances*, 8(53), 30125–30147. <https://doi.org/10.1039/c8ra06517a>
- Candido, R. G., Godoy, G. G., & Gonc, A. R. (2017). Characterization and application of cellulose acetate synthesized from sugarcane bagasse. *Carbohydrate Polymers*, 167, 280–289.
- Davari, N., Falletta, E., Bianchi, C. L., Yargeau, V., & Boffito, D. C. (2024). TiO₂ nanotubes immobilized on polyurethane foam as a floating photocatalyst for water treatment. *Catalysis Today*, 436(October 2023), 114725. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2024.114725>
- De Campos, E. A., De Campos, S. D., Roos, A. A., De Souza, B. V. C., Schneider, J. M., Uliana, M. B., & De Oliveira, R. C. (2013). Titanium dioxide dispersed on cellulose acetate and its application in methylene blue photodegradation. *Polymers and Polymer Composites*, 21(7), 423–430. <https://doi.org/10.1177/096739111302100703>
- Elmaghraby, N. A., Omer, A. M., Kenawy, E. R., Gaber, M., Hassaan, M. A., Ragab, S., Hossain, I., & Nembr, A. El. (2023). Electrospun cellulose acetate/activated carbon composite modified by EDTA (rC/AC-EDTA) for efficient methylene blue dye removal. *Scientific Reports*, 13, 1–16. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-36994-5>
- Estrada-Flores, S., Martínez-Luévanos, A., Perez-Berumen, C. M., García-Cerda, L. A., & Flores-Guia, T. E. (2020). Relationship between morphology, porosity, and the photocatalytic activity of TiO₂ obtained by sol-gel method assisted with ionic and nonionic surfactants. *Boletín de La Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio*, 59(5), 209–218. <https://doi.org/10.1016/j.bsecev.2019.10.003>
- Ezzat, D., Youssif, M., Elhaes, H., & El-Nahass, M. (2024). XRD and UV-Vis studies of cellulose acetate film blended with different concentrations of nano-metal oxide. *Optical and Quantum Electronics*, 56(5), 1–21. <https://doi.org/10.1007/s11082-024-06480-x>
- Gaminian, H., & Montazer, M. (2018). Carbon black enhanced conductivity, carbon yield and dye adsorption of sustainable cellulose derived carbon nanofibers. *Cellulose*, 25(9), 5227–5240. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1929-6>
- Hokkanen, S., Bhatnagar, A., & Sillanpää, M. (2016). A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity. *Water Research*, 91, 156–173. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.008>
- Jaramillo-Fierro, X., & Cuenca, G. (2024). Enhancing Methylene Blue Removal through Adsorption and Photocatalysis—A Study on the GO/ZnTiO₃/TiO₂ Composite. *International Journal of Molecular Sciences*, 25(8), 1–27. <https://doi.org/10.3390/ijms25084367>
- Jin, X., Xu, J., Wang, X., Xie, Z., Liu, Z., Liang, B., Chen, D., & Shen, G. (2014). Flexible TiO₂/cellulose acetate hybrid film as a recyclable photocatalyst. *RSC Advances*, 4(25), 12640–12648. <https://doi.org/10.1039/c3ra47710j>
- Joshy, D., Narendranath, S. B., Ismail, Y. A., & Periyat, P. (2022). Recent progress in one dimensional TiO₂ nanomaterials as photoanodes in dye-sensitized solar cells. *Nanoscale Advances*, 73, 5202–5232. <https://doi.org/10.1039/d2na00437b>
- Kaiblinger, N., Hahn, R., Beck, J., Wang, Y., & Carta, G. (2024). Direct calculation of the equilibrium composition for multi-component Langmuir isotherms in batch adsorption. *Adsorption*, 30(1), 51–56. <https://doi.org/10.1007/s10450-023-00429-4>
- Maria Ulfa, Hafid Al Afif, Teguh Endah Saraswati, and H. B. (2022). Fast Removal of Methylene Blue via Adsorption-Photodegradation. *Materials*, 15, 5471.
- Marinho, B. A., Cristóvão, R. O., Djellabi, R., Loureiro, J. M., Boaventura, R. A. R., & Vilar, V. J. P. (2017). Photocatalytic reduction of Cr (VI) over TiO₂ -coated cellulose acetate monolithic structures using solar light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 203, 18–30.
- Palliyalil, S., Chola, R. K. V., Vigneshwaran, S., Poovathumkuzhi, N. C., Chelaveettil, B. M., & Meenakshi, S. (2022). Ternary system of TiO₂ confined chitosan-polyaniline heterostructure photocatalyst for the degradation of anionic and cationic dyes. *Environmental Technology and Innovation*, 28, 102586. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102586>
- Pandele, A. M., Comanici, F. E., Carp, C. A., Miculescu, F., Voicu, S. I., Thakur, V. K., & Serban, B. C. (2017). Synthesis and characterization of cellulose acetate-hydroxyapatite micro and nano composites membranes for water purification and biomedical applications. *Vacuum*, 146, 599–605.
- Rajesh, B. J., Vishaka, V. H., Balakrishna, G. R., Padaki, M., & Nazri, N. A. M. (2017). Effective composite membranes of cellulose acetate for removal of benzophenone-3. *Journal of Water Process Engineering*. <https://doi.org/10.1016/j.jpwe.2017.06.003>
- Santos-Sauceda, I., Castillo-Ortega, M. M., del Castillo-Castro, T., Armenta-Villegas, L., & Ramírez-Bon, R. (2021). Electrospun cellulose acetate fibers for the photodecolorization of methylene blue solutions under natural sunlight. *Polymer Bulletin*, 78(8), 4419–4438. <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03324-y>
- Sharma, D., Kumari, M., & Dhayal, V. (2021). Fabrication and characterization of cellulose/pva/TiO₂ nanocomposite thin film as a photocatalyst. *Materials Today: Proceedings*, 43, 2970–2974. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.323>
- Srivastava, S. K. (2024). Recent advances in removal of pharmaceutical pollutants in wastewater using metal oxides and carbonaceous materials as photocatalysts: a review. *RSC Applied Interfaces*, 1(3), 340–429. <https://doi.org/10.1039/d3if00142c>
- Tian, X., Cui, X., Lai, T., Ren, J., Yang, Z., Xiao, M., Wang, B., Xiao, X., & Wang, Y. (2021). Gas sensors based on TiO₂ nanostructured materials for the detection of hazardous gases: A review. *Nano Materials Science*, 3(4), 390–403. <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2021.05.011>
- Wang, S. D., Ma, Q., Liu, H., Wang, K., Ling, L. Z., & Zhang, K. Q. (2015). Robust electrospinning cellulose acetate@TiO₂ ultrafine fibers for dyeing water treatment by photocatalytic reactions. *RSC Advances*, 5(51), 40521–40530. <https://doi.org/10.1039/c5ra03797b>

ZabihiSahebi, A., Koushkbaghi, S., Pishnamazi, M., Askari, A., Khosravi, R., & Irani, M. (2019). Synthesis of cellulose acetate/chitosan/SWCNT/Fe₃O₄/TiO₂ composite nanofibers for the removal of Cr(VI), As(V), Methylene blue and Congo red from aqueous solutions. *International Journal of Biological Macromolecules*, 140, 1296–1304. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.08.214>

Zakria, H. S., Othman, M. H. D., Kamaludin, R., Sheikh Abdul Kadir, S. H.,

Kurniawan, T. A., & Jilani, A. (2021). Immobilization techniques of a photocatalyst into and onto a polymer membrane for photocatalytic activity. *RSC Advances*, 11(12), 6985–7014. <https://doi.org/10.1039/d0ra10964a>