

Modificación de biocarbones 3D con nanoflores de TiO_2 -N para su potencial aplicación en la degradación de cianuro presente en aguas provenientes de la industria minera

Gloria Esmeralda Laverde Pérez

Trabajo de Grado para Optar el Título de Ingeniera Metalúrgica

Directora

Elcy María Córdoba Tuta

Doctora en Ciencia y Tecnología de Materiales

Codirector

Juvencio Vazquez Samperio

Doctor en Tecnología Avanzada

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales

Bucaramanga

2026

Dedicatoria

A mi hijo Noáh Santhiago, con la esperanza de que en cada etapa de su vida vea que los sueños se alcanzan incluso en medio de las dificultades y que recuerde siempre que no existen límites cuando se cree en uno mismo y se lucha con amor y convicción; a mi pareja, Carlos, por caminar a mi lado, creer en mí y brindarme su apoyo constante durante este proceso; finalmente, a mis padres, como muestra de que tienen una hija fuerte, perseverante y llena de determinación, y a mis hermanos, por su amor, apoyo y confianza permanente.

Agradecimientos

A Dios, por darme salud, fe, esperanza, luz y dirección en este proceso.

A la Dra. Elcy María Córdoba Tuta, por su apoyo, instrucción y guía para el desarrollo de este proyecto. Gracias por siempre motivarme a dar lo mejor de mí y enseñarme que todo lo que hagamos debe ser con excelencia. Aprecio profundamente la confianza otorgada y la disposición constante para transmitirme sus conocimientos con paciencia y dedicación.

Al Dr. Juvencio Vazquez Samperio, por su apoyo y por todas las horas compartidas en el laboratorio, por su orientación y disposición para aclarar dudas. Gracias por compartir generosamente sus conocimientos, por la versatilidad en las enseñanzas y, sobre todo, por ser una guía cercana, dispuesto a escuchar y acompañar en cada paso del proyecto, esto hizo que el trabajo fuera más enriquecedor, ameno y seguro.

A mis profesores, por cada enseñanza y conocimiento compartido, por los espacios en el aula dónde sentada imaginaba mi vida profesional llena retos, creyéndome capaz de superarlos todos. Sus aportes fueron invaluable para mi formación.

A todos los compañeros que conocí en este camino, por el apoyo mutuo y por hacer de este proceso académico una experiencia más llevadera y humana.

Al Grupo de Investigación en Desarrollo y Tecnología de Nuevos Materiales (GIMAT) y al grupo de investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente (GIMBA), quienes me abrieron sus puertas para hacer que la idea de mi tesis se llevara a cabo.

Al Laboratorio de Microscopía Electrónica de la Universidad Industrial de Santander, por el apoyo brindado en la realización de las caracterizaciones microscópicas y por la disposición para contribuir al desarrollo de esta investigación.

Al Laboratorio Nacional de Conversión y Almacenamiento de Energía (LNCAE) y al Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada (CICATA), Unidad Legaria, del Instituto Politécnico Nacional (IPN), por el apoyo brindado en la realización de las caracterizaciones por difracción de rayos X (DRX), espectroscopía Raman y espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).

A la Universidad Industrial de Santander (UIS), Institución pública y para el pueblo que me enseñó *sueños colectivos, calidad humana y sensibilidad social*. Gracias por ser el escenario donde no solo me formé académicamente, sino que también construí una familia, culminé una carrera y di pasos muy importantes en mi vida personal. Gracias por mostrarme la diversidad del mundo, también por fortalecer mis sueños y por enseñarme que a través del estudio, la disciplina y el compromiso es posible lograr mucho más de lo que me imaginé.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	12
1. Objetivos	15
1.1 <i>Objetivo General.....</i>	<i>15</i>
1.2 <i>Objetivos Específicos.....</i>	<i>15</i>
2. Marco teórico	16
2.1 <i>Fundamentación teórica</i>	<i>16</i>
2.1.1 <i>Materiales carbonosos y adsorción para el tratamiento de aguas</i>	<i>16</i>
2.1.2 <i>Fotocatálisis heterogénea basada en TiO₂.....</i>	<i>17</i>
2.1.3 <i>Sistemas híbridos C/TiO₂-N para aplicaciones ambientales.....</i>	<i>18</i>
2.2 <i>Estado del arte</i>	<i>19</i>
3. Metodología	21
3.1 <i>Síntesis de las espumas de C/TiO₂-N</i>	<i>21</i>
3.1.1 <i>Preparación de los sustratos</i>	<i>21</i>
3.1.2 <i>Preparación de la resina carbonosa</i>	<i>21</i>
3.1.3 <i>Obtención de los carbones</i>	<i>22</i>
3.1.4 <i>Obtención de las espumas de C/TiO₂-N</i>	<i>22</i>
3.2 <i>Caracterización morfológica y fisicoquímica de las espumas de C/TiO₂-N</i>	<i>23</i>
3.3 <i>Caracterización electroquímica de las espumas de C/TiO₂-N</i>	<i>24</i>
3.4 <i>Evaluación de la capacidad de adsorción-fotodegradación de las espumas de C/TiO₂-N</i>	<i>24</i>
3.5 <i>Evaluación de la capacidad de adsorción - fotodegradación de las espumas de C/TiO₂-N pulverizadas.....</i>	<i>26</i>

3.6	<i>Evaluación de la capacidad de adsorción - fotodegradación de las espumas de C/TiO₂-N en una solución sintética de aguas cianuradas</i>	26
3.7	<i>Evaluación de la capacidad de desorción del cianuro adsorbido en las espumas de C/TiO₂-N</i>	27
4.	Discusión de resultados	28
4.1	<i>Obtención de las espumas de C/TiO₂-N</i>	28
4.2	<i>Caracterización morfológica y fisicoquímica de las espumas de C/TiO₂-N</i>	30
4.2.1	Microscopía óptica confocal	30
4.2.2	Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM) y análisis (EDS) 31	
4.2.3	Caracterización estructural mediante difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía Raman.....	37
4.2.4	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos x (XPS)	41
4.3	<i>Caracterización electroquímica</i>	42
4.3.1	Área superficial electroquímicamente activa (ECSA).....	42
4.3.2	Análisis de Mott–Schottky.....	43
4.4	<i>Evaluación de la capacidad de adsorción y fotodegradación de las espumas de C/TiO₂-N empleando naranja de metilo como molécula modelo</i>	45
4.5	<i>Evaluación de la capacidad de adsorción, fotodegradación y desorción de las espumas de C/TiO₂-N empleando una solución sintética de aguas cianuradas</i>	48
5.	Conclusiones	51
6.	Recomendaciones	52
	Referencias Bibliográficas	54
	Apéndices	63

Lista de Tablas

Pág.

Tabla 1. Resultados del análisis de Mott-Schottky a 450 Hz	44
Tabla 2. Comparativo de los resultados de las espumas C/ TiO_2 -N con la literatura	49

Lista de Figuras

Pág.

Figura 1. Micrografías ópticas confocales del carbón (a1 y a2) y de las muestras 80/20 (b1 y b2) y 50/50 (c1 y c2) de $\text{HCl}/\text{H}_2\text{SO}_4$	31
Figura 2. Micrografías FESEM de la espuma carbonosa: a) 1.000x, b) 10.000x, c) 30.000x.....	32
Figura 3. Micrografías FESEM de las espumas C/ TiO_2 -N sintetizadas con 100 % HCl –0 % H_2SO_4	32
Figura 4. Micrografías FESEM de las espumas C/ TiO_2 -N sintetizadas con 80 % HCl –20 % H_2SO_4	33
Figura 5. Micrografías FESEM de las espumas C/ TiO_2 -N sintetizadas con 50 % HCl –50 % H_2SO_4	34
Figura 6. Micrografías FESEM de las espumas C/ TiO_2 -N sintetizadas con 20 % HCl –80 % H_2SO_4	35
Figura 7. Micrografías FESEM de las espumas C/ TiO_2 -N sintetizadas con 0 % HCl –100 % H_2SO_4	36
Figura 8. Patrones de DRX y Raman del carbón y de las espumas C/ TiO_2 -N (3h).....	40
Figura 9. Espectros XPS del carbón y de las espumas C/ TiO_2 -N (3h).....	42
Figura 10. Remoción de naranja de metilo en función del tiempo para el carbón y las espumas C/ TiO_2 -N sintetizadas durante 3 h: (a) % Remoción y (b) mg NM removido / g carbón.....	47
Figura 11. Remoción de cianuro en función del tiempo para las muestras seleccionadas: (a) ensayo en oscuridad y (b) ensayo con una etapa inicial en oscuridad seguida de irradiación	50

Lista de Apéndices

	Pág.
Apéndice A. Esquema de la planta de banano con sus partes	63
Apéndice B. Ensayos preliminares para la selección de las condiciones experimentales	64
Apéndice C. Esquema de la metodología utilizada para el desarrollo de las espumas con la película de C/TiO ₂ -N	65
Apéndice D. Montaje de los ensayos electroquímicos	66
Apéndice E. Montaje de las pruebas de Adsorción – Fotodegradación	66
Apéndice F. Control gravimétrico y dimensional de las espumas durante las diferentes etapas de síntesis	67
Apéndice G. Microscopía Óptica Confocal para las diferentes etapas y 2 muestras representativas a 35x	69
Apéndice H. Seguimiento fotográfico a 35x de las 16 muestras	70
Apéndice I. Análisis EDS completo para las 16 muestras	72
Apéndice J. Voltamperogramas (carbón) y resultados ECSA(cm ²) para todas las espumas	73
Apéndice K. Pendientes de Mott-Schottky	75
Apéndice L. Curva de calibración NM a pH 2.4	76
Apéndice M. Ensayo de fotólisis del NM a pH 2.4	76
Apéndice N. Seguimiento fotográfico de la decoloración del NM para 3 ensayos	77
Apéndice O. Resultados % Remoción en polvo 80% HCl -3h	78
Apéndice P. Resultados de adsorción y fotodegradación del NM para las 16 muestras	79
Apéndice Q. Ensayo de fotólisis del cianuro	80
Apéndice R. Resultados prueba de desorción en etanol de NM para el carbón	81

Resumen

Título: Modificación de biocarbones 3D con nanoflores de TiO_2 -N para su potencial aplicación en la degradación de cianuro presente en aguas provenientes de la industria minera*

Autor: Gloria Esmeralda Laverde Pérez**

Palabras Clave: Biocarbones 3D, TiO_2 , Fotocatálisis, Cianuro, Aguas Mineras, Adsorción.

Descripción: La presencia de cianuro en los efluentes generados por la actividad minera constituye un problema ambiental debido a su alta toxicidad y al riesgo que representa para los ecosistemas y la salud humana. Aunque existen diferentes tecnologías para su tratamiento, muchas presentan limitaciones asociadas con elevados costos, baja eficiencia o la generación de residuos secundarios. En este contexto, los materiales carbonosos modificados con semiconductores representan una alternativa promisorio al combinar procesos de adsorción y fotocátalisis. En este trabajo se desarrollaron biocarbones tridimensionales modificados con TiO_2 -N mediante síntesis hidrotérmica, empleando diferentes relaciones volumétricas de HCl - H_2SO_4 en la solución precursora, con el fin de controlar la formación de los recubrimientos depositados sobre la superficie del biocarbón. Los biocarbones obtenidos se caracterizaron mediante Microscopía Óptica Confocal (MOC), FESEM, EDS, DRX, Raman, XPS, voltamperometría cíclica, ECSA y Mott-Schottky. Posteriormente, se evaluó la capacidad de adsorción y fotodegradación de las espumas empleando naranja de metilo como molécula modelo y una solución sintética de aguas cianuradas, además de la desorción del cianuro adsorbido. Los resultados evidenciaron la formación de TiO_2 en fases anatasa y rutilo en la espuma obtenida mediante síntesis hidrotérmica durante 3 h utilizando una solución precursora compuesta únicamente por HCl , mientras que la muestra sintetizada empleando una mezcla de 80 % HCl y 20 % H_2SO_4 (3 h) presentó señales características de anatasa en Raman pero no en DRX y las composiciones con mayor contenido de H_2SO_4 favorecieron la formación de titanatos mixtos, silicatos y fases asociadas con Ca, Mg, K y S. En la evaluación con naranja de metilo, el biocarbón de referencia alcanzó una remoción del 99,73 %, mientras que la muestra modificada con 100 % HCl (3 h) obtuvo una remoción del 60,90 %, atribuida a la disminución de sitios de adsorción tras el recubrimiento superficial. En los ensayos con cianuro, esta misma muestra alcanzó una degradación del 71,84 % bajo irradiación, superior a la obtenida por el biocarbón sin modificar (54,24 %). Asimismo, los ensayos de desorción mostraron una menor liberación del cianuro adsorbido en presencia de luz (16,70 %) respecto a oscuridad (32,64 %), confirmando el aporte de la fotocátalisis en la degradación del contaminante y el potencial de estos materiales para el tratamiento de aguas cianuradas.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales.
Directora: Elcy María Córdoba Tuta. Doctora en Ciencia y Tecnología de Materiales.
Codirector: Juvencio Vazquez Samperio. Doctor en Tecnología Avanzada.

Abstract

Title: Modification of 3D Biochars with TiO₂-N Nanoflowers for Their Potential Application in the Degradation of Cyanide Present in Water from the Mining Industry*

Author: Gloria Esmeralda Laverde Pérez**

Key Words: 3D biochars, TiO₂, Photocatalysis, Cyanide, Mining Wastewater, Adsorption.

Description: The presence of cyanide in effluents generated by mining activities constitutes an environmental concern due to its high toxicity and the risk it poses to ecosystems and human health. Although various technologies are available for its treatment, many present limitations associated with high costs, low efficiency, or the generation of secondary waste. In this context, semiconductor-modified carbonaceous materials represent a promising alternative by combining adsorption and photocatalytic processes. In this study, three-dimensional biochars modified with TiO₂-N were developed by hydrothermal synthesis using different HCl–H₂SO₄ volumetric ratios in the precursor solution, with the aim of controlling the formation of coatings deposited on the biochar surface. The obtained biochars were characterized by Confocal Optical Microscopy (COM), FESEM, EDS, XRD, Raman spectroscopy, XPS, cyclic voltammetry, ECSA, and Mott–Schottky analysis. Subsequently, the adsorption and photodegradation capacities of the foams were evaluated using methyl orange as a model molecule and a synthetic cyanide solution, in addition to assessing the desorption of adsorbed cyanide. The results evidenced the formation of TiO₂ in anatase and rutile phases in the foam obtained by hydrothermal synthesis for 3 h using a precursor solution composed exclusively of HCl, whereas the sample synthesized using a mixture of 80% HCl and 20% H₂SO₄ for 3 h exhibited characteristic Raman signals of anatase, but not in XRD. Compositions with higher H₂SO₄ content favored the formation of mixed titanates, silicates, and phases associated with Ca, Mg, K, and S. In the methyl orange evaluation, the reference biochar achieved a removal of 99.73%, whereas the sample modified with 100% HCl for 3 h achieved a removal of 60.90%, attributed to the reduction in adsorption sites following surface coating. In the cyanide tests, the same sample achieved a degradation of 71.84% under irradiation, higher than that obtained with unmodified biochar (54.24%). Furthermore, the desorption tests showed lower release of adsorbed cyanide in the presence of light (16.70%) compared with dark conditions (32.64%), confirming the contribution of photocatalysis to contaminant degradation and the potential of these materials for the treatment of cyanide-containing wastewater.

* Degree Work

** Faculty of Physicochemical Engineering, School of Metallurgical Engineering and Materials Science.

Advisor: Elcy María Córdoba Tuta. Ph.D. in Materials Science and Technology.

Co-advisor: Juvencio Vazquez Samperio. Ph.D. in Advanced Technology.

Introducción

La minería es una de las actividades económicas más relevantes para el desarrollo industrial y tecnológico a nivel mundial. No obstante, el procesamiento de minerales metálicos, en particular aquellos que están destinados a la extracción de oro y plata, plantea importantes desafíos ambientales asociados a la producción de efluentes líquidos contaminados con sustancias de alta toxicidad y peligrosidad. Entre estas, el cianuro ocupa un lugar predominante debido a su amplio uso en los procesos hidrometalúrgicos de lixiviación, donde actúa como agente complejante capaz de solubilizar metales preciosos con alta eficiencia. Pese a las ventajas operativas que presenta, la liberación de cianuro al ambiente constituye una preocupación relevante por sus efectos adversos sobre los ecosistemas acuáticos y la salud humana (Vaca-Escobar et al., 2024).

El cianuro libre y sus complejos metálicos son sustancias de elevada toxicidad y con alta capacidad para interferir con procesos metabólicos esenciales en los organismos vivos. El vertido de aguas residuales mineras sin tratamiento adecuado puede provocar alteraciones físico-químicas y biológicas en los cuerpos de agua, afectando la biodiversidad, la calidad del recurso hídrico y también los servicios ecosistémicos asociados. Asimismo, durante la oxidación del cianuro pueden formarse especies intermedias, como el cianato, y productos de oxidación más estables, como los carbonatos, cuya formación y estabilidad dependen de las condiciones fisicoquímicas del medio. Por ello, resulta indispensable desarrollar tecnologías orientadas no solo a remover este contaminante, sino también a promover su transformación en compuestos de menor toxicidad (Vaca-Escobar et al., 2024).

Ante esta problemática, se han desarrollado tecnologías químicas, biológicas y físico-químicas para el tratamiento de los efluentes cianurados. Métodos como la cloración alcalina, el

proceso INCO, la oxidación con peróxido de hidrógeno, la biodegradación y la adsorción han resultado efectivos en ciertas condiciones, aunque presentan limitaciones como lo son los altos costos operativos, la generación de subproductos, la baja eficiencia frente a las concentraciones variables del contaminante y también las dificultades para reutilizar los materiales empleados (Chen et al., 2023). La adsorción en particular destaca por su simplicidad, versatilidad y también su eficiencia. Sin embargo, al limitarse a transferir el contaminante hacia la superficie del adsorbente sin degradarlo, requiere generar o disponer adecuadamente el material saturado. Por lo cual, con el propósito de superar estas limitaciones, durante los últimos años, los procesos de oxidación avanzada han adquirido un papel protagónico en el tratamiento de las aguas residuales debido a su capacidad para generar especies reactivas de oxígeno altamente oxidantes que son capaces de transformar diversos contaminantes en productos de menor toxicidad o incluso alcanzar su mineralización. Dentro de estas tecnologías, la fotocatalisis heterogénea basada en TiO_2 se ha consolidado como una alternativa prometedora gracias a la alta estabilidad química de este semiconductor, su resistencia a la corrosión, baja toxicidad y costo relativamente bajo (Arora et al., 2022). Sin embargo, su eficiencia continúa limitada por su amplia banda prohibida que restringe su activación, principalmente a la región ultravioleta, y por la rápida recombinación de los pares electrón-hueco (Arora et al., 2022). Para superar estas limitaciones, se han propuesto estrategias como el dopaje con elementos metálicos y no metálicos, la construcción de heterouniones y el control morfológico de las nanoestructuras. En particular, el dopaje con nitrógeno favorece la absorción de luz visible y reduce la recombinación de cargas, mientras que las estructuras tipo nanoflor incrementan el área superficial y los sitios activos disponibles (Chakraborty et al., 2022).

De manera complementaria, los biocarbones obtenidos a partir de residuos agroindustriales, como lo es el pseudotallo de banano, que es de alta disponibilidad en países tropicales, han ganado interés dentro de la economía circular por su estructura reticulada, de elevada porosidad y por sus buenas propiedades adsorbentes. La combinación de estos biocarbones con semiconductores fotocatalíticos genera un efecto sinérgico que integra la adsorción y la fotodegradación, concentrando el contaminante en la superficie del material y mejorando la eficiencia global del proceso (Liu et al., 2024).

A pesar de estos avances importantes, persiste una brecha de conocimiento en torno al tratamiento de cianuro mediante materiales híbridos 3D. En este contexto, la presente investigación parte de la hipótesis de que la modificación de los biocarbones 3D obtenidos a partir del pseudotallo de banano mediante el crecimiento hidrotérmico de nanoflores de TiO_2 dopadas con nitrógeno, incrementará la capacidad de adsorción y la eficiencia fotocatalítica para la degradación de cianuro presente en aguas, debido al efecto sinérgico entre la matriz carbonosa y el semiconductor.

Finalmente, esta investigación fortalece el conocimiento sobre materiales híbridos, carbono-semiconductor, promueve el aprovechamiento de residuos agroindustriales como materia prima de valor agregado, y aporta alternativas sostenibles para el tratamiento de aguas contaminadas contribuyendo así al diseño de materiales más eficientes.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Modificar biocarbones 3D con nanoflores de TiO_2 -N, empleando el método hidrotermal, para su potencial aplicación en la limpieza de aguas de la industria minera mediante el proceso híbrido de adsorción-fotocatálisis.

1.2 Objetivos Específicos

Depositar películas de TiO_2 -N sobre biocarbones derivados del pseudotallo de la planta de banano mediante síntesis hidrotérmica evaluando el efecto del tiempo y el tipo de ácido catalizador de la reacción.

Estudiar las características morfológicas y fisicoquímicas de las espumas de C/ TiO_2 -N desarrolladas.

Determinar la actividad fotocatalítica y la capacidad de adsorción de las espumas de C/ TiO_2 -N sintetizadas mediante pruebas de adsorción-fotocatálisis empleando como molécula modelo el colorante naranja de metilo.

Evaluar la potencialidad de las espumas de C/ TiO_2 -N con mayor respuesta de adsorción-fotocatálisis para degradar el cianuro presente en aguas.

2. Marco teórico

2.1 Fundamentación teórica

2.1.1 *Materiales carbonosos y adsorción para el tratamiento de aguas*

El incremento de generación de aguas residuales industriales ha impulsado el desarrollo de tecnologías para la remoción de contaminantes orgánicos e inorgánicos. Entre ellas, la adsorción es una de las cuales se destaca por su simplicidad operativa, elevada eficiencia, facilidad de implementación y también versatilidad para tratar colorantes, fármacos, metales pesados y especies tóxicas que operan bajo condiciones ambientales y con menor consumo energético que otros tratamientos físico-químicos (Wang et al., 2024; Crini et al., 2019). Su eficiencia depende de las propiedades del adsorbente, como lo es el área superficial, la distribución de poros y grupos funcionales que son capaces de establecer interacciones electrostáticas, enlaces de hidrógeno y, dependiendo de la naturaleza del contaminante, la complejación superficial, determinando así la afinidad del material hacia las especies presentes en solución. (Crini et al., 2019).

En este contexto, la investigación ha ido evolucionando desde adsorbentes convencionales, como el carbón activado, hacia biocarbones obtenidos de residuos lignocelulósicos, cuyas propiedades texturales y químicas pueden ajustarse mediante diferentes tratamientos térmicos o activaciones físico-químicas (Soffian et al., 2022; Liu et al., 2024). El pseudotallo de banano, residuo agrícola de alta disponibilidad en zonas tropicales y de bajo aprovechamiento industrial, constituye una fuente sostenible para la obtención de biocarbones adsorbentes y aporta soportes con arquitectura tridimensional, favorables para aplicaciones ambientales (Liu et al., 2024). A pesar de esto, la adsorción presenta una limitación importante, pues el contaminante no se transforma químicamente, sino que se transfiere a la superficie del adsorbente, lo que genera su

saturación progresiva y hace necesaria su regeneración, un proceso que puede incrementar los costos operativos y generar residuos secundarios (Baskar et al., 2022).

Paralelamente, el diseño de los adsorbentes ha evolucionado de configuraciones como materiales particulados, con alta área superficial, pero de difícil recuperación, hacia materiales carbonosos tridimensionales autoportantes que facilitan la circulación del fluido y eliminan las etapas adicionales de la separación sólido-líquido (Soffian et al., 2022; Liu et al., 2024). Adicionalmente, la superficie de estos monolitos porosos carbonosos puede ser modificada con la incorporación de materiales fotocatalíticos, permitiendo que se integre la adsorción y la degradación fotocatalítica en un mismo sistema, y que se dé origen a una nueva generación de materiales híbridos carbono-semiconductor.

2.1.2 Fotocatálisis heterogénea basada en TiO_2

Ante las limitaciones de los tratamientos convencionales frente a contaminantes persistentes y altamente tóxicos, los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) han adquirido un papel protagónico por su capacidad de generar especies reactivas de oxígeno con elevado potencial oxidante. Entre ellos, la fotocatálisis heterogénea se destaca por combinar una alta eficiencia de degradación, bajo consumo de reactivos y por tener la posibilidad de emplear radiación solar como fuente de energía (Tanos et al., 2024). Este proceso se basa en la excitación de un semiconductor al absorber fotones con energía igual o superior a su banda prohibida, generando un par electrón-hueco (e^-/h^+) que da origen a radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$) y superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$), especies de elevado poder oxidante responsables de la degradación de contaminantes (Tanos et al., 2024; Du et al., 2022).

El TiO_2 continúa siendo el semiconductor más investigado en fotocatálisis ambiental debido a sus características como lo es la estabilidad química, baja toxicidad, abundancia y costo

relativamente bajo. El desempeño que éste presenta depende principalmente de la fase cristalina. La anatasa exhibe mayor actividad fotocatalítica por su menor recombinación de cargas y mayor potencial oxidante, mientras que el rutilo aporta estabilidad termodinámica y puede favorecer el transporte electrónico cuando ambas fases coexisten (Li et al., 2022). Sin embargo, la amplia banda prohibida del TiO_2 ($\sim 3,2$ eV para la anatasa) restringe su activación a la región ultravioleta — menos del 5 % de la radiación solar— y la rápida recombinación electrón-hueco reduce su eficiencia global, limitaciones que han impulsado estrategias para ampliar su respuesta espectral (Du et al., 2022; Tanos et al., 2024).

Entre estas estrategias, el dopaje con nitrógeno destaca por incorporarse en la red cristalina del TiO_2 -dado su radio atómico similar al del oxígeno-, generando niveles energéticos que favorecen la absorción de luz visible y reducen la recombinación de cargas (Du et al., 2022).

Complementariamente, las morfologías tipo nanoflor, que son formadas por el ensamblaje jerárquico de los nanopétalos, ofrecen una mayor área superficial, exposición de facetas activas y difusión de reactivos, mejorando de esta forma la adsorción del contaminante y, por ende, el rendimiento fotocatalítico frente a nanopartículas convencionales (Chakraborty et al., 2022).

2.1.3 *Sistemas híbridos C/ $\text{TiO}_2\text{-N}$ para aplicaciones ambientales*

El desarrollo de materiales híbridos constituye una de las principales estrategias en ciencia de materiales para aplicaciones ambientales, al integrar en un mismo sistema las propiedades complementarias de distintas fases funcionales. Específicamente en el tratamiento de aguas, la combinación de materiales carbonosos con semiconductores fotocatalíticos genera un efecto sinérgico que supera todas las limitaciones de cada componente por separado. Este comportamiento está sustentado en una interacción muy ligada o estrecha entre ambos procesos. Las moléculas son retenidas inicialmente por la matriz carbonosa, incrementando su concentración

cerca de los sitios fotoactivos, y posteriormente, el TiO_2 las oxida bajo irradiación, regenerando la superficie y manteniendo disponible nuevos sitios de adsorción (Liu et al., 2024).

El desempeño de tales materiales híbridos depende también de la integración estructural entre ambos componentes, lo que incluye la distribución homogénea del TiO_2 , la estabilidad de la interfase carbón-semiconductor y la disponibilidad que haya de sitios activos, los cuales influyen directamente sobre la transferencia de carga y la generación de especies oxidantes. Por ello, el diseño de los materiales híbridos ha evolucionado desde una simple impregnación superficial hacia el desarrollo de estrategias que controlan simultáneamente la composición, la estructura cristalina y la arquitectura tridimensional (Chakraborty et al., 2022; Du et al., 2022).

Los biocarbones 3D constituyen una plataforma atractiva para estos sistemas híbridos, ya que su arquitectura abierta favorece una circulación del fluido y reduce las limitaciones difusionales que puedan presentarse, mientras que los grupos funcionales oxigenados facilitan la nucleación del TiO_2 , mejorando así la estabilidad del recubrimiento y también la transferencia electrónica entre las fases (Liu et al., 2024). Debido a que el desempeño fotocatalítico depende de la fase cristalina, la morfología y las características estructurales del soporte, técnicas como DRX, Raman, SEM, XPS, UV-Vis por reflectancia difusa y ensayos fotoelectroquímicos son indispensables para relacionar el desempeño ambiental que puede tener este material (Arora et al., 2022; Du et al., 2022).

2.2 Estado del arte

Las investigaciones sobre materiales híbridos carbón- TiO_2 para el tratamiento de aguas han evolucionado hacia el desarrollo de estructuras tridimensionales obtenidas a partir de residuos agroindustriales, con el objetivo de integrar los procesos de adsorción y fotocátalisis en un mismo material.

El estudio más reciente fue desarrollado por Díaz Cañas (2026), quien sintetizó espumas 3D de carbón vítreo reticulado modificadas con $\text{TiO}_2\text{-N}$ a partir de pseudotallo de banano. El material alcanzó eficiencias de remoción superiores al 95 % para naranja de metilo y rodamina B y alrededor del 70 % para azul de metileno, manteniendo su desempeño durante más de seis ciclos de reutilización; así mismo, presentó resultados satisfactorios en aguas residuales, evidenciando su potencial para aplicaciones industriales.

Jerez (2025) obtuvo biocarbones 3D derivados de residuos de banano modificados con nanoflores de $\text{TiO}_2\text{-N}$ mediante síntesis hidrotermal, logrando una remoción por adsorción cercana al 99,8 % para el carbón sin modificar y hasta un 75 % de fotodegradación tras incorporar el semiconductor. Asimismo, Cano Carrascal (2023) desarrolló materiales tridimensionales a partir de residuos de banano y plátano impregnados con TiO_2 alcanzando una remoción del 86 % de naranja de metilo y demostrando el potencial de estos residuos como soportes carbonosos. Por su parte, Pinzón y Méndez (2022) modificaron espumas de carbón vítreo reticulado con TiO_2 dopado con nitrógeno y flúor, obteniendo una degradación fotoelectrocatalítica del 83,3 % para naranja de metilo.

A nivel internacional, se ha demostrado que los biocarbones derivados de residuos agroindustriales constituyen soportes eficientes para materiales fotocatalíticos debido a su elevada porosidad, estabilidad y capacidad adsorbente (Liu et al., 2024). Además, el dopaje con nitrógeno y las nanoflores de TiO_2 favorecen la absorción de luz visible, incrementan el área superficial y reducen la recombinación electrón-hueco, mejorando la eficiencia fotocatalítica (Du et al., 2022; Chakraborty et al., 2022; Liu et al., 2024). Sin embargo, estas investigaciones se han centrado principalmente en la degradación de colorantes, siendo aún limitada la aplicación de biocarbones tridimensionales modificados con $\text{TiO}_2\text{-N}$ para la degradación de cianuro.

3. Metodología

A continuación, se describen las etapas que conformaron el desarrollo experimental de la investigación con el fin de dar cumplimiento a los objetivos propuestos.

3.1 Síntesis de las espumas de C/TiO₂-N

Como sustrato se utilizó el bagazo de la planta de banano, tomándose la parte exterior o capas del pseudotallo (véase Apéndice A).

3.1.1 Preparación de los sustratos

El pseudotallo de banano utilizado proviene del municipio de Lebrija (Santander). Al bagazo se le removió la capa superficial externa, dejando la superficie con mayor porosidad, esta remoción se realizó estando las muestras en verde. Luego, se cortaron secciones de 15 cm x 8 cm (largo x ancho), las cuales se llevaron a secado en estufa durante 24 h a una temperatura de 100°C, con una rampa de calentamiento de 5°C/min. Al finalizar el secado, las muestras se cortaron nuevamente para obtener muestras de forma prismática con medidas aproximadas de 3 cm x 1,3 cm x 0,3 cm (largo x ancho x alto). La selección del sustrato y de las condiciones de procesamiento se sustentó en ensayos preliminares (véase Apéndice B).

3.1.2 Preparación de la resina carbonosa

La resina se preparó a partir de melaza, un subproducto de la extracción de azúcar de caña, proveniente de los cañizales de Valle del Cauca. Se partió de 20 g de melaza, a los cuales se les agregó 50 mL de una solución de 2×10^{-3} N de ácido nítrico (Merck, 65%), luego se agitó durante 10 min y posteriormente, se llevó a la estufa durante 24 h a una temperatura de 70 °C con una rampa de calentamiento de 1 °C/min. Por último, pasadas las 24 h, la resina fue diluida con 3 mL de agua desionizada (Díaz Cañas, 2026).

3.1.3 Obtención de los carbones

La obtención de los carbones inició con la inmersión de los sustratos de pseudotallo de banano en la resina de melaza, manteniéndose en una cámara de vacío durante 10 minutos (a presión negativa de 0,7 Bar), esto con el fin de eliminar el aire atrapado en las porosidades de los sustratos. Pasado tal tiempo, las muestras se extrajeron de la resina y se llevaron al equipo “spin coater”, donde se centrifugaron durante 1 min a una velocidad de rotación de 1000 rpm con el fin de remover el exceso de melaza. Posteriormente, se realizó el proceso de curado durante 1 h a una temperatura de 250 °C y con rampa de calentamiento de 1 °C/min, para lo cual se utilizó un horno tipo mufla. Por último, las muestras se llevaron a carbonización en un horno tubular a 1000 °C durante 1 h, bajo atmósfera de nitrógeno con flujo de 0,48 L/min y rampa de calentamiento de 5°C/ min.

3.1.4 Obtención de las espumas de $\text{C/TiO}_2\text{-N}$

Para la modificación de los carbones con $\text{TiO}_2\text{-N}$ se empleó el método hidrotérmico, tomando como base la metodología desarrollada por Hamed et al. (2023). A partir de esta, primero se preparó una solución con 30 mL de agua desionizada y 30 mL de una mezcla de dos ácidos, HCl (Baker, 36 - 38%), y H_2SO_4 (Baker, 95%) en diferentes proporciones; la combinación de los dos ácidos tuvo como fin promover la cristalización de las dos principales fases de TiO_2 , anatasa y rutilo, la primera impulsada por el H_2SO_4 y la segunda por el HCl (Cano-Casanova et al., 2018; Mahmoud et al., 2018). Las relaciones volumétricas evaluadas fueron: 100 % HCl – 0 % H_2SO_4 , 80 % HCl – 20 % H_2SO_4 , 50 % HCl – 50 % H_2SO_4 , 20 % HCl – 80 % H_2SO_4 y 0 % HCl – 100 % H_2SO_4 . La solución de 60 mL se llevó a agitación durante 5 minutos. Luego, se agregó el precursor de nitrógeno, trietilamina (Merck, 99%) en porcentaje en peso de 1% (0,98 mL), dejándose en agitación 30 minutos. Finalmente, se agregó gota a gota (1,9 mL) el precursor del TiO_2 , tetraisopropóxido de titanio (Aldrich, 97%), en concentración 0,1 M y se dejó en agitación hasta que la solución aclaró (30 a 45 min).

Los compuestos $\text{C/TiO}_2\text{-N}$ fueron sintetizados empleando un autoclave de acero inoxidable revestido internamente con teflón y con una capacidad de 100 mL, en este se vertió la solución previamente preparada, se sumergieron verticalmente los sustratos carbonizados (6 sustratos por cada ensayo experimental), y se llevaron a cámara de vacío durante 10 minutos, luego, el autoclave se cerró herméticamente y se introdujo en una estufa para llevar a cabo el proceso hidrotérmico a una temperatura de $150\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1, 3 y 6 h, con rampa de calentamiento de $1\text{ }^\circ\text{C/min}$ (véase Apéndice C). Luego del completo enfriamiento del autoclave, se extrajeron los carbones modificados y se lavaron varias veces con una solución de agua desionizada y etanol, finalmente, se secaron en una estufa a $90\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h, con rampa de calentamiento de $1\text{ }^\circ\text{C/min}$.

3.2 Caracterización morfológica y fisicoquímica de las espumas de $\text{C/TiO}_2\text{-N}$

La caracterización morfológica de las espumas se realizó mediante microscopía óptica confocal (MOC) utilizando un microscopio digital Hirox KH-7700. Las imágenes obtenidas fueron procesadas mediante el software ImageJ para la determinación de parámetros como el diámetro de poro y otras características morfológicas.

La morfología superficial y la microestructura de las espumas se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM), utilizando un equipo QUANTA FEG 650. Las muestras fueron previamente recubiertas con oro para aumentar su conductividad eléctrica y mejorar la calidad de las imágenes. Complementariamente, la composición elemental se determinó mediante espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS), empleando un detector EDAX Apollo X y el software EDX Genesis para obtener información semicuantitativa de los elementos presentes.

La estructura cristalina de las espumas y de los recubrimientos obtenidos se evaluó mediante difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro D8 Advance (Bruker), el cual permitió

mediante el software X'Pert HighScore, identificar las fases cristalinas presentes y analizar los cambios estructurales generados durante los tratamientos realizados.

La caracterización estructural se complementó mediante espectroscopía Raman utilizando un microscopio Raman DXR (Thermo Fisher Scientific, USA), con láseres de excitación de 532 y 785 nm.

Finalmente, la composición química superficial y los estados de oxidación de los elementos presentes se determinaron mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) utilizando un equipo K-Alpha+ (Thermo Scientific) con el programa Casa XPS.

3.3 Caracterización electroquímica de las espumas de C/TiO₂-N

La caracterización electroquímica de las espumas se realizó utilizando un potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT204 en una celda convencional de tres electrodos. Como electrodo de trabajo se emplearon las muestras evaluadas, mientras que como electrodo de referencia se utilizó Ag/AgCl y como contraelectrodo una barra de grafito. Los ensayos se llevaron a cabo utilizando una solución 1 M de H₂SO₄ como electrolito soporte (véase Apéndice D).

Las propiedades electroquímicas de los materiales se evaluaron mediante el programa Nova 2.1 y las técnicas voltamperometría cíclica y análisis de Mott-Schottky. Los voltamperogramas obtenidos se emplearon para determinar el área superficial electroquímicamente activa (ECSA) de las muestras.

3.4 Evaluación de la capacidad de adsorción-fotodegradación de las espumas de C/TiO₂-N

La capacidad de adsorción y la actividad fotocatalítica de las espumas de C/TiO₂-N sintetizadas se evaluaron empleando naranja de metilo (Methyl Orange Indicator, Merck-Darmstadt) a una concentración inicial de 5 ppm, el pH de la solución se ajustó a 2,4 mediante la adición de ácido nítrico (HNO₃) 2 M. Este colorante se utilizó como contaminante modelo debido a que es ampliamente empleado en estudios de adsorción y fotocátalisis para la evaluación preliminar de nuevos materiales,

ya que permite determinar de manera reproducible su capacidad de remoción y degradación mediante su análisis cuantitativo por espectrofotometría UV-Visible.

Los ensayos se llevaron a cabo en vasos de precipitados de 25 mL que contenían la solución del colorante. En cada ensayo se sumergieron las espumas C/ TiO_2 -N manteniendo una agitación constante de aproximadamente 800 rpm mediante una plancha agitadora Velp Scientifica. Adicionalmente, se suministró aire de manera continua utilizando una bomba de aire Resun ACO-1000, con una capacidad de flujo de 1 L/min y una presión máxima de 0,012 MPa.

La evaluación de la capacidad de degradación se desarrolló en dos etapas consecutivas: una etapa de adsorción y una etapa de fotocátalisis. Durante la etapa de adsorción, el sistema se mantuvo en oscuridad durante 30 min con el fin de alcanzar el equilibrio adsorbente–adsorbato. Para garantizar la ausencia de luz, el montaje experimental se ubicó dentro de una caja cerrada y adicionalmente se cubrió con una manta negra. Finalizada la etapa de adsorción, se inició la etapa de fotocátalisis mediante irradiación con una lámpara LED de luz blanca Mercury Industry de 100 W. Esta etapa tuvo una duración de 120 min, para un tiempo total de ensayo de 150 min.

Durante el experimento se tomaron alícuotas de 2,5 mL para monitorear la concentración del colorante. En la etapa de adsorción, las muestras se recolectaron a los 0, 10, 20 y 30 min. Posteriormente, durante la etapa de fotocátalisis, las alícuotas se tomaron a los 45, 60, 90, 120 y 150 min de tiempo total de ensayo, equivalentes a 15, 30, 60, 90 y 120 min de irradiación, respectivamente. Un esquema del montaje experimental utilizado para los ensayos de adsorción y fotocátalisis se presenta en el Apéndice E.

3.5 Evaluación de la capacidad de adsorción - fotodegradación de las espumas de C/ TiO_2 -N pulverizadas

La evaluación de la capacidad de adsorción-fotodegradación del material pulverizado de C/ TiO_2 -N se realizó como un resultado complementario para evaluar el impacto del aumento del área superficial de los materiales en su respuesta fotocatalítica y de adsorción. Los ensayos se realizaron de manera semejante al de los materiales monolíticos, pero con la variante de que las espumas C/ TiO_2 -N fueron previamente molidas en mortero de ágata durante 2.5 minutos. La carga del material adsorbente/fotocatalizador en la solución de naranja de metilo fue de 2 mg/mL. También se modificó el tiempo total del ensayo, reduciéndose a 60 min, tomando alícuotas a los 0, 10, 20 y 30 min en oscuridad, y a los 45 y 60 min bajo irradiación, correspondientes a 15 y 30 min de iluminación, respectivamente. Previo al análisis de las alícuotas por espectrofotometría UV-Vis, estas se filtraron utilizando filtros de membrana de PTFE hidrofílica con diámetro de 25 mm y tamaño de poro de 0,22 μm , con el fin de remover las partículas suspendidas del material.

3.6 Evaluación de la capacidad de adsorción - fotodegradación de las espumas de C/ TiO_2 -N en una solución sintética de aguas cianuradas

La capacidad de remoción de cianuro se evaluó utilizando una solución sintética preparada a partir de cianuro de potasio (Panreac, 96 %) con una concentración de 325 ppm de CN^- . El pH de la solución se ajustó y mantuvo cercano a 11 mediante la adición de NaOH 0,1 M, con el fin de garantizar la estabilidad del cianuro durante el desarrollo de los ensayos.

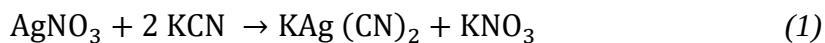
Los experimentos se realizaron en sistemas con un volumen de trabajo de 50 mL, manteniendo burbujeo continuo de aire durante toda la prueba. Inicialmente, cada sistema se sometió a una etapa de adsorción en oscuridad durante 30 min. Posteriormente, se evaluaron dos condiciones experimentales: ensayos con irradiación de luz visible y ensayos mantenidos completamente en oscuridad durante todo

el tiempo de evaluación. Los tiempos de muestreo fueron -30, 0, 30, 60, 90, 120 y 150 min, donde el intervalo comprendido entre -30 y 0 min correspondió a la etapa de adsorción (oscuridad) y los tiempos posteriores permitieron evaluar la evolución de la concentración de cianuro bajo las diferentes condiciones de iluminación.

La concentración de cianuro libre remanente se determinó mediante titulación argentométrica utilizando nitrato de plata (AgNO₃) 0,001 M como agente titulante, tomando como referencia el método titulométrico 4500-CN⁻ D de Standard Methods (APHA, AWWA, & WEF, 2017). Para cada análisis se tomó una alícuota de 1 mL de la solución del ensayo, la cual se diluyó hasta 25 mL con agua desionizada. Posteriormente, se tomaron 10 mL de esta solución diluida y se adicionaron 100 µL de rodamina como indicador, manteniendo agitación durante 1 min antes de iniciar la titulación.

La titulación se realizó mediante adiciones sucesivas de 100 µL de AgNO₃ 0,001 M empleando una micropipeta graduable. El punto final se estableció cuando la solución presentó un cambio completo y permanente a una coloración rosado salmón.

Las concentraciones de cianuro se calcularon a partir del volumen de titulante consumido y de la estequiometría de la reacción entre los iones Ag⁺ y CN⁻ (Breuer et al., 2011) (ver reacción 1). Los resultados se emplearon para determinar el porcentaje de remoción de cianuro en función del tiempo de ensayo.



3.7 Evaluación de la capacidad de desorción del cianuro adsorbido en las espumas de C/TiO₂-N

La desorción del cianuro adsorbido se llevó a cabo empleando 50 mL de una solución de NaOH 0,1 M, en la cual se sumergió completamente la espuma previamente utilizada en el ensayo de

adsorción. El sistema se mantuvo bajo agitación continua durante 60 min para favorecer la liberación del cianuro retenido en el material (Ishikawa & Suyama, 1998).

Finalizado el ensayo, se tomó una alícuota de 10 mL de la solución de desorción y se determinó la concentración de cianuro mediante titulación con AgNO_3 0,001 M, siguiendo el mismo procedimiento descrito para los ensayos de adsorción. Finalmente, la concentración de cianuro desorbido y el porcentaje de desorción se calcularon considerando la cantidad de cianuro previamente adsorbida por la espuma y la cantidad liberada durante el ensayo de desorción.

4. Discusión de resultados

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos para la espuma carbonosa de referencia y las quince espumas modificadas mediante síntesis hidrotérmica, preparadas con cinco relaciones volumétricas $\text{HCl}/\text{H}_2\text{SO}_4$ y tiempos de reacción de 1, 3 y 6 h. El análisis se organiza desde los cambios generados durante la síntesis y la caracterización morfológica, estructural, química y electroquímica de los materiales, hasta la evaluación de su desempeño en los procesos de adsorción y fotodegradación de naranja de metilo y cianuro.

4.1 Obtención de las espumas de $\text{C}/\text{TiO}_2\text{-N}$

Durante la obtención de las espumas se realizó el seguimiento de la masa y de las dimensiones en las diferentes etapas del proceso. Los valores correspondieron al promedio de diez muestras ($n=10 \times 16$ condiciones); los resultados completos y su dispersión se presentan en el Apéndice F. La masa promedio aumentó de 0,2442 g en el sustrato seco a 0,5673 g después de la impregnación, equivalente a un incremento del 132,3 %. Este comportamiento se atribuyó a la penetración y retención de la resina de melaza en los poros y canales del pseudotallo. Por su contenido de azúcares y otros compuestos orgánicos, la melaza actuó como precursor carbonoso y aportó material adicional a la estructura.

Posteriormente, durante el curado, el alto promedio pasó de 3,55 a 3,63 cm, el ancho de 1,63 a 1,97 cm y el espesor de 0,39 a 0,58 cm, lo que puede relacionarse con la permanencia y estabilización de la resina dentro de la matriz porosa. La transformación termoquímica de mezclas que contienen melaza permite obtener una fracción sólida rica en carbono, además de productos líquidos y gaseosos (Da Cunha Gonçalves et al., 2016).

Durante el curado, la masa disminuyó hasta 0,3097 g, equivalente a una reducción del 45,4 % respecto a la muestra impregnada. Después de la carbonización alcanzó 0,1601 g, correspondiente a una disminución adicional del 48,3 %. Esta pérdida estuvo acompañada por una contracción dimensional, ya que el alto, el ancho y el espesor disminuyeron hasta 3,04, 1,57 y 0,43 cm, respectivamente. El comportamiento se relacionó con la deshidratación y la descomposición térmica de los azúcares de la melaza y de los constituyentes lignocelulósicos del pseudotallo. Durante este proceso se liberan agua, gases y vapores orgánicos de bajo peso molecular, mientras la fracción no volátil experimenta reacciones de condensación y reorganización para formar una matriz rica en carbono (Wang et al., 2022). Estas especies volátiles no fueron identificadas individualmente en este estudio.

Después del tratamiento hidrotérmico, la masa promedio aumentó de 0,1601 a 0,2359 g, equivalente a una variación del 47,3 % respecto al material carbonizado. En contraste, las dimensiones se mantuvieron próximas a las registradas después de la carbonización: el alto, el ancho y el espesor promedio fueron de 2,89, 1,59 y 0,39 cm, respectivamente. En esta etapa, el tetraisopropóxido de titanio pudo experimentar reacciones sucesivas de hidrólisis y condensación, formando especies con enlaces Ti-O-Ti capaces de nuclear y crecer sobre la estructura carbonosa (Oskam et al., 2003). Sin embargo, el aumento de masa no se atribuyó exclusivamente a la formación de TiO_2 porque la composición $\text{HCl}/\text{H}_2\text{SO}_4$ también pudo favorecer la formación o retención de otras especies, cuya naturaleza y distribución se estudian en los apartados posteriores. La cercanía entre las dimensiones del material

carbonizado y las registradas después del tratamiento hidrotérmico evidenció que las espumas conservaron, en términos generales, su geometría y condición autoportante.

4.2 Caracterización morfológica y fisicoquímica de las espumas de C/ TiO_2 -N

4.2.1 Microscopía óptica confocal

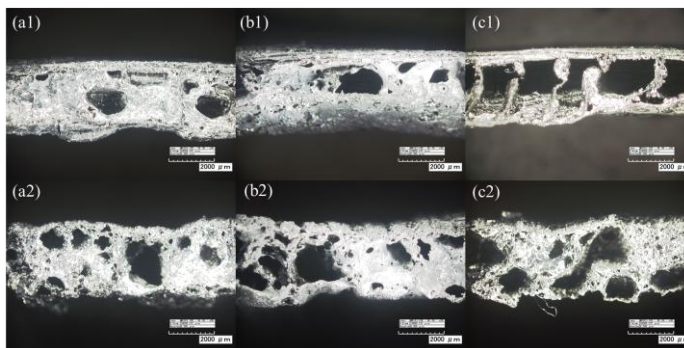
La Figura 1 presenta los cortes longitudinales y transversales de la espuma carbonosa y de las muestras sintetizadas durante 3 h con relaciones $\text{HCl}/\text{H}_2\text{SO}_4$ de 80/20 y 50/50 a 35x. Los subíndices 1 y 2 corresponden a los cortes longitudinal y transversal, respectivamente, mientras que (a), (b) y (c) representan el carbón, la muestra 80/20 y la muestra 50/50. En la espuma carbonosa se conservó la arquitectura reticular heredada del pseudotallo, constituida por canales interconectados que favorecen el transporte de la solución y proporcionan superficies para la retención de contaminantes o la incorporación de recubrimientos. Esta organización porosa ha sido reportada en biocarbones derivados del pseudotallo de banano y resulta favorable para procesos de adsorción (Xu et al., 2018).

En el corte longitudinal, el ancho promedio de las aberturas disminuyó de $1597 \pm 186 \mu\text{m}$ en la espuma carbonosa a $1239 \pm 902 \mu\text{m}$ en la muestra 80/20, mientras que en el corte transversal se redujo de 1198 ± 715 a $780 \pm 565 \mu\text{m}$. Aunque la dispersión refleja la heterogeneidad natural de la estructura, esta tendencia podría asociarse con la ocupación parcial de los canales por los depósitos formados durante el tratamiento hidrotérmico.

La muestra 50/50 presentó aberturas de $2450 \pm 60 \mu\text{m}$ en el corte longitudinal y de $1217 \pm 298 \mu\text{m}$ en el transversal, superiores a las de la muestra 80/20 y, en la vista longitudinal, también a las del carbón. Esto sugiere que el aumento de H_2SO_4 pudo favorecer modificaciones de las paredes carbonosas y el ensanchamiento local de los canales. El tratamiento de materiales carbonosos con H_2SO_4 puede modificar su porosidad y química superficial, dependiendo de la concentración y las condiciones de exposición (Pak et al., 2016; Wang et al., 2020). Estos cambios podrían estar asociados

con una modificación parcial de las paredes carbonosas; no obstante, la heterogeneidad propia del pseudotallo y la orientación del corte también pudieron influir en las diferencias observadas.

Figura 1. Micrografías ópticas confocales del carbón (a1 y a2) y de las muestras 80/20 (b1 y b2) y 50/50 (c1 y c2) de $\text{HCl}/\text{H}_2\text{SO}_4$



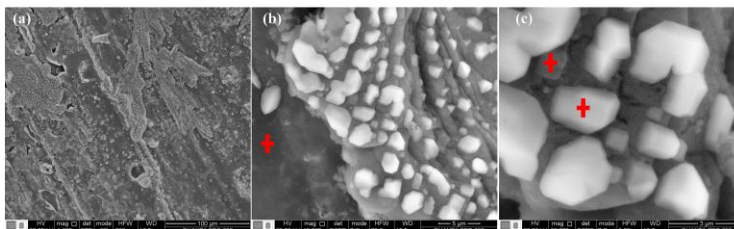
En el Apéndice G se presentan las vistas frontal y posterior, junto con las micrografías del sustrato seco y curado; por su parte, el Apéndice H reúne las imágenes obtenidas a 35x para las cinco relaciones $\text{HCl}/\text{H}_2\text{SO}_4$ y los tres tiempos de síntesis, con el fin de ampliar la comparación morfológica.

4.2.2 Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM) y análisis (EDS)

La Figura 2 presenta las micrografías FESEM de la espuma carbonosa utilizada como referencia antes del tratamiento hidrotérmico. A 1.000x (a) se observó una superficie irregular y rugosa, en la que se conservaron los canales heredados del pseudotallo de banano. A mayores aumentos, 10.000x (b) y 30.000x (c), se distinguieron partículas de morfología poliédrica y caras definidas, distribuidas heterogéneamente sobre la matriz carbonosa. Los análisis EDS realizados en tres regiones (marcadas en rojo) representativas mostraron contenidos de K entre 23,80 y 38,94 Wt%, Ca entre 13,07 y 31,77 Wt% y O entre 7,25 y 32,31 Wt%. También se detectaron S (3,33–12,90 Wt%), Cl (5,74–10,87 Wt%), Mg (0,84–7,94 Wt%) y Si (0,73–1,26 Wt%), evidenciando una distribución heterogénea de la fracción inorgánica. La presencia de K, Ca, Mg y Si es coherente con la composición mineral reportada para el

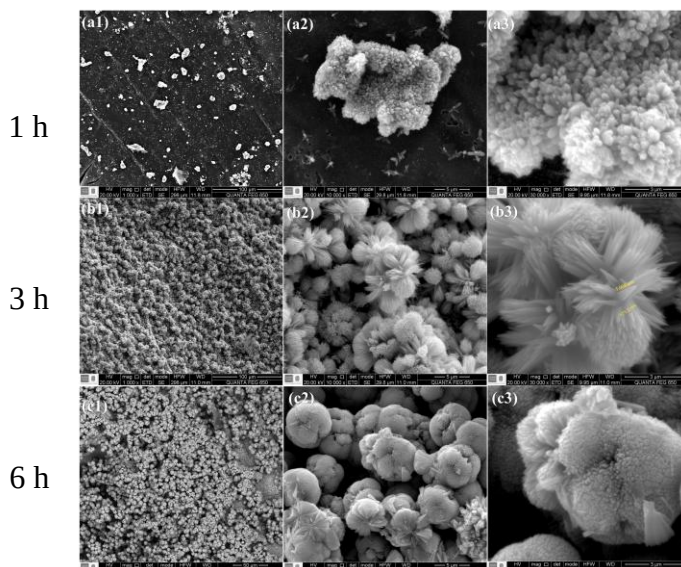
pseudotallo de banano, cuyas cenizas contienen principalmente estos elementos, los cuales pueden permanecer en la fracción sólida después de la carbonización (Cordeiro et al., 2004).

Figura 2. Micrografías FESEM de la espuma carbonosa: a) 1.000x, b) 10.000x, c) 30.000x



Las Figuras 3 a 7 presentan las micrografías FESEM de las muestras modificadas. Las letras (a), (b) y (c) corresponden a 1, 3 y 6 h, respectivamente, mientras que los subíndices 1, 2 y 3 indican aumentos de 1.000x, 10.000x y 30.000x.

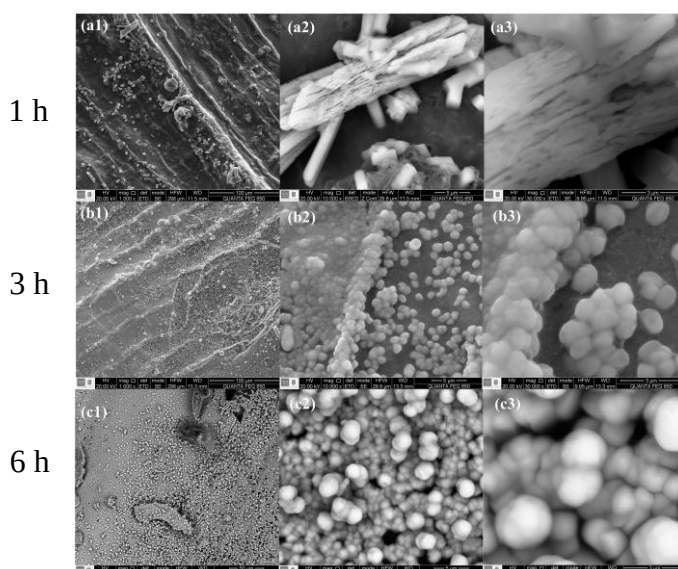
Figura 3. Micrografías FESEM de las espumas C/ TiO_2 -N sintetizadas con 100 % HCl–0 % H_2SO_4



La Figura 3 muestra la evolución de los depósitos obtenidos con una solución precursora compuesta únicamente por HCl. A 1 h (a1–a3) se observaron partículas y agregados aislados sobre la matriz carbonosa. El EDS registró 39,65 Wt% de Ti y 27,76 Wt% de O en una de estas estructuras, mientras que otra estructura alargada y parcialmente organizada presentó 45,71 Wt% de Ti y 41,28

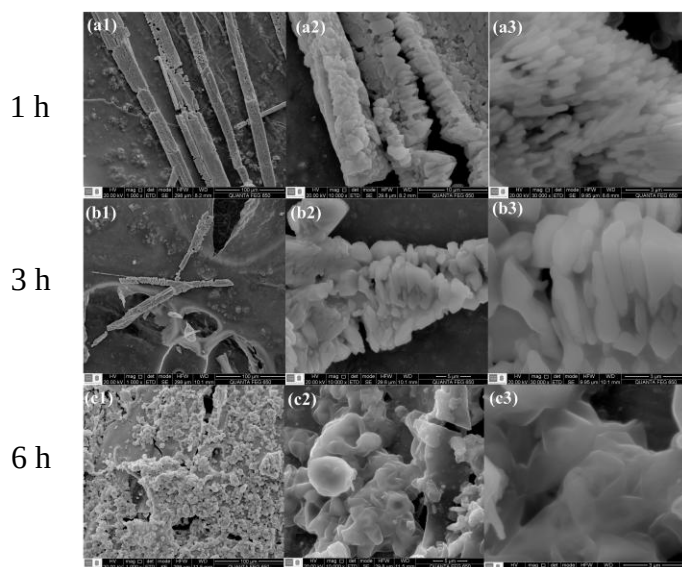
Wt% de O, con relaciones atómicas O/Ti de 2,10 y 2,70, respectivamente. A 3 h (b1–b3), la superficie mostró una cobertura más uniforme de agregados jerárquicos tipo nanoflor, formados por unidades alargadas dispuestas radialmente. Una de estas unidades presentó 1,008 μm de longitud y 171,4 nm de ancho, con 52,59 Wt% de Ti y 37,99 Wt% de O, correspondientes a una relación atómica O/Ti de 2,16. A 6 h (c1–c3), las estructuras aumentaron de tamaño y adquirieron una apariencia más compacta por crecimiento y coalescencia. Los aglomerados conservaron contenidos elevados de Ti (51,83 Wt%) y O (44,41 Wt%), con una relación atómica O/Ti de 2,57. Estos resultados evidencian que desde 1 h se formaron depósitos enriquecidos en Ti y O, mientras que el aumento del tiempo favoreció su organización y compactación. Las relaciones O/Ti próximas a 2 respaldan la presencia de TiO_2 , aunque los valores superiores pueden estar influenciados por oxígeno asociado a la matriz u otras especies superficiales; por ello, la fase cristalina se corroboró mediante DRX y Raman. Park y Dhayal (2015) obtuvieron nanoflores tridimensionales de rutilo mediante síntesis hidrotérmica con isopropóxido de titanio y HCl, respaldando la morfología observada, mientras que Mi et al. (2012) evidenciaron que este medio favorece la formación y el crecimiento de dicha fase.

Figura 4. Micrografías FESEM de las espumas C/ TiO_2 -N sintetizadas con 80 % HCl–20 % H_2SO_4



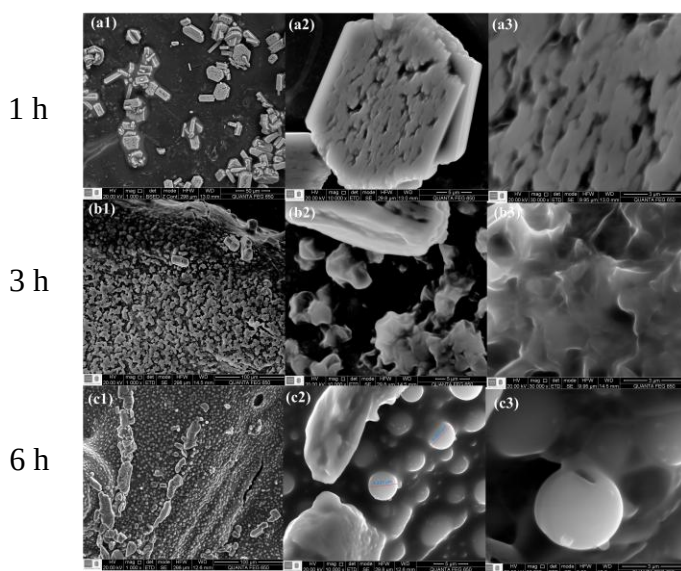
En la composición 80 % HCl –20 % H_2SO_4 , el aumento del tiempo de síntesis modificó progresivamente la morfología del depósito. A 1 h (a1–a3) se observaron estructuras prismáticas dispersas, cuyo EDS mostró 39,30 Wt% de O, 24,85 Wt% de S, 22,75 Wt% de Ca y 3,86 Wt% de Ti, evidenciando el predominio de especies enriquecidas en O, S y Ca. A 3 h (b1–b3) se desarrolló una cobertura más homogénea de partículas aproximadamente esféricas (Zhou et al., 2011), con 41,88 Wt% de O y 28,47 Wt% de Ti, correspondientes a una relación atómica O/Ti de 4,40. A 6 h (c1–c3), estas aumentaron de tamaño y aglomeración, alcanzando 39,59 Wt% de O y 55,23 Wt% de Ti, con una relación O/Ti de 2,15. Aunque esta última se aproxima al valor estequiométrico de 2 esperado para el TiO_2 , el valor obtenido a 3 h indica que parte del oxígeno puede estar asociado a la matriz o a otras especies superficiales. Frente a la composición 100 % HCl , la incorporación de H_2SO_4 favoreció depósitos más redondeados y compactos. Chen et al. (2015) señalaron que, en síntesis hidrotermales con celulosa, el tipo de ácido y las condiciones de reacción influyen en la morfología y nanoestructura del TiO_2 , por lo que el H_2SO_4 pudo modificar la nucleación y el crecimiento de los depósitos.

Figura 5. Micrográficas FESEM de las espumas C/TiO_2 -N sintetizadas con 50 % HCl –50 % H_2SO_4



En la composición 50 % HCl –50 % H_2SO_4 predominaron estructuras alargadas tipo bastón. A 1 h (a1–a3) estas presentaron formas relativamente definidas; a 3 h (b1–b3) aumentaron de tamaño y crecieron de manera heterogénea, perdiendo parcialmente su geometría inicial; y a 6 h (c1–c3) dieron lugar a agregados irregulares y compactos, en los que las unidades individuales fueron menos distinguibles. El EDS de estas morfologías mostró contenidos predominantes de O, S y Ca: 37,83, 28,12 y 31,79 Wt% a 1 h; 51,51, 21,63 y 21,43 Wt% a 3 h; y 37,95, 26,87 y 30,34 Wt% a 6 h, respectivamente, mientras que el Ti permaneció por debajo del 5 Wt%. Lo cual permite evidenciar que, al aumentar la proporción de H_2SO_4 los depósitos estuvieron principalmente enriquecidos en Ca, S y O, a diferencia de las composiciones con mayor contenido de HCl .

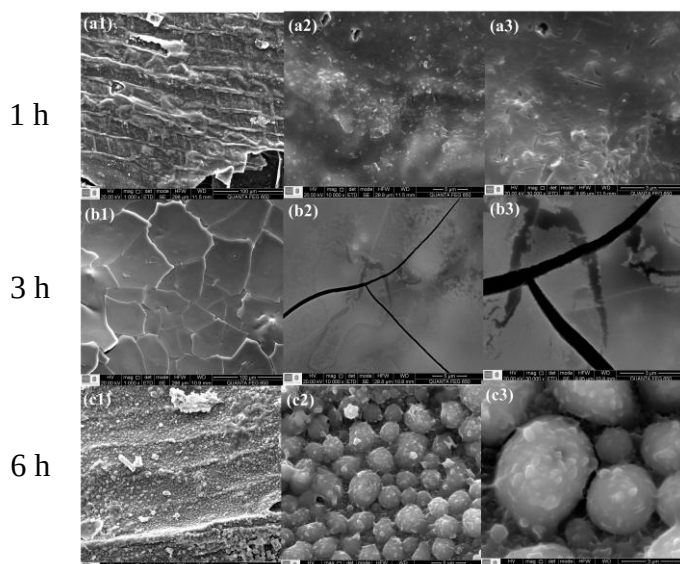
Figura 6. Micrografías FESEM de las espumas C/TiO_2 -N sintetizadas con 20 % HCl –80 % H_2SO_4



En la relación 20 % HCl –80 % H_2SO_4 , a 1 h (a1–a3) predominaron cristales prismáticos aislados, cuyo EDS mostró 40,26 Wt% de Ca, 31,75 Wt% de S y 25,47 Wt% de O. A 3 h (b1–b3), estas formas fueron sustituidas por depósitos irregulares y parcialmente coalescidos, con 54,68 Wt% de Ca, 28,11 Wt% de S, 12,13 Wt% de O y 2,47 Wt% de Ti. A 6 h (c1–c3) se observaron partículas aproximadamente esféricas y lisas, junto con aglomerados de mayor tamaño. Dos de ellas, medidas a

10.000x, presentaron diámetros aproximados de 4,431 y 4,228 μm ; el EDS localizado registró 42,74 Wt% de S, 33,94 Wt% de O, 5,77 Wt% de Ti y 3,93 Wt% de Ca.

Figura 7. Micrografías FESEM de las espumas C/ TiO_2 -N sintetizadas con 0 % HCl–100 % H_2SO_4



Al emplear únicamente H_2SO_4 a 1 h (a1–a3) la muestra conservó parcialmente la morfología del biocarbón, con escasos depósitos y zonas de aparente ataque. En comparación con el carbón de referencia, se observó la ausencia de varias partículas prismáticas, lo que sugiere su remoción o disolución en el medio ácido. El EDS de una de estas zonas mostró 46,15 Wt% de C, 27,60 Wt% de S, 22,55 Wt% de O y 1,40 Wt% de Ti. Este comportamiento concuerda con lo reportado para biocarbones tratados con H_2SO_4 , en los que se produjo erosión superficial y eliminación de componentes minerales (Wang et al., 2020). A 3 h (b1–b3) se formó una capa compacta con grietas, constituida principalmente por C (45,15 Wt%), S (30,69 Wt%) y O (20,96 Wt%), con 0,51 Wt% de Ti. Estas discontinuidades pueden relacionarse con las tensiones de contracción y presiones capilares generadas durante el secado (Tirumkudulu & Russel, 2004). A 6 h (c1–c3), la capa mantuvo su carácter compacto y aparecieron partículas aproximadamente esféricas con 42,43 Wt% de C, 28,63 Wt% de O, 24,93 Wt% de S y 0,17 Wt% de Ti.

De acuerdo con lo anterior, se evidenció que el incremento de la proporción de H_2SO_4 disminuyó progresivamente la formación de depósitos ricos en Ti y favoreció el predominio de estructuras enriquecidas en Ca, S y O (además, en distintas zonas se detectaron en menor proporción elementos como N, Na, Mg, Si, P, Cl, K y Ni, cuyos resultados completos y específicos para cada muestra se presentan en el Apéndice I). Este comportamiento se relaciona con el efecto inhibitor del medio sulfatado sobre la hidrólisis de las especies de titanio(IV): Wang et al. (2015) demostraron que una mayor concentración de sulfato dificulta la separación de estos ligandos de los complejos de titanio, limita la formación de enlaces Ti–O–Ti y prolonga el periodo inicial de hidrólisis, reduciendo así la velocidad de formación del óxido. Asimismo, Santacesaria et al. (1986) reportaron que el aumento de la concentración de H_2SO_4 disminuye las velocidades de nucleación y crecimiento del TiO_2 .

A partir de lo observado, en los análisis posteriores se consideraron únicamente el carbón de referencia y las muestras sintetizadas durante 3 h con las diferentes relaciones HCl – H_2SO_4 . Este tiempo se seleccionó porque presentó recubrimientos más desarrollados y homogéneos, mientras que a 1 h el crecimiento fue incipiente y a 6 h se observaron, en varias composiciones, estructuras más compactas y aglomeradas.

4.2.3 Caracterización estructural mediante difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía

Raman

La Figura 8a presenta los patrones de difracción de rayos X del carbón de referencia y de las muestras sintetizadas durante 3 h con diferentes proporciones de HCl y H_2SO_4 . En el carbón se identificaron cristobalita (SiO_2), cuarzo (SiO_2), silicato de sodio ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), oxi sulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), clorocalcita (KCaCl_3), wollastonita (CaSiO_3) y óxido de silicio (SiO_2). Estas fases pueden asociarse con los componentes inorgánicos del pseudotallo de banano y con las transformaciones experimentadas durante la impregnación, el curado y la carbonización.

En la muestra sintetizada con 100 % HCl–0 % H_2SO_4 se identificaron titanato de magnesio (Mg_2TiO_4), óxido de calcio (CaO), anatasa (TiO_2), cristobalita (SiO_2), cuarzo (SiO_2), rutilo (TiO_2) y wollastonita (CaSiO_3). Esta fue la única composición en la que se distinguieron fases cristalinas independientes de TiO_2 , específicamente anatasa y rutilo, lo que indica que el medio exclusivamente clorurado favoreció su formación y cristalización.

En las composiciones 80 % HCl–20 % H_2SO_4 y 50 % HCl–50 % H_2SO_4 se identificaron perovskita (CaTiO_3), dolomita [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$], cristobalita (SiO_2), cuarzo (SiO_2), tridimita (SiO_2), majorita ($\text{Ca}_{0,49}\text{Mg}_{3,51}\text{Si}_4\text{O}_{12}$) y clinocrisotilo [$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$]. En ambas muestras predominaron fases silicatadas y compuestos de Ca y Mg, mientras que el titanio apareció asociado principalmente con calcio en forma de perovskita, en lugar de precipitar como anatasa o rutilo.

Para la muestra 20 % HCl–80 % H_2SO_4 se identificaron cristobalita (SiO_2), cuarzo (SiO_2), perovskita (CaTiO_3), cloruro de potasio (KCl), superóxido de potasio (KO_2), azufre (S_6) y un óxido mixto de titanio y calcio. Por su parte, la composición 0 % HCl–100 % H_2SO_4 presentó cloruro de potasio (KCl), cuarzo (SiO_2), cristobalita (SiO_2), silicio (Si), carburo de calcio (CaC), perovskita (CaTiO_3), silicato de magnesio (MgSiO_3), superóxido de potasio (KO_2) y azufre (S). La aparición de azufre en estas dos composiciones evidenció una mayor incorporación o permanencia de especies derivadas del medio sulfatado y fue consistente con la mayor alteración superficial observada mediante FESEM en las muestras tratadas con altas proporciones de H_2SO_4 .

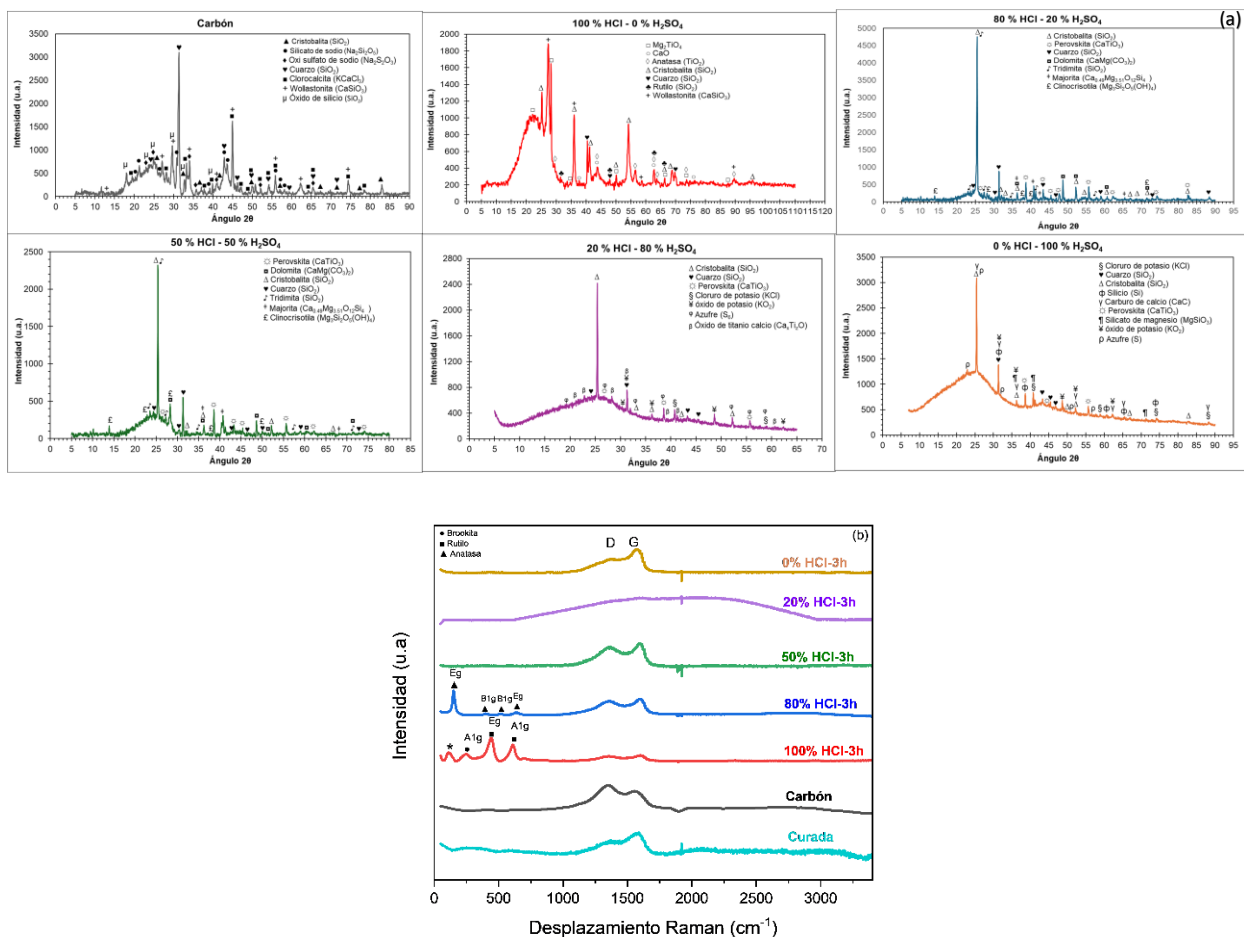
De acuerdo con los patrones analizados, la identificación de fases que contenían Ti, Ca, Mg, Si, K, Cl, S y O fue concordante con los elementos detectados mediante EDS. El medio exclusivamente clorurado favoreció la formación de anatasa y rutilo, mientras que la incorporación de H_2SO_4 disminuyó la precipitación de TiO_2 cristalino y favoreció la presencia de titanatos mixtos, silicatos y fases asociadas con los componentes minerales del carbón. Este comportamiento puede relacionarse con la formación

de complejos entre Ti(IV) y los iones sulfato, los cuales estabilizan las especies de titanio en solución y pueden retardar su hidrólisis, la formación de enlaces Ti-O-Ti y la posterior precipitación del óxido (Wang et al., 2015).

La Figura 8b presenta los espectros Raman de las mismas muestras. En la muestra curada y el carbón no se observaron señales atribuibles a fases de TiO_2 , como era esperable por no haber sido sometidas al tratamiento hidrotermal con el precursor de titanio. En la composición 100 % HCl se observaron señales en 112,51, 247,38, 444,48 y 610,46 cm^{-1} . La banda ubicada en 247,38 cm^{-1} se asignó al modo A1g de la brookita, mientras que las señales en 444,48 y 610,46 cm^{-1} se asociaron con los modos Eg y A1g del rutilo, respectivamente (Porto et al., 1967; Tompsett et al., 1995, Sacco et al., 2023). La señal localizada alrededor de 112,51 cm^{-1} no se asignó de manera concluyente a un modo vibracional específico, debido a su desplazamiento considerable respecto a las posiciones teóricas de estas fases. Por su parte, la muestra 80 % HCl presentó señales en 145,2, 395,8, 509,91 y 634,4 cm^{-1} , correspondientes a los modos Eg , B1g , A1g/B1g y Eg de la anatasa, en concordancia con los valores de referencia reportados por Ohsaka et al. (1978). En general, las diferencias entre las posiciones experimentales y teóricas fueron menores de aproximadamente 5 cm^{-1} , con excepción de la señal no identificada de baja frecuencia, y pueden relacionarse con el tamaño de los cristalitos, la presencia de defectos o tensiones locales. Con lo anterior se complementó la información obtenida mediante DRX. En la muestra 100 % HCl, ambas técnicas evidenciaron la presencia de rutilo; además, DRX identificó anatasa y Raman mostró una señal compatible con brookita. Para la muestra 80 % HCl, aunque DRX no distinguió fases independientes de TiO_2 , Raman presentó bandas características de anatasa, lo que sugiere que esta fase podría encontrarse en baja proporción, con baja cristalinidad o como cristalitos pequeños. En las muestras 50, 20 y 0 % HCl no se observaron señales Raman claramente atribuibles a TiO_2 cristalino, en concordancia con los resultados de DRX.

Las bandas D y G, asociadas respectivamente con defectos estructurales y vibraciones de enlaces sp^2 , permitieron comparar el orden de la matriz carbonosa (Ferrari & Robertson, 2000). La relación ID/IG aumentó de 0,67 en la muestra curada a 1,08 en el carbón, lo que indica una mayor contribución de bordes y defectos tras la carbonización. En las muestras 100/0, 80/20, 50/50 y 0/100 (HCl - H_2SO_4) se obtuvieron valores de 0,99, 0,98, 0,99 y 0,97, respectivamente, evidenciando variaciones pequeñas entre los tratamientos. Para la muestra 20/80 no se calculó esta relación debido al fuerte ensanchamiento y solapamiento de ambas bandas (atribuida posiblemente a una mayor heterogeneidad estructural), lo que impidió determinar sus intensidades de manera confiable sin realizar una deconvolución (Schuepfer et al., 2020).

Figura 8. Patrones de DRX y Raman del carbón y de las espumas C/ TiO_2 -N (3h)



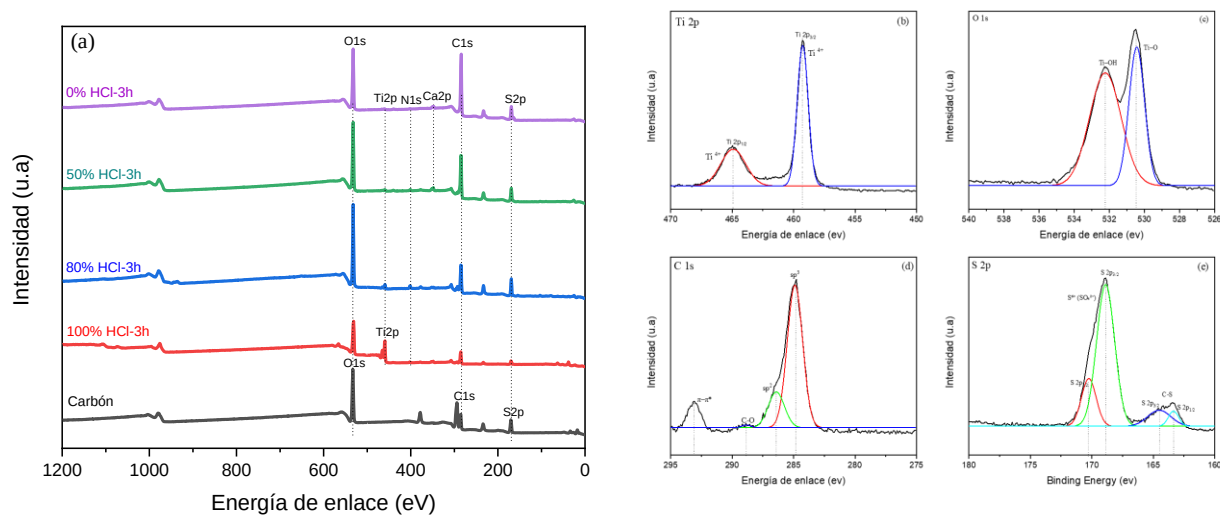
4.2.4 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos x (XPS)

Con el fin de identificar la composición elemental de la superficie de los biocarbones modificados y los estados químicos de los elementos presentes, se empleó la técnica de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS). En la Figura 9a se presentan los espectros Survey del carbón de referencia y de las muestras sintetizadas durante 3 h con diferentes composiciones HCl– H_2SO_4 . En todas las muestras se identificaron las señales de C 1s, O 1s y S 2p, mientras que las muestras modificadas presentaron además las regiones de Ti 2p y N 1s, siendo la señal de Ti 2p más evidente en las composiciones 100 % y 80 % HCl. Asimismo, las muestras 50 % y 0 % HCl exhibieron una señal de Ca 2p más notoria y una mayor contribución de la región O 1s, lo que sugiere cambios en la composición superficial asociados con el incremento de la proporción de H_2SO_4 durante la síntesis.

Las Figuras 9b–d presentan la deconvolución de los espectros XPS de alta resolución, corregidos respecto a la señal C 1s ubicada en 284,8 eV, correspondientes a las regiones Ti 2p, O 1s y C 1s de la muestra 100 % HCl–3 h. En la región Ti 2p (Figura 9b) se identificaron dos componentes a 459,2 y 464,9 eV, correspondientes a las transiciones Ti 2p_{3/2} y Ti 2p_{1/2}, características del estado de oxidación Ti^{4+} y asociadas con la formación de TiO_2 sobre la superficie de la espuma (Hamed et al., 2023). En la región O 1s (Figura 9c) se observaron componentes a 530,5 y 532,2 eV, asignadas al oxígeno de red Ti–O y a grupos hidroxilo superficiales Ti–OH y/o grupos oxigenados de la matriz carbonosa (Ananpattarachai et al., 2016). Finalmente, el espectro C 1s (Figura 9d) presentó componentes alrededor de 284,8, 286,4 y 288,6 eV, atribuidas a enlaces C–C/C=C, C–O y C=O/O–C=O, respectivamente. Adicionalmente, se identificó una señal de baja intensidad alrededor de 293,08 eV, correspondiente al satélite π – π^* (shake-up), asociado con estructuras carbonosas aromáticas y dominios grafiticos presentes en el biocarbón (Kovtun et al., 2019; Castillo Rodríguez, 2024).

La Figura 9e presenta la deconvolución de la región S 2p de la muestra 50 % HCl-3 h. Se identificó una contribución principal a 168,9 eV, atribuida a especies de S⁶⁺ asociadas con grupos sulfato. Asimismo, se observó una contribución de menor intensidad alrededor de 163,9 eV, relacionada con especies de azufre en menor estado de oxidación, posiblemente asociadas con azufre elemental y/o enlaces C-S presentes en la superficie del biocarbón, en concordancia con la presencia de azufre elemental identificada mediante DRX (Casanovas et al., 1997; Siow, 2018).

Figura 9. Espectros XPS del carbón y de las espumas C/TiO₂-N (3h)



4.3 Caracterización electroquímica

4.3.1 Área superficial electroquímicamente activa (ECSA)

El área superficial electroquímicamente activa se estimó a partir de la capacitancia de doble capa (Cdl), obtenida mediante voltamperometría cíclica en una región no faradaica. La Cdl se determinó a partir de la pendiente de la relación entre la corriente capacitiva y la velocidad de barrido, normalizada respecto al área geométrica sumergida del electrodo, correspondiente a 2,9 cm². En el Apéndice J se presentan, como ejemplo, los voltamperogramas del carbón a las diferentes velocidades de barrido, y el ajuste lineal empleado para determinar su Cdl.

El ECSA se calculó mediante la relación $ECSA = Cdl / Cs$, donde Cs corresponde a la capacitancia específica por unidad de superficie. Se emplearon valores de $20 \mu F \cdot cm^{-2}$ para el carbón y $35 \mu F \cdot cm^{-2}$ para las muestras modificadas. Este último se encuentra dentro del orden de magnitud experimental reportado para superficies nanoestructuradas de TiO₂ aunque su aplicación debe considerarse aproximada debido a la influencia de la morfología y de las condiciones de medición (Endut et al., 2013). Debido a la naturaleza porosa y tridimensional de las espumas, los valores de ECSA se emplearon principalmente para comparar las muestras y no como una medida absoluta de su superficie real (Zheng et al., 2020).

El carbón presentó el mayor ECSA, con $5639,50 \text{ cm}^2$, mientras que las muestras de 0, 20, 50, 80 y 100 % HCl alcanzaron valores de 391,71; 3201,71; 1545,71; 1261,14; y 676,00 cm^2 , respectivamente. Estos resultados evidencian que en las muestras disminuye su ECSA por efecto de la deposición de precipitados sobre su superficie. Entre las composiciones que contenían HCl, el ECSA disminuyó al aumentar su proporción, en concordancia con la mayor cobertura del recubrimiento observada para 80 y 100 % HCl en las micrografías SEM, lo que pudo reducir la accesibilidad de los poros al electrolito. La muestra 0 % HCl se apartó de esta tendencia y presentó el menor valor de ECSA, lo cual está en total concordancia con lo observado en las micrografías SEM (figuras 7b1, 7b2 y 7b3), donde se evidencia que el recubrimiento formado en ausencia de HCl es liso y compacto, por lo que estaría actuando como una barrera difusional en la interfase.

4.3.2 *Análisis de Mott-Schottky*

Las curvas de Mott-Schottky se obtuvieron entre 0,01 y 1000 Hz, seleccionándose 450 Hz por presentar una respuesta más estable y una región lineal mejor definida. El signo de la pendiente del ajuste lineal se empleó para establecer el tipo de semiconductor. Las curvas y los ajustes correspondientes se presentan en el Apéndice K.

Como se observa en la Tabla 1, todas las muestras presentaron pendientes positivas y valores de R^2 superiores a 0,97, lo que indicó un comportamiento predominantemente tipo n, indicando que los electrones actúan como portadores mayoritarios de carga. Para la composición de 100 % HCl, este resultado fue consistente con la presencia de TiO₂ en fases rutilo y anatasa, identificadas mediante DRX y Raman, ya que en esta se presenta comúnmente una respuesta tipo n (El-Gendy et al., 2023). Para la muestra de 80 % HCl y las muestras con mayor proporción de H₂SO₄ también se observó una pendiente positiva; sin embargo, la respuesta electroquímica corresponde al conjunto de especies presentes en la superficie, principalmente fases silíceas y compuestos asociados con Ca, Mg, K y S, y no exclusivamente al TiO₂.

La muestra 100 % HCl presentó la mayor pendiente, $2,97 \times 10^{19}$, mientras que la muestra 0 % HCl mostró la menor, $1,61 \times 10^{16}$. De acuerdo con la relación de Mott-Schottky, una mayor pendiente se asocia con una menor densidad aparente de portadores de carga; por tanto, la muestra 100 % HCl tendría una menor cantidad aparente de electrones disponibles para participar en el transporte de carga. En contraste, la menor pendiente de la muestra 0 % HCl sugeriría una mayor densidad aparente de portadores. Sin embargo, esto no implica directamente una mayor conductividad o actividad fotocatalítica, ya que la frecuencia, los estados superficiales, la porosidad y la heterogeneidad del electrodo influyen en la capacitancia medida (Sivula, 2021).

Tabla 1. Resultados del análisis de Mott-Schottky a 450 Hz

Muestra	Pendiente	R^2	Tipo de semiconductor
Carbón	5.01E+17	0.997	n
100 % HCl	2.97E+19	0.982	n
80 % HCl	4.91E+17	0.971	n
50 % HCl	1.35E+17	0.981	n
20 % HCl	3.87E+17	0.9974	n
0 % HCl	1.61E+16	0.9927	n

4.4 Evaluación de la capacidad de adsorción y fotodegradación de las espumas de C/ TiO_2 -N empleando naranja de metilo como molécula modelo

La concentración de naranja de metilo se determinó a partir de la curva de calibración obtenida a pH 2,4, incluida en el Apéndice L. Por su parte, la curva de fotólisis de esta solución para verificar su estabilidad frente a la irradiación en ausencia de las espumas, se presenta en el Apéndice M. La Figura 10 muestra la evolución del porcentaje y la cantidad de colorante removido por unidad de masa de la espuma para el carbón de referencia y las muestras sintetizadas durante 3 h. El carbón alcanzó la mayor remoción, con 99,73 % y 0,60017 mg de NM/g de carbón. Entre las muestras modificadas, la composición 50 % HCl presentó el mejor comportamiento, con 98,79 % y 0,29738 mg/g, seguida por 0 % HCl, con 74,13 % y 0,14250 mg/g, y 100 % HCl, con 60,90 % y 0,37158 mg/g. Las composiciones 20 y 80 % HCl alcanzaron 28,90 y 3,51 % de remoción, equivalentes a 0,07770 y 0,01882 mg/g, respectivamente.

La elevada respuesta del carbón fue consistente con el predominio de la adsorción sobre su estructura porosa. En materiales carbonosos, la captación de naranja de metilo puede estar favorecida por la difusión en los poros, los grupos funcionales superficiales y las interacciones entre la estructura aromática del colorante y la matriz carbonosa (Loc et al., 2022). La muestra 50 % HCl presentó una remoción cercana a la del carbón, aunque en espectroscopía raman no mostró señales claras de TiO_2 cristalino y DRX identificó principalmente perovskita, dolomita y fases silicatadas. Por ello, su comportamiento se atribuyó principalmente a la adsorción y a las modificaciones de la química superficial generadas durante el tratamiento hidrotermal, sin asignar un efecto individual.

Entre las fases identificadas mediante DRX, la perovskita (CaTiO_3) presenta comportamiento semiconductor y se ha evaluado como fotocatalizador para la degradación de naranja de metilo (Cerón-Urbano et al., 2023). Sin embargo, su identificación no permite atribuirle directamente la remoción

observada, ya que su desempeño depende de características como la cristalinidad, la morfología y el área expuesta, además de las condiciones de irradiación. Por su parte, las fases silíceas identificadas, como cuarzo, cristobalita y tridimita, se consideraron principalmente componentes minerales del recubrimiento y no responsables directas de una respuesta fotocatalítica comparable con la del TiO_2 . En consecuencia, en las muestras sin TiO_2 cristalino independiente, la remoción se relacionó principalmente con la adsorción sobre la matriz carbonosa y con el efecto conjunto de la composición, la morfología y la accesibilidad de la superficie.

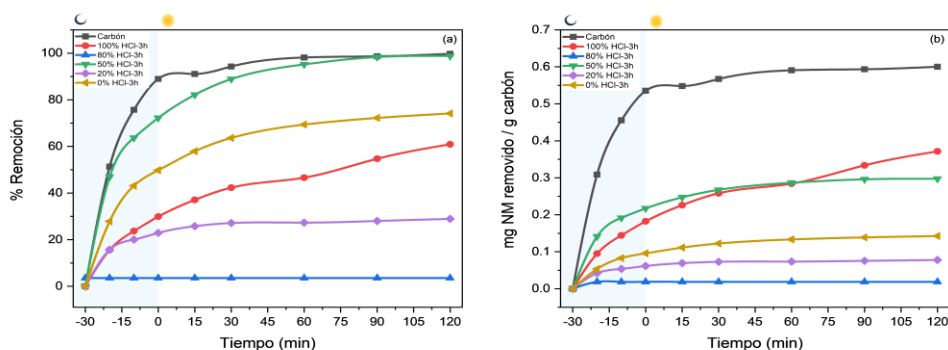
La muestra 100 % HCl presentó una remoción inferior a la del carbón y la composición 50 % HCl, pero combinó una respuesta apreciable con la presencia confirmada de TiO_2 en fase rutilo y anatasa como fases independientes. En sistemas TiO_2 -carbón, la matriz carbonosa puede concentrar el colorante cerca del recubrimiento, mientras que el TiO_2 aporta sitios con potencial actividad fotocatalítica bajo irradiación; no obstante, la magnitud de ambas contribuciones depende de la accesibilidad y de la interacción entre el soporte y el óxido (Li et al., 2006). La disminución de la concentración observada mediante espectrofotometría UV-Vis se interpretó como remoción o decoloración, pero no como evidencia de mineralización completa, debido a que esta última requeriría identificar productos de transformación o medir parámetros como el carbono orgánico total (Ljubas et al., 2015). El seguimiento de la decoloración para el carbón y las composiciones 100 y 50 % HCl se presenta en el Apéndice N.

Aunque Raman mostró bandas características de anatasa en la muestra de 80 % HCl, DRX no distinguió fases independientes de TiO_2 y reveló principalmente perovskita, dolomita y fases silicatadas, su remoción como espuma fue de solo 3,51 %. Este resultado indicó que la presencia de una fase fotocatalíticamente activa no garantizó por sí sola un buen desempeño. Las micrografías en FESEM mostraron estructuras tipo flor más cerradas y compactas, con apariencia casi esférica, que pudieron limitar la exposición de los sitios activos y el contacto con la solución. La literatura sobre TiO_2

inmovilizado muestra que la configuración, espesor y accesibilidad del recubrimiento influyen directamente en la decoloración del naranja de metilo (Bouarioua & Zerdaoui, 2017). Al pulverizar la muestra de 80 % HCl, la remoción aumentó hasta 70,97 % después de 30 min de adsorción y 30 min de iluminación, lo que sugiere que la fragmentación expuso una mayor fracción del recubrimiento y redujo las limitaciones de contacto entre el sólido y la solución (véase Apéndice O).

Los resultados completos de las muestras sintetizadas durante 1, 3 y 6 h se presentan en el Apéndice P. La remoción no aumentó proporcionalmente con el tiempo, sino que dependió de la interacción entre la duración de la síntesis y la composición ácida. A 1 h, la nucleación dispersa dejó una mayor fracción de la superficie carbonosa expuesta, lo que pudo favorecer la adsorción del naranja de metilo (Loc et al., 2022). A 3 h se obtuvo una mayor cobertura, aunque su efecto dependió de la morfología y accesibilidad del recubrimiento. A 6 h, el crecimiento y la coalescencia de las estructuras pudieron bloquear parcialmente los poros y limitar el contacto con el colorante. En sistemas con TiO_2 inmovilizado, la configuración y accesibilidad del recubrimiento influyen en la respuesta fotocatalítica (Bouarioua & Zerdaoui, 2017). Por tanto, una mayor cantidad de depósito no implicó necesariamente una mayor remoción debido a que el comportamiento final estuvo controlado por el equilibrio entre la superficie carbonosa disponible para la adsorción y la posible contribución fotocatalítica del depósito.

Figura 10. Remoción de naranja de metilo en función del tiempo para el carbón y las espumas C/ TiO_2 -N sintetizadas durante 3 h: (a) % Remoción y (b) mg NM removido / g carbón



Con base en la remoción obtenida y en las características identificadas mediante las técnicas de caracterización, para los ensayos posteriores con cianuro se seleccionaron el carbón, por su alta capacidad adsorbente; la muestra 100 % HCl-3h, por su respuesta de remoción y la presencia de TiO_2 en fase rutilo y anatasa; y la muestra 50 % HCl-3h, por presentar la mayor remoción entre las espumas modificadas.

4.5 Evaluación de la capacidad de adsorción, fotodegradación y desorción de las espumas de C/ TiO_2 -N empleando una solución sintética de aguas cianuradas

La Figura 11 presenta el comportamiento del carbón de referencia y de las muestras 100 % HCl-3 h y 50 % HCl-50 % H_2SO_4 -3 h durante los ensayos de remoción de cianuro. En oscuridad (Figura 11a), la composición 50 % HCl alcanzó la mayor remoción, con 82,08 %, seguida por la muestra 100 % HCl-3 h, con 61,28 %, y el carbón, con 54,24 %. Bajo irradiación (Figura 11b), los porcentajes aumentaron hasta 84,00 % para la composición 50 % HCl y 71,84 % para la muestra 100 % HCl-3 h, el apéndice Q presenta la curva de fotólisis para el cianuro, donde se observa que la concentración de CN^- permanece inalterada durante los 30 minutos de irradiación; es decir que, bajo las condiciones de estudio, la luz por sí sola no tiene la capacidad de oxidar el ion cianuro. La muestra 50 % HCl presentó una pendiente inicial elevada y alcanzó prácticamente su máxima remoción alrededor de los 45 min, lo que sugirió una rápida ocupación de los sitios superficiales disponibles y una posterior aproximación al equilibrio. Su comportamiento estuvo dominado principalmente por la adsorción, ya que la iluminación solo produjo un incremento de 1,92 puntos porcentuales y Raman no mostró señales claras de TiO_2 .

En la muestra 100 % HCl-3 h, la irradiación incrementó la remoción de 61,28 a 71,84 %, comportamiento consistente con la presencia de TiO_2 en fase rutilo y anatasa identificada mediante DRX y Raman. Se ha reportado que el TiO_2 puede promover la oxidación fotoinducida del cianuro y que, en materiales TiO_2 -carbón, la adsorción sobre el soporte puede actuar conjuntamente con la

respuesta fotocatalítica del óxido (Frank & Bard, 1977; Coronel et al., 2021). Por otra parte, la elevada remoción alcanzada por la composición 50 % HCl–50 % H₂SO₄ tanto frente al naranja de metilo a pH 2,4 como frente al cianuro a pH cercano a 11 mostró que el material puede interactuar con contaminantes de diferente naturaleza. Sin embargo, esto no implica que el mecanismo haya sido el mismo, debido a las diferencias en la estructura, el tamaño y la carga de las especies, así como en el estado de ionización de los grupos superficiales a cada pH.

La tabla 2 compara los principales resultados reportados para la remoción de cianuro mediante materiales basados en TiO₂, carbono y relaves sulfatados, considerando el tipo de material, la concentración inicial, el porcentaje de remoción y el tiempo de tratamiento.

Tabla 2. Comparativo de los resultados de las espumas C/TiO₂-N con la literatura

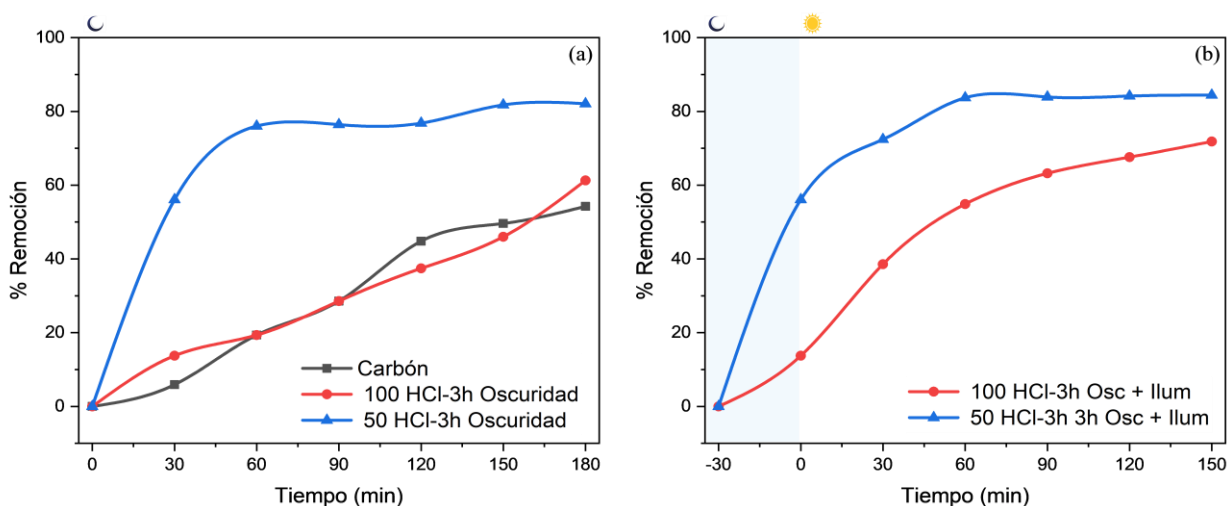
Referencia	Material empleado	Concentración inicial de CN ⁻	Condición principal	% Remoción	Tiempo
Coronel et al. (2021)	TiO ₂ impregnado sobre carbón activado granular	500 mg/L	Fotoreactor UV de flujo continuo, pH 10,5	97%	24 h
Albiter et al. (2022)	Compuestos rGO/TiO ₂ P25 suspendidos	50 mg/L	Irradiación UV-A, pH 12	100 % de conversión	150-180 min
Iakovleva et al. (2018)	Relaves sulfatados de Fe y Ca modificados con Al ₂ O ₃	300 mg/L	Adsorción en medio ácido	≈97 %	210-360 min
Presente trabajo	100 % HCl–3 h, con rutilo	325 mg/L	Irradiación, pH cercano a 11	71,84 %	150 min
	50 % HCl–50 % H ₂ SO ₄ –3 h	325 mg/L	Oscuridad, pH cercano a 11	82,08 %	150 min

Al comparar los resultados de estas investigaciones con los obtenidos en el presente trabajo de grado, se puede concluir que los aquí obtenidos son competitivos considerando que se trabajó con una concentración inicial de cianuro cercana a 325 mg/L y con materiales monolíticos recuperables, mientras que varios estudios reportados emplearon concentraciones menores, así como materiales

particulados suspendidos o tiempos de tratamiento más prolongados. En conclusión, esta comparación de resultados con investigaciones previas resalta la potencialidad de los materiales 3D desarrollados para la remoción/degradación del ion cianuro, por lo que se debería profundizar en tal aplicación, incluyendo aguas cianuradas provenientes de la industria minera.

Finalmente, los resultados de desorción reforzaron la existencia de una contribución fotocatalítica en la muestra 100 % HCl–3 h. El carbón presentó una desorción de 66,37 %, lo que indicó que una proporción importante del cianuro removido permaneció adsorbida de manera reversible. En la composición 50 % HCl–50 % H_2SO_4 , los porcentajes obtenidos después de los ensayos con y sin irradiación fueron prácticamente iguales, con 18,92 y 19,49 %, respectivamente, en concordancia con la escasa diferencia observada en la remoción y con el predominio de la adsorción. En cambio, para la muestra 100 % HCl–3 h la desorción disminuyó de 32,64 % después del ensayo en oscuridad a 16,70 % después del tratamiento bajo irradiación. Esta reducción, junto con el aumento de 10,56 puntos porcentuales en la remoción, indicó que una fracción del cianuro no permaneció retenida de manera reversible, sino que pudo experimentar una transformación fotoinducida asociada con la anatasa y el rutilo, demostrando que estas fases del TiO_2 sí tiene la capacidad para fotodegradar este contaminante.

Figura 11. Remoción de cianuro: (a) ensayo en oscuridad y (b) ensayo oscuridad + irradiación



5. Conclusiones

Se logró modificar biocarbones 3D derivados del pseudotallo de banano mediante síntesis hidrotérmica. El tiempo y la composición del medio ácido influyeron en la morfología y composición del recubrimiento: 3 h favorecieron depósitos más desarrollados, mientras que con 100 % HCl se formaron anatasa y rutilo. Al incorporar H_2SO_4 , el titanio se encontró principalmente en fases mixtas, como perovskita, y aumentó la presencia de silicatos y compuestos asociados con Ca, Mg, K y S.

La caracterización morfológica, fisicoquímica y electroquímica confirmó la modificación superficial de los biocarbones y permitió establecer la relación entre las condiciones de síntesis y las propiedades del material. En particular, se observó que el incremento del tiempo de tratamiento produjo películas más gruesas, densas y homogéneas, las cuales disminuyeron la disponibilidad de sitios activos para la adsorción al recubrir la superficie carbonosa.

Los ensayos de adsorción-fotocatálisis con naranja de metilo demostraron que el biocarbón sin modificar presentó la mayor capacidad de adsorción debido a su elevada disponibilidad de sitios activos (99,73%). En contraste, las espumas modificadas con TiO_2 -N redujeron su capacidad adsorbente como consecuencia del recubrimiento superficial; sin embargo, incorporaron actividad fotocatalítica, evidenciando la contribución del semiconductor a la degradación del contaminante bajo irradiación.

Las muestras con mayor contenido de H_2SO_4 , no presentaron fases independientes de TiO_2 ; sin embargo, mostraron diferentes capacidades de remoción relacionadas con la composición heterogénea de la superficie, la matriz carbonosa expuesta y la presencia de fases silicatadas, titanatos mixtos y compuestos asociados con K, Ca, Mg y S. Por tanto, no fue posible atribuir su comportamiento a una fase o mecanismo individual.

La espuma modificada con 100 % HCl (3h) presentó el mejor desempeño para la adsorción/degradación de cianuro (71,84%) bajo irradiación, superando al biocarbón sin modificar (54,24%). Adicionalmente, los ensayos de desorción confirmaron el efecto de la luz sobre la actividad fotocatalítica del TiO_2 -N al reducir la cantidad de cianuro liberado desde la superficie del material, demostrando el potencial de estas espumas como materiales híbridos de adsorción-fotocatálisis para el tratamiento de aguas contaminadas provenientes de la industria minera.

6. Recomendaciones

Se recomienda diseñar, para futuros trabajos de crecimiento hidrotérmal sobre estructuras 3D, un soporte interno en PTFE (teflón) o material con resistencia química equivalente al revestimiento del autoclave, que permita fijar todas las muestras en una misma posición con el fin de que haya una exposición completa a la solución precursora, evitando el contacto entre muestras y favoreciendo condiciones homogéneas de flujo, transferencia de masa y crecimiento de los recubrimientos.

Con el fin de profundizar en la relación entre composición química, morfología, cristalinidad y mecanismos de adsorción y fotocátalisis, se recomienda continuar estudiando las composiciones precursoras de 80 % HCl - 20 % H_2SO_4 y 50 % HCl - 50 % H_2SO_4 - 3h, dados los resultados contrastantes en la remoción de naranja de metilo: 3 % para la primera frente a 98,79 % para la segunda, además de presentar diferencias morfológicas en el recubrimiento (estructuras tipo nanoflores cerradas vs. bastones).

Se recomienda evaluar de manera independiente el efecto del pH, la naturaleza del contaminante y la química superficial del material, con el fin de diferenciar los mecanismos de adsorción y fotodegradación involucrados en la remoción de naranja de metilo y cianuro.

Se recomienda realizar estudios de adsorción y fotocátalisis utilizando el material en estado pulverizado. El resultado preliminar, presentado en el Apéndice O, evidenció mayores % de remoción en menor tiempo de contacto, comportamiento que puede atribuirse al incremento del área superficial específica y a una mayor exposición de sitios activos. Asimismo, se recomienda cuantificar la influencia del tamaño de partícula sobre la eficiencia de remoción y la cinética del proceso.

Se recomienda complementar la caracterización con el ensayo de fisisorción de gases (N_2) para determinar el área superficial específica (método BET), el volumen y la distribución de tamaño de poro.

Se recomienda realizar análisis FTIR antes y después de los ensayos de adsorción de naranja de metilo, para identificar los grupos funcionales involucrados en la interacción colorante-superficie, verificar la persistencia del colorante adsorbido y establecer si existen interacciones químicas fuertes con el recubrimiento de TiO_2 , aportando evidencia sobre el mecanismo de adsorción y desorción, ya que como se puede ver en el Apéndice R, el colorante parece estar fuertemente adsorbido y el pico cercano a los 460 nm que corresponde al sistema azo conjugado ($-\text{N}=\text{N}-$) responsable del color naranja tiende a disminuir su intensidad. Estos análisis podrían complementarse con la determinación de carbono orgánico total (TOC), para evaluar la materia orgánica remanente en solución.

Teniendo en cuenta la respuesta favorable de las espumas en los ensayos realizados con soluciones sintéticas de cianuro, se recomienda evaluar su desempeño empleando aguas cianuradas reales provenientes de la industria minera. Esto permitiría determinar el efecto de otros componentes presentes en el efluente sobre la eficiencia de remoción y avanzar en la validación del material en condiciones más cercanas a su aplicación real.

Referencias Bibliográficas

- Albiter, E., Barrera-Andrade, J. M., Calzada, L. A., García-Valdés, J., Valenzuela, M. A., & Rojas-García, E. (2022). Enhancing free cyanide photocatalytic oxidation by rGO/TiO₂ P25 composites. *Materials*, 15(15), 5284. <https://doi.org/10.3390/ma15155284>
- American Public Health Association, American Water Works Association, & Water Environment Federation. (2017). *Standard methods for the examination of water and wastewater* (23rd ed.). APHA Press.
- Ananpattarachai, J., Seraphin, S., & Kajitvichyanukul, P. (2016). Formation of hydroxyl radicals and kinetic study of 2-chlorophenol photocatalytic oxidation using C-doped TiO₂, N-doped TiO₂, and C,N Co-doped TiO₂ under visible light. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(4), 3884–3896. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5570-8>
- Arora, I., Chawla, H., Chandra, A., Sagadevan, S., & Garg, S. (2022). Advances in the strategies for enhancing the photocatalytic activity of TiO₂: Conversion from UV-light active to visible-light active photocatalyst. *Inorganic Chemistry Communications*, 143, 109700. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109700>
- Baskar, A. V., Bolan, N., Hoang, S. A., Sooriyakumar, P., Kumar, M., Singh, L., et al. (2022). Recovery, regeneration and sustainable management of spent adsorbents from wastewater treatment streams: A review. *Science of the Total Environment*, 822, 153555. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153555>
- Bouarioua, A., & Zerdaoui, M. (2017). Photocatalytic activities of TiO₂ layers immobilized on glass substrates by dip-coating technique toward the decolorization of methyl orange as a

- model organic pollutant. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(2), 1565–1574. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.02.025>
- Breuer, P. L., Sutcliffe, C. A., & Meakin, R. L. (2011). Cyanide measurement by silver nitrate titration: Comparison of rhodanine and potentiometric end-points. *Hydrometallurgy*, 106(3–4), 135–140. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.12.008>
- Cano Carrascal, Á. A. (2023). Evaluación de la eficiencia de remoción de tintes contaminantes sobre materiales adsorbentes de C/TiO₂ generados a partir de residuos agroindustriales [Trabajo de grado, Universidad Industrial de Santander].
- Cano-Casanova, L., Amorós-Pérez, A., Ouzzine, M., Lillo-Ródenas, M. A., & Román-Martínez, M. C. (2018). One step hydrothermal synthesis of TiO₂ with variable HCl concentration: Detailed characterization and photocatalytic activity in propene oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 220, 645–653. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.08.060>
- Casanovas, J., Ricart, J. M., Illas, F., & Jiménez-Mateos, J. M. (1997). The interpretation of X-ray photoelectron spectra of pyrolyzed S-containing carbonaceous materials. *Fuel*, 76(14–15), 1347–1352. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(97\)00153-1](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(97)00153-1)
- Castillo Rodríguez, G. A. (2024). XPS study on the determination of binding energies in high-purity TiO₂ nanoparticles. *EYA Academy*, 2(4), 6–21. <https://doi.org/10.59335/usfv4957>
- Cerón-Urbano, L., Aguilar, C. J., Diosa, J. E., & Mosquera-Vargas, E. (2023). Nanoparticles of the perovskite-structure CaTiO₃ system: The synthesis, characterization, and evaluation of its photocatalytic capacity to degrade emerging pollutants. *Nanomaterials*, 13(22), 2967. <https://doi.org/10.3390/nano13222967>
- Chakraborty, A., Samriti, Ruzimuradov, O., Gupta, R. K., Cho, J., & Prakash, J. (2022). TiO₂ nanoflower photocatalysts: Synthesis, modifications and applications in wastewater

- treatment for removal of emerging organic pollutants. *Environmental Research*, 212, 113550. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113550>
- Chen, T., Wang, Y., Wang, Y., & Xu, Y. (2015). Biotemplated synthesis of hierarchically nanostructured TiO₂ using cellulose and its applications in photocatalysis. *RSC Advances*, 5(3), 1673–1679. <https://doi.org/10.1039/C4RA13955K>
- Chen, X., Ren, Y., Qu, G., Wang, Z., Yang, Y., & Ning, P. (2023). A review of environmental functional materials for cyanide removal by adsorption and catalysis. *Inorganic Chemistry Communications*, 157, 111298. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111298>
- Cordeiro, N., Belgacem, M. N., Torres, I. C., & Moura, J. C. V. P. (2004). Chemical composition and pulping of banana pseudo-stems. *Industrial Crops and Products*, 19(2), 147–154. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2003.09.001>
- Coronel, S., Endara, D., Lozada, A. B., Manangón-Perugachi, L. E., & de la Torre, E. (2021). Photocatalytic study of cyanide oxidation using titanium dioxide (TiO₂)-activated carbon composites in a continuous flow photo-reactor. *Catalysts*, 11(8), 924. <https://doi.org/10.3390/catal11080924>
- Crini, G., Lichtfouse, E., Wilson, L. D., & Morin-Crini, N. (2019). Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, 17(1), 195–213. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0786-8>
- Da Cunha Gonçalves, G., Pereira, N. C., & Veit, M. T. (2016). Production of bio-oil and activated carbon from sugarcane bagasse and molasses. *Biomass and Bioenergy*, 85, 178–186. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.12.013>
- Díaz Cañas, E. J. (2026). Síntesis de espumas de carbón vítreo reticulado modificadas con TiO₂-N para aplicaciones en remoción de colorantes [Trabajo de grado, Universidad Industrial

de Santander]. Repositorio Institucional Noesis.

<https://noesis.uis.edu.co/entities/publication/20f2ba5c-fdee-43fb-a75d-5e09101cb2ad>

Du, S., Lian, J., & Zhang, F. (2022). Visible Light-Responsive N-Doped TiO₂ Photocatalysis: Synthesis, Characterizations, and Applications. *Transactions of Tianjin University*, 28(1), 33–52. <https://doi.org/10.1007/s12209-021-00303-w>

El-Gendy, R. A., et al. (2023). Metal chalcogenides (CuS or MoS₂)-modified TiO₂ as efficient photocatalysts. *Scientific Reports*, 13. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-34743-2>

Endut, Z., Hamdi, M. A. S., & Basirun, W. J. (2013). Supercapacitance of bamboo-type anodic titania nanotube arrays. *Surface and Coatings Technology*, 215, 75–78. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.07.098>

Ferrari, A. C., & Robertson, J. (2000). Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, 61(20), 14095–14107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>

Frank, S. N., & Bard, A. J. (1977). Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder. *Journal of the American Chemical Society*, 99(1), 303–304. <https://doi.org/10.1021/ja00443a081>

Hamed, N. K. A., Nafarizal, N., Ahmad, M. K., Faridah, A. B., Makhtar, S. N. N. M., Noor, S. F. M., & Shimomura, M. (2023). Synergistic coupling {101}-{111} facet of N-doped TiO₂ film enhance spatial charge separation for methylene blue photodegradation. *Journal of Alloys and Compounds*, 961. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170977>

Iakovleva, E., Sillanpää, M., Mangwandi, C., Albadarin, A. B., Maydannik, P., Khan, S., Srivastava, V., Kamwilaisak, K., & Wang, S. (2018). Application of Al₂O₃ modified sulfate

- tailings (CaFe-Cake and SuFe) for efficient removal of cyanide ions from mine process water. *Minerals Engineering*, 118, 24–32. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.01.008>
- Ishikawa, S.-I., & Suyama, K. (1998). Recovery and refining of Au by gold-cyanide ion biosorption using animal fibrous proteins. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 70–72, 719–728. <https://doi.org/10.1007/BF02920183>
- Jerez Velandia, E. F. (2025). Síntesis de espumas de C/TiO₂-N a partir de desechos agroindustriales para la remoción de colorantes de la industria textil mediante un proceso híbrido de adsorción-fotocatálisis [Trabajo de grado, Universidad Industrial de Santander]. Repositorio Institucional Noesis. <https://noesis.uis.edu.co/items/cc0749b1-3d0e-4209-87a4-c53fd7d36966>
- Kovtun, A., Jones, D., Dell'Elce, S., Treossi, E., Liscio, A., Palermo, V., & Melucci, M. (2019). Accurate chemical analysis of oxygenated graphene-based materials using X-ray photoelectron spectroscopy. *Carbon*, 143, 268–275. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.11.012>
- Li, N., Zhang, W., Wang, D., Li, G., & Zhao, Y. (2022). Synthesis and Applications of TiO₂-Based Nanostructures as Photocatalytic Materials. *Chemistry – An Asian Journal*, 17(23), e202200822. <https://doi.org/10.1002/asia.202200822>
- Li, Y., Li, X., Li, J., & Yin, J. (2006). Photocatalytic degradation of methyl orange by TiO₂-coated activated carbon and kinetic study. *Water Research*, 40(6), 1119–1126. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.01.009>
- Liu, Y., Dai, X., Li, J., Cheng, S., Zhang, J., & Ma, Y. (2024). Recent progress in TiO₂-biochar-based photocatalysts for water contaminants treatment: Strategies to improve

- photocatalytic performance. RSC Advances, 14, 478–491. <https://doi.org/10.1039/D3RA06910A>
- Ljubas, D., Smoljanić, G., & Juretić, H. (2015). Degradation of methyl orange and Congo red dyes by using TiO₂ nanoparticles activated by solar and solar-like radiation. Journal of Environmental Management, 161, 83–91. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.06.042>
- Loc, N. X., Tuyen, P. T. T., Mai, L. C., & Phuong, D. T. M. (2022). Chitosan-modified biochar and unmodified biochar for methyl orange: Adsorption characteristics and mechanism exploration. Toxics, 10(9), 500. <https://doi.org/10.3390/toxics10090500>
- Mahmoud, H. A., Narasimharao, K., Ali, T. T., & Khalil, K. M. S. (2018). Acidic peptizing agent effect on anatase-rutile ratio and photocatalytic performance of TiO₂ nanoparticles. Nanoscale Research Letters, 13, Article 48. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2465-x>
- Mi, J.-L., Clausen, C., Bremholm, M., Lock, N., Jensen, K. M. Ø., Christensen, M., & Iversen, B. (2012). Rapid hydrothermal preparation of rutile TiO₂ nanoparticles by simultaneous transformation of primary brookite and anatase: An in situ synchrotron PXRD study. Crystal Growth & Design, 12(12), 6092–6097. <https://doi.org/10.1021/cg301230w>
- Ohsaka, T., Izumi, F., & Fujiki, Y. (1978). Raman spectrum of anatase, TiO₂. Journal of Raman Spectroscopy, 7(6), 321–324. <https://doi.org/10.1002/jrs.1250070606>
- Oskam, G., Nellore, A., Penn, R. L., & Searson, P. C. (2003). The growth kinetics of TiO₂ nanoparticles from titanium(IV) alkoxide at high water/titanium ratio. The Journal of Physical Chemistry B, 107(8), 1734–1738. <https://doi.org/10.1021/jp021237f>
- Pak, S.-H., Jeon, M.-J., & Jeon, Y.-W. (2016). Study of sulfuric acid treatment of activated carbon used to enhance mixed VOC removal. International Biodeterioration & Biodegradation, 113, 195–200. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.04.019>

- Park, K.-H., & Dhayal, M. (2015). 3D-nanoflowers of rutile TiO₂ as a film grown on conducting and non-conducting glass substrates for in vitro biocompatibility studies with mouse MC3T3 osteoblast and human HS-5 cells. *RSC Advances*, 5(42), 33503–33514. <https://doi.org/10.1039/C4RA15704D>
- Pinzón Mogollón, A. A., & Méndez Arenas, J. F. (2022). Evaluación del proceso de decoloración de soluciones de naranja de metilo por adsorción y fotoelectrocatalisis empleando el sistema TiO₂-N-F/CVR [Trabajo de grado, Universidad Industrial de Santander].
- Porto, S. P. S., Fleury, P. A., & Damen, T. C. (1967). Raman spectra of TiO₂, MgF₂, ZnF₂, FeF₂, and MnF₂. *Physical Review*, 154(2), 522–526. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.154.522>
- Sacco, A., Mandrile, L., Tay, L.-L., Itoh, N., Raj, A., Moure, A., Del Campo, A., Fernandez, J. F., Paton, K. R., Wood, S., Kwon, H., Adel, T., Hight Walker, A. R., Martins Ferreira, E. H., Theissmann, R., Koch, T., Giovannozzi, A. M., Portesi, C., & Rossi, A. M. (2023).
- Santacesaria, E., Tonello, M., Storti, G., Pace, R. C., & Carra, S. (1986). Kinetics of titanium dioxide precipitation by thermal hydrolysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 111(1), 44–53. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(86\)90005-6](https://doi.org/10.1016/0021-9797(86)90005-6)
- Schuepfer, D. B., Badaczewski, F., Guerra-Castro, J. M., Hofmann, D. M., Heiliger, C., Smarsly, B. M., & Klar, P. J. (2020). Assessing the structural properties of graphitic and non-graphitic carbons by Raman spectroscopy. *Carbon*, 161, 359–372. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.12.094>
- Siow, K. S., Britcher, L., Kumar, S., & Griesser, H. J. (2018). XPS study of sulfur and phosphorus compounds with different oxidation states. *Sains Malaysiana*, 47(8), 1913–1922. <https://doi.org/10.17576/jsm-2018-4708-33>

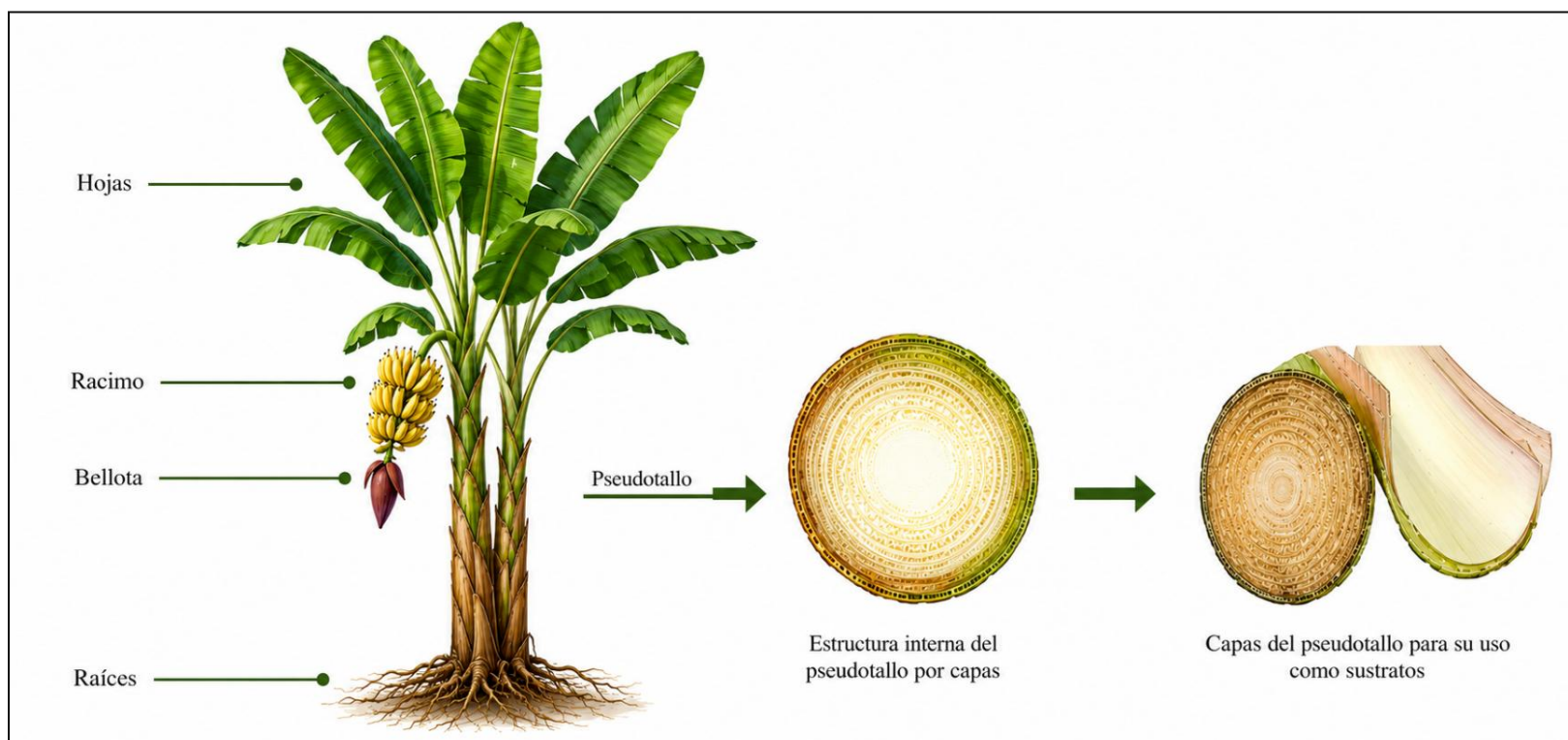
- Sivula, K. (2021). Mott–Schottky analysis of photoelectrodes: Sanity checks are needed. *ACS Energy Letters*, 6(7), 2549–2551. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.1c01245>
- Soffian, M. S., Abdul Halim, F. Z., Aziz, F., Rahman, M. A., Mohamed Amin, M. A., & Awang Chee, D. N. (2022). Carbon-based material derived from biomass waste for wastewater treatment. *Environmental Advances*, 9, 100259. <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2022.100259>
- Tanos, F., Razzouk, A., Lesage, G., Cretin, M., & Bechelany, M. (2024). A comprehensive review on modification of titanium dioxide-based catalysts in advanced oxidation processes for water treatment. *ChemSusChem*, 17(6), e202301139. <https://doi.org/10.1002/cssc.202301139>
- Tirumkudulu, M. S., & Russel, W. B. (2004). Role of capillary stresses in film formation. *Langmuir*, 20(7), 2947–2961. <https://doi.org/10.1021/la0356250>
- Tompsett, G. A., Bowmaker, G. A., Cooney, R. P., Metson, J. B., Rodgers, K. A., & Seakins, J. M. (1995). The Raman spectrum of brookite, TiO₂ (Pbca, Z = 8). *Journal of Raman Spectroscopy*, 26(1), 57–62. <https://doi.org/10.1002/jrs.1250260110>
- Vaca-Escobar, K., Arregui-Almeida, D., & Espinoza-Montero, P. (2024). Chemical, ecotoxicological characteristics, environmental fate, and treatment methods applied to cyanide-containing wastewater. *npj Clean Water*, 7, Article 103. <https://doi.org/10.1038/s41545-024-00392-9>
- Wang, W., Liu, Y., Xue, T., Li, J., Chen, D., & Qi, T. (2015). Mechanism and kinetics of titanium hydrolysis in concentrated titanyl sulfate solution based on infrared and Raman spectra. *Chemical Engineering Science*, 134, 196–204. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.05.006>

- Wang, X., Yang, S., Shen, B., Yang, J., & Xu, L. (2022). Pyrolysis of biomass pineapple residue and banana pseudo-stem: Kinetics, mechanism and valorization of bio-char. *Catalysts*, 12(8), 840. <https://doi.org/10.3390/catal12080840>
- Wang, Y., Chen, L., Zhu, Y., Fang, W., Tan, Y., He, Z., & Liao, H. (2024). Research status, trends, and mechanisms of biochar adsorption for wastewater treatment: A scientometric review. *Environmental Sciences Europe*, 36, 25. <https://doi.org/10.1186/s12302-024-00859-z>
- Wang, Z., Li, J., Zhang, G., Zhi, Y., Yang, D., Lai, X., & Ren, T. (2020). Characterization of acid-aged biochar and its ammonium adsorption in an aqueous solution. *Materials*, 13(10), 2270. <https://doi.org/10.3390/ma13102270>
- Xu, S., Yu, W., Liu, S., Xu, C., Li, J., & Zhang, Y. (2018). Adsorption of hexavalent chromium using banana pseudostem biochar and its mechanism. *Sustainability*, 10(11), 4250. <https://doi.org/10.3390/su10114250>
- Zheng, W., Liu, M., & Lee, L. Y. S. (2020). Best practices in using foam-type electrodes for electrocatalytic performance benchmark. *ACS Energy Letters*, 5(10), 3260–3264. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.0c01958>
- Zhou, W., Liu, H., Wang, J., Liu, D., Du, G., & Cui, J. (2011). Control synthesis of rutile TiO₂ microspheres, nanoflowers, nanotrees and nanobelts via acid-hydrothermal method. *CrystEngComm*, 13(14), 4557–4563. <https://doi.org/10.1039/C1CE05186E>

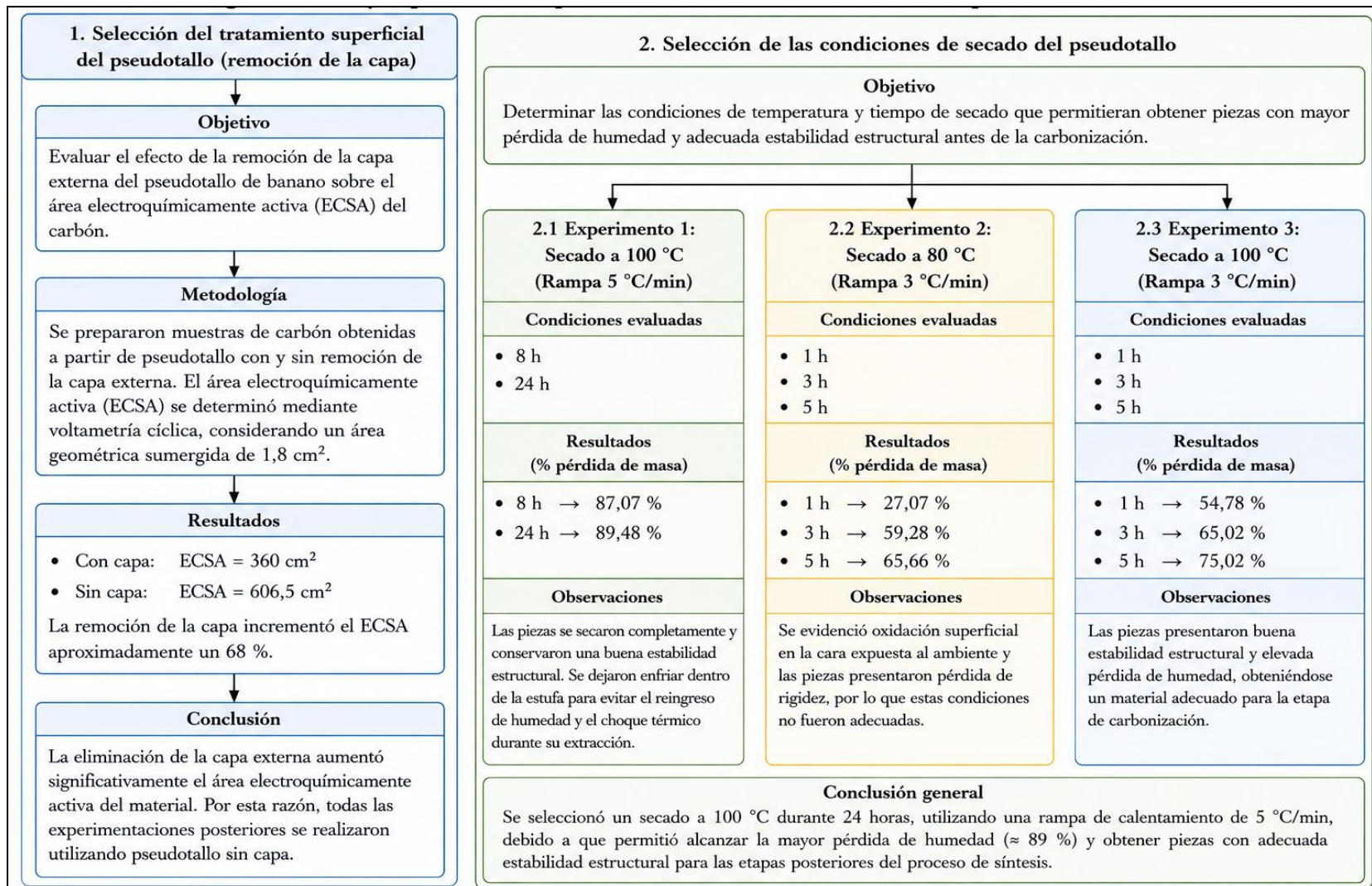
Apéndices

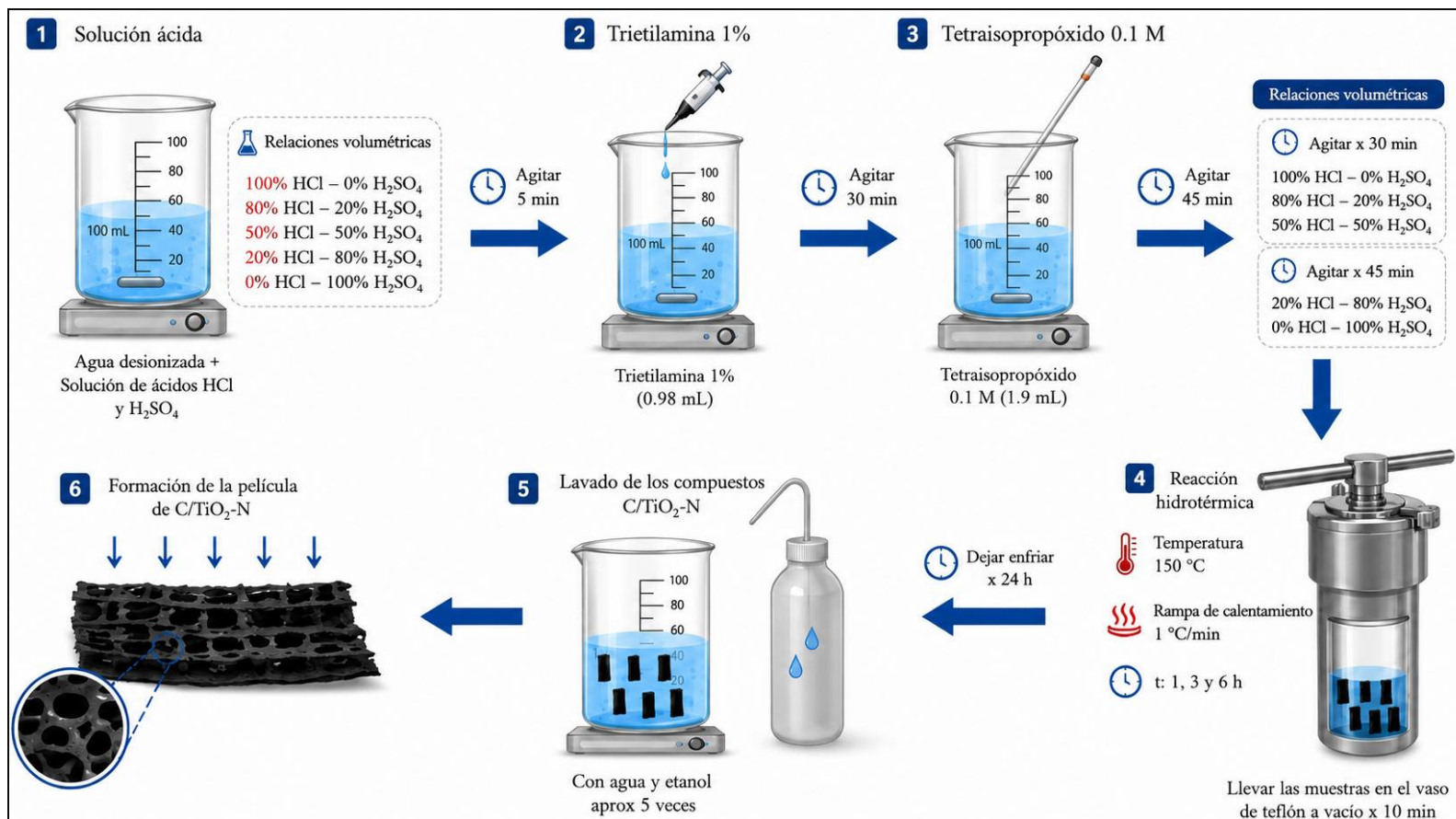
La elaboración de los apéndices es de autoría propia, para los apéndices gráficos la figura fue realizada inicialmente en Paint. Su apariencia y resolución fueron posteriormente optimizadas mediante el uso de inteligencia artificial (ChatGPT).

Apéndice A. Esquema de la planta de banano con sus partes

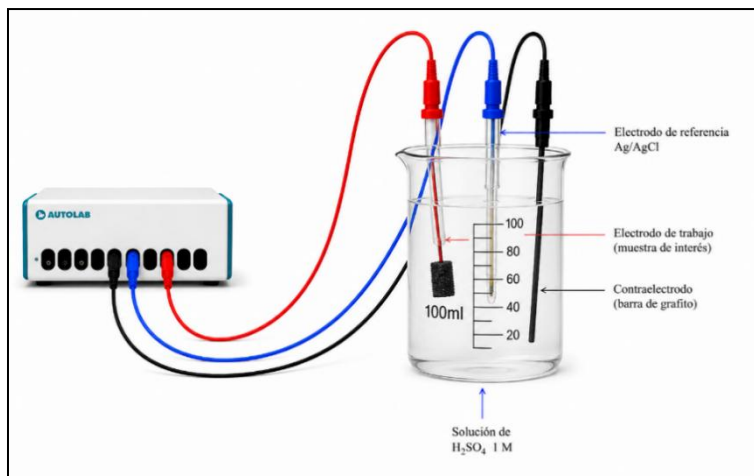


Apéndice B. Ensayos preliminares para la selección de las condiciones experimentales

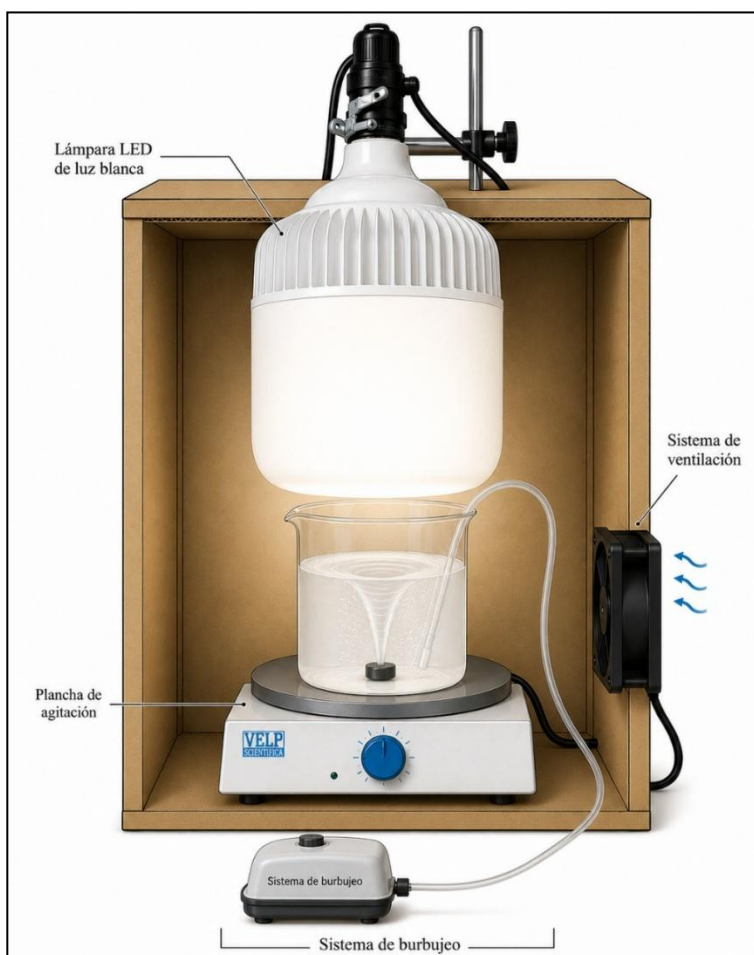


Apéndice C. Esquema de la metodología utilizada para el desarrollo de las espumas con la película de C/TiO_2 -N


Apéndice D. Montaje de los ensayos electroquímicos

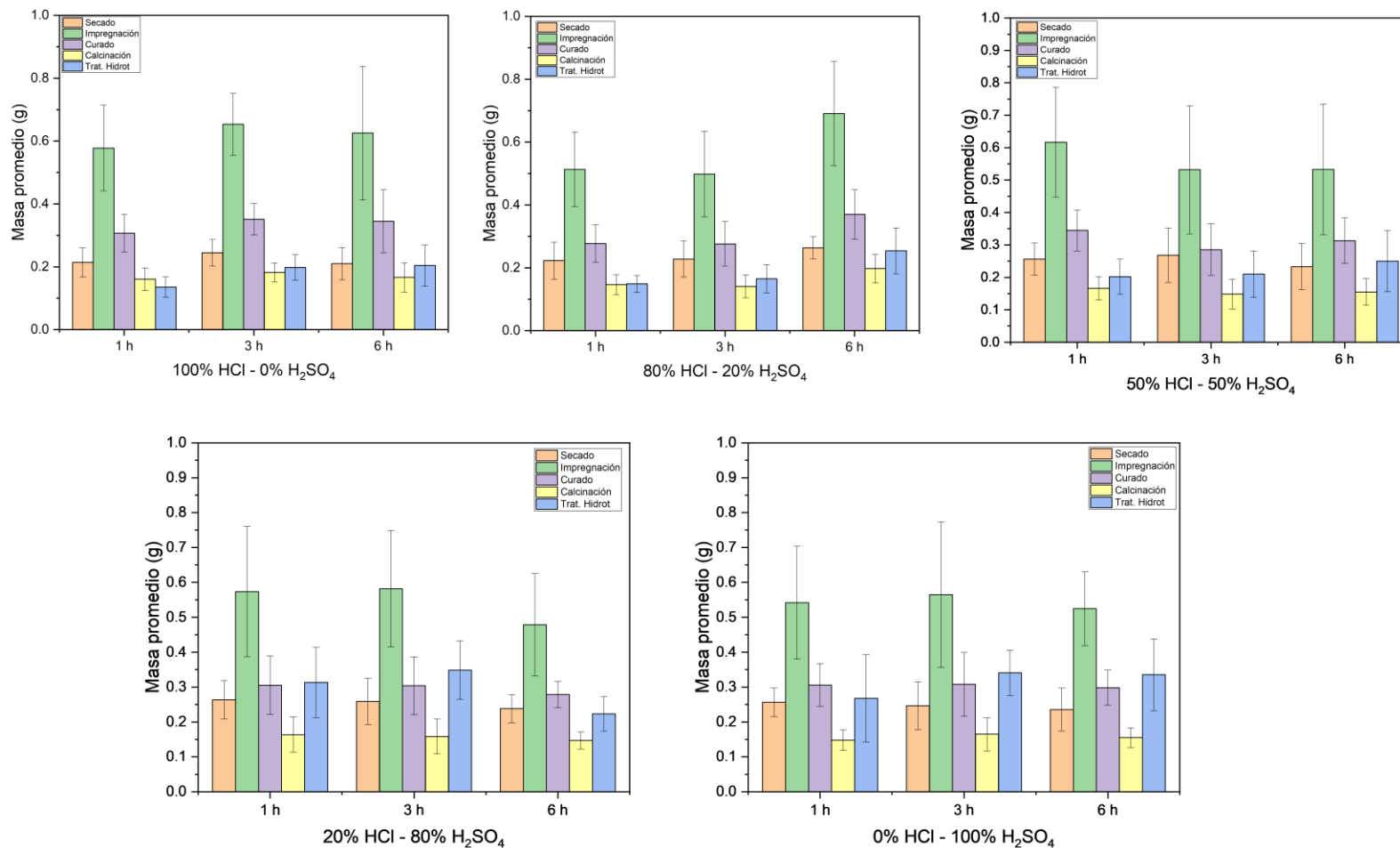


Apéndice E. Montaje de las pruebas de Adsorción – Fotodegradación

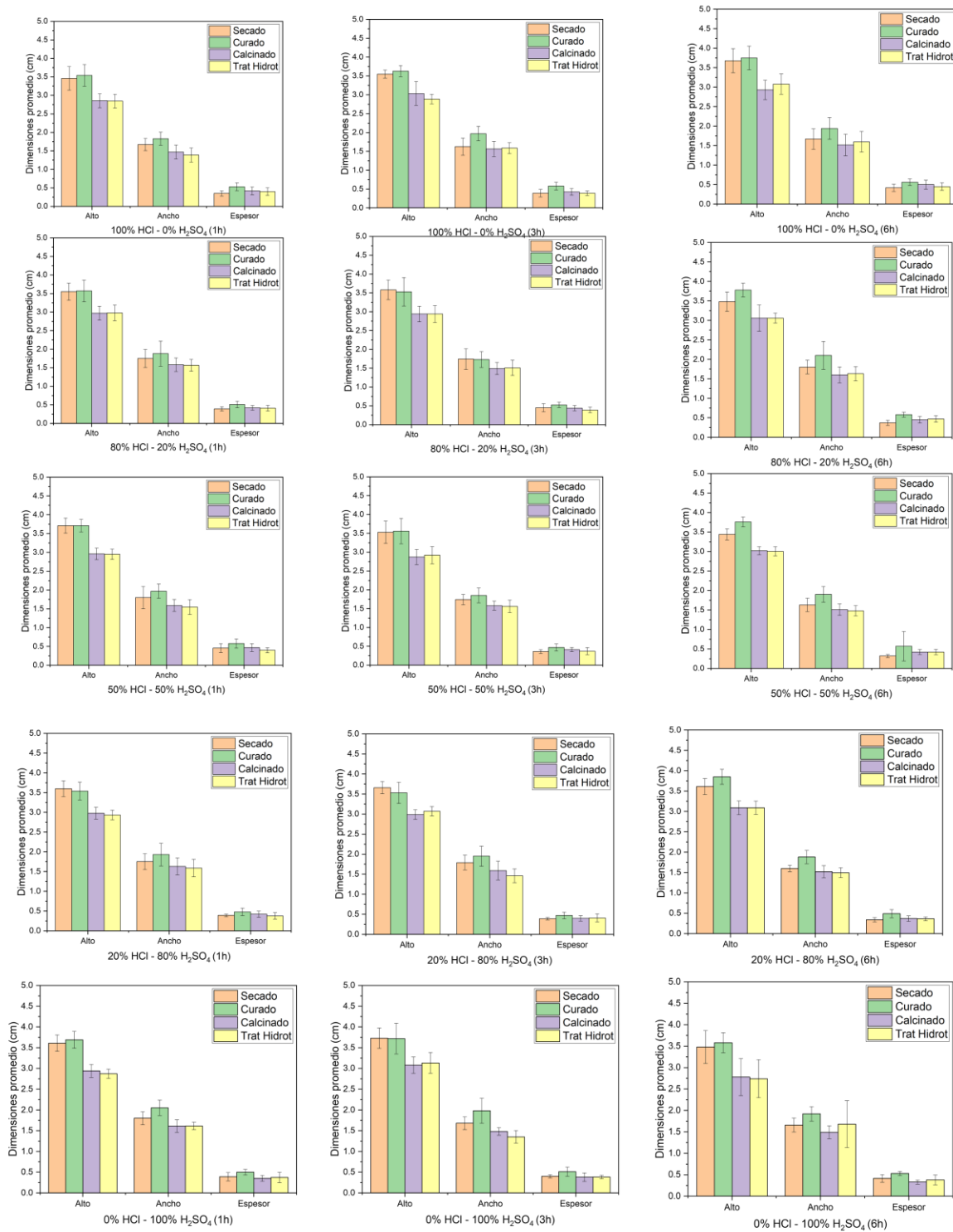


Apéndice F. Control gravimétrico y dimensional de las espumas durante las diferentes etapas de síntesis

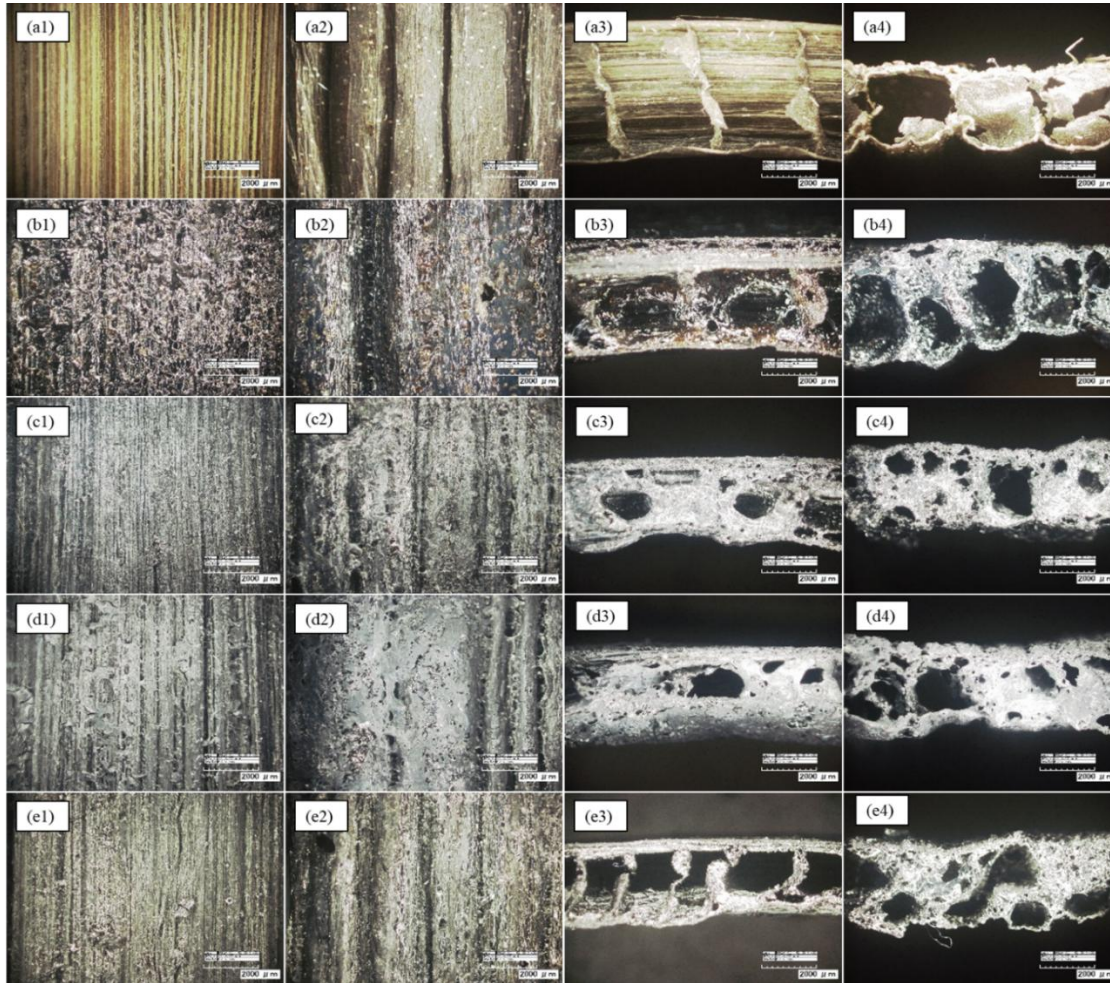
- Seguimiento gravimétrico



- Seguimiento dimensional



Apéndice G. Microscopía Óptica Confocal para las diferentes etapas y 2 muestras representativas a 35x



Nota. Las imágenes identificadas como (a), (b) y (c) corresponden, respectivamente, al sustrato seco, al sustrato impregnado y curado, y a la espuma carbonosa obtenida después de la carbonización. Por su parte, las imágenes (d) y (e) corresponden a las espumas sintetizadas con las relaciones 80 % HCl–20 % H_2SO_4 y 50 % HCl–50 % H_2SO_4 , ambas obtenidas con un tiempo de reacción hidrotérmica de 3 h, en todas las muestras, las figuras con subíndices terminados en 1 y 2 muestran las caras exterior y posterior, mientras que las terminadas en 3 y 4 corresponden a las vistas longitudinal y transversal, respectivamente.

Apéndice H. Seguimiento fotográfico a 35x de las 16 muestras



Nota. En este apéndice se presentan las micrografías complementarias obtenidas mediante microscopía óptica confocal (MOC) a 35X. Las composiciones se identifican como: (a) 100 % HCl–0 % H_2SO_4 , (b) 80 % HCl–20 % H_2SO_4 , (c) 50 % HCl–50 % H_2SO_4 , (d) 20 % HCl–80 % H_2SO_4 y (e) 0 % HCl–100 % H_2SO_4 . Para cada composición se incluyen el carbón calcinado utilizado como referencia y las muestras sintetizadas durante 1, 3 y 6 h. La fila superior corresponde a la cara exterior de la espuma, mientras que la fila inferior muestra la cara posterior.

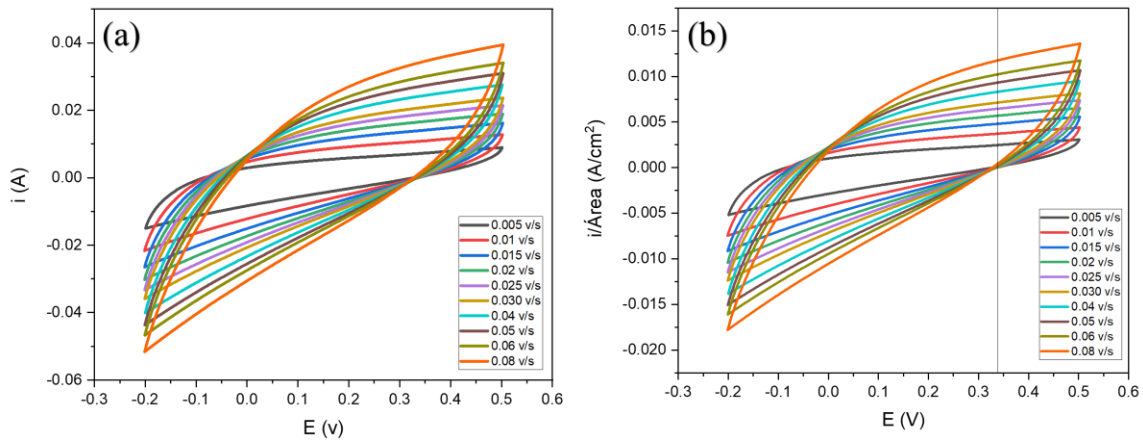
Estas micrografías constituyeron la primera aproximación para evaluar de manera cualitativa el estado superficial de las espumas y la apariencia de los recubrimientos obtenidos mediante síntesis hidrotérmica. De manera general, las muestras preparadas con 100 % HCl–0 % H_2SO_4 y 80 % HCl–20 % H_2SO_4 presentaron, especialmente a 3 y 6 h de reacción, una superficie con depósitos blanquecinos distribuidos de forma relativamente homogénea. En la composición 50 % HCl–50 % H_2SO_4 se observó una superficie más irregular, con evidencias de modificación superficial asociadas al tratamiento químico. Por su parte, las muestras sintetizadas con 20 % HCl–80 % H_2SO_4 y 0 % HCl–100 % H_2SO_4 mostraron un deterioro superficial más evidente a medida que aumentó el tiempo de reacción, siendo más notorio a 6 h, donde se apreciaron zonas con mayor desgaste de la matriz carbonosa. Esto permitió identificar tendencias generales en la evolución de la superficie de las espumas y sirvió como base para la selección de las muestras analizadas con mayor detalle mediante las técnicas de caracterización posteriores.

Apéndice I. Análisis EDS completo para las 16 muestras

Muestra % HCl / H ₂ SO ₄	Tiempo	Punto EDS	Zona / morfología	C (Wt%)	N (Wt%)	O (Wt%)	Na (Wt%)	Mg (Wt%)	Si (Wt%)	P (Wt%)	S (Wt%)	Cl (Wt%)	K (Wt%)	Ca (Wt%)	Ti (Wt%)	Ni (Wt%)	Ba (Wt%)	Suma Wt% reportada
Carbón	—	1	Región clara / partículas poliédricas	6.37		32.31		7.94	0.73		3.33	9.84	23.80	15.42		0.25		99.99
Carbón	—	2	Región oscura de la matriz	3.45		7.25					12.90	5.74	38.90	31.77				100.01
Carbón	—	3	Región clara	16.06		12.78	0.58	0.84	1.26		5.60	10.87	38.94	13.07				100.00
100/0	1 h	1	Región particulada brillante	16.57	7.43	27.76	0.28	0.47	0.28		3.18	2.89	0.94	0.56	39.65			100.01
100/0	1 h	2	Matriz carbonosa oscura	64.14	1.13	4.65	0.09	0.54	2.99		11.20	12.12	2.20	0.79	0.05			99.90
100/0	1 h	3	Estructura tipo nanoflor	1.58	6.12	41.28	0.54	0.30	0.21		0.87	2.89	0.65	0.15	45.71			100.30
100/0	3 h	1	Estructura tipo nanoflor	3.08		37.99			0.77			4.04	0.42	1.12	52.59			100.01
100/0	6 h	1	Nanoflor / agregado	1.34		44.41		0.43	1.08			0.56	0.35		51.83			100.00
80/20	1 h	1	Estructura blanca alargada	4.86		39.30					24.85		4.37	22.75	3.86			99.99
80/20	1 h	2	Región blanca menos alargada	30.46		37.45		0.67			15.79	0.98	7.17	0.62	6.86			100.00
80/20	3 h	1	Nanoflor parcialmente cerrada	20.13		41.88		0.48	0.41		4.70	2.76	0.91	0.26	28.47			100.00
80/20	3 h	2	Región oscura / matriz carbonosa	66.02		8.74		1.28	0.74		6.82	11.00	2.78	1.72	0.89			99.99
80/20	6 h	1	Región clara	1.00		26.44					4.27	2.33			65.97			100.01
80/20	6 h	2	Región clara	1.44		39.59					3.36	0.38			55.23			100.00
50/50	1 h	1	Morfología blanca	1.64		37.83					28.12		0.63	31.79				100.01
50/50	1 h	2	Región oscura / matriz	17.02		10.92			0.48		34.26	16.86	0.84	21.62				102.00
50/50	1 h	3	Estructura de mayor brillo	3.75		47.47					23.35		0.69	24.23	0.51			100.00
50/50	3 h	1	Zona blanca	4.90		51.51					21.63			21.43	0.54			100.01
50/50	3 h	2	Zona oscura	43.37		24.20		0.22	0.44		22.30	4.08	0.50	2.39	0.50			98.00
50/50	6 h	1	Región blanca	3.98		37.95					26.87			30.34	0.86			100.00
50/50	6 h	2	Zona grisácea	19.96		40.42		0.86	0.24		31.19		1.56	1.04	4.73			100.00
50/50	6 h	3	Región blanca	21.74		34.97					24.98		0.15			17.15		98.99
20/80	1 h	1	Zona blanca	2.51		25.47					31.75			40.26				99.99
20/80	1 h	2	Región oscura / matriz carbonosa	54.69		17.58		2.42	0.43	0.26	7.69	12.06	3.90	0.97				100.00
20/80	3 h	1	Escama / hojuela grisácea	2.61		12.13					28.11			54.68	2.47			100.00
20/80	6 h	1	Estructura esférica	10.15		33.94		1.20			42.74		2.26	3.93	5.77			99.99
20/80	6 h	2	Región blanca	5.05		23.10		0.04			31.52		0.37	39.39	0.53			100.00
0/100	1 h	1	Región oscura	57.50		18.70		1.39	0.70		17.19		2.20	1.98	0.34			100.00
0/100	1 h	2	Región clara	46.15		22.55		0.31	0.38		27.60		0.89	0.72	1.40			100.00
0/100	3 h	1	Superficie homogénea	45.15		20.96		0.75	0.30		30.69		0.91	0.72	0.51			99.99
0/100	6 h	1	Estructura blanca esférica/nodular	42.43		28.63		0.70	0.31		24.93		0.61	2.22	0.17			100.00

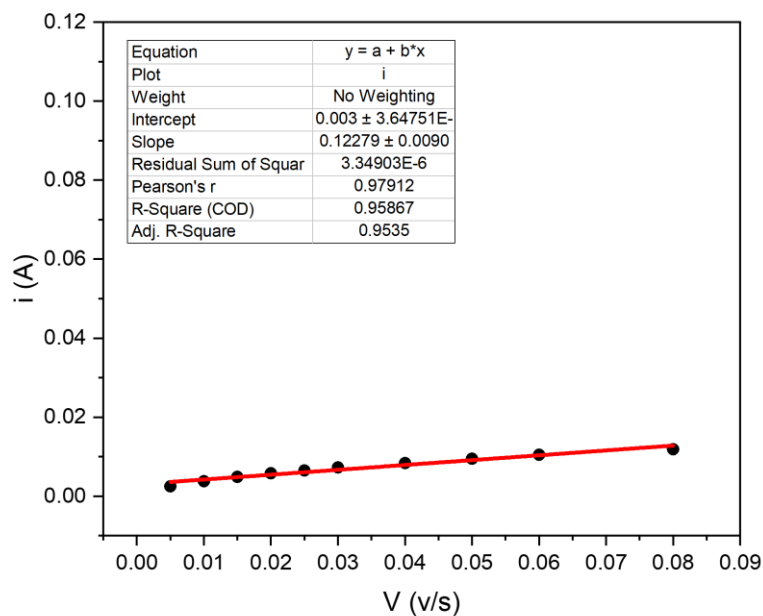
Apéndice J. Voltamperogramas (carbón) y resultados ECSA(cm^2) para todas las espumas

- Voltamperogramas (CV) para el carbón

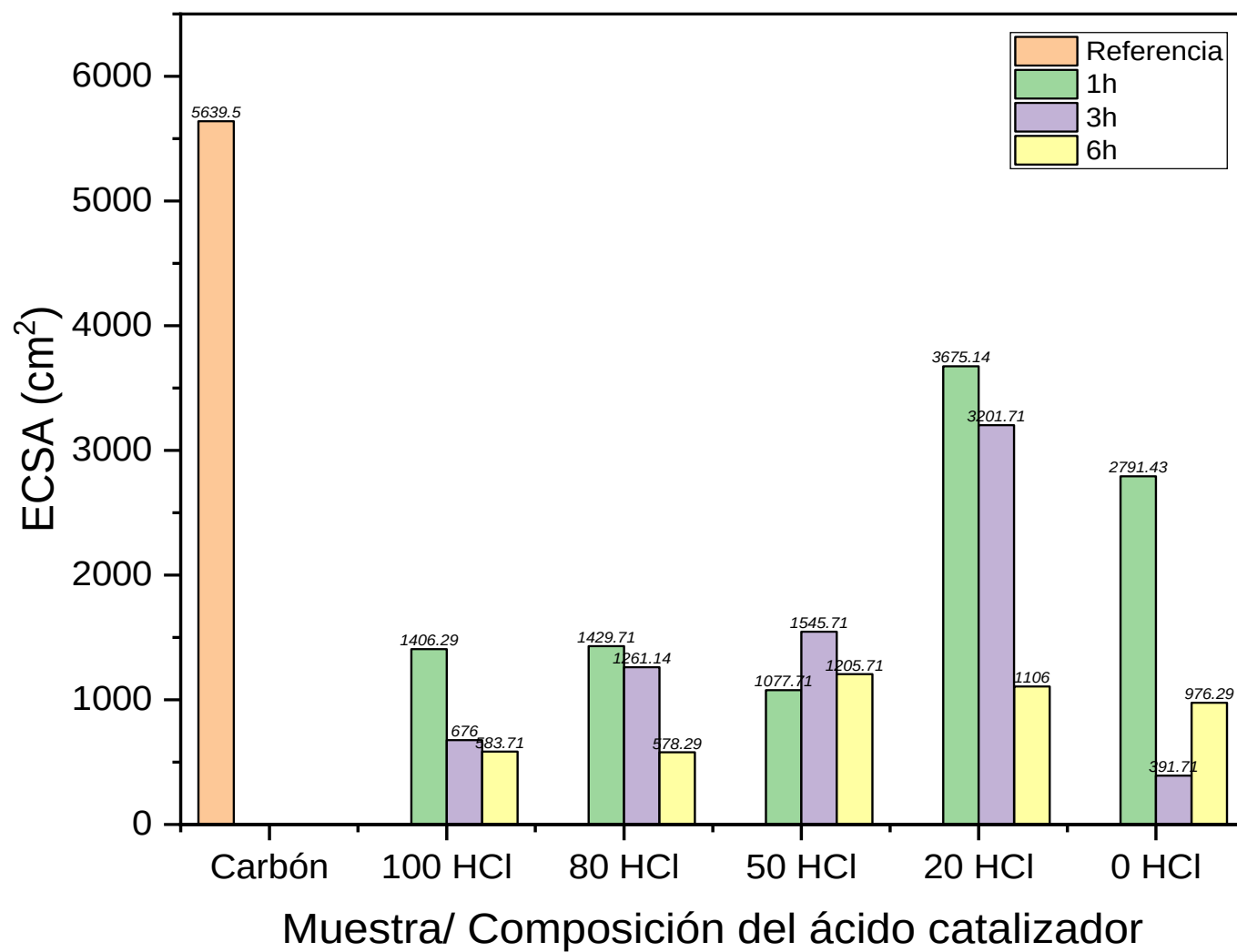


Nota. (a) Voltamperogramas cíclicos obtenidos a diferentes velocidades de barrido; (b) voltamperogramas normalizados respecto al área geométrica sumergida del electrodo.

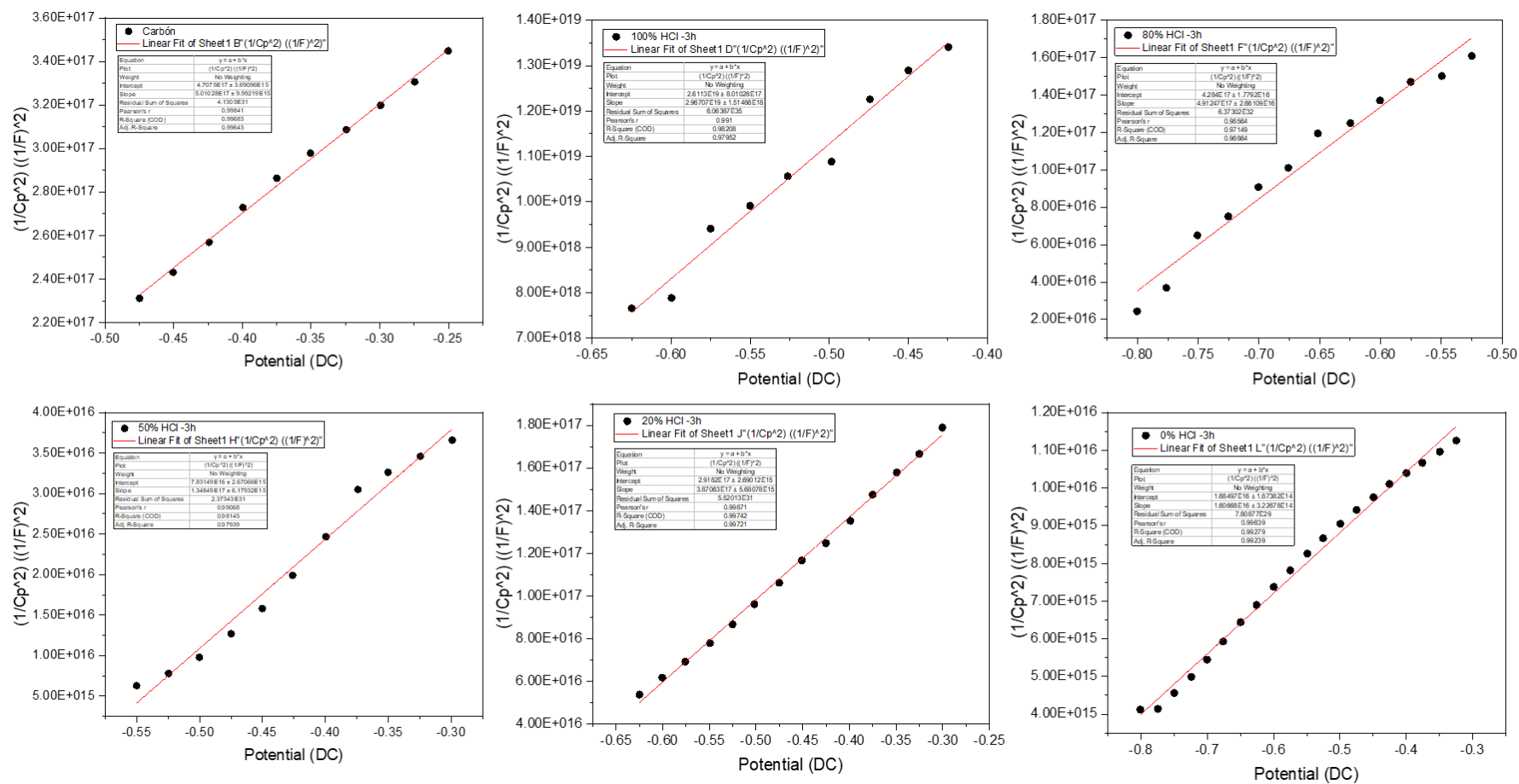
- Ajuste lineal para el carbón



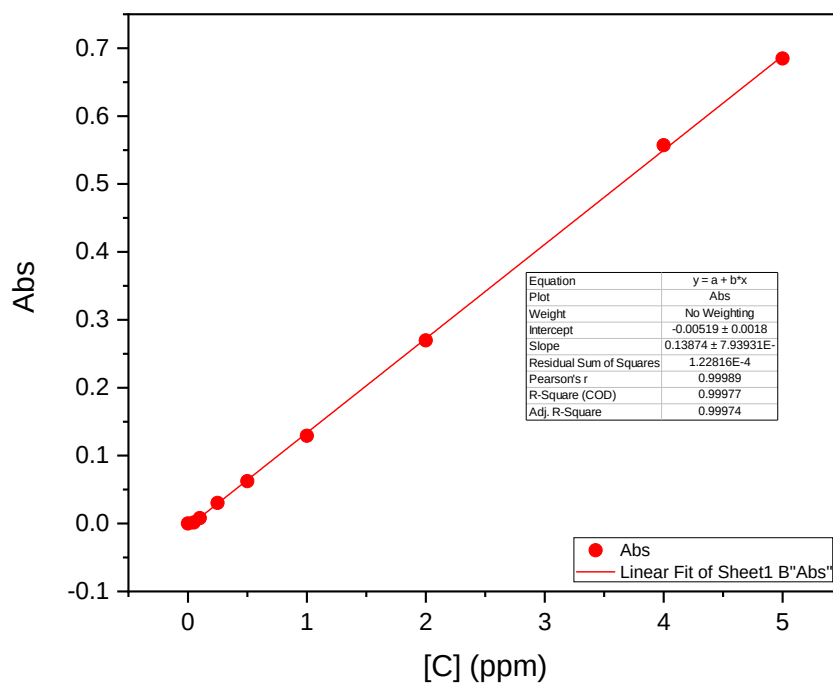
- Comparativo de los resultados ECSA (cm^2)



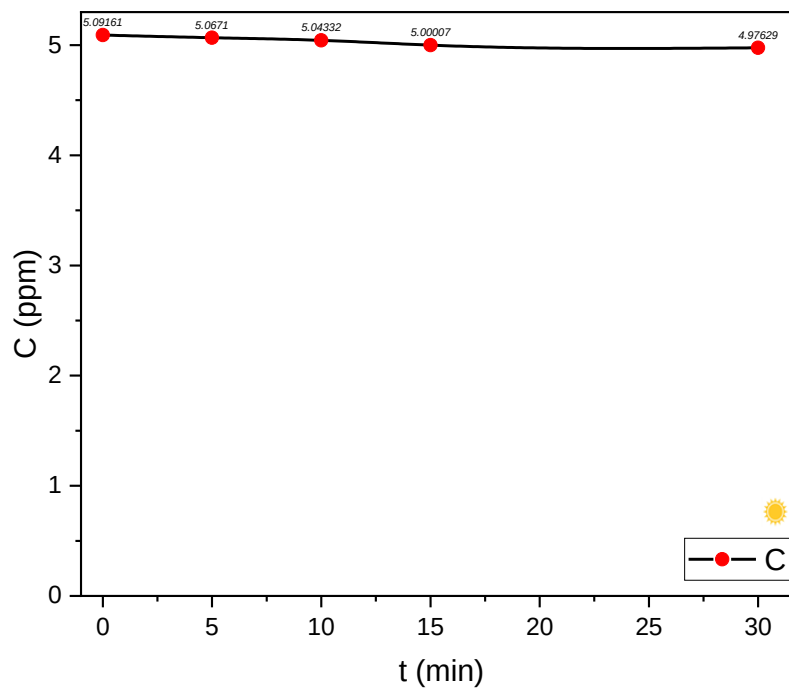
Apéndice K. Pendientes de Mott-Schottky



Apéndice L. Curva de calibración NM a pH 2.4



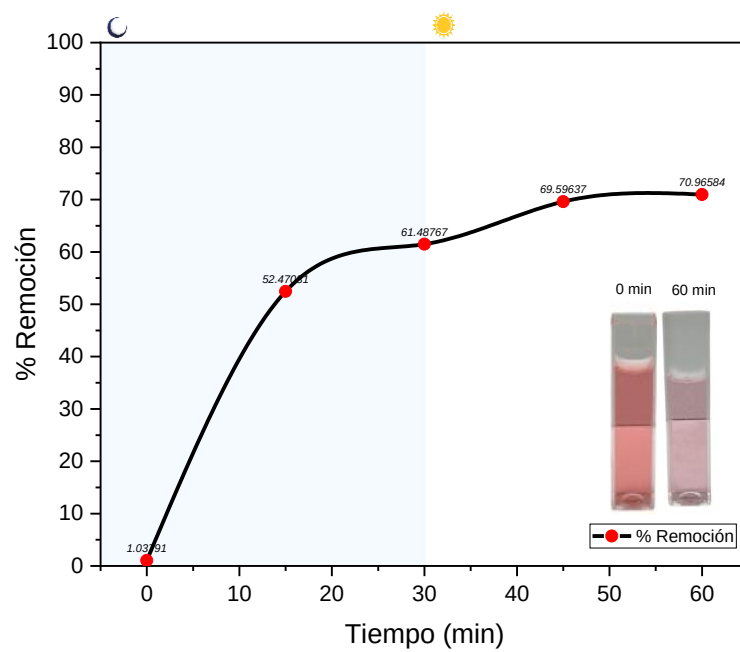
Apéndice M. Ensayo de fotólisis del NM a pH 2.4



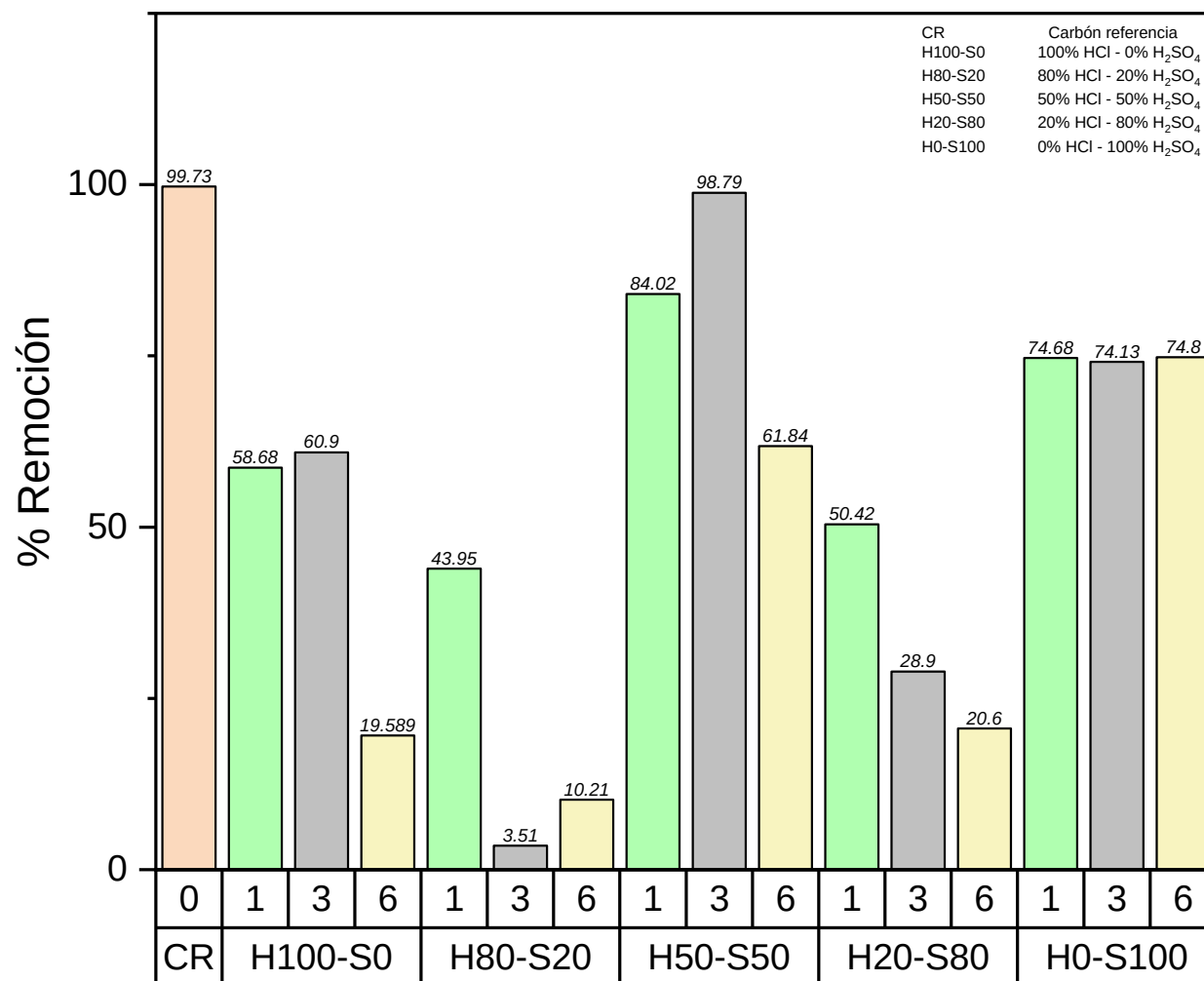
Apéndice N. Seguimiento fotográfico de la decoloración del NM para 3 ensayos

	0 min	10 min	20 min	30 min	45 min	60 min	90 min	120 min	150 min
Carbón									
	0 min	10 min	20 min	30 min	15 45 min	30 60 min	60 90 min	90 120 min	120 150 min
3h (100% HCl - 0 % H ₂ SO ₄)									
	0 min	10 min	20 min	30 min	15 45 min	30 60 min	60 90 min	90 120 min	120 150 min
3h (50% HCl - 50 % H ₂ SO ₄)									

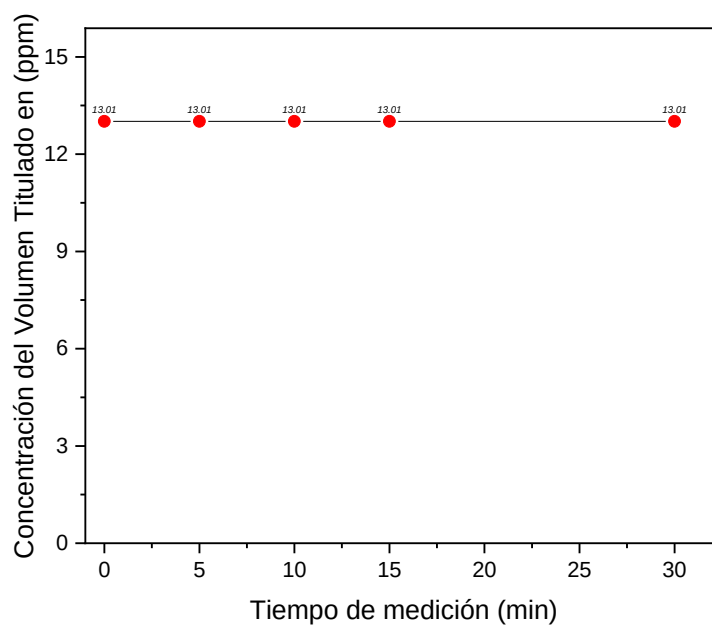
Apéndice O. Resultados % Remoción en polvo 80% HCl -3h



Apéndice P. Resultados de adsorción y fotodegradación del NM para las 16 muestras



Apéndice Q. Ensayo de fotólisis del cianuro



Apéndice R. Resultados prueba de desorción en etanol de NM para el carbón

