



Centro de Investigación Científica de Yucatán
Posgrado en Ciencias en Energía Renovable

Aplicación del concepto de economía circular al biocarbón
obtenido de residuos procesados de biorrefinería del
Sargassum spp. y su implementación como cátodo en
celdas de combustible alcalinas

Tesis que presenta
LCA. Zaireth Aurora Caldera Ojeda

En opción al título de
MAESTRO EN CIENCIAS EN ENERGIA RENOVABLE

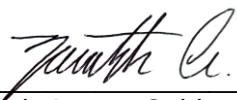
Mérida, Yucatán, México
2024

*CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C.
POSGRADO EN CIENCIAS EN ENERGIA RENOVABLE*



DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en los capítulos II y III de este documento, proviene de las actividades de investigación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que, a razón de lo anterior, y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley Federal de Protección a la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y se regirán, en todo caso, por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley Federal de Protección a la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.

Firma: 
Zaireth Aurora Caldera Ojeda

Mérida, Yucatán, México, a 07 de 03 de 2024

CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C.
POSGRADO EN CIENCIAS EN ENERGÍA RENOVABLE



RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de Zaireth Aurora Caldera Ojeda titulado **Aplicación del concepto de economía circular al biocarbón obtenido de residuos procesados de biorrefinería del *Sargassum* spp. y su implementación como cátodo en celdas de combustible alcalinas**, ~~¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.~~ fue realizado en la Unidad de Energía Renovable, en la línea de investigación de “Conversión, gestión y almacenamiento y gestión de energía”, y en el Laboratorio de Síntesis de Materiales del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección de la Dra. Beatriz Escobar Morales directora de tesis, perteneciente al Programa de Posgrado en Ciencias en Energía Renovable de este Centro.

Atentamente



Dra. Cecilia Hernández Zepeda
Directora de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 07 de marzo de 2024

AGRADECIMIENTOS

Al CONAHCYT por la beca nacional de maestría con el número 1111869 para la realización de esta investigación.

Al Centro de Investigación Científica de Yucatán y a la Unidad de Energía Renovable por proveerme de un espacio, docentes y laboratorios.

A mi directora de tesis, Dra. Beatriz Escobar Morales, por todo el apoyo que me ha brindado durante estos años, por entenderme, escucharme, corregirme, enseñarme, por los consejos, la manera bonita de ver el mundo, el empeño, la motivación, guía y sobre todo formar conmigo un gran equipo.

A mis sinodales Dr. Raúl Tapia Tussell, a la Dra. Ivonne Liliana Alonso Lemus, al Dr. Jorge Alonso Uribe Calderón y al Dr. Isaías Zeferino González, por sus revisiones y sugerencias.

Todos los materiales empleados y el uso del equipo proporcionado por la CICY-UER fueron financiados a través de los proyectos CONAHCYT-Infraestructura 253986, 294697 y al CONAHCYT-SENER LENERSE 254667.

Parte de las caracterizaciones fueron realizadas en el Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales (LANNBIO) CINVESTAV-IPN Unidad Mérida; financiado por los proyectos FOMIX-Yucatán 2008-108160, CONAHCYT LAB-2009-01-123913, 292692, 294643, 188345, 204822 292692, y 294643. Al Dr. Víctor Rejón por los análisis SEM-EDS y al Ing. William Javier Cauch por los análisis XPS y a la Dra. Cinthia Janet Mena Durán por su apoyo en el manejo de datos de XPS.

Al técnico, M.C. José Martín Baas López por su valioso apoyo en el laboratorio, sus conocimientos, consejos, apoyo en la realización de la caracterización fisicoquímica, los electrocatalizadores libres de metal, la disposición y funcionalidad del laboratorio.

Se agradece a la M.C. María Isabel Loría Bastarrachea por la realización de los análisis termogravimétricos (TGA).

Agradezco a mi gran maestro, amigo y compañero David Rosas Medellín, por todo su apoyo, su paciencia, sus conocimientos, consejos, compañía y actitud durante la maestría. A Mónica Ruiz

Salazar por enseñarme con amor y paciencia gran parte de lo que sé, a Juan Carlos Briseño por sus recomendaciones.

A mis amigas Mariana Monjaraz Salas y Michelle Villafán Cáceres que hicieron de este proceso uno de los más bonitos en mi vida, por apoyarme en mis enfermedades, por escucharme, entenderme, enorgullecerme e influenciarme para siempre dar más. También a Daniel y Armando, por ser tan buenos amigos y escucharme siempre.

Finalmente agradezco especialmente a mi familia, por amarme, apoyarme y hacerme lo feliz que soy, por todo, que sin ellos nada remotamente cercano a esto sería posible. Son lo mejor de la vida, los amo infinitamente.

ÍNDICE

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD	ii
RECONOCIMIENTO	iii
Resumen	13
Abstract	14
INTRODUCCIÓN	15
CAPITULO I	16
ANTECEDENTES	16
1.1 Economía circular	16
1.2 Biorrefinería	16
1.3 Algas marinas	19
1.3.1 <i>Sargassum</i> spp.	20
1.3.2 Metales pesados	21
1.4 Biocarbón.....	21
1.4.1 Propiedades del biocarbón	23
1.6 Pirólisis	24
1.7 Celdas de combustible (CC)	24
1.7.1 Celda de combustible alcalina (AFC)	25
JUSTIFICACIÓN	30
HIPÓTESIS	31
OBJETIVOS	31
General	31
Específicos	31
CAPITULO II	32
Primera parte	33
2.1 Caracterización fisicoquímica	33
Segunda parte	36

2.2.1 Dopaje	36
2.2.2 Activado	37
2.2.3 Pirólisis.....	37
2.2.4 Lavado	38
Tercera parte	38
2.3.3 Voltamperometría Cíclica (VC) y Voltamperometría Lineal (LSV)	41
2.3.4 Electrodo de disco rotatorio (EDR)	42
2.3.5 Ecuación de Koutecky – Levich	42
CAPITULO III	45
3.1 Resultados fisicoquímicos	45
3.1.1 TGA (análisis termogravimétrico).....	45
3.1.2 Difracción de rayos X (DRX)	46
3.1.3 FT-IR (Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier) con ATR.....	47
3.1.4 Espectroscopia RAMAN.....	48
3.1.5 Análisis superficial y tamaño de poro.....	49
3.1.6 Análisis CHN-S	50
3.1.7 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	51
3.1.8 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	54
3.2 Caracterización electroquímica.....	59
3.2.1 Voltamperometría Cíclica (VC)	59
3.2.2 Voltamperometría lineal (LSV)	60
3.2.3 Voltamperometría lineal (LSV) a diferentes velocidades de rotación	62
Conclusiones.....	65
Primera etapa	65
Segunda etapa	65
Tercera etapa	66

Listado de Figuras	9
Tabla 1.1 Reacciones en el ánodo y cátodo de una AFC.	25
Tabla 1.2 Electrocatalizadores para la RRO obtenidos de diferentes fuentes de biomasa y dopados con N.	28
Tabla 3.1 Resultados del análisis de área superficial y tamaño de poro.	50
Tabla 3.2 Resultados para el análisis elemental CHN-S.	51
Tabla 3.3 Resultados del análisis EDS demostrando su composición elemental.	54
Tabla 3.4 Análisis elemental por XPS.	55
Tabla 3.5 Resultados XPS de carbono (C).	55
Tabla 3.6 Resultados XPS de nitrógeno (N).	57
Tabla 3.7 Resultados XPS de azufre (S).	58
Tabla 3.8 Propiedades electroquímicas de los biocarbones y el catalizador comercial Pt-C en 0.1 M de KOH.....	62

Listado de Figuras

Figura 1.1 Esquema del aprovechamiento de <i>Sargassum</i> spp. hasta la obtención del biocarbón presentada en este proyecto.....	18
y modificado.	19
Figura 1.3 Diagrama esquemático de una AFC. Adaptada de [75].....	26
Figura 2.1 Proceso metodológico para cada una de las etapas del proyecto.....	33
Figura 2.2 Proceso de transformación de los residuos en biocarbón.	36
Figura 2.3 Proceso de dopaje de la muestra MRSA.	37
Figura 2.4 Proceso de activación de la muestra MRSA.	37
Figura 2.5 Pirólisis de la muestra dopada y activada.	38
Figura 2.6 Proceso de lavado y secado de la muestra.	38
Figura 2.7 Izquierda, proceso de preparación de la tinta catalítica y derecha, vista final.	39
Figura 2.8 Depósito de tinta y montaje del sistema electroquímico.	40
Figura 3.1 Análisis termogravimétrico, a) TGA y b) análisis DTG, para las muestras SP y MRSA en atmósfera de nitrógeno.	46
Figura 3.2 Difractogramas obtenidos de las muestras BP, BA y BDA.	47
Figura 3.3 Análisis FTIR de las muestras SP y MRSA.	48
Figura 3.4 Caracterización RAMAN de las muestras biocarbón del precursor (BP), biocarbón activado (BA), biocarbón dopado y activado (BDA).	49
Figura 3.5 Isotermas de adsorción/desorción de N ₂ a 77 K de las muestras a) MRSA y b) BDA.	50
Figura 3.6 Imágenes de microscopia electrónica de barrido de la muestra MRSA.	51
Figura 3.7 Imágenes de microscopia electrónica de barrido de la muestra BP.	52
Figura 3.8 Imágenes de microscopia electrónica de barrido de la muestra BA.	52
Figura 3.9 Imágenes de microscopia electrónica de barrido de la muestra BDA.	53
Figura 3.10 Espectros XPS de alta resolución en las regiones C 1s de BP, BA y BDA.	56
Figura 3.11 Espectros XPS de alta resolución en las regiones N 1s para las muestras BP (izquierda) y BDA (derecha).	58

Figura 3.12 Espectros XPS de alta resolución en las regiones S 2p para la muestra BP (arriba izquierda), BA (arriba derecha) y BDA (abajo).....	59
Figura 3.13 Voltamperograma cíclico a 20 mV s ⁻¹ en 0.1M de KOH con atmósfera de N ₂ de las muestras: Pt-C, BP, BA y BDA.....	60
Figura 3.14 Curvas de polarización a 1600 RPM a una velocidad de escaneo de 5 mV s ⁻¹ en 0.1M de KOH de las muestras Pt-C, BP, BA, BDA.	61
Figura 3.15 Curvas de polarización a 5 mV s ⁻¹ a diferentes velocidades de rotación (200, 400, 800, 1200, 1600 y 2000 RPM) en 0.1M de KOH para las muestras BP (a), BA (b) y BDA (c), alimentado por O ₂	63
Figura 3.16 Gráficos Koutecky-Levich de BP(a)), BA(b)) y BDA(c)) desde 0.40 a 0.60 V y número de electrones transferidos.	64

Lista de Abreviaturas

AFC	Celdas de Combustible Alcalinas (<i>Alkaline Fuel Cells</i>)
ATR	Reflectancia Total Atenuada (<i>Attenuated Total Reflection</i>)
BET	Brunauer-Emmett-Tellet
CC	Celdas de Combustible
CHNS	Análisis Elemental (<i>Carbono, Hidrógeno, Nitrógeno, Azufre</i>)
CO ₂	Dióxido de Carbono
DRX	Difracción de Rayos X
EDR	Electrodo de Disco Rotatorio
EDS	Espectroscopio de Energía Dispersa (<i>Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy</i>)
ENH	Electrodo Normal de Hidrógeno
FT-IR	Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
GEI	Gases de Efecto Invernadero
H ₂ S	Ácido Sulfhídrico
H ₃ PO ₄	Ácido Fosfórico
HCO ₃	Bicarbonato
HTC	Procesos Hidrotermales de Carbonización
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
KCl	Cloruro de Potasio
KOH	Hidróxido de Potasio
LABE	<i>Low-Angle Backscattered Electrons</i>
LSV	Voltamperometría Lineal (<i>Linear Sweep Voltammetry</i>)
MIA	Membrana de Intercambio Aniónico
NaClO	Hipoclorito de Sodio
Na ₂ CO ₃	Carbonato de Sodio
NaOH	Hidróxido de sodio
N ₂	Nitrógeno
O ₂	Oxígeno Gaseoso o Diatómico
ODS	Objetivos del Desarrollo Sostenible
ONU	Organización de las Naciones Unidas
Pb	Plomo
Pt	Platino

RDE	Electrodo de Disco Rotatorio (<i>Rotating Disk Electrode</i>)
RHE	Electrodo Reversible de Hidrogeno (<i>Reversible Hydrogen Electrode</i>)
RPM	Revolucion Por Minuto
RRO	Reacción de Reducción de Oxígeno
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido (<i>Scanning Electron Microscope</i>)
TGA	Análisis Termogravimétrico
UHP	<i>Ultra High Purity</i>
VC	Voltamperometría Cíclica
XPS	Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (<i>X-Ray Photoelectron Spectrometry</i>)
ZnCl ₂	Cloruro de Zinc

Resumen

Las necesidades energéticas y sociales que favorezcan al medio ambiente requieren procesos limpios, lo más sostenibles posible y que aseguren el aprovechamiento de los residuos como precursores de la economía circular. El *Sargassum* spp. es una biomasa altamente disponible que ha llamado la atención por parte del gobierno mexicano, el turismo y la academia, por lo que actualmente se trabaja en el desarrollo de biorrefinerías para obtener subproductos con gran valor económico que permitan el aprovechamiento de productos renovables a partir de residuos vegetales, de forma sostenible; de tal forma que los residuos de estos procesos puedan ser aprovechados para la generación de energía. Bajo este concepto, en este trabajo se reporta la síntesis de un electrocatalizador obtenido de los residuos del proceso de extracción de alginatos a partir del *Sargassum* spp., dopado con urea como precursor del nitrógeno y activado con hidróxido de potasio (KOH). Las propiedades fisicoquímicas se determinaron mediante TGA, DRX, FT-IR, Raman, análisis superficial y tamaño de poro, análisis CHN-S, SEM, XPS, y las propiedades electroquímicas se obtuvieron mediante voltamperometría cíclica (VC), y las constantes cinéticas de la reacción de reducción de oxígeno (RRO) se obtuvieron mediante voltamperometría de barrido lineal (LSV) utilizando la técnica de Electrodo de disco rotatorio (RDE) a diferentes velocidades de rotación.

Para la obtención de los materiales, se realizaron tres pirólisis dos de ellas como muestras de control. El mejor desempeño en la RRO en comparación con el catalizador comercial Pt-C a 0.1 M de KOH lo obtuvo la muestra dopada y activada (BDA) con una densidad de corriente de -4.37 mA cm^{-2} , un potencial de inicio de 0.922 V vs RHE y un potencial de media onda de 0.775 V vs RHE y una transferencia de 2 electrones para la RRO. El desempeño positivo del electrocatalizador se atribuye a su área superficial, tipo de enlace de nitrógeno, y a las trazas de azufre y aceleran la RRO, lo cual sugiere que los residuos de la biorrefinería pueden ser prometedores para las aplicaciones en la generación de energía gracias a su bajo costo.

Abstract

Sustainable clean processes are required to favor the energy and social needs of the environment. They should ensure the use of waste products as precursors for a circular economy. *Sargassum* spp. is a highly available biomass that has caught the attention of the Mexican government, tourism, and academia. Currently, tremendous work is being done on the development of biorefineries to obtain by-products with high economic value to allow the use of renewable products from vegetable waste in a sustainable manner. The residue from these processes can be used for energy generation. Under this concept, this work reports the synthesis of an electrocatalyst electrolyzer from *Sargassum* spp., doped with urea as a nitrogen precursor and activated with potassium hydroxide (KOH). The physicochemical properties were determined using TGA, XRD, FT-IR, Raman, surface analysis and pore size, CHN-S analysis, SEM, XPS. The electrochemical properties were obtained using cyclic voltammetry (CV), and the kinetic constants of the oxygen reduction reaction (ORR) were obtained using linear sweep voltammetry (LSV) using the Rotating Disk Electrode (RDE) technique at different rotation speeds.

Three pyrolysis processes were carried out to obtain the materials. Two of them as control samples. The material exhibiting the best performance in the ORR compared to the commercial Pt-C catalyst at 0.1 M KOH, was obtained by the doped and activated sample (BDA) with a better current density of -4.37 mA cm^{-2} , an onset potential of 0.922 V vs RHE, and a half-wave potential of 0.775 V vs RHE. The Koutecky-Levich plots suggests that the 2-electron pathway during the ORR took place. The positive performance of the electrocatalyst is attributed to its surface area, type of nitrogen, and sulfur traces remaining within the material which accelerates the ORR. Due to its low cost, biorefinery waste can be the most promising for energy generation applications.

INTRODUCCIÓN

El crecimiento poblacional, el desarrollo económico y las altas demandas de las fuentes de energía, generan complicaciones ambientales con el uso y la extracción excesiva de los combustibles fósiles. Estos problemas orientan las investigaciones hacia nuevos productos y procesos productivos vinculados con la economía circular y con las energías renovables por poseer características amigables con el medio ambiente. En este contexto, los procesos requieren impulsar el desarrollo de métodos y tecnologías limpias que sean efectivas con el manejo de los residuos, con el objetivo de obtener productos competitivos a los materiales actuales que se encuentran disponibles en el mercado. Uno de estos productos es el biocarbón, ya que posee múltiples aplicaciones que le permiten participar en tecnologías que se implementan en la producción de energía. El biocarbón se deriva de la biomasa rica en carbono, es producido mediante un proceso térmico con condiciones deficientes de oxígeno [2], prácticamente todos los tipos de biomasa son posibles fuentes de suministro, incluidos los residuos. Sus características más importantes son su alta área superficial, grupos funcionales, estabilidad y porosidad, los cuales dependen del tipo de biomasa y del contenido de hemicelulosa, celulosa y lignina [3]. El uso de biomasa puede ser implementado en el desarrollo de la economía circular debido a que representa una excelente fuente abundante de materias primas baratas para la producción de materiales amigables con el ambiente con una producción simple mediante diversos procesos termoquímicos [4]. Además, los conceptos reciclar, reutilizar y rehacer son métodos comunes dentro de la economía circular logrando el desarrollo de productos con valor agregado.

En el desarrollo de cadenas de valor eficientes con base en los recursos naturales como las biorrefinerías, el biocarbón desempeña un papel fundamental en la transición exitosa hacia una economía circular y sostenible, a través de una cartera de productos de base biológica comercializables siendo aún más beneficioso el uso de materias primas que sean consideradas residuos. En este trabajo se utilizó el concepto de biorrefinería para la producción de alginatos a partir del *Sargassum* spp. debido a que la composición química de las algas pardas incluye principalmente compuestos grasos, polisacáridos solubles y proteínas. Este proceso proporciona productos de desecho que pueden reciclarse como precursores y se consideran fáciles de pirolizar para producir biocarbón [4]. La investigación incluye los conceptos de economía circular donde los sobrantes son aprovechables; optimizando las cadenas productivas al ser transformados en otros productos.

CAPITULO I

ANTECEDENTES

1.1 Economía circular

El modelo lineal de consumismo consiste en: “extraer, producir, consumir y desechar” [5], donde los productos tienen una vida corta y son baratos, por lo que la perfección del reciclaje de residuos es un modelo necesario: así como un recurso de optimización. Además, es imprescindible tratar adecuadamente los residuos, prevenir su uso excesivo y así evitar la pérdida de recursos naturales que amenazan el medio ambiente y la salud humana [6]. La economía circular es conocida como un ciclo de desarrollo continuo que preserva y aumenta el capital reduciendo significativamente los riesgos con flujos renovables de manera efectiva [7] y minimizando los desperdicios. Resulta prioritaria para alcanzar los Objetivos del Desarrollo Sostenible (ODS) de la Organización de las Naciones Unidas (ONU), que fungen como indispensables para asegurar la contribución a la sostenibilidad [8]. La transición a una economía circular requiere un cambio radical en el modelo lineal de la actividad económica [9].

El concepto de economía circular incentiva el uso de biorrefinerías para producir productos de bajo volumen con alto valor agregado que resultan aplicables en procesos eficientes. Se basa en tres principios [10]:

- Eliminar los residuos y la contaminación.
- Hacer circular productos y materiales (a su valor más alto).
- Regenerar la naturaleza.

1.2 Biorrefinería

La biorrefinación se considera una de las tecnologías habilitadoras de la economía circular que aprovecha el procesamiento de la biomasa para obtener un producto. En dicho proceso habrá un desecho resultante y este a su vez, puede entrar en otra cadena de producción que optimice y mejore sus características y así finalizar con la cadena de producción. El objetivo de una biorrefinería es la elaboración de productos con alto valor agregado a partir de elementos altamente disponibles evitando la sobreexplotación de las materias primas. Además, el manejo adecuado de los procesos va de la mano con el aprovechamiento sustentable de los recursos, incentiva la baja de emisiones de GEI (gases de efecto invernadero) y la captura de carbono.

La biomasa acuática se considera una materia prima renovable, sostenible y prometedora que se utiliza para el desarrollo de la tercera generación de biorrefinerías; la primera consta de biomasa comestible, la segunda de residuos y la cuarta utiliza organismos genéticamente modificados [11], [12]. Las algas han ganado gran interés debido a sus beneficios de rápido crecimiento aunado a su alta eficiencia fotosintética, escaso consumo de agua, y además que no compiten por tierra cultivable, entre otros [13]. Al mismo tiempo, las macroalgas poseen una composición interesante, apropiada para la fabricación de productos de alto valor agregado, como polisacáridos sulfatados [14] o alginatos [15]. Una de las macroalgas es el *Sargassum* spp., que posee pequeñas esferas rellenas de gas (aerocistos) que permiten su flotación en la superficie del océano formando grandes aglomeraciones que impiden el paso de la luz solar al fondo marino afectando la flora y fauna. Es importante mencionar que durante su proceso de descomposición desprende ácido sulfhídrico (H_2S) por lo que se considera una amenaza crítica para las especies autóctonas y representa un doble problema económico y ambiental [16], [17].

En el 2018 arribaron aproximadamente 20 millones de toneladas de *Sargassum* spp. a las costas del Caribe Mexicano [18] y debido a la crisis climática mundial se estima que grandes arribazones continúen en los siguientes años, lo que prevé la existencia de materia prima suficiente para la explotación del recurso. Esta gran cantidad de macroalga puede ser ampliamente aprovechada en la industria alimentaria y biotecnológica ya que se encuentra constituida principalmente por proteínas, lípidos, fibras y carbohidratos [19]: los alginatos, laminarina y fucoïdan son los principales, sin embargo, las concentraciones de estos dependen de la especie [20]. De hecho, las macroalgas son ricas en metabolitos secundarios como vitaminas, esteroides, pigmentos, y compuestos fenólicos, como catequinas, flavonoides, flavonoglucósidos, entre otros [21].

En este sentido, y aprovechando la alta disponibilidad del *Sargassum* spp. este proyecto de investigación consiste en la transformación del residuo de la extracción de alginatos en biocarbón buscando un aprovechamiento adecuado de todo el proceso y asegurando la sostenibilidad para la obtención de compuestos de interés a través de procesos con valor agregado [22] que busquen incorporar tecnologías para la producción de bioproductos de forma eficiente incrementando el valor económico y el aprovechamiento sustentable de los recursos [23].

En la Figura 1.1 se muestra un esquema general del aprovechamiento de alginatos a partir del *Sargassum* spp. Se describen las etapas, paso por paso hasta la obtención del biocarbón. El recuadro amarillo indica el inicio de este proyecto, los residuos del proceso (paso 3) son transformados en biocarbón (paso 4) para su aplicación como electrocatalizadores libres de metal para cátodos en aplicaciones de generación de energía.

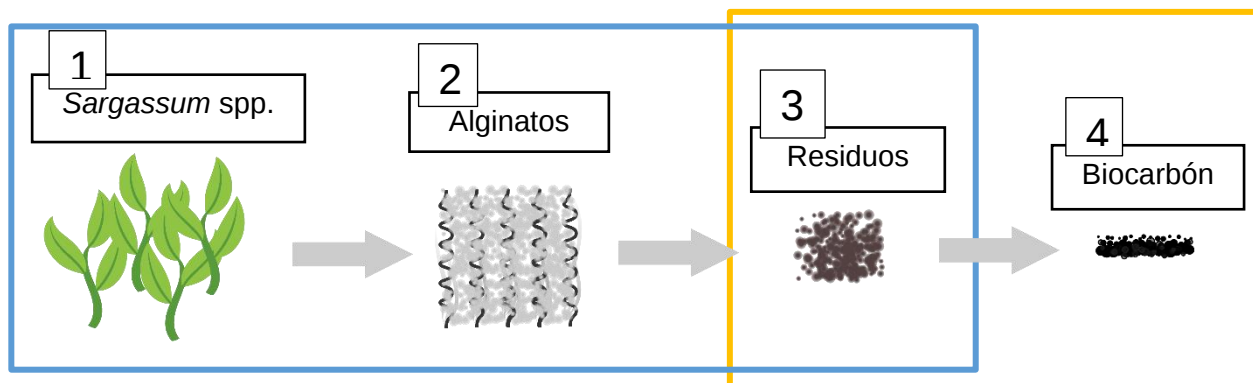


Figura 1.1 Esquema del aprovechamiento de *Sargassum* spp. hasta la obtención del biocarbón presentada en este proyecto.

Los residuos del proceso de obtención de alginatos fueron adquiridos del proyecto de tesis “Encapsulamiento y liberación de 5-fluorouracilo en microesferas de doble capa alginato-quitosano” presentada por la estudiante Silvia Argelia Peraza Ku y como el director de tesis el Dr. Jorge Alonso Uribe Calderón en el 2021 en el Centro de Investigación Científica de Yucatán, CICY [24].

Dicho proyecto consistió en encontrar sistemas de fármacos de liberación controlada más eficiente al momento de la absorción y que disminuyan cualquier efecto adverso durante el tratamiento médico. Las algas fueron colectadas en la costa de Puerto Morelos, Quintana Roo, México en mayo del 2019. El proceso se ejemplifica en la Figura 1.2, se utilizó una relación 1:25 de algas y solución (g mL^{-1}). Siguiendo el procedimiento de extracción reportado por Fertah y cols. [25] con algunas modificaciones. El proceso se dividió en 3 etapas: en primer lugar, las algas se lavaron con abundante agua, se secaron al sol antes de ser trituradas y tamizadas en mallas de No. 40, 50 y 60 para someterlas al pretratamiento que consistió en 3 pasos: (1) un blanqueo con una solución de hipoclorito de sodio (NaClO) al 0.5% (v/v) durante 1 h y (2) un posterior lavado hasta alcanzar pH neutro, seguido de (3) un pretratamiento con una solución de formaldehído al 0.2 M durante 24 h en agitación. En la extracción alcalina (segunda etapa) se utilizó carbonato de sodio (Na_2CO_3) al 3% durante 3 h a 60°C , centrifugándose durante 30 min a 4200 RPM para pasar al punto de purificación (tercera etapa) con una precipitación con etanol al 90% - 100% y un secado a 60°C en un horno de vacío. Se obtuvieron los alginatos en forma de sólido blanco que posteriormente es triturado en un mortero para su presentación final. El

residuo sólido que se genera después de la centrifugación (previo a la purificación) de dicho proceso es el residuo que se utiliza en la síntesis del biocarbón en la presente investigación.

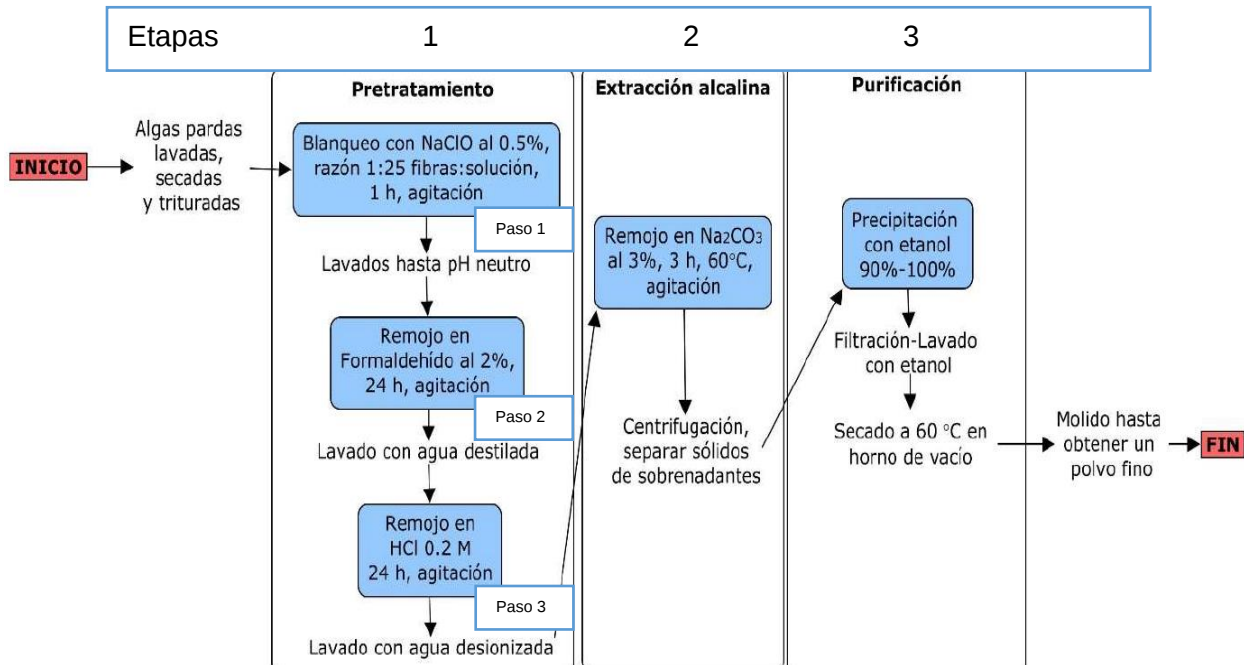


Figura 1.2 Metodología de la obtención de alginatos. Tomado de la tesis de Peraza Ku, 2021 [26] y modificado.

1.3 Algas marinas

El agua salada dispone de dos terceras partes del globo terráqueo lo que provee de una solución a los requerimientos de espacio para uso alimentario y es hábitat de organismos fotoautótrofos que producen y almacenan carbón orgánico por medio de la fijación de dióxido de carbono (CO₂) y bicarbonato (HCO₃) como es el caso de las algas marinas [27]. Estas algas son una biomasa lignocelulósica que se considera una materia prima prometedora para diversos productos y una fuente de carbono de alto rendimiento para la producción de lípidos y el secuestro de CO₂ [28]. Además, al consumir los excesos de nutrientes previenen la eutrofización y la contaminación excesiva de los mares [29]. Tienen gran adaptabilidad en el medio natural porque crecen rápido sobre sustratos ásperos como medios rocosos alcanzando longitudes de hasta 60 m [30]. Es importante mencionar, que los nuevos materiales basados en algas son sostenibles y prometedores para la producción de biocarbón, ya que por su biodisponibilidad representan una

opción viable para ser sustratos en la biorrefinería con beneficios económicos y ambientales. Las algas pertenecen a la tercera generación de biomasa, dichas generaciones pretenden la satisfacción de los requerimientos energéticos del mundo minimizando los efectos negativos [12].

1.3.1 *Sargassum* spp.

Es una macroalga parda considerada biomasa bioacumulativa también llamada sargazo, con rápido crecimiento en condiciones de altos nutrientes principalmente carbono (C), nitrógeno (N) y fósforo (P) [31] y metales pesados como plomo (Pb), cadmio (Cd) y cromo (Cr) [32]. Representa una alternativa de bajo costo, simple y segura para la recuperación de contaminantes, posee gran potencial para ser aprovechada en la bioadsorción. Es considerada un recurso renovable, barato y natural [33].

Debido a la sobrepoblación y arribos que se han presentado en las costas del Caribe Mexicano es considerada una especie invasora que representa una amenaza para las especies autóctonas y los recursos marinos [17] implicando un problema ecológico y socioeconómico [34]. Desde 2014 la costa caribeña mexicana ha experimentado afluencia masiva de sargazo a la deriva, que resulta en la acumulación de materia vegetal en descomposición y aguas marrones turbias cerca de la costa terminando sobre la playa. Los efectos incluyen reducción de luz, de oxígeno (hipoxia o anoxia) y modificaciones en el pH convirtiéndose en un desequilibrio ambiental que resulta en competencia con otras especies dentro de los ecosistemas [16]. Las praderas de pastos marinos cercanas a la costa dominadas por *Thalassia testudinum* fueron desplazadas lo que resultó en una pérdida del 61.6 - 99.5% de biomasa subterránea. Los densos arribos de sargazo han afectado a todos los ecosistemas costeros [35] también los corales cercanos a la costa sufrieron mortalidad total o parcial [36]. Debido a estas razones es indispensable el aprovechamiento del sargazo para contrarrestar el problema ambiental.

Las algas pardas contienen alginatos y celulosa en sus paredes celulares (la cantidad depende según el tipo de alga) [37]. Los alginatos tienen aplicaciones en la industria alimentaria como agentes espesantes y estabilizadores con gran interés por parte de la industria farmacéutica [38] como retardante de adsorción de medicamentos.

1.3.2 Metales pesados

Las algas marinas se han destacado por la eficiencia y selectividad para los metales pesados [39]. Debido a que el *Sargassum* spp. es un alga parda bioacumulativa es importante reconocer que la presencia de metales pesados puede influir de manera negativa en el biocarbón.

El desarrollo de la industria durante las últimas décadas ha provocado un exceso de contaminación marítima que pone en riesgo las zonas costeras debido a la alta exposición de contaminantes industriales [40], en consecuencia, muchos nutrientes metálicos se encuentran en *Sargassum* spp., como cobre (Cu), cromo (Cr) y zinc (Zn) en grandes concentraciones y toxicidad. Los metales pesados se han convertido en un gran problema ambiental por su impacto a los organismos vivos [41] debido a que los metales pesados no pueden degradarse dentro de los sistemas biológicos y terminan bioacumulándose en los organismos dentro de la cadena alimentaria. Entre los elementos potencialmente tóxicos que se han encontrado en el sargazo se pueden mencionar el arsénico (As), el manganeso (Mn) y el molibdeno (Mb). Es indispensable que durante el procesamiento del sargazo se analice el contenido de éstos y de otras sustancias potencialmente nocivas en el sargazo recolectado, durante el proceso de transformación y en los productos terminados.

Antes de establecer una cadena de comercialización para los productos obtenidos del *Sargassum* spp., es indispensable identificar los posibles riesgos relacionados con sus usos y aplicaciones, siendo prioritario analizar el contenido de metales pesados que pueden provocar efectos nocivos para la salud a sus potenciales consumidores. Por tanto, el creciente interés científico por esta biomasa, así como las diferencias cuantitativas en los niveles de contaminación entre las distintas zonas de colecta, indican la necesidad de reducir al máximo los impactos generados y atender la normatividad aplicable en cada caso.

1.4 Biocarbón

En algunas ocasiones la biomasa que resulta de algunos procesos no cumple con los reglamentos ni requerimientos de seguridad química y biológica para ser aprovechada, para solucionar este problema es posible transformarla en un producto de fácil uso como el biocarbón. Éste es un material muy versátil usado para purificar, desodorizar, decolorizar, separar, mejorar o recuperar diferentes componentes [42]. La flexibilidad del biocarbón viene dada por sus propiedades en su textura y por la diversidad de adaptación química conforme la aplicación deseada y se encuentra en los sistemas de generación energética como electrocatalizadores [43].

La producción consta de un proceso donde el precursor (materia prima, la biomasa) se carboniza normalmente mediante pirólisis a altas temperaturas en una atmosfera inerte, que forma un producto rico en carbono y térmicamente estable [44]. La producción rápida y sencilla, la seguridad ambiental, la reciclabilidad y la rentabilidad del biocarbón son solo algunos de los beneficios, además contiene cualidades únicas que incluyen una alta área superficial, gran porosidad, una alta capacidad de intercambio catiónico y estabilidad, permitiendo ser adecuado para una gran cantidad de aplicaciones [45]. El biocarbón obtenido de macroalgas, se ha utilizado para la fabricación y diseño de varios nanocompuestos y como agente de remediación para la eliminación de antibióticos en aguas residuales [46], entre otros.

Recientemente los procesos de carbonización han tomado mucho impulso, como es el caso de la pirólisis y las técnicas hidrotermales de carbonización (HTC), las cuales se han convertido en una opción factible para transformar termoquímicamente la biomasa, sobre todo para controlar la humedad presente en el biocarbón [47]. Después del proceso de carbonización, los biocarbones requieren activarse para aumentar su área superficial, lo cual ocurre a altas temperaturas y en presencia de un agente activador como vapor de agua (CO_2) o con diferentes agentes químicos como hidróxido de potasio (KOH), ácido fosfórico (H_3PO_4), cloruro de zinc (ZnCl_2), hidróxido de sodio (NaOH), etc. Actualmente, la mayor parte del carbón activado disponible se produce mediante activación física comparado con la activación química [48].

Como es común en todo proceso de producción, los parámetros y condiciones como la velocidad de calentamiento, tiempo de permanencia, presión y temperatura final, son clave para la calidad, el rendimiento y las propiedades (cristalino, poroso o amorfo) de la composición química, tamaño y forma del biocarbón. También la composición y proporción de los nutrientes en el biocarbón se ven influenciados por los elementos bióticos y abióticos del entorno de cultivo de las algas (salino, salobre, etc.) [49].

La composición química es efectiva para determinar las propiedades del biocarbón [50]; la forma y el tamaño podrían afectar a que las moléculas de algunos compuestos sean funcionales e interactúen con el propósito que se desea, el biocarbón que proviene de las algas contiene más cenizas, minerales y nitrógeno que el proveniente de los residuos lignocelulósicos [51].

1.4.1 Propiedades del biocarbón

1.4.1.1 Grupos funcionales

Los grupos funcionales carboxilo (COOH), hidroxilo (OH), amina, amida y lactona son de gran importancia en la superficie del biocarbón que contribuyen a su capacidad de adsorción [52]. Los grupos funcionales superficiales del biocarbón se rigen principalmente por la biomasa y la temperatura, a medida que aumentan otras cualidades como el pH, el área superficial y la porosidad, estos grupos funcionales podrían reducirse y las propiedades pueden verse afectadas por los tratamientos previos a la materia prima y los tratamientos posteriores al que es sometido [53].

1.4.1.2 Área superficial y porosidad

El biocarbón con una alta área superficial (hasta $3,300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [54]) y excelente porosidad logra una gran capacidad de adsorción. Esta superficie porosa se desarrolla durante el proceso pirolítico debido a la pérdida del agua durante la deshidratación [55]. La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), clasificó los poros como microporos ($< 2 \text{ nm}$), los mesoporos (2 nm a 50 nm) y los macroporos ($> 50 \text{ nm}$) [56]. El área superficial del biocarbón es un parámetro vital para reconocer la sorción y resistencia de las propiedades de intercambio iónico [57]. La disponibilidad del área superficial es medida por dos distintos caminos, el primero depende del área de acceso de los poros; área superficial interna y externa y el segundo está relacionado donde el área superficial mide las prominencias, el largo de las grietas y los poros (macroporos y mesoporos).

1.4.1.3 Biocarbones dopados con heteroátomos de nitrógeno

Las modificaciones en la configuración electrónica de los carbones por dopaje de N permiten modular las capacidades de adsorción, el rendimiento catalítico, el carácter ácido-base y las propiedades electroquímicas como la conductividad eléctrica y capacitiva [58]. En el proceso de mejora en la actividad electrocatalítica del biocarbón, los heteroátomos como el oxígeno, hidrógeno, nitrógeno y azufre pueden ser adsorbidos o incluso sustituir a los átomos de carbono, resultando en compuestos con una superficie muy estable que inducen una química superficial compleja. Entre ellos, el nitrógeno es particularmente atractivo debido a su versatilidad química y al dopaje inducido producido por una sola sustitución N-C [59].

Los biocarbones dopados con heteroátomos de nitrógeno y libres de metales nobles son considerados los candidatos ideales para reemplazar a los materiales basados en metales preciosos debido a su bajo costo en comparación con el platino (Pt), su excelente rendimiento electrocatalítico para la RRO que está asociado a la mejora en la conductividad electrónica

causada por el cambio en el nivel de Fermi en la banda de valencia del carbono facilita la transferencia de electrones [60], buena estabilidad a largo plazo y que son considerados ambientalmente amigables. Es deseable que los biocarbones dopados con nitrógeno posean ciertas características como alta porosidad y gran contenido de grupos de N. Estas propiedades permiten altos flujos de transferencia de masa y la existencia de un amplio número de sitios activos [61].

1.6 Pirólisis

Es un proceso exotérmico de naturaleza favorable al medio ambiente [62] sin un comportamiento endotérmico diferenciado, se debe a que la energía que se necesita en la despolimerización de compuestos grasos, proteínas y polisacáridos solubles es muy pequeña y las sales metálicas inorgánicas pueden promover la carbonización y el proceso exotérmico [63]. En condiciones de deficiencia de oxígeno las moléculas orgánicas de la biomasa son degradadas a cierta temperatura, donde; la eficiencia térmica, el tiempo de residencia, el tipo de biomasa y la temperatura del proceso afecta el producto. Dos criterios importantes en la calidad del proceso son (1) la temperatura, que influye en las propiedades del biocarbón ya que cuando se eleva demasiado puede disminuir la calidad y la formación de gas de síntesis aumenta [64] y (2) el tipo de biomasa que le otorga sus características y eficiencia [65].

Transformar los residuos con la combustión parcial ofrece una alternativa viable para su manejo y aprovechamiento, optimizando el proceso, liberando la carga ambiental sobre un restante que puede ser utilizado en gran variedad de opciones.

1.7 Celdas de combustible (CC)

Son dispositivos que producen energía a través de reacciones electroquímicas, son limpias y sustentables, con rendimientos operacionales en el mercado con valores a 1,2 A/cm² a 2 Voltios (V) mientras que la eficiencia disminuye linealmente durante las horas de uso debido a la degradación que ocurre dentro de la CC [66]; se requiere incentivar al aumento de la cinética del electrodo y mejorar la conversión de energía mediante reacciones químicas entre un combustible y un oxidante [67], además presentan bajas o nulas emisiones de gases de efecto invernadero [68].

Una celda de combustible consta de dos electrodos (ánodo y cátodo) conectados mediante un circuito externo y a un electrolito, en el ánodo se produce la oxidación del combustible y en el

cátodo la Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO). El electrolito cumple con la función de ser el medio de transporte para los iones generados.

Las CC mejoran la flexibilidad y aumentan las opciones para muchas aplicaciones: la potencia distribuida, la propulsión del vehículo y los dispositivos portátiles. Su principal propiedad es la alta eficiencia eléctrica en comparación con otros dispositivos de conversión de energía [69].

1.7.1 Celda de combustible alcalina (AFC)

Conocidas como AFC (por sus siglas en inglés: Alkaline Fuel Cells) son celdas que emplean una Membrana de Intercambio Aniónico (MIA), la cual es un polímero sólido que contiene grupos iónicos positivos (típicamente grupos funcionales de amonio cuaternario) y aniones móviles cargados negativamente. Esta membrana permite transportar el portador de carga (iones OH⁻) desde el cátodo al ánodo. Es decir, en el cátodo el O₂ se reduce en presencia de H₂O y los electrones que llegan al cátodo a través de un circuito externo producen especies OH⁻. El ion hidroxilo se transfiere al ánodo a través de la MIA. En el ánodo, el H₂ (combustible más utilizado para este tipo de celda) reacciona con los grupos OH⁻, generando agua y electrones. La reacción general de una celda AFC por 2e⁻ se muestra en la reacción 1.3 y la de 4e⁻ es representada por la reacción (1.6) [70], [71], tabla 1.1.

En comparación con las celdas de combustible ácidas, la cinética que se produce dentro de la celda alcalina es mayormente deseable ya que puede reducir el uso de los electrocatalizadores de metales preciosos, aumenta la conversión de energía y disminuye el costo de operación [72].

Tabla 1.1 Reacciones en el ánodo y cátodo de una AFC.

Ruta 2 e ⁻		
Ánodo:	$H_2 + 2(OH)^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	(1.1)
Cátodo:	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2(OH)^-$	(1.2)
Reacción general:	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	(1.3)
Ruta 4 e ⁻		
Ánodo:	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 4e^-$	(1.4)
Cátodo:	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	(1.5)
Reacción general:	$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$	(1.6)

Las reacciones electroquímicas son promovidas por electrocatalizadores que se depositan sobre los electrodos (ánodo y cátodo) y el desempeño de la celda depende del tipo de catalizador que sea empleado [73]. Los catalizadores son materiales que aceleran la velocidad de la reacción (disminuyendo la energía de activación) o forman especies intermediarias que funcionan en vías de alguna reacción alternativa que ayuda al catalizador para oxidar o reducir fácilmente sin cambios en las propiedades. El platino (Pt) es el material más utilizado en las celdas alcalinas gracias a sus propiedades catalíticas. La potencia de las celdas depende en gran medida de la cantidad de Pt que se utiliza lo que eleva el costo total del dispositivo hasta en un 41 % [74]. Por lo que desarrollar nanocatalizadores con bajo contenido de Pt resulta esencial. En la Figura 1.3 se esquematiza el funcionamiento general de una AFC.

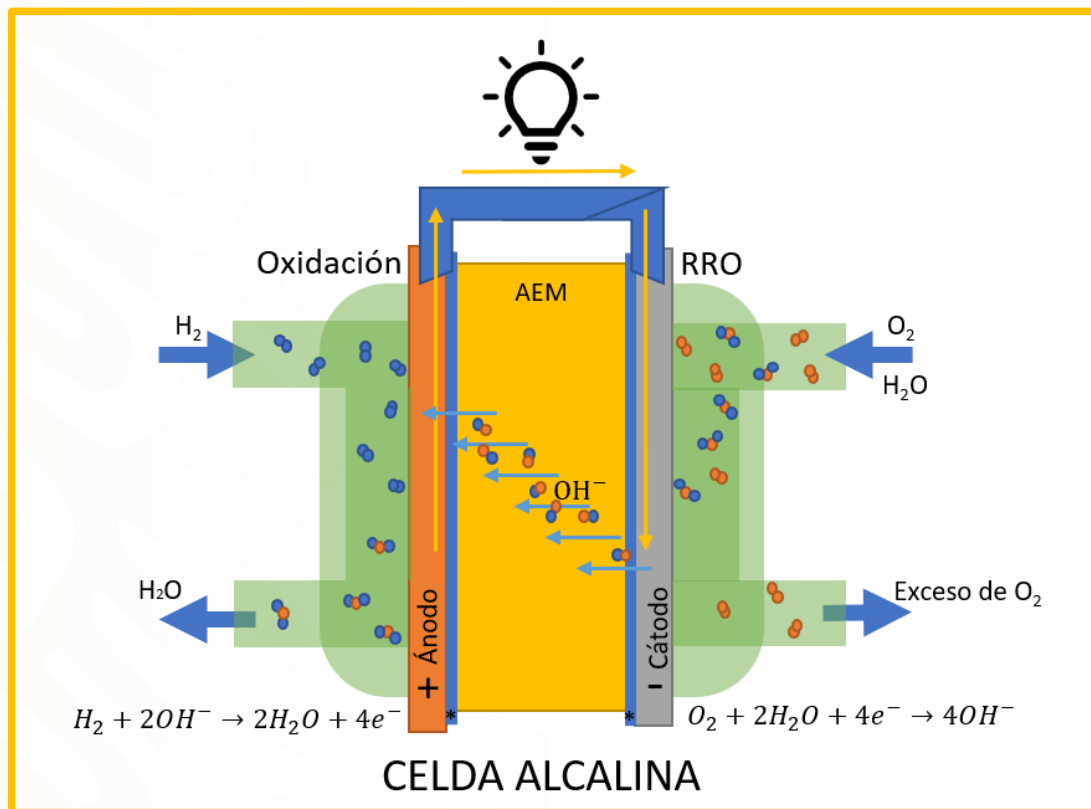


Figura 1.3 Diagrama esquemático de una AFC. Adaptada de [75].

1.8 Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO) en medio alcalino

Una de las reacciones más importantes que se llevan a cabo en una celda de combustible es la reacción de reducción de oxígeno (RRO), la cual ocurre en el cátodo de forma lenta; la baja

estabilidad al ambiente alcalino limita la eficiencia de los catalizadores [76]. La RRO es de gran importancia dentro de la celda de combustible ya que determina la velocidad en la cinética, lo que genera un alto sobrepotencial que a su vez reduce el desempeño debido al rompimiento de enlaces O–O, lo que demanda alta energía [77]. La reacción ocurre cuando el oxígeno se adsorbe en la superficie del catalizador para ser reducido directamente al ion hidroxilo (OH^-) por una ruta directa de $4e^-$ (constante cinética k_1). Alternativamente, puede ocurrir la formación del ion hidroperoxilo (especies de peróxido de hidrógeno en medio alcalino, HO_2^-) puede ocurrir por consecuencia una reacción intermedia con una transferencia de $2e^-$ (constante cinética k_2), para formar un OH^- . La especie HO_2^- puede descomponerse químicamente en oxígeno (constante cinética k_4) o el desorberse del electrodo (constante cinética k_5) [78], [79]. Los mecanismos de reacción de la RRO en medio alcalino se presentan en la Figura 1.4.

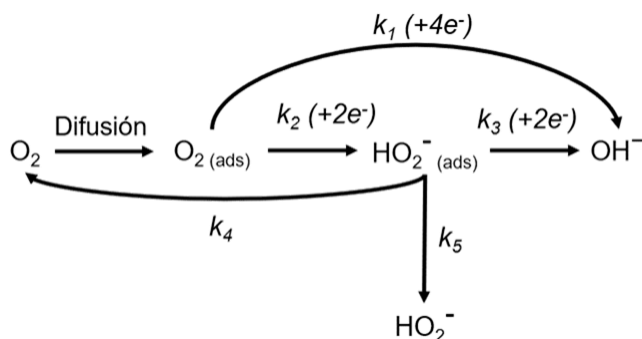


Figura 1.4. Diagrama del mecanismo de reacción de la RRO en medio alcalino. Adaptada de [1].

1.9 RRO en carbones dopados con heteroátomos de N

La RRO posee una cinética lenta porque el enlace O=O es fuerte y la velocidad de reacción requiere aceleración para una aplicación exitosa en las celdas de combustible (CC). En este sentido, existen varias vías para la mejora de materiales de carbono, siendo la más notable el dopado con metales de transición como Mn, Cu, Co, Fe, Zn, así como el dopado con varios heteroátomos como N, P, S y B. Con el dopado, es posible romper la electroneutralidad de la matriz de carbono, crear sitios adicionales para la adsorción de O_2 y utilizar los electrones libres dentro de la estructura del carbono. Sin lugar a duda, el dopaje con heteroátomos es una forma

efectiva de adaptar las composiciones, la microestructura y las propiedades electrónicas del carbono para mejorar el rendimiento electroquímico [80].

El nitrógeno es uno de los mejores candidatos para el dopaje con carbono, debido a sus tamaños atómicos similares, y puede verse como un donante de tipo n que puede transferir electrones a los átomos de carbono [81]. Por lo general, el dopaje con nitrógeno en los materiales de carbono da como resultado la formación de enlaces atómicos del tipo piridínico, pirrólico, grafítico y cuaternario, donde el nitrógeno piridínico y grafítico se consideran los más activos en las reacciones RRO, debilitando el enlace O=O y promoviendo la reducción de oxígeno [82]. Otra característica notable del dopaje con nitrógeno es la basicidad de Lewis de los átomos de N, que conduce a la formación de grupos de metales de transición, nitrógeno y carbono que desempeñan un papel importante en la aceleración de la RRO [83]. Además, el dopaje con nitrógeno incorpora abundantes sitios activos uniformemente distribuidos que proporciona ventajas para aumentar la RRO [84].

Para competir con otras CC es necesario diseñar electrocatalizadores libres de metales que sean económicamente sostenibles y amigables con el ambiente. Investigaciones recientes muestran mejoras continuas en la actividad electroquímica que se deben a la interacción entre el carbono y los heteroátomos de nitrógeno. En la Tabla 1.2 se presentan una serie de estudios dedicados al dopaje exitoso de materiales de carbono para su aplicación como cátodos para RRO utilizando diferentes fuentes de biomasa para obtener la corriente límite del musgo (*Weisiopsis anomala*) se tomaron a 0.871 y 0.912 V vs RHE en el caso de la planta (*Typha orientalis*) se realizó bajo un potencial de 0.055 a 0.550 V vs RHE, para el alga (*Spirulina*) 1.0 y 1.3 V vs RHE y para el hongo Enoki (*Flammulina velutipes*) a 0.718 V y 0.780 V vs RHE [61], [85], [86], [87].

Tabla 0.2 Electrocatalizadores para la RRO obtenidos de diferentes fuentes de biomasa y dopados con N.

Fuente de biomasa	Dopante	Electrolito	Potencial de inicio (V vs RHE)	Corriente límite (mA cm ⁻²)	Número de electrones transferidos	Ref.
Musgo (<i>Weisiopsis anomala</i>)	N	0.1M KOH	0.935	≈4.75	≈4	[61]
Planta (<i>Typha orientalis</i>)	N	0.1M KOH	0.990	4.75	3.96	[85]

Alga (<i>Spirulina</i>)	N, P	0.1M KOH	0.980	5	3.9	[86]
Hongo Enoki (<i>Flammulina velutipes</i>)	N	0.1M KOH	0.940	≈4.6	3.9	[87]

JUSTIFICACIÓN

El aprovechamiento de residuos crea oportunidades para aumentar su capacidad y obtener productos con aplicaciones secundarias viables. Cuando todos estos procesos funcionan juntos, aprovechan al máximo todo el sistema, integrándose naturalmente en el concepto de economía circular y contribuyendo al desarrollo sostenible. En este caso, los residuos de la extracción de alginatos se pueden utilizar para sintetizar biocarbón con propiedades fisicoquímicas y electroquímicas que les permiten actuar como catalizadores en RRO de celdas de combustible alcalinas y pueden utilizarse en la producción de energía.

Este trabajo es parte de un proceso de biorrefinación que muestra el potencial del aprovechamiento de residuos. En el tratamiento de los residuos de la obtención de alginatos provenientes del *Sargassum* spp. se asegura la viabilidad del proceso con la transformación total de la materia orgánica, permitiendo generar opciones factibles con respecto a las dificultades que acarrearán la disposición excesiva del alga parda en las costas mexicanas. Además, las algas presentan varias ventajas en comparación con las plantas terrestres: (i) mayor tasa de crecimiento con superioridad en la capacidad de fijación de CO₂ y (ii) no necesitan tierra cultivable para crecer. Las macroalgas se caracterizan por un alto contenido de agua (70–90% peso fresco) y minerales como los metales alcalinos (10-50% peso seco), poseen una cantidad baja de proteínas (7–15 % de peso seco) y lípidos (1–5 % de peso seco) [88] pero un alto contenido de carbohidratos, para las algas marrones es de alrededor del 30-50% de peso seco [89]. Los principales polisacáridos de las algas pardas son el alginato, laminarina, fucoidan, celulosa y manitol [90]. El alginato es el constituyente principal de la pared celular y representa el 40% en peso seco de algas pardas [91]. Las excelentes propiedades químicas de los alginatos permiten muy variadas aplicaciones que abarcan desde detergentes, impresiones textiles y dentales, espesantes, inhibidores de sinéresis, gelificantes, estabilizadores de emisiones y retardantes.

En la actualidad, la demanda de biocarbones de bajo costo obtenidos de una biomasa de segunda generación [12] al ser considerados desechos lignocelulósicos derivados de otro proceso, el valor de estos desechos aumenta debido a las aplicaciones asociadas con la producción de energía a partir de fuentes renovables. Además, la investigación relacionada con la obtención de biocarbones provenientes de un proceso de biorrefinería es escasa con pocos reportes formales sobre esta temática.

HIPÓTESIS

"La síntesis de biocarbón a partir de residuos derivados del proceso de biorrefinería de *Sargassum* spp. plantea una prometedora alternativa al ser utilizado en sistemas energéticos específicamente como catalizador en la reacción catódica en celdas de combustible alcalinas. Se espera que, tras un proceso metodológico, el biocarbón resultante exhiba una excepcional área superficial, optimizando la eficiencia y el rendimiento como electrocatalizador, con el objetivo de impulsar la integración de esta tecnología y cumplir simultáneamente con los principios de economía circular y desarrollo sustentable con el aprovechamiento de residuos en el ámbito energético."

OBJETIVOS

General

Evaluar mediante caracterizaciones físico-electroquímicas en un plazo no mayor a 3 años la viabilidad de los biocarbones activados con KOH y dopados con nitrógeno sintetizados a partir de los residuos del *Sargassum* spp. proveniente del proceso de extracción de alginatos para aplicaciones en la reacción de reducción de oxígeno (RRO) en una celda de combustible alcalina (AFC).

Específicos

Sintetizar, activar y dopar biocarbones obtenidos de residuos de *Sargassum* spp. para utilizarlos en sistemas de generación de energía como las AFC.

Correlacionar los parámetros fisicoquímicos mediante la caracterización con técnicas como Termogravimetría (TGA), Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Análisis Elemental de Carbono, Hidrógeno y Nitrógeno (CHNS), Determinación de Área Superficial y Tamaño de Poros, Difracción de Rayos X (DRX) y Espectroscopía Raman.

Valorar las propiedades electroquímica mediante la caracterización detallada por técnicas de voltamperometría cíclica (VC) y voltamperometría de barrido lineal (LSV, Linear Sweep Voltammetry por sus siglas en inglés) y comparar los resultados experimentales entre sí.

CAPITULO II

En este capítulo se describe principalmente la metodología empleada para el desarrollo experimental de la tesis, iniciando en el proceso de pirólisis del biocarbón; se incluye la descripción técnica de las diferentes caracterizaciones morfológicas y fisicoquímicas realizadas a los materiales sintetizados.

En la sección de la metodología experimental se especifica y detalla la nomenclatura utilizada para cada una de las muestras sintetizadas durante las diferentes rutas de síntesis, siendo la siguiente:

- SP = *Sargassum* spp.
- MRSA = Masa residual sin alginatos (como precursor)
- BP = Biocarbón del precursor
- BA = Biocarbón activado
- BDA= Biocarbón dopado y activado

SP corresponde a la muestra del sargazo en polvo, molida y tamizada, únicamente. MRSA es el precursor (residuos de la biorrefinería). BP es el biocarbón sintetizado a partir del precursor MRSA que solamente ha sido sometido al proceso de pirólisis y lavado. BA es el biocarbón que se obtuvo al activar con KOH, pirolizar y terminar con un lavado, la letra A indica el proceso de activación. En el caso de la muestra BDA esta fue sometida a procesos de dopaje, activación, pirólisis y lavado. Todas las muestras han sido secadas para obtener un polvo fino como disposición final.

Es importante mencionar que el proceso metodológico se divide en 3 etapas, en la primera se realizan las caracterizaciones fisicoquímicas que proporcionan información básica para identificar la viabilidad del precursor (MRSA); en la segunda, se llevó a cabo la producción del biocarbón siguiendo la metodología establecida en [92]; y finalmente, en la tercera etapa se caracteriza electroquímicamente los materiales obtenidos y se determina la viabilidad del precursor para su aplicación como electrocatalizador libre de metales en una AFC. En la Figura 2.1, se muestra un esquema general de las etapas descritas.



Figura 2.1 Proceso metodológico para cada una de las etapas del proyecto.

Primera parte

2.1 Caracterización fisicoquímica

2.1.1 TGA (Análisis termogravimétrico)

Permite estudiar las reacciones de descomposición del material, la temperatura y la velocidad de calentamiento en reacciones de descomposición térmica [63], este análisis nos permite entender propiedades dentro de la muestra mediante el cambio de la temperatura. Se utilizó el equipo marca Perkin Elmer modelo TGA 800 con una rampa de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ desde $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ en atmósfera de nitrógeno con un flujo de 50 mL min^{-1} .

2.1.2 DRX (Difracción de rayos X)

Es el método más útil para ver la cristalinidad y tamaño de nanopartículas, así como los materiales amorfos y el tipo de estructura que posean. Es capaz de recopilar datos de estructuras cristalinas que aplican parámetros fundamentales en alta calidad [93]. El análisis se realizó con la técnica geométrica Bragg-Brentano en un equipo Bruker D2 PHASER utilizando una radiación de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.154184\text{ nm}$), operado con el software Difrac.start JOBS, usando un barrido StepScan a un tamaño de paso de 0.01° con ángulos de 2θ de 10 a 80° con un incremento de 0.01 y tiempo de 0.4 s . Mediante un tubo de rayos X sellado y refrigerado por aire con ánodo de Cu con una longitud de onda de $1.54\text{ \AA}$.

2.1.3 FT-IR (Espectroscopia de absorción infrarroja por transformación de Fourier)

Es un método de análisis espectroscópico, vibratorio y no destructivo siendo herramienta óptica que sirve para diagnosticar los materiales químicos a nivel molecular [94]. Se utilizó un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier, marca BRUKER modelo Tensor II

que incluye un accesorio de Reflectancia total atenuada conocido como ATR (por sus siglas en inglés: Attenuated total reflection) con punta de diamante por sus cualidades con diferentes materiales sin necesidad de ser procesados [95]. Para la medición de cada una de las muestras, estas fueron secadas durante 24 h en horno a 100 °C, posteriormente, un 1 mg de muestra fue colocado sobre el cristal de ATR y se midió empleando una longitud de onda de 500 a 4000 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} reportados en transmitancia.

2.1.4 Espectroscopía RAMAN

Es una técnica para el estudio de las vibraciones, rotaciones y modos de baja frecuencia dentro de un sistema. Consiste en que el fotón incida sobre la molécula haciendo que la nube de electrones interactúe en los enlaces de la molécula, de esta manera es posible obtener la estructura de la materia. El equipo utilizado en este estudio es un Thermo Scientific DRX Raman con láser de gas HeNe. Se evaluaron a 7 mW de potencia de 500 cm^{-1} a 3500 cm^{-1} con un segundo de exposición y 100 barridos a 50X y un pin de 50 μm para que las muestras no se vean afectadas con la caracterización.

2.1.5 Análisis de área superficial y tamaño de poro

Determina la superficie específica de los compuestos sólidos, se realizó en el equipo Quantachrome Nova modelo 2200, que ayuda para reconocer el tamaño y la distribución de los poros mediante adsorción de nitrógeno. En la primera etapa se elimina por completo los vapores y gases no deseados adsorbidos en la muestra durante el proceso de desgasificación a 100 °C durante 6 h. Conociendo la cantidad de nitrógeno necesaria para formar una capa sobre la superficie del material que calcula el área superficial y obtiene información sobre el tamaño de poro mediante la porosidad del material. Todo el proceso utiliza adsorción de N_2 a 77 K, las muestras de biomasa residual se desgasificaron a 100 °C para calcular el área superficial a presiones relativas entre 0.005 a 0.3 P/P0 mediante la ecuación de Barrett, Joyner y Halenda (BJH) que calcula la distribución de poro para valores mayor igual a 0.35 de P/P0 (presiones relativas) que siguen el modelo Quenched Solid Density Functional Theory (QSDFT) y se obtienen las gráficas de distribución.

2.1.6 CHN-S

Análisis elemental CHNS es un proceso que analiza (cualitativa y cuantitativamente) la composición elemental para determinar la composición y pureza de los elementos orgánicos dentro de la muestra MRSA, BP, BA y BDA para entender las propiedades de los biocarbones.

Se sometieron a un secado en horno durante 24 horas para asegurar la menor humedad posible y posteriormente se prepararon 2 mg de muestra con 10 mg de peróxido de vanadio (V_2O_5) dentro de una capsula de estaño para ser evaluadas en el equipo Thermo Scientific Elemental Analyzer modelo Flash 2000. Se obtuvieron los valores en porcentaje peso (tabla 3.3) realizando mediciones por triplicado y promediando.

2.1.7 Microscopia Electrónica de Barrido SEM con detector EDS

Conocida como SEM (por sus siglas en inglés: Scanning Electron Microscope) es una técnica utilizada para producir imágenes de alta resolución mediante las interacciones de los electrones en los átomos sobre la superficie del material causando que emita rayos X. La intensidad de cada elemento presenta la energía dispersa en el espectro haciendo posible calcular la concentración [96]. Las imágenes fueron obtenidas a una distancia de 2000x a 15KV, mientras que el mapeo químico se realizó en modalidad con detector de retrodispersión de electrones de ángulo bajo (LBE por su nombre en inglés: low-angle backscattered electrons). Posteriormente son analizadas por un detector espectroscópico de energía dispersa o EDS (por sus siglas en inglés: Energy-dispersive X-ray spectroscopy), donde una muestra excitada por un haz de electrones del microscopio disipa parte de la luz absorbida liberando electrones del núcleo; proporcionando la composición química de los elementos atómicos dentro de la estructura.

Las muestras se analizaron en el microscopio electrónico JEOL JSM6360LV, cada una de ellas se recubrieron con una película de oro-titanio por pulverización catódica Denton Vacuum Desk II.

2.1.8 XPS Espectroscopia foto electrónica de Rayos X

Método para caracterizar la organización de los estados de oxidación, átomos enlazantes, órbitas moleculares y la morfología superficial, así como los elementos presentes en la muestra. Se basa en el estudio del efecto fotoeléctrico en el que el átomo absorbe un fotón de energía para posteriormente el núcleo de electrones de valencia es expulsado aprovechando su energía cinética [97], [98]. Se realizó en el espectrómetro K-Alpha Thermo-Fisher Scientific, con fuente monocromática de rayos X (Al K- α) a 12kV y 40 Watts de potencia. Las mediciones se efectuaron sin erosión, con una calibración de espectros se realizó utilizando C1s a 284.5 eV como referencia y las deconvoluciones para asignar la energía máxima correspondiente a diferentes estados químicos de carbono, azufre, nitrógeno y oxígeno se manejaron en el software CasaXPS V2.3.19 conforme un blackground "Shirley".

Segunda parte

2.2 Síntesis de biocarbón

La masa residual sin alginatos (MRSA) fue transformada en biocarbón mediante el proceso termoquímico de pirólisis. Dicho proceso se muestra en la Figura 2.2, iniciando con un dopaje que aporta los heteroátomos de nitrógeno, después fue sometida a la activación con KOH para incrementar el área superficial y disminuir el tamaño de poro, se continuó con la pirólisis (que lleva a cabo la transformación a biocarbón) y finalmente un lavado para eliminar trazas de contaminantes durante el proceso de síntesis.

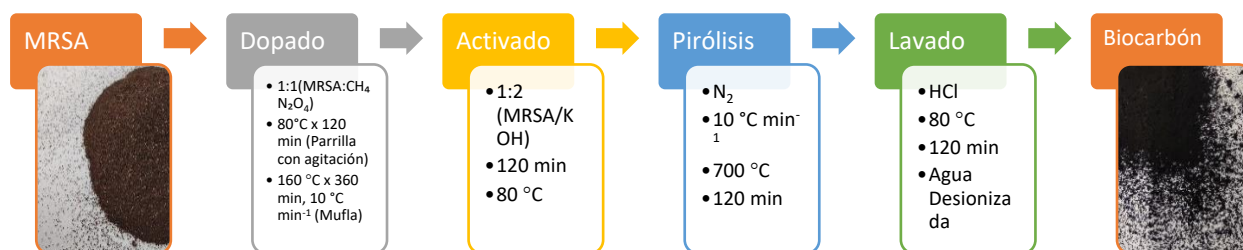


Figura 2.2 Proceso de transformación de los residuos en biocarbón.

2.2.1 Dopaje

Se eligió el método de dopaje con urea (CH₄N₂O₄) como precursor del nitrógeno en una relación 1:1 con la biomasa residual. La muestra MRSA fue tamizada a 100 MESH (0.5 mm). Se colocó agua destilada, urea y el precursor en un vaso de precipitado sobre una parrilla hasta que la temperatura alcanzó los 80 °C con una agitación de 1 RPM durante 2 h, posteriormente se colocó en un reactor de síntesis hidrotermal dentro de una mufia con rampa de calentamiento de 10 °C min⁻¹ a una temperatura de 160 °C durante 6 h. En la Figura 2.3 se esquematiza el proceso de dopaje de la muestra MRSA.

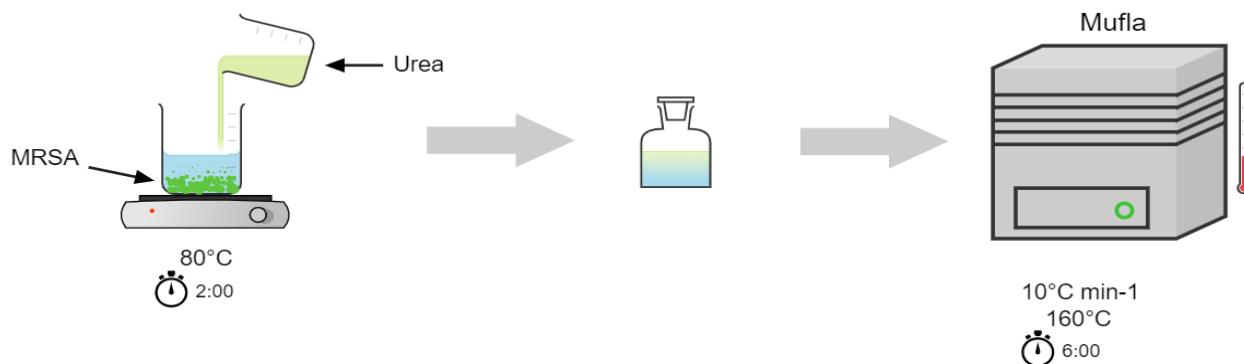


Figura 2.3 Proceso de dopaje de la muestra MRSA.

2.2.2 Activado

Se preparó una solución diluida de hidróxido de potasio (KOH) en agua desionizada a 1 M, en un vaso de precipitado se mezcló en una relación 1:2 con el precursor (MRSA/KOH). Por cada 10 g de biomasa se utilizaron 356.44 mL de la solución de KOH, durante 2 horas a 80°C y secada 48 horas, como se observa en la Figura 2.4.

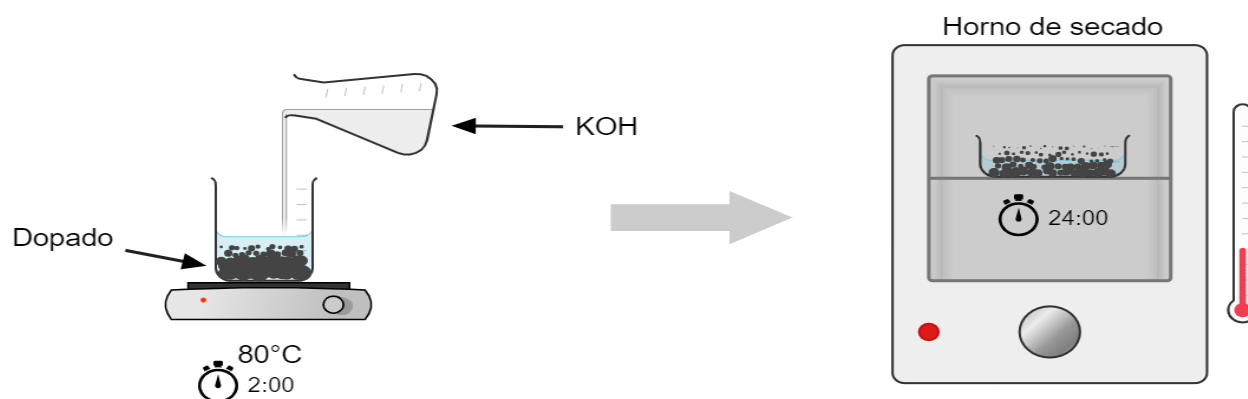


Figura 2.4 Proceso de activación de la muestra MRSA.

2.2.3 Pirólisis

La muestra dopada y activada es pirolizada un horno de tubo horizontal a temperatura de 700°C durante 2 h a una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ en una atmósfera inerte con un flujo de nitrógeno de 50 mL min^{-1} (Figura 2.5). La muestra obtenida se dejó enfriar durante 12 h.

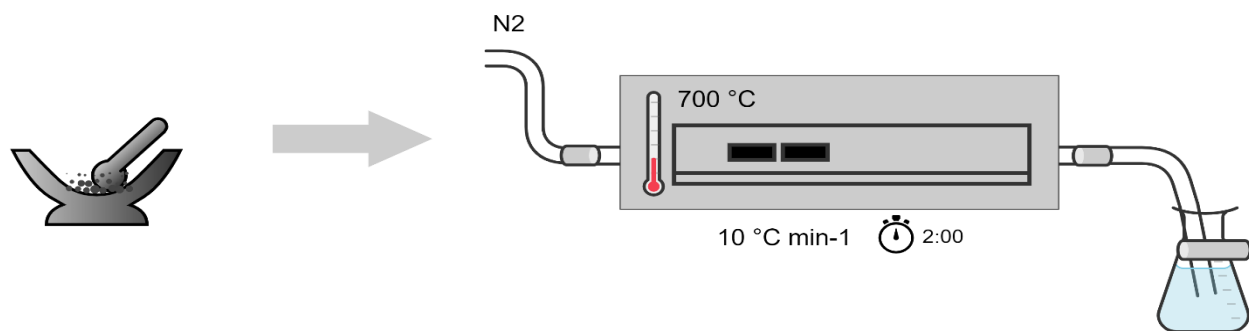


Figura 2.5 Pirólisis de la muestra dopada y activada.

2.2.4 Lavado

Finalmente, en la Figura 2.6 se describe el proceso de lavado de la muestra; para lo cual se preparó una disolución de ácido clorhídrico (HCl) 2 M, de la cual se utilizaron 100 mL por cada mg del biocarbón obtenido durante el proceso pirolítico, posteriormente se colocó en agitación y calentamiento a 80 °C por 2 h para remover impurezas orgánicas. Se filtró con ayuda de una bomba de vacío y papel filtro del número 4, el biocarbón nuevamente se pone en agitación con agua destilada durante 20 min y se vuelve a filtrar. El proceso de filtrado se repitió hasta alcanzar un pH de 7.

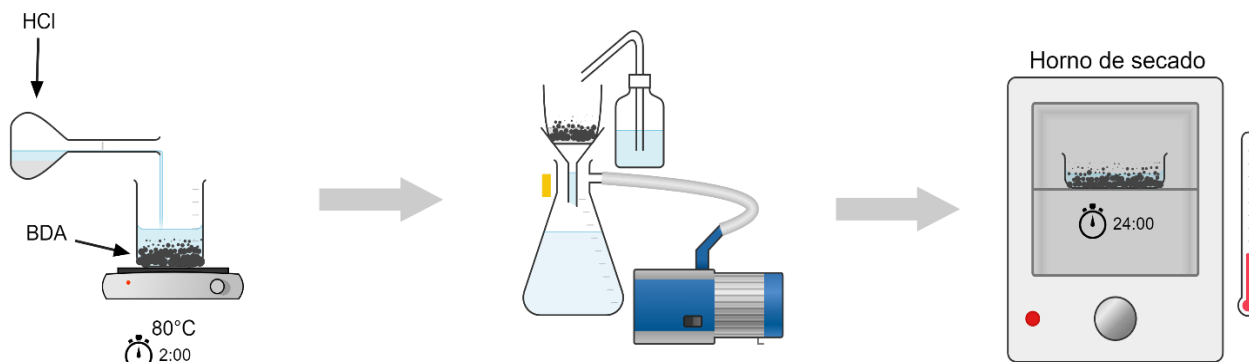


Figura 2.6 Proceso de lavado y secado de la muestra.

Tercera parte

2.3 Proceso de caracterización electroquímica

2.3.1 Tinta catalítica y montaje electroquímico

Para realizar la caracterización electroquímica, primeramente, el electrodo de trabajo se pulió con alúmina de 0.1 mm y 0.05 mm durante 1 minuto con cada una. Después, se enjuagó con agua desionizada, se limpió con etanol y se dejó secar unos instantes.

Con el objetivo de determinar la densidad de corriente se realizó el análisis de voltamperometría cíclica y lineal con la preparación de la tinta catalítica; se utilizaron 10 mg de muestra, 1 mL de isopropanol con 96% de pureza marca sigma-aldrich y 10 μL de Nafion® (Figura 2.7) en un vial, para posteriormente sonificarse durante 30 minutos.

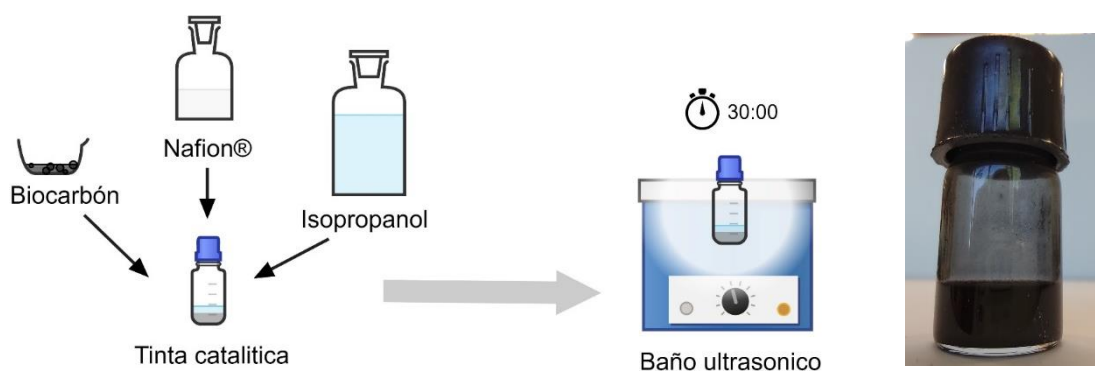


Figura 2.7 Izquierda, proceso de preparación de la tinta catalítica y derecha, vista final.

Con ayuda de una micropipeta se depositaron 10 μL de la tinta catalítica sobre el electrodo de trabajo, en 4 ocasiones se depositaron 2.5 μL cada uno con intermedio de secado de 5 min para posteriormente aplicar el siguiente, durante el periodo de secado la tinta catalítica es agitada con ultrasonido. Para el catalizador comercial de 10% Pt/C (donde C= Vulcan XC-72) se aplicó el mismo procedimiento sobre un electrodo de disco rotatorio (EDR) de carbón vítreo de 5 mm de diámetro.

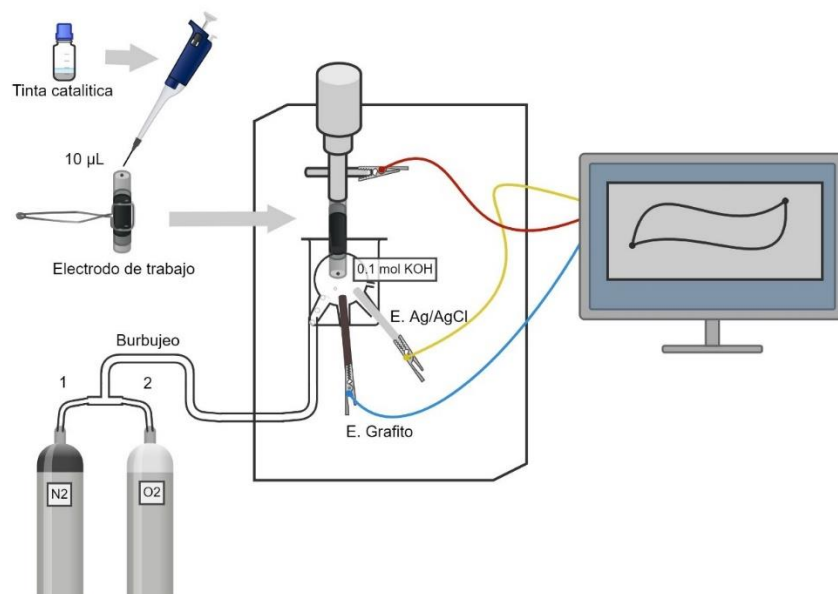


Figura 2.8 Depósito de tinta y montaje del sistema electroquímico.

Para el montaje electroquímico (Figura 2.8) se utilizó una celda de 3 electrodos: un electrodo de trabajo de disco rotatorio con la tinta catalítica, un contraelectrodo de grafito y un electrodo de referencia de Ag/AgCl (Sat. KCl) con un potencial de 1.2 vs Electrodo reversible de hidrogeno o RHE (por sus siglas en inglés: Reversible Hydrogen Electrode), a los cuales se les suma un sistema burbujeador de cristal 150 mL de KOH a 0.1 M. Todas las pruebas utilizaron las mismas condiciones con una potencia de 0.0 V hasta 1.2 V contra RHE, los valores obtenidos sirven para representar el potencial.

2.3.2 Caracterización electroquímica

Siguiendo los pasos del apartado 2.3.1. Los materiales sintetizados son evaluados para conocer la respuesta de la RRO en medio alcalino. La actividad electroquímica utiliza un espacio de trabajo controlada por computadora VSP Bio-Logic Science Instrument utilizando un biopotenciostato marca Bio-Logic Modelo VSP acoplado a un montaje de disco rotatorio donde se realizaron las técnicas de voltamperometría cíclica (VC) y voltamperometría lineal (LSV por sus siglas en inglés: Linear Sweep Voltammetry) de barrido en electrodo de disco rotatorio (EDR).

2.3.3 Voltamperometría Cíclica (VC) y Voltamperometría Lineal (LSV)

Esta técnica otorga información sobre el comportamiento de la reacción electroquímica que ocurre dentro del catalizador induciendo su potencial. Realiza mediciones en series entre un punto superior e inferior del potencial de manera cíclica, proporciona así muestra los límites permisibles del catalizador y de la reacción que se evalúa, las condiciones de pH y los electrodos que ayudan en la prueba; cuando se incrementa el potencial de manera cíclica para causar la oxidación de la reacción, finalmente aparece la corriente anódica que se indica como picos de oxidación a lo largo del voltamperograma y cuando disminuye el potencial la corriente catódica aumenta y genera picos de reducción, permitiendo conocer la eficiencia del catalizador en la reacción [75].

Las condiciones fueron las mismas para todas las pruebas, con una conversión para estandarizar de ventana de potencial de 0.0 a 1.2 V contra RHE. Este valor representa el potencial donde es posible caracterizar la RRO en KOH a 0.1 M con un electrodo de referencia Ag/AgCl [99].

El experimento mide la ventana de potencial desde 0.2 a -0.95 V vs Ag/AgCl Sat. y se divide en cinco etapas:

1. Pretratamiento: Inició con un burbujeo de flujo constante de N_2 (Infra Co; Ultra High Purity UHP, 99.999% MIN) durante 30 minutos con todo el sistema conectado permitiendo la saturación del electrolito.
2. Estabilización: Se realizó una activación con 40 ciclos de VC a una velocidad de escaneo de 50 mV s^{-1} durante un burbujeo constante de N_2 , a estos datos se les denominó CV1.
3. Activación: Posterior a CV1 se realizaron 3 ciclos de VC a una velocidad de escaneo de 20 mV s^{-1} continuando con el burbujeo de N_2 , a estos datos se les denominó CV2.
4. Obtención de Corrientes Capacitivas: después del proceso de activación, finalmente se saturó el electrolito con O_2 durante 30 min y se realizan 2 ciclos de VC a una velocidad de rotación de 2000 RPM con velocidad de escaneo de 5 mVs^{-1} , a este último dato se le denominó CV3.
5. Posteriormente se emplearon otras cinco velocidades de rotación: 200, 400, 800, 1200 y 1600 RPM bajo las mismas condiciones que en la etapa 4 y así obtener la LSV a diferentes velocidades de rotación (Figura 3.15).

Para obtener la velocidad de rotación se sustrajo la corriente de fondo que nos señala el éxito de la RRO y las corrientes capacitivas resultan de la interacción entre el electrodo y el electrolito que

emite una señal reflejada en el potencióstato. Al saturarse el sistema con N₂ por mínimo 30 minutos puede llevar a cabo la estabilización del material durante el proceso de VC a 50 mV s⁻¹ (40 ciclos) con una ventana de potencial de 0.0 a 1.2 V vs. RHE. Se obtuvo el perfil electroquímico al correr CV2 a 20 mV s⁻¹ durante 3 ciclos en la misma ventana de potencial y las corrientes capacitivas se obtuvieron a 5 mV s⁻¹ y 2000 RPM con una saturación de O₂ (a diferencia del proceso de pretratamiento, estabilización y activación).

2.3.4 Electrodo de disco rotatorio (EDR)

Es una técnica que se utiliza para la evaluación electroquímica de la reacción en condiciones preestablecidas. Para determinar la ruta de la RRO se realiza el análisis de voltamperometría LSV, donde a través del escaneo del potencial se mide una corriente experimental en relación con la velocidad de rotación con la ecuación de Koutecky – Levich expresada en la ecuación 2 [100]:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_L} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde j es la densidad de corriente medida en el disco, j_k es la densidad de corriente cinética y j_L es la densidad de corriente de Levich.

2.3.5 Ecuación de Koutecky – Levich

Para obtener estos valores se utiliza la metodología de Rosas Medellín [92]. Se utilizó la relación lineal entre la densidad de corriente j y la velocidad de rotación (RPM) $\omega^{\frac{1}{2}}$ expresada por la ecuación de Levich:

$$j_L = 0.2nFAD^{\frac{2}{3}}\nu^{-\frac{1}{6}}C^0\omega^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

o

$$j_L = B\omega^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ecuación 3.2}$$

dónde:

j_L = densidad de corriente límite de difusión (mA·cm⁻²)

B = constante de Levich

ω = frecuencia angular, rad seg⁻¹ y velocidad de rotación (si se usa velocidad de rotación en RPM, la constante es 0.2).

n = número de electrones transferidos en la RRO.

F = constante de Faraday (C·mol⁻¹)

A = área geométrica del electrodo (cm²)

D = coeficiente de difusión del oxígeno en el electrolito (cm²·s⁻¹)

ν = viscosidad cinemática del electrolito (cm²·s⁻¹)

C^0 = concentración de oxígeno en el electrolito (mol·cm³)

En el caso de una reacción de reducción de oxígeno irreversible de primer orden:



Donde k es la constante de velocidad de la reacción de reducción, la reacción inversa es tan lenta que puede ignorarse. Puede expresarse de la siguiente manera:

$$j_k = nFkC_0^0 \quad \text{Ecuación 3.4}$$

Pero en un sistema donde se consideran tanto las aportaciones de transferencia de masa como de carga (control mixto) las densidades de corriente se combinan para producir la densidad de corriente total en la forma de la suma de recíprocos de la ecuación 2, la cual al sustituir 3.1 y 3.2 toma la forma conocida como la ecuación de Koutecky-Levich:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{nFkC_0^0} + \frac{1.6\nu^{\frac{1}{6}}}{nFAD^{\frac{2}{3}}\omega^{\frac{1}{2}}} \quad \text{Ecuación 3.5}$$

Esta es la ecuación básica para la obtención de los parámetros cinéticos de una reacción electroquímica, ya que permite la separación de las partes cinética y de transferencia de masa que componen la densidad de corriente total i . Experimentalmente se utilizó la ecuación 3.4 con las curvas corriente potencial obtenidas a diferentes velocidades de rotación del electrodo de disco rotatorio. Se analizó con gráficos de j^{-1} contra $\omega^{-1/2}$ la linealidad con una ordenada al origen igual a j_k^{-1} , del intercepto es posible por lo tanto obtener la constante de velocidad k para la reacción electroquímica si se conoce la concentración de la especie en solución. Reorganizando las ecuaciones 3.1 y 3.2 despejando el término n se obtiene la ecuación 3.6 donde se determina el número de electrones transferidos en la zona mixta y es posible conocer la ruta de reacción que favorece el catalizador [92]:

$$n = \frac{B}{0.2FAD^{\frac{2}{3}}v^{\frac{1}{6}}C^0}$$

Ecuación 3.6

En el trabajo de Pérez Salcedo [97] mediante los gráficos Koutecky – Levich determinaron un número promedio de electrones transferidos de 2 e⁻ para la muestra activada y pirolizada de *Sargassum spp.* como catalizador para la RRO en medio alcalino. Este material fue comparado con el catalizador comercial de platino al que se le determinó un número promedio de electrones transferidos de 3.94 e⁻.

Posterior al proceso de activación y pruebas descritas se burbujeó un flujo de oxígeno por 20 min en la misma celda de 3 electrodos y se mantuvo durante 2 ciclos de VC por cada velocidad de rotación de 400, 800, 1200, 1600 y 2000 RPM a una velocidad de escaneo de 5 mVs⁻¹. Tomando en cuenta los datos en el barrido de potencial correspondiente a la reducción del segundo ciclo, se realizó una sustracción de las corrientes capacitivas al restar los datos obtenidos del dato CV3 a cada velocidad de barrido.

Los parámetros cinéticos se analizaron utilizando la ecuación de Koutecky-Levich con valor para la constante de Faraday $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$, dado a que se utilizó como medio KOH a 0.1M se utilizaron los parámetros de coeficiente de difusión $D = 1.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, concentración de oxígeno $C_{O_2} = 1.2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ y viscosidad cinemática $\nu = 0.01 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [101]

CAPITULO III

En este capítulo se presentan los resultados de la experimentación a través del procesamiento e interpretación de datos, incluyendo su análisis y comparación con la literatura. Se muestran los resultados en orden, partiendo de la caracterización al polvo del sargazo (SP) y a la masa residual sin alginatos (MRSA), siguiendo con los biocarbones dopados y activados y finalizando con los estudios electroquímicos.

3.1 Resultados fisicoquímicos

3.1.1 TGA (análisis termogravimétrico)

La Figura 3.1 muestra los perfiles termogravimétricos de la muestra MRSA (precursor) y SP (*Sargassum* spp.) elegidas para reconocer la similitud y comportamiento del precursor ante la materia prima del cual se obtiene; fueron graficados como curvas de masa residual y termograma diferencial (DTG) para determinar el comportamiento con la diferencia de temperatura (°C). La pérdida de peso durante la reacción y las reacciones de los materiales de partida se pueden expresar como la suma de las reacciones de pirólisis en los componentes individuales como aceite, celulosa y hemicelulosa [102].

En el apartado a) se observa un comportamiento similar para ambas muestras en lo que respecta a la pérdida de porcentaje de masa residual durante la combustión. En el proceso de descomposición, y con el aumento de la temperatura, hay caídas pronunciadas entre los 250 a 400 °C y de 650 a 750 °C. En el apartado b) se muestra el mismo comportamiento de equivalencias entre ambas pruebas, entre 50 y 150 °C sucede la evaporación de agua y algunos compuestos volátiles ligeros de la biomasa la cual es más pronunciada para SP que llega hasta -19 %/min, mientras que para MRSA llega -12.6 %/min para posteriormente iniciar un descenso pronunciado en 200 °C debido a la descomposición de compuestos volátiles que se liberan progresivamente y resultan en la pérdida de peso por compuestos orgánicos asociados con el ácido carboxílico, especies fenólicas, metano y CO₂ [103]. A los 745 °C se muestra una disminución considerable de MRSA que llega a -24 %/min mientras que para SP llega a -11 %/min a temperatura de 680 °C por la pérdida de materiales carbonosos [67].

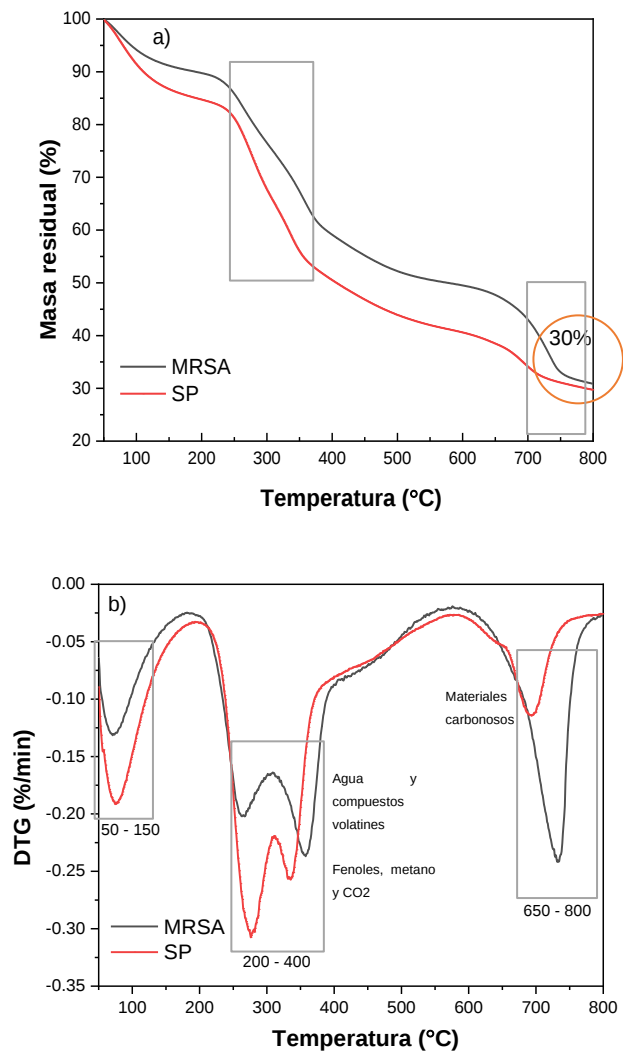


Figura 3.1 Análisis termogravimétrico, a) TGA y b) análisis DTG, para las muestras SP y MRSA en atmósfera de nitrógeno.

3.1.2 Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 3.2 se observan los difractogramas obtenidos de las muestras BP, BA y BDA. Se observan carbones amorfos de estructura desordenada con orientación aleatoria, es posible identificar para la muestra BP un pico en $2\theta = 23^\circ$ y una muy débil reflexión en 43° correspondientes a los planos (002) y (100) que son comunes en las difracciones de carbono asociados al grafito [80]. Estos anchos picos están relacionadas a materiales carbonosos con estructura amorfa, sin embargo, estos no presentan un pico definido ni un ordenamiento. Para el

caso de BP se observa un pico definido y para BA y BDA no se presenta ningún pico sugiriendo una estructura completamente amorfa.

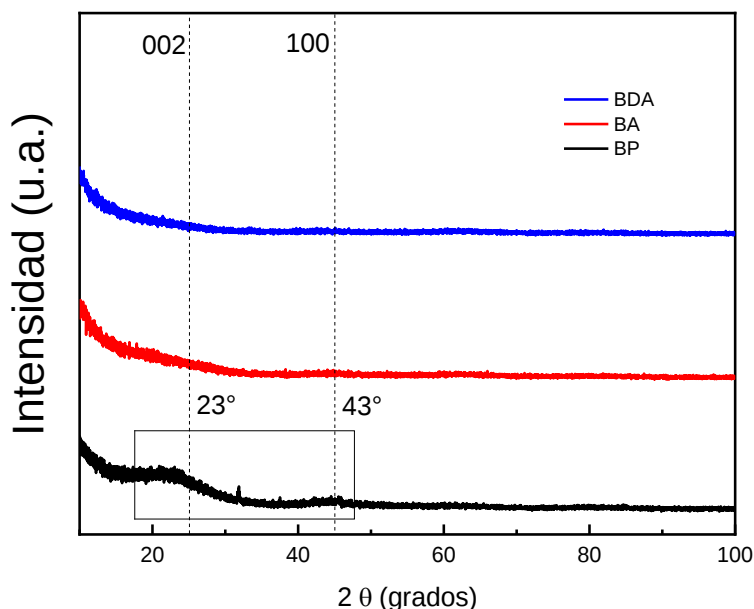


Figura 3.2 Difractogramas obtenidos de las muestras BP, BA y BDA.

3.1.3 FT-IR (Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier) con ATR

Para mostrar la viabilidad del residuo se realizó la prueba FTIR para las muestras de *Sargassum* spp. (SP) y la masa residual sin alginatos (MRSA). En la Figura 3.3 se observa una banda ancha de tamaño amplio con picos intensos y definidos en 3352 y 3355 cm^{-1} que se asocian con polisacáridos y aminoácidos, esto de acuerdo con enlaces nitrógeno-hidrógeno (N-H) y enlaces hidroxilo (O-H) [104]. La banda a 2924 cm^{-1} se asocia a enlaces nitrógeno-hidrógeno y se tratan principalmente de estructuras de compuestos alifáticos. La banda del punto mayormente profundo ubicada entre 1427 y 1474 cm^{-1} corresponde al complejo formado entre el alginato y sodio [105]. La banda ubicada en 1026 y 1053 cm^{-1} es asociada a grupos sulfonados de polisacáridos y almidones. Para los grupos en rangos entre los 871 y 859 cm^{-1} se observan compuestos de glucosa con intensidad débil [104]. En ambas muestras se observa una respuesta similar, pero MRSA indica una diferencia significativa que corrobora la extracción de los alginatos con una disminución en la intensidad de las bandas. Finalmente, entre 1500 y 1600 cm^{-1} ,

comparada con SP, la presencia de estas bandas se asocia al estrechamiento del enlace C=C y sugiere la presencia del lignina y componentes aromáticos [106].

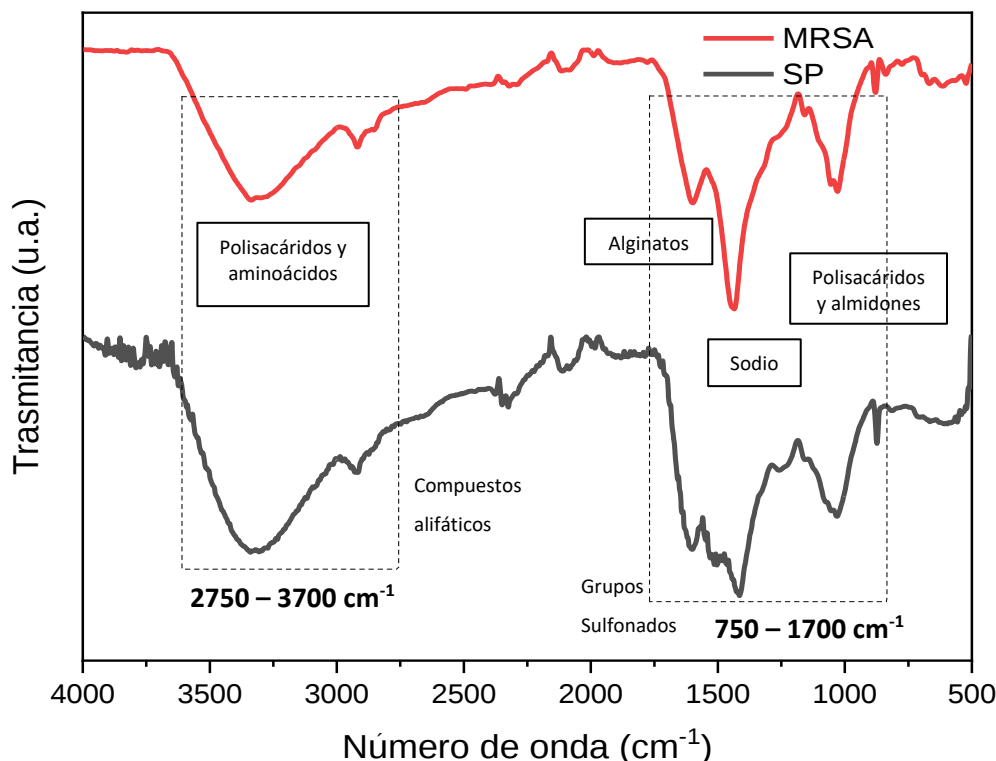


Figura 3.3 Análisis FTIR de las muestras SP y MRSA.

3.1.4 Espectroscopia RAMAN

En la Figura 3.4 se analiza el espectro Raman de las muestras de biocarbón BP, BA y BDA. Se observa la presencia de las bandas D y G localizadas en 1318 cm^{-1} y otra en 1559 cm^{-1} (respectivamente); corroborando la presencia de C acorde a los resultados DRX. Ambas bandas son. La banda D está relacionada con la fase desordenada sp^3 y la fase ordenada sp^2 debido a la presencia de heteroátomos en el plano grafitico. La muestra BDA presentó el menor índice I_D/I_G con 1.32 mientras que BA y BP tienen un valor similar con 1.40 de I_D/I_G lo que sugiere un ordenamiento levemente mayor dentro de la estructura desordenada al momento de aplicar los tratamientos químicos con un grado de grafitización gradualmente mejorado (al presentarse con un valor menor), lo que puede conducir a un aumento de la conductividad electrónica ya que beneficia al transporte de electrones durante el proceso de la RRO [107], [108].

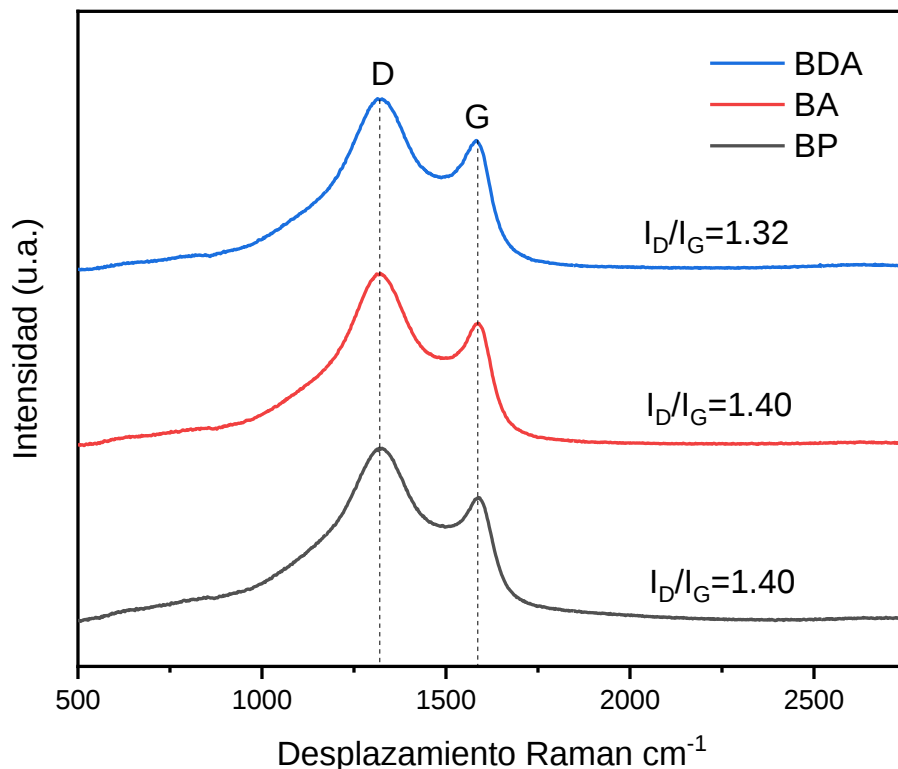


Figura 3.4 Caracterización RAMAN de las muestras biocarbón del precursor (BP), biocarbón activado (BA), biocarbón dopado y activado (BDA).

3.1.5 Análisis superficial y tamaño de poro

En la Figura 3.5 se observan las isotermas de adsorción/desorción de N_2 a 77 K de las muestras MRSA y BDA para determinar el éxito de la activación. Ambas muestras presentan una histéresis de tipo H4, de acuerdo con la IUPAC. La histéresis tipo H4 tiene una captación más pronunciada a bajas presiones parciales (P/P_0), lo que implica el llenado de microporos. Es común encontrar en la literatura este tipo de histéresis en materiales de carbono micro-mesoporosos [109]. En la Figuras 3.5 a) se observan las isotermas de adsorción/desorción de N_2 a 77 K (debido a su temperatura de ebullición) de la muestra MRSA con un área superficial específica (S_{BET}) de $3.630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, las cuales de acuerdo con el manual de la IUPAC presenta una isoterma del tipo II reversibles que se atribuyen a la adsorción física de la mayoría de los gases en adsorbentes no porosos o macroporosos con tamaño de poro mayores a 50 nm. En el caso de BDA (Figura 3.5 b) se determinó una isoterma de tipo I, característica de materiales con distribuciones de tamaño

de poro en un rango más amplio, incluidos microporos menores a 2 nm, más anchos y posiblemente mesoporos estrechos (menores a 2,5 nm).

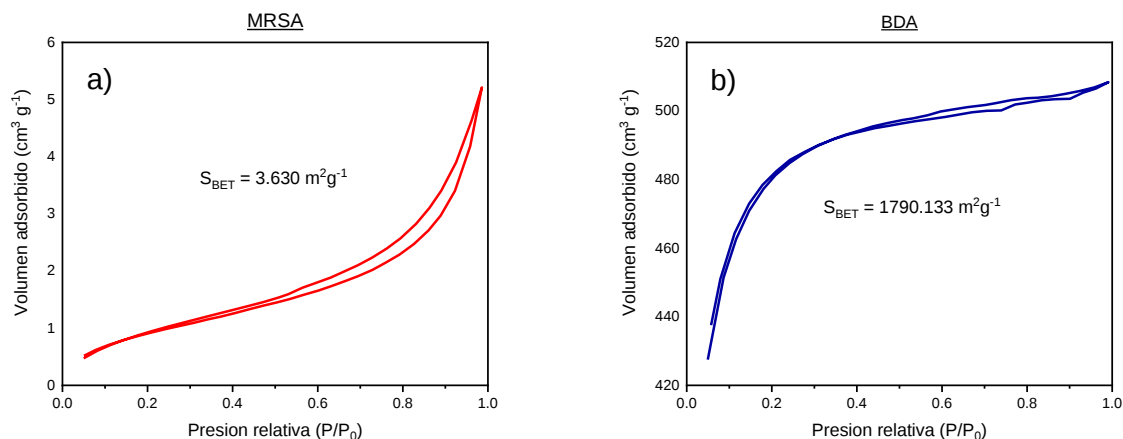


Figura 3.5 Isothermas de adsorción/desorción de N₂ a 77 K de las muestras a) MRSA y b) BDA.

En la Tabla 3.1 se presentan los resultados del área superficial y tamaño de poro, facilitando la comparación y el manejo de los datos.

Tabla 3.1 Resultados del análisis de área superficial y tamaño de poro.

Muestra	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Diámetro poro promedio (nm)
SP	1.39	7.49
MRSA	3.63	5.75
BP	682.46	5.75
BA	1306.77	5.75
BDA	1790.13	2.35

3.1.6 Análisis CHN-S

Los resultados del análisis elemental se presentan en la Tabla 3.2, la muestra BDA se posiciona con la mayor cantidad de nitrógeno con 0.77%, para el carbón la mayor cantidad fue la muestra BP con 75.87% y la menor para MRSA con 31.44% siendo la muestra precursora. En el caso del hidrógeno el mayor contenido fue para MRSA con 3.92% y el menor fue para BP con 1.09% y en el caso del azufre se determinó una menor cantidad con 0.83% y una mayor en BP con 1.57%.

Tabla 3.2 Resultados para el análisis elemental CHN-S.

Muestra	Nitrógeno (%)	Carbón (%)	Hidrógeno (%)	Azufre (%)
SP	0.60	34.85	3.74	1.50
MRSA	0.64	31.44	3.92	0.83
BP	0.18	75.87	1.09	1.57
BA	0.59	77.07	0.63	2.04
BDA	0.77	58.75	2.58	1.17

3.1.7 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

En este apartado se muestran la composición y estructura morfológica de las muestras MRSA, BP, BA y BDA.

La Figura 3.6 corresponde a MRSA, donde al no ser un material pirolizado se observa la presencia de azufre (S) (inciso b) así como la existencia de sodio (Na) (inciso c) debido al proceso de extracción de alginatos.

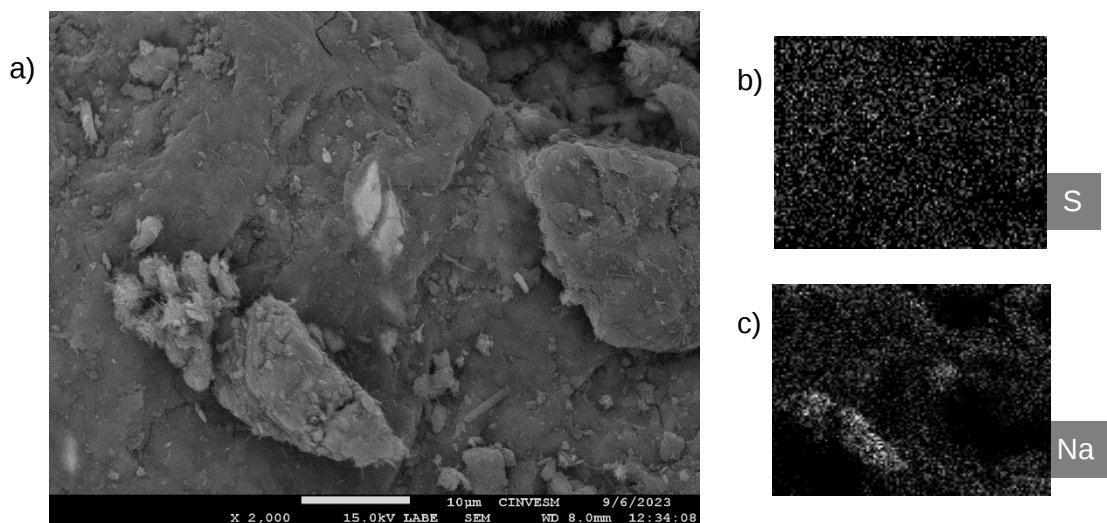


Figura 3.6 Imágenes de microscopia electrónica de barrido de la muestra MRSA.

En la Figura 3.7 se observan hojuelas compactas de la muestra BP, posee una mejor dispersión del carbono (inciso b) producto de la pirolisis del precursor. También se determina la presencia de azufre distribuido uniformemente (inciso c).

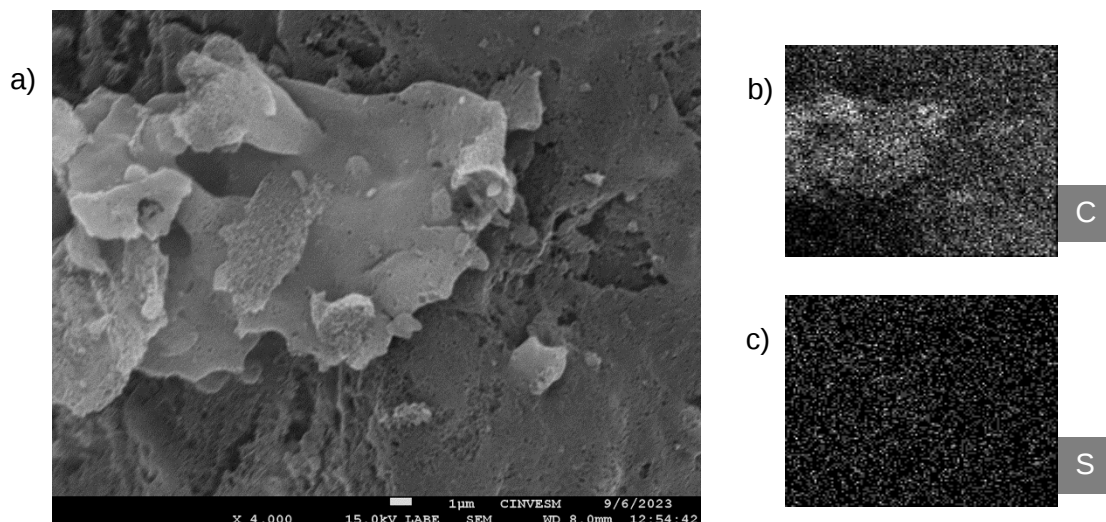


Figura 3.7 Imágenes de microscopía electrónica de barrido de la muestra BP.

La Figura 3.8 muestra la efectividad en el proceso de activado para la muestra BA, se observa una clara porosidad agregada al material (inciso a) y la presencia de azufre (inciso b) que se mantiene a pesar de los lavados realizados a la muestra. y de silicio (inciso c) dentro del material relacionado con el desgaste del reactor de cuarzo después de múltiples pirólisis.

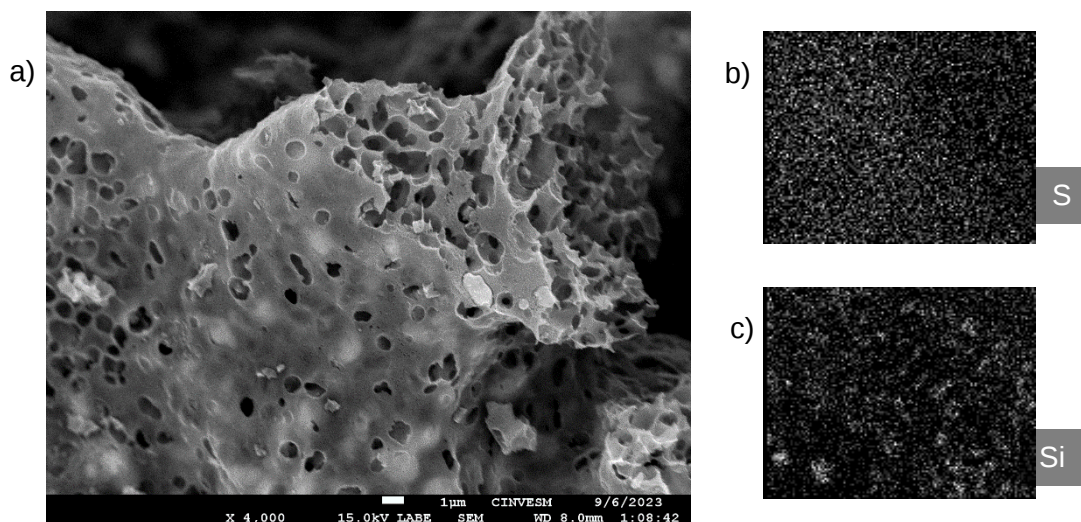


Figura 3.8 Imágenes de microscopía electrónica de barrido de la muestra BA.

En la Figura 3.9 se observa en el inciso a) la porosidad atribuida al proceso de activación, la existencia del carbón (inciso b), la presencia del nitrógeno (inciso c) disperso a causa del dopaje y en el inciso d) la prevalencia del azufre.

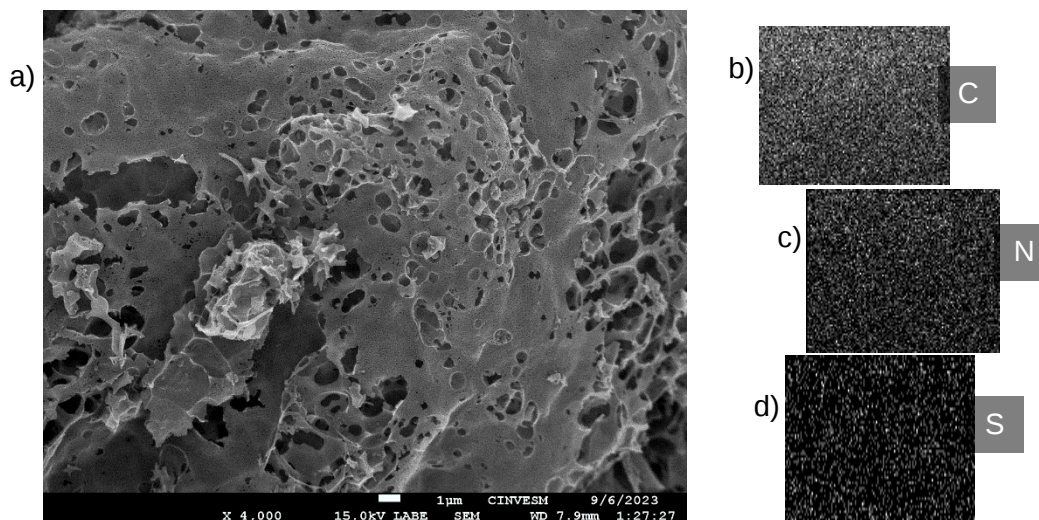


Figura 3.9 Imágenes de microscopia electrónica de barrido de la muestra BDA.

3.1.7.1 Espectroscopio de Energía Dispersa EDS

En la Tabla 3.3 se muestran los valores del porcentaje en peso (Peso%) y porcentaje atómico (Atómico%) para cada una de las cuatro muestras, la discusión se enfoca en los elementos de C, N, S y Na. Para el elemento de C se observa que el precursor MRSA contiene una cantidad menor en comparación con las muestras sometidas a un proceso de pirólisis mientras que BP es la muestra con la mayor cantidad de C. En el caso del N, BDA obtuvo el valor más alto confirmando el éxito del dopado en comparación con las muestras BP y BA que no mostraron cantidades (relacionado al proceso de pirólisis). En el caso de MRSA, que no incluyó un proceso de pirólisis, se determinaron valores bajos de N asociados con la naturaleza intrínseca de la biomasa. Por otro lado, cantidades de S persisten en todas las muestras siendo BP la que presenta una mayor concentración seguido de BA, continuando con MRSA que empata con BDA en Peso% pero en Atómico% tiene un valor levemente mayor. El Na se encuentra en mayor cantidad en la muestra MRSA como es de esperarse debido al proceso de extracción de alginatos donde se utiliza hipoclorito de sodio (NaClO) y carbonato de sodio (Na_2CO_3), también se observa que la pirólisis disminuye la concentración de Na en la muestra BP mientras que al analizar el resultado de BA

se determina que en el proceso de activación logra disminuir hasta no registrar la presencia de Na en la muestra. Finalmente, el Cl en la muestra BP es asociado a una contaminación derivado del lavado de los materiales.

Tabla 3.3 Resultados del análisis EDS demostrando su composición elemental.

MRSA*			BP		
Elemento	Peso%	Atómico%	Elemento	Peso%	Atómico%
C K	25.59	32.85	C K	88.23	91.94
O K	57.57	55.48	O K	8.74	6.84
S K	0.36	0.17	S K	1.69	0.66
Na K	12.30	8.25	Na K	0.45	0.24
N K	2.34	2.57	Cl K	0.89	0.31
BA			BDA		
Elemento	Peso%	Atómico%	Elemento	Peso%	Atómico%
C K	75.42	82.20	C K	57.84	63.03
O K	18.23	14.92	O K	19.19	15.69
S K	1.34	0.55	S K	0.36	0.15
Si K	5.01	2.33	N K	22.61	21.13

*los valores no se ajustan al 100% debido a que las concentraciones de las trazas que no fueron detectadas por el equipo.

3.1.8 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La composición química de la superficie de los biocarbones se determinó mediante espectroscopía de fotoelectrónica de rayos X.

En la Tabla 3.4 se observa la composición elemental en porcentaje atómico (at%) del C 1s, O 1s, S 2p y N 1s. En el caso de los biocarbones se logró detectar un contenido de carbono, C1s, por encima del 84.13 at% para BA y un valor máximo para BP de 93.59%. En el caso del nitrógeno, N 1s, la muestra BP (únicamente incluye la pirólisis del precursor) presenta un valor de 0.67 at% asociado a la característica bioacumulativa del sargazo, con el proceso de activación pierde el nitrógeno la muestra BA hasta volverse imperceptible por el equipo, después del proceso de dopaje aumenta el contenido de nitrógeno hasta alcanzar el 0.85% en BDA, confirmando que el proceso de dopaje fue exitoso, debido a que se promueve la exposición de especies de nitrógeno en la superficie del biocarbón. En cuanto al contenido de azufre la muestra BP indicó un 0.57 at%

que disminuyó con la activación a 0.35 at% (BA) para aumentar considerablemente después del dopaje con 1.77 at% (BDA).

Tabla 3.4 Análisis elemental por XPS.

	Composición química por XPS (at%)			
Muestra	C1s	N1s	O1s	S2p
BP	93.59	0.67	4.92	0.57
BA	84.13	--	11.23	0.35
BDA	92.98	0.85	4.40	1.77

En la Tabla 3.5 se muestra la posición del elemento en el pico de energía, la concentración atómica y el tipo de enlace dependiendo de la posición en la que se encuentre cada elemento para el carbono según las revisiones de Chen, 2020 [110]. En el caso del nitrógeno, se utilizó como referencia a Lazar, 2019 [111], y para el azufre los estudios de Son, 2019 [112] y Lichtman, 1981 [113].

Tabla 3.5 Resultados XPS de carbono (C).

Cantidades	Posición del pico (eV)	Concentración atómica (%at)	Enlace
BP			
1	284.4	69.40	C-C
2	285.6	18.03	C-C
3	286.9	6.45	C-O
4	288.4	3.63	COOH/COOR
5	290.0	2.50	Pi*Pi*
BA			
1	284.4	71.83	C=C
2	285.6	15.53	C-C
3	286.9	6.34	C=O
4	288.3	3.89	COOH/COOR
5	289.8	2.41	Pi*Pi*
BDA			
1	284.5	67.75	C=C C-C

2	285.6	16.87	C-N
3	286.7	6.76	C-O
4	288.0	4.02	COOH/COOR
5	289.2	2.93	COOH/COOR
6	290.7	1.66	Pi*Pi
* Pi*Pi Bandas Satélite			

Debido a la transformación pirolítica a 700 °C se encontró la presencia predominante de carbón en las muestras BP, BA y BDA. En la Figura 3.10 se muestra el espectro de la región de emisión de fotoelectrones C 1s de las muestras BP, BA y BDA. El resultado de la deconvolución es la aparición de las especies C-C, C-O, C=O, C=C Y COOH/COOR y los satélites Pi*Pi [110] determinándose concentraciones pequeñas de otros tipos de enlaces a 290.8 eV [114] relacionados al carbono con hibridación sp^2 atribuidos al grafito y para las especies sp^3 que indican carbonos amorfos [110]. Debido al proceso de pirólisis los grupos sulfonados se reducen formando enlaces de carbonos fuertes, perdiendo los grupos alcohólicos, carbonilos, carboxílicos y aumentando el carbono doble enlace.

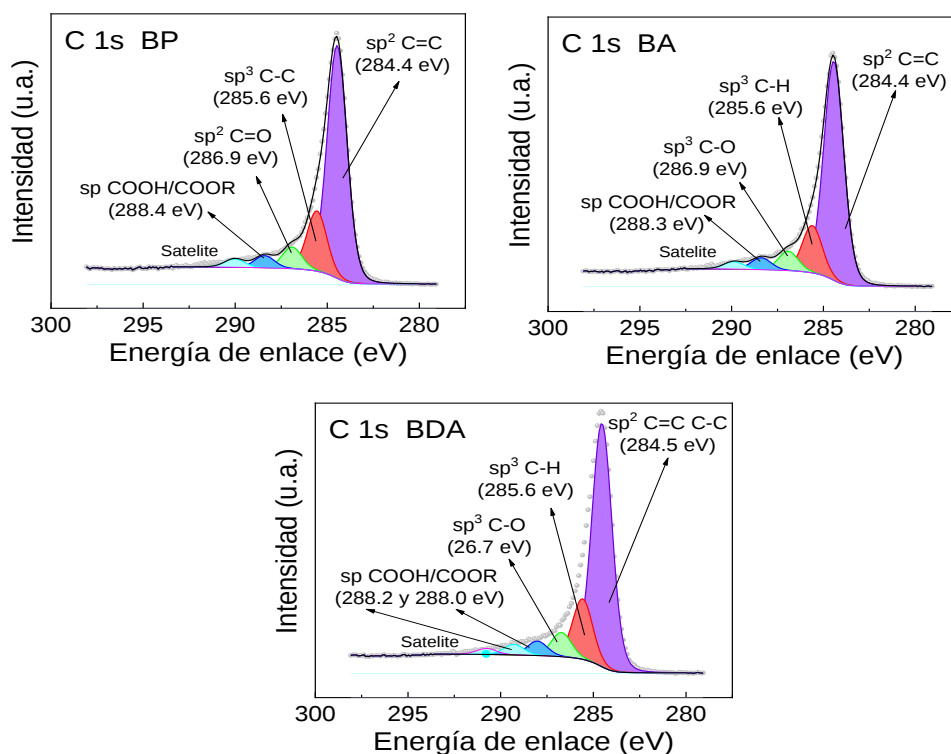


Figura 3.10 Espectros XPS de alta resolución en las regiones C 1s de BP, BA y BDA.

En la Tabla 3.6 se muestra la posición del elemento en el pico de energía (eV), la concentración atómica en la muestra y el tipo de enlace dependiendo de la posición en la que se encuentre cada elemento para el nitrógeno.

Tabla 3.6 Resultados XPS de nitrógeno (N).

Cantidades	Posición del pico (eV)	Concentración atómica (%at)	Enlace
BP			
1	400.1	62.61	Piridínico N-H
2	398.9	25.31	Piridínico N
3	404.2	12.08	N ₂ Fisiosorbido
BDA			
1	399.9	75.99	Pirrólico N
2	398.3	24.01	Piridínico N

En la Figura 3.11 se muestran los espectros de alta resolución de N 1s para la muestra BP y BDA. Es importante mencionar que la deconvolución del nitrógeno se encuentra unido al carbono C 1s con espectros de alta resolución, se observa para la muestra BP tiene tres tipos de energía de enlace el primero en 400.1 eV de tipo piridínico N-H con 62.61%; el segundo está en 398.9 eV de tipo piridínico N con 25.31% y para el restante 12.08% con N₂ fisiosorbido que se refiere a las longitudes de enlace molécula-superficie y el análisis de la estructura electrónica del enlace molécula-superficie [115] se encuentra posicionado en 398.3 eV. Para el caso de BDA que es la muestra dopada con urea (precursor del nitrógeno) se encontró pirrólico N con un 75.99% en la posición 399.9 eV, mientras que el 24.01% se encuentra en 398.3 relacionado con el piridínico N. Los centros de pirrólico N se encuentran en anillos de cinco miembros con hibridación sp² mientras que los centros de piridínico N son anillos solitarios que no forman parte del sistema aromático [111]. En el estudio de Guo [116] se encontró que la RRO ocurrió exclusivamente en sitios piridínicos N que pertenecen al sistema aromático, hecho que permite asociar el proceso de activación al cambio de enlaces nitrogenados; es decir, que existen una mayor cantidad de estructuras complejas que benefician al flujo de electrones beneficiando la actividad electroquímica.

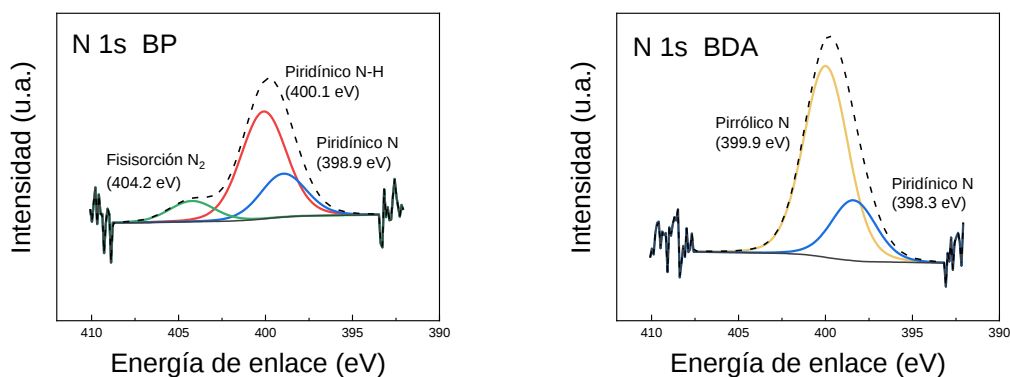


Figura 3.11 Espectros XPS de alta resolución en las regiones N 1s para las muestras BP (izquierda) y BDA (derecha).

En la Tabla 3.7 se muestra la posición del elemento en el pico de energía (eV), la concentración atómica en la muestra y el tipo de enlace dependiendo de la posición en la que se encuentre cada elemento para el azufre.

Tabla 3.7 Resultados XPS de azufre (S).

Posición del pico (eV)	Concentración atómica (%at)	Enlace
BP		
163.5	66.67	S 2p _{3/2}
164.7	33.33	S 2p _{1/2}
BA		
163.6	66.67	S 2p _{3/2}
164.7	33.33	S 2p _{1/2}
BDA		
163.6	66.67	S 2p _{3/2}
164.8	33.33	S 2p _{1/2}

En la Figura 3.12 se presenta la deconvolución del azufre, determinándose dos picos correspondientes a S 2p_{3/2} y S 2p_{1/2}. El azufre unido al carbón se vuelve altamente electronegativo al encontrarse en un estado reducido (azufre orgánico) de enlaces S-O, lo que acelera la reacción [112], [113].

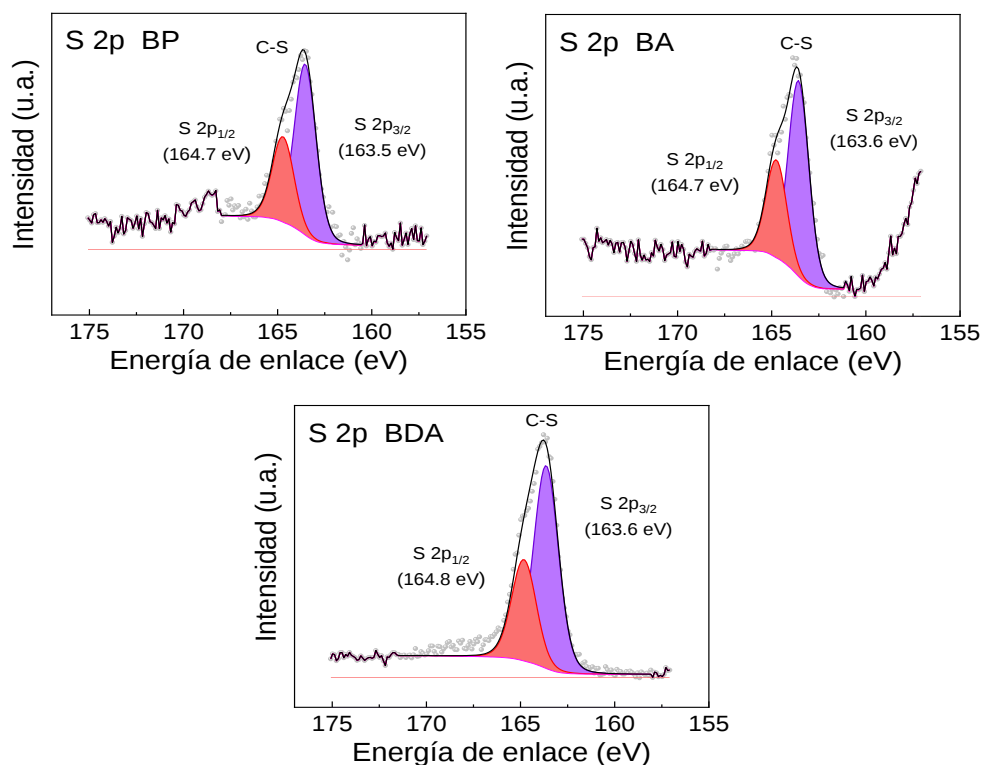


Figura 3.12 Espectros XPS de alta resolución en las regiones S 2p para la muestra BP (arriba izquierda), BA (arriba derecha) y BDA (abajo).

3.2 Caracterización electroquímica

3.2.1 Voltamperometría Cíclica (VC)

En la Figura 3.13 se presentan los resultados obtenidos de las muestras Pt-C, BP, BA y BDA. La VC correspondiente a Pt-C, se muestran regiones características de los materiales de platino: i) de adsorción y desorción de hidrógeno ($H_{ads/des}$); ii) de la doble capa eléctrica; y iii) de formación/reducción de óxidos de Pt. En lo que respecta a las muestras sintetizadas a partir del *Sargassum* spp., se observa que las tres muestras presentan un comportamiento capacitivo y no se observan picos que denotan reacciones redox en una ventana de potencial de 0.0 a 1.2 V/RHE. La forma de las curvas es semi-rectangular lo que indica que el efecto de doble capa electroquímica es predominante en la interfase electro-electrolito de estos materiales. Sin embargo, es importante recalcar que la densidad de corriente se incrementa de la

siguiente manera $BP < BDA < BDA$, se puede atribuir al incremento en las áreas superficiales de las muestras $682 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $1306 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y $1790 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. Además, que la muestra BDA registró un valor I_D/I_G de 1.32, lo que implica un biocarbón con mayor grado de grafitización y, por lo tanto, un mejor desplazamiento en la corriente generada al disminuir las fronteras de grano [61].

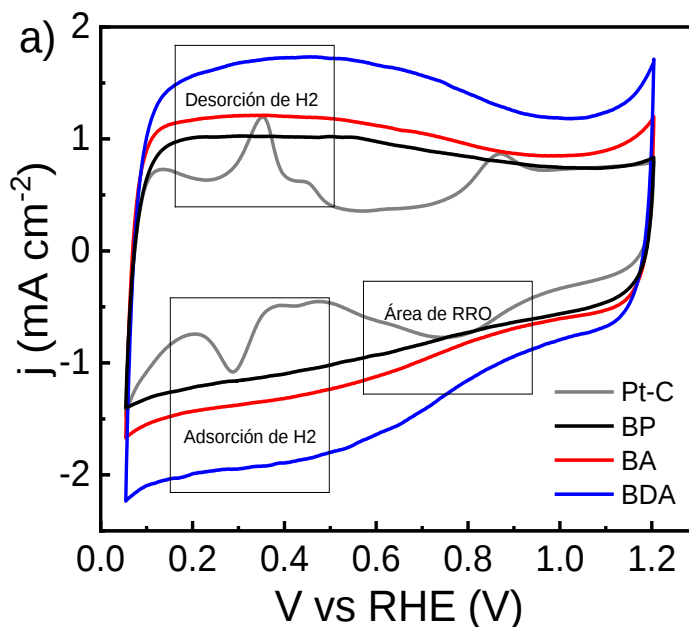


Figura 0.13 Voltamperograma cíclico a 20 mV s^{-1} en 0.1M de KOH con atmósfera de N_2 de las muestras: Pt-C, BP, BA y BDA.

3.2.2 Voltamperometría lineal (LSV)

Se obtuvieron las corrientes capacitivas de los ciclos a 1600 RPM con una velocidad de escaneo de 5 mV s^{-1} para las muestras BP en color negro, BA en color rojo, BDA en color azul y la corriente capacitiva del catalizador comercial Pt-C en color gris.

Las muestras presentan una mejora parcial entre ellas con una mayor densidad de corriente es BDA, continuando con BA y finalizando con BP. En la Figura 3.14 se observa como el catalizador comercial Pt-C inicia en 1.0 V vs RHE hasta alcanzar su corriente límite de estabilización en aproximadamente 0.8 V vs RHE , mientras que para los carbones sintetizados comienza por encima de 0.8 V vs RHE y en el caso de BDA y BA continúan sin mostrar una posible estabilidad,

mientras que para BP tiene un comportamiento de mayor continuidad hacia la corriente límite. Los potenciales de inicio se calcularon al posicionarse sobre el punto máximo del eje Y en el valor X más cercano a 0.2 V vs RHE (mA cm^{-2}) a 1600 RPM en el comienzo de la densidad de corriente de reducción en las curvas de polarización [117].

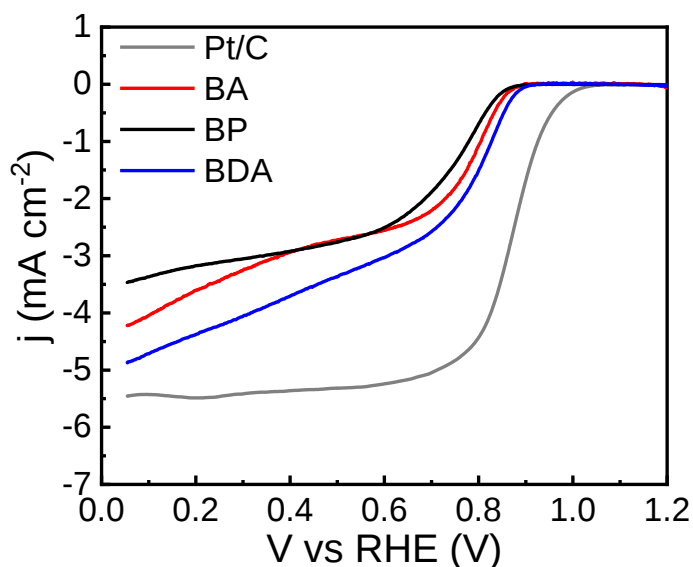


Figura 0.14 Curvas de polarización a 1600 RPM a una velocidad de escaneo de 5 mV s^{-1} en 0.1M de KOH de las muestras Pt-C, BP, BA, BDA.

Los principales resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.8, se presenta la densidad de corriente en los catalizadores a 0.2 V vs RHE a 1600 RPM. La muestra comercial Pt-C registró la más alta densidad de corriente de -5.48 mA cm^{-2} mientras que BDA obtuvo -4.37 mA cm^{-2} , siendo el valor más alto para todas las muestras con soporte de biocarbón. Seguida por la muestra BA con un valor de -3.60 mA cm^{-2} y finalmente BP con -3.17 mA cm^{-2} . Es importante mencionar que las muestras BA y BDA que fueron activadas y dopadas, respectivamente registraron un incremento en la densidad de corriente.

En lo que respecta a los potenciales de inicio, es la muestra comercial Pt-C la que registró el valor más alto de 1.059 V vs RHE, mientras que la muestra BDA obtuvo 0.922 V vs RHE.

Para el potencial de media onda $E_{1/2}$, los que registraron un potencial de media onda más cercano al Pt-C (0.870 V vs RHE) fueron las muestras BA y BDA con valores de 0.772 y 0.775 V vs RHE, respectivamente.

Tabla 3.8 Propiedades electroquímicas de los biocarbones y el catalizador comercial Pt-C en 0.1 M de KOH.

Muestra	Densidad de corriente a 0.2 V vs RHE (mA cm⁻²) a 1600 RPM	Potencial de inicio (V vs RHE)	Potencial de media onda E1/2 (V vs RHE)
Pt-C	-5.48	1.059	0.870
BP	-3.17	0.908	0.739
BA	-3.60	0.896	0.772
BDA	-4.37	0.922	0.775

3.2.3 Voltamperometría lineal (LSV) a diferentes velocidades de rotación

En la Figura 3.15 se observan las curvas de polarización a 200, 400, 800, 1200 y 1600 RPM de la RRO de los electrolizadores: BP en el apartado a), BA en el b) y BDA en el c), donde la densidad de corriente aumenta en relación directa con respecto a la velocidad de rotación. Se logran observar zonas cinéticas definidas y de control mixto mientras que la zona de transferencia de masa no alcanza la corriente límite. Sin embargo, los tres electrocatalizadores muestran actividad catalítica para la RRO.

Para BP encontramos un límite en -3.5 mientras que para BA es de -4.25 y para BDA llega -4.75, lo cual confirma el mejoramiento electroquímico que se obtiene al mejorar el área superficial y tamaño de poro (BA) y los heteroátomos de nitrógeno que se unieron gracias al dopaje (BDA).

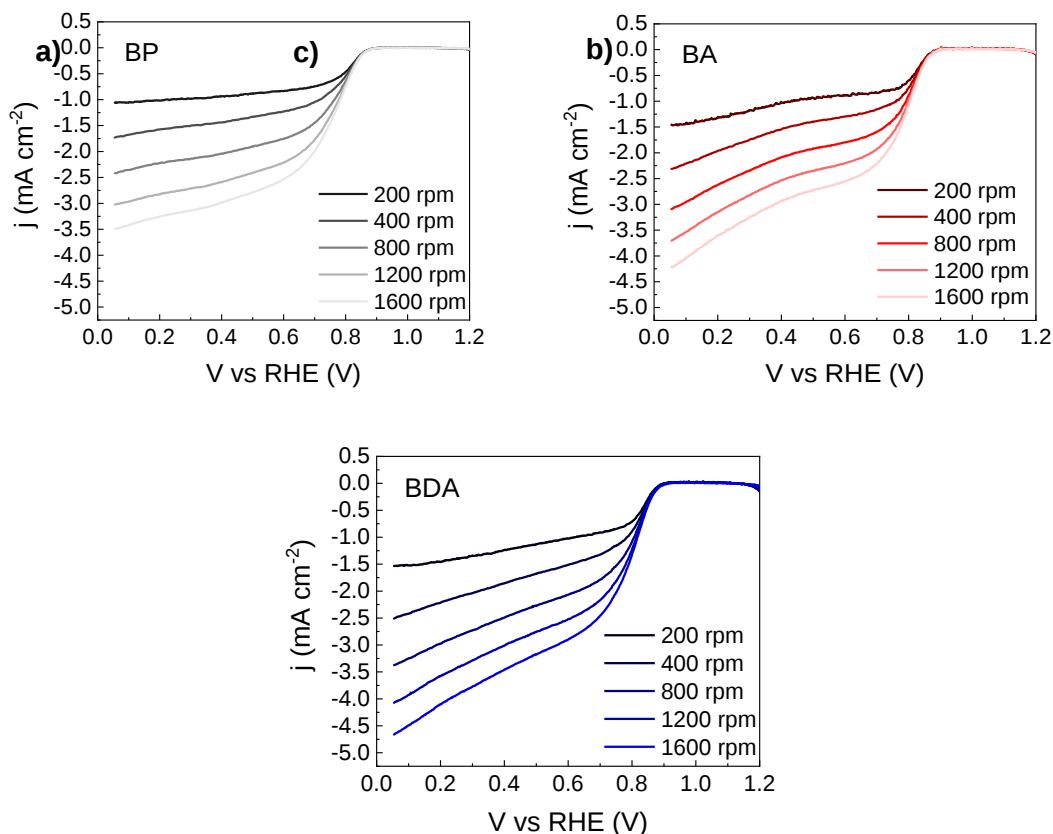


Figura 3.15 Curvas de polarización a 5 mV s^{-1} a diferentes velocidades de rotación (200, 400, 800, 1200, 1600 y 2000 RPM) en 0.1M de KOH para las muestras BP (a), BA (b) y BDA (c), alimentado por O_2 .

En la Figura 3.16 la tendencia en la corriente electroquímica indica una ruta de 2 electrones. Las pendientes de la gráfica de K-L (B) se muestran definidas por $B = 0.2nFD_0^{2/3}\nu^{-1/6}C_0$, aquí, el número de electrones transferidos por molécula de O_2 está dado por n , la constante de Faraday por 96485 C mol^{-1} , el coeficiente de difusión de O_2 es $D_0 = 1.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, C_0 es la concentración global de O_2 ($1.2 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$) y ν es la viscosidad cinética del electrodo ($0.01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) [97], los electrones transferidos según la formula son: $1.6 e^-$ para BP, $1.8 e^-$ para BA y $2.0 e^-$ para BDA lo que indica que funciona la metodología pero aún necesita desarrollo ya que no llega a compararse con el catalizador comercial actual que tiene una transferencia de $4 e^-$.

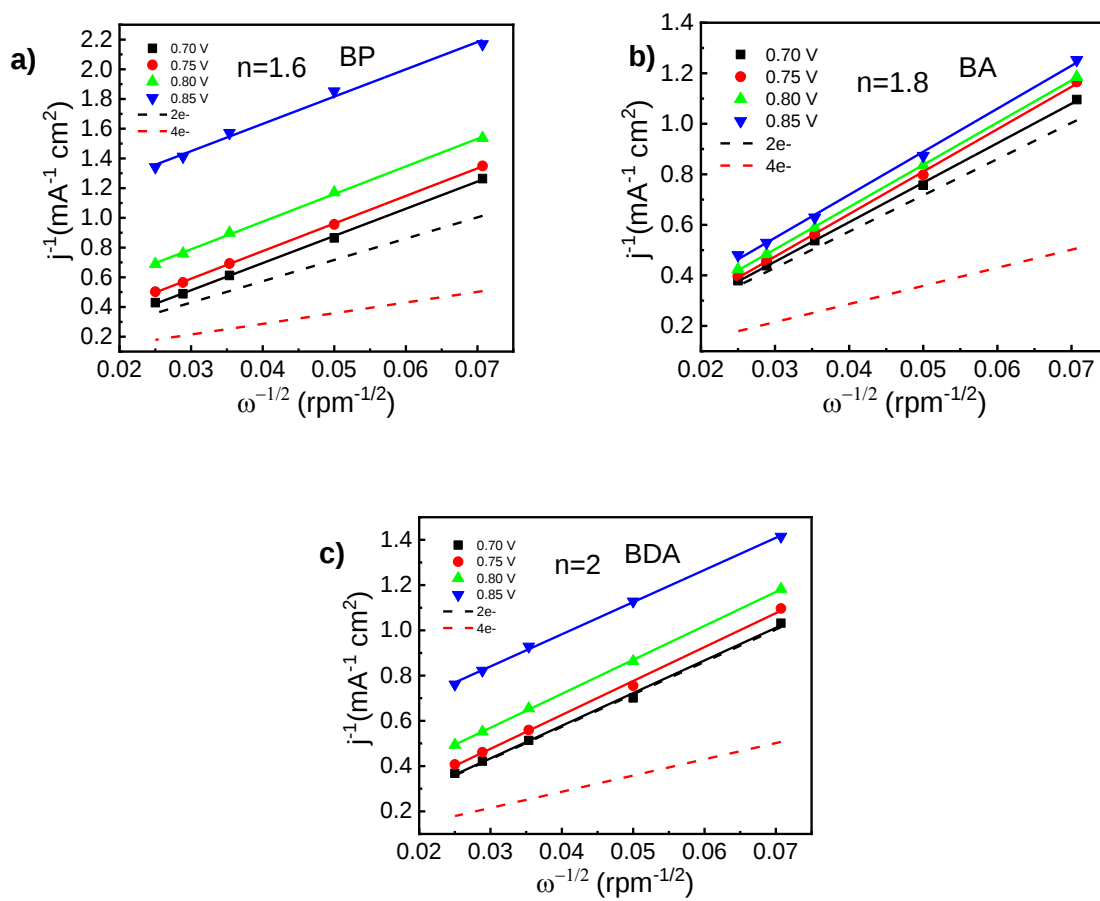


Figura 3.16 Gráficos Koutecky-Levich de BP(a)), BA(b)) y BDA(c)) desde 0.40 a 0.60 V y número de electrones transferidos.

Conclusiones

Primera etapa

En todos los casos, para las muestras SP y MRSA se observa similitud en los resultados, con respecto al TGA se obtuvo un rendimiento en el porcentaje de masa residual del 30%. El análisis BET indicó una baja área superficial para la muestra SP, con un valor de $1.39 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. En el análisis elemental CHNS se determinaron porcentajes de carbón muy similares entre las muestras SP y MRSA. Mientras que, el FTIR determinó la presencia de grupos funcionales similares.

Segunda etapa

La metodología empleada permitió aumentar el área superficial de $3.63 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ en MRSA y finaliza con $1790.13 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ en BDA, lo que demuestra que los procesos a los que fueron sometidos funcionaron correctamente, con microporos menores a 2 nm y mesoporos estrechos que oscilan en un rango $< 2,5 \text{ nm}$.

La caracterización por Difracción de rayos X (DRX) mostró la naturaleza amorfa de los biocarbones BP, BA y BDA. En el análisis Raman la muestra BDA presentó el menor índice I_D/I_G de 1.32 lo que sugiere un mejor ordenamiento después de los procesos de activación y dopado con un grado de grafitización gradualmente mejorado mientras que BA y BP tienen un valor similar con 1.40 de I_D/I_G .

Para identificar las composiciones elementales y reconocer la función que ejercen los heteroátomos de nitrógeno y azufre se realizaron pruebas como CH-NS, el análisis SEM, y la espectroscopia electrónica de rayos X (XPS) para posteriormente ver como influyen las concentraciones en las pruebas electroquímicas (tercera etapa).

El análisis SEM se encontró la presencia de azufre y sodio (este último debido al proceso de extracción de alginatos, MRSA). Después de la pirólisis para la muestra BP, se observa una mejor distribución del carbono en comparación con la muestra que no ha sido pirolizada (MRSA), mientras que la muestra BA que ha sido activada con KOH presenta una morfología porosa que confirma el éxito del proceso de activación y posee una diferencia considerable en cuanto a la estructura y porosidad en comparación con BP. Finalmente, el análisis EDS indica la presencia de nitrógeno en BDA, distribuido uniformemente en el material.

En la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) se determinó la composición elemental en porcentaje atómico del carbono, siendo BDA la de mayor contenido de 92.98 at%. El nitrógeno

solamente se hizo presente en la muestra BP que contiene en su totalidad piridínico y en su mayoría con enlaces N-H con una concentración atómica de 62.61% y para BDA en mayoría con 75.99% de enlaces pirrólicos N. En el caso del azufre, se detectó la presencia de los picos correspondientes a S 2p_{3/2} y S 2p_{1/2} del azufre reducido con enlaces orgánicos S-O, el cual se vuelve altamente electronegativo lo que acelera la reacción.

Tercera etapa

Las pruebas electroquímicas arrojaron una mejora en la actividad electroquímica dentro de los materiales gracias al engranaje de los heteroátomos de nitrógeno, la persistencia de los de azufre y con el incremento de las áreas superficiales BP < BA < BDA, 682 m² g⁻¹, 1306 m² g⁻¹ y 1790 m² g⁻¹ respectivamente, BDA posee un grado mayor de grafitización que mejora el desplazamiento de la corriente generada.

Los tres biocarbones generados fueron comparados con la muestra comercial Pt-C bajo las mismas condiciones: una densidad de corriente a 0.2 V vs RHE a 1600 RPM. BDA obtuvo el mejor valor de -4.37 mA cm⁻², el potencial de inicio obtuvo 0.922 V vs RHE fue el más cercano a la comparación con platino y en la media onda E1/2, de los catalizadores obtenidos de MRSA, los que registraron un potencial de media onda más cercano al Pt-C (0.870 V Vs RHE) fueron las muestras BA y BDA con valores de 0.772 y 0.775 V vs RHE, respectivamente.

Los gráficos Koutecky-Levich nos ayudan a comparar la eficiencia del intercambio electrónico que ocurre en nuestros materiales y el catalizador comercial. Los resultados indican que BDA sigue la ruta de transferencia de 2 e⁻, mientras que BP transfiere 1.6 e⁻ y BA 1.8 e⁻ y el catalizador comercial transfiere 4 e⁻.

Aunque el desempeño de los biocarbones no supera aún a un electrocatalizador comercial 20% Pt/C, su estudio continúa siendo de interés, debido al bajo costo de la materia prima comparado con el costo de emplear metales nobles en catalizadores más eficientes.

Este estudio no solo comprende la síntesis de materiales si no también al aprovechamiento y manejo de los residuos de procesos dentro de las biorrefinerías lo que incentiva la aplicación la economía circular, el desarrollo sostenible y así preservar el planeta.

Bibliografía

- [1] D. Geng, N. Ding, T. S. A. Hor, Z. Liu, X. Sun, and Y. Zong, "Potential of metal-free 'graphene alloy' as electrocatalysts for oxygen reduction reaction," *J Mater Chem A Mater*, vol. 3, no. 5, pp. 1795–1810, Jan. 2015, doi: 10.1039/C4TA06008C.
- [2] J. Bedia, M. Peñas-Garzón, A. Gómez-Avilés, J. Rodríguez, and C. Belver, "A Review on the Synthesis and Characterization of Biomass-Derived Carbons for Adsorption of Emerging Contaminants from Water," *C (Basel)*, vol. 4, no. 4, p. 63, Nov. 2018, doi: 10.3390/c4040063.
- [3] P. Nimmanterdwong, B. Chalermsoinsuwan, and P. Piumsomboon, "Prediction of lignocellulosic biomass structural components from ultimate/proximate analysis," *Energy*, vol. 222, p. 119945, May 2021, doi: 10.1016/j.energy.2021.119945.
- [4] M. Waqas, A. S. Aburizaiza, R. Miandad, M. Rehan, M. A. Barakat, and A. S. Nizami, "Development of biochar as fuel and catalyst in energy recovery technologies," *J Clean Prod*, vol. 188, pp. 477–488, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.04.017.
- [5] E. Cerdá and K. Aygun, "Economía circular," *Economía industrial*, vol. 401, no. 3, pp. 11–20, 2016, [Online]. Available: <https://www.mincotur.gob.es/Publicaciones/Publicacionesperiodicas/EconomiaIndustrial/RevistaEconomiaIndustrial/401/CERD%C3%81%20y%20KHALILOVA.pdf>
- [6] M. Ilić and M. Nikolić, "Drivers for development of circular economy – A case study of Serbia," *Habitat Int*, vol. 56, pp. 191–200, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.habitatint.2016.06.003.
- [7] D. W. Pearce and R. K. Turner, *Economics of Natural Resources and the Environment*. JHU Press. Obtenido de, 1989. [Online]. Available: <https://books.google.com.mx/books?id=ex8vaG6m4RMC&printsec=frontcover&hl=es#v=onepage&q=circular%20economy&f=false>
- [8] A. P. M. Velenturf and P. Purnell, "Principles for a sustainable circular economy," *Sustain Prod Consum*, vol. 27, pp. 1437–1457, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.spc.2021.02.018.
- [9] J. Nikiema and Z. Asiedu, "A review of the cost and effectiveness of solutions to address plastic pollution," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 29, no. 17, pp. 24547–24573, Apr. 2022, doi: 10.1007/s11356-021-18038-5.

- [10] Ellen MacArthur Foundation, "Circular economy introduction," Obtenido de. [Online]. Available: <https://ellenmacarthurfoundation.org/topics/circular-economy-introduction/overview>
- [11] P. G. del Río, E. Domínguez, V. D. Domínguez, A. Román, L. Domingues, and G. Garrote, "Third generation bioethanol from invasive macroalgae *Sargassum muticum* using autohydrolysis pretreatment as first step of a biorefinery," *Renew Energy*, vol. 141, pp. 728–735, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.renene.2019.03.083.
- [12] R. S. Abusweireh, N. Rajamohan, C. Sonne, and Y. Vasseghian, "Algae biogas production focusing on operating conditions and conversion mechanisms – A review," *Heliyon*, vol. 9, no. 7, p. e17757, Jul. 2023, doi: 10.1016/j.heliyon.2023.e17757.
- [13] R. Dickson, B. Brigljevic, H. Lim, and J. Liu, "Maximizing the sustainability of a macroalgae biorefinery: a superstructure optimization of a volatile fatty acid platform," *Green Chemistry*, vol. 22, no. 13, pp. 4174–4186, 2020, doi: 10.1039/D0GC00430H.
- [14] R. M. Rodriguez-Jasso, S. I. Mussatto, L. Pastrana, C. N. Aguilar, and J. A. Teixeira, "Microwave-assisted extraction of sulfated polysaccharides (fucoidan) from brown seaweed," *Carbohydr Polym*, vol. 86, no. 3, pp. 1137–1144, Aug. 2011, doi: 10.1016/j.carbpol.2011.06.006.
- [15] R. S. Baghel, P. Suthar, T. K. Gajaria, S. Bhattacharya, A. Anil, and C. R. K. Reddy, "Seaweed biorefinery: A sustainable process for valorising the biomass of brown seaweed," *J Clean Prod*, vol. 263, p. 121359, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.121359.
- [16] Hugo E. Lazcano Hernández, Javier Arellano-Verdejo, and artín Santos Romero, "Acciones colaborativas para el monitoreo del sargazo," *Ecofronteras, ECOSUR*, vol. 27, no. 77, pp. 8–12, 2023.
- [17] A. Raoux, J.-P. Pezy, T. Sporniak, and J.-C. Dauvin, "Does the invasive macro-algae *Sargassum muticum* (Yendo) Fensholt, 1955 offer an appropriate temporary habitat for mobile fauna including non indigenous species?," *Ecol Indic*, vol. 126, p. 107624, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.ecolind.2021.107624.
- [18] V. Chávez *et al.*, "Massive Influx of Pelagic *Sargassum* spp. on the Coasts of the Mexican Caribbean 2014–2020: Challenges and Opportunities," *Water (Basel)*, vol. 12, no. 10, p. 2908, Oct. 2020, doi: 10.3390/w12102908.

- [19] E. Marinho-Soriano, P. C. Fonseca, M. A. A. Carneiro, and W. S. C. Moreira, "Seasonal variation in the chemical composition of two tropical seaweeds," *Bioresour Technol*, vol. 97, no. 18, pp. 2402–2406, Dec. 2006, doi: 10.1016/j.biortech.2005.10.014.
- [20] A. B. Ross, K. Anastasakis, M. Kubacki, and J. M. Jones, "Investigation of the pyrolysis behaviour of brown algae before and after pre-treatment using PY-GC/MS and TGA," *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 85, no. 1–2, pp. 3–10, May 2009, doi: 10.1016/j.jaap.2008.11.004.
- [21] V. Jormalainen and T. Honkanen, "Variation in natural selection for growth and phlorotannins in the brown alga *Fucus vesiculosus*," *J Evol Biol*, vol. 17, no. 4, pp. 807–820, Jul. 2004, doi: 10.1111/j.1420-9101.2004.00715.x.
- [22] S. Y. Lee *et al.*, "A comprehensive metabolic map for production of bio-based chemicals," *Nat Catal*, vol. 2, no. 1, pp. 18–33, Jan. 2019, doi: 10.1038/s41929-018-0212-4.
- [23] J. Rajesh Banu *et al.*, "Lignocellulosic biomass based biorefinery: A successful platform towards circular bioeconomy," *Fuel*, vol. 302, p. 121086, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2021.121086.
- [24] S. A. Peraza K, "Encapsulamiento y liberación de 5-fluorouracilo en microesferas de doble capa alginato-quitosano," Centro de Investigación Científica de Yucatán, CICY, Mérida, 2021.
- [25] M. Fertah, A. Belfkira, E. montassir Dahmane, M. Taourirte, and F. Brouillette, "Extraction and characterization of sodium alginate from Moroccan *Laminaria digitata* brown seaweed," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 10, pp. S3707–S3714, May 2017, doi: 10.1016/j.arabjc.2014.05.003.
- [26] S. A. KU, "Encapsulamiento y liberación de 5-fluorouracilo en microesferas de doble capa alginato-quitosano," 2021. [Online]. Available: https://cicy.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1003/2079/1/PCMP_M_Tesis_2021_%20Silvia_Peraza_Ku.pdf
- [27] K. Gao and K. R. McKinley, "Use of macroalgae for marine biomass production and CO2 remediation: a review," *J Appl Phycol*, vol. 6, no. 1, pp. 45–60, Feb. 1994, doi: 10.1007/BF02185904.

- [28] Y.-M. Chang, W.-T. Tsai, and M.-H. Li, "Characterization of activated carbon prepared from chlorella-based algal residue," *Bioresour Technol*, vol. 184, pp. 344–348, May 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2014.09.131.
- [29] M. Notoya, "Production of Biofuel by Macroalgae with Preservation of Marine Resources and Environment," in *Seaweeds and their role in globally changing environments. Series: cellular origin, life in extreme habitats and astrobiology*, vol. 15, 2010, pp. 217–228. doi: 10.1007/978-90-481-8569-6_13.
- [30] D. J. McHugh, "A guide to the seaweed industry," *FAO fisheries technical paper*, no. 441, p. 105, 2003.
- [31] B. E. Lapointe, "A comparison of nutrient-limited productivity in *Sargassum natans* from neritic vs. oceanic waters of the western North Atlantic Ocean," *Limnol Oceanogr*, vol. 40, no. 3, pp. 625–633, May 1995, doi: 10.4319/lo.1995.40.3.0625.
- [32] Z. Yu, S. M. C. Robinson, J. Xia, H. Sun, and C. Hu, "Growth, bioaccumulation and fodder potentials of the seaweed *Sargassum hemiphyllum* grown in oyster and fish farms of South China," *Aquaculture*, vol. 464, pp. 459–468, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.aquaculture.2016.07.031.
- [33] S. Saldarriaga-Hernandez, G. Hernandez-Vargas, H. M. N. Iqbal, D. Barceló, and R. Parra-Saldívar, "Bioremediation potential of *Sargassum* sp. biomass to tackle pollution in coastal ecosystems: Circular economy approach," *Science of The Total Environment*, vol. 715, p. 136978, May 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.136978.
- [34] R. M. Álvarez-Buylla, "Agenda de ciencia, tecnología e innovación para la atención, adaptación y mitigación del arribo de sargazo pelágico al Caribe mexicano," *Salud Publica Mex*, vol. 6907, p. 6930, 2019.
- [35] R. E. Rodríguez-Martínez *et al.*, "Sargassum landings have not compromised nesting of loggerhead and green sea turtles in the Mexican Caribbean," *J Environ Manage*, vol. 299, p. 113614, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.jenvman.2021.113614.
- [36] B. I. van Tussenbroek *et al.*, "Severe impacts of brown tides caused by *Sargassum* spp. on near-shore Caribbean seagrass communities," *Mar Pollut Bull*, vol. 122, no. 1–2, pp. 272–281, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.marpolbul.2017.06.057.

- [37] V. Stiger-Pouvreau, N. Bourgougnon, and E. Deslandes, "Carbohydrates From Seaweeds," in *Seaweed in Health and Disease Prevention*, Elsevier, 2016, pp. 223–274. doi: 10.1016/B978-0-12-802772-1.00008-7.
- [38] F. Amador-Castro, T. García-Cayuela, H. S. Alper, V. Rodriguez-Martinez, and D. Carrillo-Nieves, "Valorization of pelagic sargassum biomass into sustainable applications: Current trends and challenges," *J Environ Manage*, vol. 283, p. 112013, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.jenvman.2021.112013.
- [39] N. A. Cuizano and A. E. Navarro, "Biosorción de metales pesados por algas marinas: posible solución a la contaminación a bajas concentraciones," in *Química y Medio Ambiente, Real sociedad española de química*, 2008, pp. 120–125. Accessed: Jul. 19, 2022. [Online]. Available: <https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/2662606.pdf>
- [40] Q. Wang and Z. Yang, "Industrial water pollution, water environment treatment, and health risks in China," *Environmental Pollution*, vol. 218, pp. 358–365, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.envpol.2016.07.011.
- [41] A. M. Mouazen and N. Al-Walaan, "Glucose Adulteration in Saudi Honey with Visible and Near Infrared Spectroscopy," *Int J Food Prop*, vol. 17, no. 10, pp. 2263–2274, Nov. 2014, doi: 10.1080/10942912.2013.791837.
- [42] R. G. Peel, A. Benedek, and C. M. Crowe, "A branched pore kinetic model for activated carbon adsorption," *AIChE Journal*, vol. 27, no. 1, pp. 26–32, Jan. 1981, doi: 10.1002/aic.690270106.
- [43] A. Kruse, A. Funke, and M.-M. Titirici, "Hydrothermal conversion of biomass to fuels and energetic materials," *Curr Opin Chem Biol*, vol. 17, no. 3, pp. 515–521, Jun. 2013, doi: 10.1016/j.cbpa.2013.05.004.
- [44] A. Dieguez-Alonso, A. Anca-Couce, N. Zobel, and F. Behrendt, "Understanding the primary and secondary slow pyrolysis mechanisms of holocellulose, lignin and wood with laser-induced fluorescence," *Fuel*, vol. 153, pp. 102–109, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.fuel.2015.02.097.
- [45] W. Chen, Y. Chen, H. Yang, K. Li, X. Chen, and H. Chen, "Investigation on biomass nitrogen-enriched pyrolysis: Influence of temperature," *Bioresour Technol*, vol. 249, pp. 247–253, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.biortech.2017.10.022.

- [46] S. Li, P. L. Show, H. H. Ngo, and S.-H. Ho, "Algae-mediated antibiotic wastewater treatment: A critical review," *Environmental Science and Ecotechnology*, vol. 9, p. 100145, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.esse.2022.100145.
- [47] A. Funke and F. Ziegler, "Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering," *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, vol. 4, no. 2, pp. 160–177, Mar. 2010, doi: 10.1002/bbb.198.
- [48] N. Hagemann, K. Spokas, H.-P. Schmidt, R. Kägi, M. Böhler, and T. Bucheli, "Activated Carbon, Biochar and Charcoal: Linkages and Synergies across Pyrogenic Carbon's ABCs," *Water (Basel)*, vol. 10, no. 2, p. 182, Feb. 2018, doi: 10.3390/w10020182.
- [49] Y. S. Ok, A. Bhatnagar, D. Hou, T. Bhaskar, and O. Mašek, "Advances in algal biochar: Production, characterization and applications," *Bioresour Technol*, vol. 317, p. 123982, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.biortech.2020.123982.
- [50] F. Saremi, M. R. Miroliaei, M. Shahabi Nejad, and H. Sheibani, "Adsorption of tetracycline antibiotic from aqueous solutions onto vitamin B6-upgraded biochar derived from date palm leaves," *J Mol Liq*, vol. 318, p. 114126, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2020.114126.
- [51] M. Amin and P. Chetpattananondh, "Biochar from extracted marine *Chlorella* sp. residue for high efficiency adsorption with ultrasonication to remove Cr(VI), Zn(II) and Ni(II)," *Bioresour Technol*, vol. 289, p. 121578, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.biortech.2019.121578.
- [52] P. R. Yaashikaa, P. S. Kumar, S. Varjani, and A. Saravanan, "A critical review on the biochar production techniques, characterization, stability and applications for circular bioeconomy," *Biotechnology Reports*, vol. 28, p. e00570, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.btre.2020.e00570.
- [53] W. Xiang *et al.*, "Biochar technology in wastewater treatment: A critical review," *Chemosphere*, vol. 252, p. 126539, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126539.
- [54] A. B. Fuertes and M. Sevilla, "Superior Capacitive Performance of Hydrochar-Based Porous Carbons in Aqueous Electrolytes," *ChemSusChem*, vol. 8, no. 6, pp. 1049–1057, Mar. 2015, doi: 10.1002/cssc.201403267.
- [55] G. Sigmund, T. Hüffer, T. Hofmann, and M. Kah, "Biochar total surface area and total pore volume determined by N₂ and CO₂ physisorption are strongly influenced by degassing

- temperature,” *Science of The Total Environment*, vol. 580, pp. 770–775, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.12.023.
- [56] S. Samsami, M. Mohamadizani, M.-H. Sarrafzadeh, E. R. Rene, and M. Firoozbahr, “Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives,” *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 143, pp. 138–163, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.psep.2020.05.034.
- [57] L. Leng *et al.*, “An overview on engineering the surface area and porosity of biochar,” *Science of The Total Environment*, vol. 763, p. 144204, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.144204.
- [58] K. Mainali, S. H. Mood, M. R. Pelaez-Samaniego, V. Sierra-Jimenez, and M. Garcia-Perez, “Production and applications of N-doped carbons from bioresources: A review,” *Catal Today*, vol. 423, p. 114248, Nov. 2023, doi: 10.1016/j.cattod.2023.114248.
- [59] I. C. Gerber and P. Serp, “A Theory/Experience Description of Support Effects in Carbon-Supported Catalysts,” *Chem Rev*, vol. 120, no. 2, pp. 1250–1349, Jan. 2020, doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00209.
- [60] L.-F. Chen *et al.*, “Synthesis of Nitrogen-Doped Porous Carbon Nanofibers as an Efficient Electrode Material for Supercapacitors,” *ACS Nano*, vol. 6, no. 8, pp. 7092–7102, Aug. 2012, doi: 10.1021/nn302147s.
- [61] L. Zhou, “Self-constructed carbon nanoparticles-coated porous biocarbon from plant moss as advanced oxygen reduction catalysts,” *Appl Catal B*, vol. 635, p. 643, 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.08.035.
- [62] F. Zhang, P. Zhao, M. Niu, and J. Maddy, “The survey of key technologies in hydrogen energy storage,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 33, pp. 14535–14552, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.05.293.
- [63] S. Wang, Q. Wang, Y. M. Hu, S. N. Xu, Z. X. He, and H. S. Ji, “Study on the synergistic co-pyrolysis behaviors of mixed rice husk and two types of seaweed by a combined TG-FTIR technique,” *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 114, pp. 109–118, Jul. 2015, doi: 10.1016/j.jaap.2015.05.008.

- [64] V. K. Ponnusamy *et al.*, “Review on sustainable production of biochar through hydrothermal liquefaction: Physico-chemical properties and applications,” *Bioresour Technol*, vol. 310, p. 123414, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.biortech.2020.123414.
- [65] F. Amalina, A. S. A. Razak, S. Krishnan, A. W. Zularisam, and M. Nasrullah, “A comprehensive assessment of the method for producing biochar, its characterization, stability, and potential applications in regenerative economic sustainability – A review,” *Cleaner Materials*, vol. 3, p. 100045, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.clema.2022.100045.
- [66] IRENA, “Green Hydrogen Cost Reduction: Scaling up Electrolysers to Meet the 1.5°C Climate Goal,” Abu Dhabi, 2020.
- [67] B. Escobar, K. Y. Pérez-Salcedo, I. L. Alonso-Lemus, D. Pacheco, and R. Barbosa, “N-doped porous carbon from Sargassum spp. as metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction in alkaline media,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 51, pp. 30274–30283, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.06.240.
- [68] M. Borghei *et al.*, “Porous N,P-doped carbon from coconut shells with high electrocatalytic activity for oxygen reduction: Alternative to Pt-C for alkaline fuel cells,” *Appl Catal B*, vol. 204, pp. 394–402, May 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.11.029.
- [69] L. Carrette, K. A. Friedrich, and U. Stimming, “Fuel Cells – Fundamentals and Applications,” *U.S. Department of Energy Office of Scientific and Technical Information*, pp. 5–39, 2001, doi: 10.1002/1615-6854(200105)1:1<AID-FUCE5>3.0.CO;2-G.
- [70] F. Rodríguez Varela, O. Solorza Feria, and Hernández Pacheco E, *CELDAS DE COMBUSTIBLE*. Canada, 2010.
- [71] Z. F. Pan, L. An, T. S. Zhao, and Z. K. Tang, “Advances and challenges in alkaline anion exchange membrane fuel cells,” *Prog Energy Combust Sci*, vol. 66, pp. 141–175, May 2018, doi: 10.1016/j.pecs.2018.01.001.
- [72] J. Zhao *et al.*, “Efficient transport of active species in triple-phase boundary through ‘Paddle-Effect’ of ionomer for alkaline fuel cells,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 452, p. 139498, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.cej.2022.139498.
- [73] L. Chen, Y.-N. Nie, H. Yu, and W.-Q. Tao, “Study on the mechanism of destruction triggering of membrane electrode assembly of hydrogen fuel cell,” *Int J Heat Mass Transf*, vol. 159, p. 120144, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2020.120144.

- [74] B. G. Pollet, S. S. Kocha, and I. Staffell, "Current status of automotive fuel cells for sustainable transport," *Curr Opin Electrochem*, vol. 16, pp. 90–95, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.coelec.2019.04.021.
- [75] H. S. Das, C. W. Tan, and A. H. M. Yatim, "Fuel cell hybrid electric vehicles: A review on power conditioning units and topologies," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 76, pp. 268–291, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.03.056.
- [76] S. M. Galani, A. Mondal, D. N. Srivastava, and A. B. Panda, "Development of RuO₂/CeO₂ heterostructure as an efficient OER electrocatalyst for alkaline water splitting," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 37, pp. 18635–18644, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.08.026.
- [77] K. Mamtani *et al.*, "Insights into oxygen reduction reaction (ORR) and oxygen evolution reaction (OER) active sites for nitrogen-doped carbon nanostructures (CNx) in acidic media," *Appl Catal B*, vol. 220, pp. 88–97, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.07.086.
- [78] K. Kakaei, M. D. Esrafil, and A. Ehsani, "Oxygen Reduction Reaction," G. Z. Kyzas and A. C. Mitropoulos, Eds., 2019, pp. 203–252. doi: 10.1016/B978-0-12-814523-4.00006-X.
- [79] D. Geng, N. Ding, T. S. Andy Hor, Z. Liu, X. Sun, and Y. Zong, "Potential of metal-free 'graphene alloy' as electrocatalysts for oxygen reduction reaction," *J Mater Chem A Mater*, vol. 3, no. 5, pp. 1795–1810, 2015, doi: 10.1039/C4TA06008C.
- [80] L. Zhang *et al.*, "Highly graphitized nitrogen-doped porous carbon nanopolyhedra derived from ZIF-8 nanocrystals as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reactions," *Nanoscale*, vol. 6, no. 12, pp. 6590–6602, 2014, doi: 10.1039/C4NR00348A.
- [81] J. K. Dombrovskis and A. E. C. Palmqvist, "Recent Progress in Synthesis, Characterization and Evaluation of Non-Precious Metal Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction," *Fuel Cells*, vol. 16, no. 1, pp. 4–22, Feb. 2016, doi: 10.1002/fuce.201500123.
- [82] S. Hussain *et al.*, "Oxygen reduction reaction on nanostructured Pt-based electrocatalysts: A review," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 56, pp. 31775–31797, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.08.215.
- [83] K. Liu, S. Kattel, V. Mao, and G. Wang, "Electrochemical and Computational Study of Oxygen Reduction Reaction on Nonprecious Transition Metal/Nitrogen Doped Carbon

- Nanofibers in Acid Medium,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 3, pp. 1586–1596, Jan. 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b10334.
- [84] Y. Zheng, S. Chen, X. Yu, K. Li, X. Ni, and L. Ye, “Nitrogen-doped carbon spheres with precisely-constructed pyridinic-N active sites for efficient oxygen reduction,” *Appl Surf Sci*, vol. 598, p. 153786, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.apsusc.2022.153786.
- [85] P. Chen *et al.*, “Nitrogen-doped nanoporous carbon nanosheets derived from plant biomass: an efficient catalyst for oxygen reduction reaction,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 12, pp. 4095–4103, Oct. 2014, doi: 10.1039/C4EE02531H.
- [86] Q. Wang *et al.*, “Mass production of porous biocarbon self-doped by phosphorus and nitrogen for cost-effective zinc–air batteries,” *Electrochim Acta*, vol. 257, pp. 250–258, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2017.10.055.
- [87] C. Guo, W. Liao, Z. Li, L. Sun, and C. Chen, “Easy conversion of protein-rich enoki mushroom biomass to a nitrogen-doped carbon nanomaterial as a promising metal-free catalyst for oxygen reduction reaction,” *Nanoscale*, vol. 7, no. 38, pp. 15990–15998, 2015, doi: 10.1039/C5NR03828F.
- [88] A. Jensen, “Present and future needs for algae and algal products,” in *Fourteenth International Seaweed Symposium*, vol. 15, Dordrecht: Springer Netherlands, 1993, pp. 15–23. doi: 10.1007/978-94-011-1998-6_2.
- [89] K. A. Jung, S.-R. Lim, Y. Kim, and J. M. Park, “Potentials of macroalgae as feedstocks for biorefinery,” *Bioresour Technol*, vol. 135, pp. 182–190, May 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2012.10.025.
- [90] L. R. Andrade, L. T. Salgado, M. Farina, M. S. Pereira, P. A. S. Mourão, and G. M. Amado Filho, “Ultrastructure of acidic polysaccharides from the cell walls of brown algae,” *J Struct Biol*, vol. 145, no. 3, pp. 216–225, Mar. 2004, doi: 10.1016/j.jsb.2003.11.011.
- [91] K. Draget, O. Smidsrød, and G. Skjåk-Bræk, “Alginates from algae.” Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, pp. 1–30, 2005. [Online]. Available: <https://www.cabdirect.org/cabdirect/abstract/20053218154>
- [92] D. Rosas-Medellín, F. J. Rodríguez-Varela, and B. Escobar, “Sulfur doped biocarbon obtained from Sargassum spp. for the oxygen reduction reaction,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 70, pp. 30172–30177, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.05.166.

- [93] BRUKER, "Difracción de rayos X (RDX)," D2 PHASER. Obtenido de Productos y Soluciones2022. Accessed: Aug. 28, 2022. [Online]. Available: <https://www.bruker.com/es/products-and-solutions/diffractometers-and-scattering-systems/x-ray-diffractometers/d2-phaser.html>
- [94] Z. Movasaghi, S. Rehman, and Dr. I. ur Rehman, "Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy of Biological Tissues," *Appl Spectrosc Rev*, vol. 43, no. 2, pp. 134–179, Feb. 2008, doi: 10.1080/05704920701829043.
- [95] J. Schmitt and H.-C. Flemming, "FTIR-spectroscopy in microbial and material analysis," *Int Biodeterior Biodegradation*, vol. 41, no. 1, pp. 1–11, Jan. 1998, doi: 10.1016/S0964-8305(98)80002-4.
- [96] V. Agbogo, "Characterization of Polymer Blend (Polystyrene/High Density Polyethylene) Using Scanning Electron Microscope (SEM) and Fourier transform Infrared Spectrophotometer (FTIR)," *International Journal of Research and Innovation in Applied Science (IJRIAS)*, vol. VII, no. VIII, Aug. 2022.
- [97] K. Y. Pérez-Salcedo, I. L. Alonso-Lemus, P. Quintana, C. J. Mena-Durán, R. Barbosa, and B. Escobar, "Self-doped Sargassum spp. derived biocarbon as electrocatalysts for ORR in alkaline media," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 24, pp. 12399–12408, May 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.10.073.
- [98] V. Tomar, "Raman Spectroscopy of Algae: A Review," *J Nanomed Nanotechnol*, vol. 03, no. 02, p. 185, 2012, doi: 10.4172/2157-7439.1000131.
- [99] V. Perazzolo *et al.*, "Chemical and Electrochemical Stability of Nitrogen and Sulphur Doped Mesoporous Carbons," *Electrochim Acta*, vol. 197, pp. 251–262, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2016.02.025.
- [100] J. Zhang, *PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: fundamentals and applications*. Springer Science & Business Media, 2008.
- [101] D. Kim *et al.*, "Dual-Doping of Sulfur on Mesoporous Carbon as a Cathode for the Oxygen Reduction Reaction and Lithium-Sulfur Batteries," *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 8, no. 23, pp. 8537–8548, Jun. 2020, doi: 10.1021/acssuschemeng.0c00628.

- [102] S. Daneshvar, F. Salak, and K. Otsuka, "Macroalgae pyrolysis and its devolatilisation kinetics," in *3rd Int. Conf. on Chemistry and Chemical Engineering*, vol. 38, 2012, pp. 77–81. [Online]. Available: <http://www.ipcbee.com/vol38/016-ICCCE2012-A028.pdf>
- [103] S. Ceylan and J. L. Goldfarb, "Green tide to green fuels: TG–FTIR analysis and kinetic study of *Ulva prolifera* pyrolysis," *Energy Convers Manag*, vol. 101, pp. 263–270, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.enconman.2015.05.029.
- [104] S. Kannan, "FT-IR and EDS analysis of the seaweeds *Sargassum wightii* (brown algae) and *Gracilaria corticata* (red algae)," *IKnternational Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, pp. 341–351, 2014, [Online]. Available: <https://www.ijcmas.com/vol-3-4/S.Kannan.pdf>
- [105] García Martínez K, Sánchez Fuentes C, Salazar Cano J, Gómora Herrera D, and Santana Cruz A, "Obtención y caracterización de un biopolímero a partir del alga (*Sargassum* sp.) para elaborar empaques de un solo uso en combinación con celulosa y almidón," *Tendencias en Docencia e Investigacion Quimica*, vol. 6, no. 6, p. 492, 2020, [Online]. Available: <http://hdl.handle.net/11191/7754>
- [106] L. B. López-Sosa *et al.*, "A Prospective Study of the Exploitation of Pelagic *Sargassum* spp. as a Solid Biofuel Energy Source," *Applied Sciences*, vol. 10, no. 23, p. 8706, Dec. 2020, doi: 10.3390/app10238706.
- [107] Z. Li *et al.*, "Ultrahigh Oxygen Reduction Reaction Electrocatalytic Activity and Stability over Hierarchical Nanoporous N-doped Carbon," *Sci Rep*, vol. 8, no. 1, p. 2863, Feb. 2018, doi: 10.1038/s41598-018-21213-3.
- [108] W. Chaikittisilp *et al.*, "Nanoporous carbons through direct carbonization of a zeolitic imidazolate framework for supercapacitor electrodes," *Chemical Communications*, vol. 48, no. 58, p. 7259, 2012, doi: 10.1039/c2cc33433j.
- [109] M. Thommes *et al.*, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, Oct. 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- [110] X. Chen, X. Wang, and D. Fang, "A review on C1s XPS-spectra for some kinds of carbon materials," *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, vol. 28, no. 12, pp. 1048–1058, Dec. 2020, doi: 10.1080/1536383X.2020.1794851.

- [111] P. Lazar, R. Mach, and M. Otyepka, "Spectroscopic Fingerprints of Graphitic, Pyrrolic, Pyridinic, and Chemisorbed Nitrogen in N-Doped Graphene," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 123, no. 16, pp. 10695–10702, Apr. 2019, doi: 10.1021/acs.jpcc.9b02163.
- [112] S. Son, D. Lim, D. Nam, J. Kim, S. E. Shim, and S.-H. Baeck, "N, S-doped nanocarbon derived from ZIF-8 as a highly efficient and durable electro-catalyst for oxygen reduction reaction," *J Solid State Chem*, vol. 274, pp. 237–242, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.jssc.2019.03.036.
- [113] D. Lichtman, J. H. Craig, V. Sailer, and M. Drinkwine, "AES and XPS spectra of sulfur in sulfur compounds," *Applications of Surface Science*, vol. 7, no. 4, pp. 325–331, Apr. 1981, doi: 10.1016/0378-5963(81)90080-5.
- [114] A. Wollbrink *et al.*, "Improved hydrogen selectivity of Surface Modified Graphite (SMG) membranes: Permeation experiments and characterisation by micro-Raman spectroscopy and XPS," *J Memb Sci*, vol. 528, pp. 316–325, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.memsci.2016.12.067.
- [115] A. Kokalj, "Corrosion inhibitors: physisorbed or chemisorbed?," *Corros Sci*, vol. 196, p. 109939, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.corsci.2021.109939.
- [116] D. Guo, R. Shibuya, C. Akiba, S. Saji, T. Kondo, and J. Nakamura, "Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts," *Science (1979)*, vol. 351, no. 6271, pp. 361–365, Jan. 2016, doi: 10.1126/science.aad0832.
- [117] T. Fan *et al.*, "Facile synthesis of defect-rich nitrogen and sulfur Co-doped graphene quantum dots as metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction," *J Alloys Compd*, vol. 792, pp. 844–850, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.04.097.