



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

DOCTORADO INSTITUCIONAL EN INGENIERÍA Y CIENCIA DE
MATERIALES

ESTUDIO FISIQUÍMICO Y ELECTROQUÍMICO DE
BIOCARBONES Y ÓXIDOS DE CERIO-NÍQUEL PARA EL DISEÑO
DE ELECTRODOS PARA LA OXIDACIÓN DE UREA

TESIS DOCTORAL

para obtener el grado de DOCTOR EN INGENIERÍA Y CIENCIA
DE MATERIALES

Presenta

M. en C. Rosario Rocío García Rocha

Director: Dr. Salvador A. Palomares Sánchez

Co directora: Dra. Ismailia Leilani Escalante Garcia.

San Luis Potosí, SLP. 6 de Mayo 2024



Estudio fisicoquímico y electroquímico de biocarbones y óxidos de cerio-níquel para el diseño de electrodos para la oxidación de urea © 2024 by Rosario Rocío García Rocha is licensed under [Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/)

Por y para mi hijo, Dante, que ha estado a mi lado en el bote y aunque ha sentido la embestida de las olas, nunca dudó de mi capacidad de navegar.

Gracias hijo, está también va por y para ti.

Al Dios que me inculcó mi madre.

A mis padres, que espero se hayan reencontrado en el cielo y sepan que valieron la pena sus esfuerzos.

A mi hijo, que es y será siempre el mejor regalo que he recibido. La razón por la cual me esfuerzo diariamente.

Al Dr. Antonio Del Río por su apoyo invaluable a lo largo de tantos años.

A mis hermanos Anabel y Rogelio por los recuerdos, los cuidados, el amor de la infancia, y por su ayuda ahora.

A La Dra. Ismailía y al Dr. Palomares por permitirme trabajar y aprender de ellos, por su apoyo, gracias.

Al Dr. Sergio Durón que sin conocerme me permitió trabajar en su laboratorio aprender de él y ser una más de sus hijas adoptivas.

Al Dr. Ángel Gabriel Rodríguez le agradezco profundamente el apoyo que me ha brindado siempre.

A Maricela Lara que siempre estuvo pendiente de mí, y que no me dejó desistir, gracias siempre.

A las y los compañeros de laboratorio, que me ayudaron académicamente, hicieron llevaderos estos años y se convirtieron en amigos.

A mis amigas de antaño, por la ayuda, el apoyo, las porras, y, sobre todo, por estar a pesar de la distancia y de los años. Gracias Dras. Fuensanta y Ana Lilia.

A las personas que alguna vez me han tendido la mano, gracias.

Y como dijo Snoop Dog:

Last but not least, I wanna thank me

I wanna thank me for believing in me,

I wanna thank me for doing all this hard work,

I wanna thank me for having no days off,

I wanna thank me for... for never quitting.

A CONACyT por haberme otorgado una beca para realizar mis estudios de posgrado.

Al Laboratorio de Electroquímica de la Universidad Autónoma de Zacatecas.

Al departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alicante, España.

Al CIACYT de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Al Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV)

Al Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías (CUCEI) de la Universidad de Guadalajara

CONTENIDO

ABREVIATURAS.....	14
GLOSARIO:	15
RESUMEN:.....	17
ABSTRACT:	19
1 INTRODUCCIÓN:.....	20
2 JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS:	23
HIPÓTESIS:	25
OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN:.....	26
3 ANTECEDENTES:.....	27
3.1 Contaminación ambiental y producción de energía	27
3.2 Papel de los biocarbones en la contaminación ambiental.....	27
3.3 Celda de Combustible de Urea (CCU)	29
3.3.1 Generalidades y funcionamiento	30
3.3.2 Diseño de Electrodo en la Celda de combustión de Urea	30
3.3.3 Limitaciones.....	31
3.4 Partículas metálicas en catálisis	31
3.5 Biocarbones como soportes de electrocatalizadores.	33
3.5.1 Generalidades de los Biocarbones	33
3.5.2 Métodos de síntesis	34
3.5.3 Nopal, mango y café para la preparación de biocarbones.....	34
4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	35
4.1 Caracterización Físicoquímica	35
4.1.1 Espectroscopía Raman	35
4.1.2 Microscopía electrónica de barrido SEM y EDS.	37
4.1.3 Cálculo del área superficial específica mediante adsorción de N ₂ a -196 °C	39

4.1.4	Difracción de rayos X (XRD).....	40
4.1.5	Espectrometría de masas por plasma de acoplamiento inductivo 43	
4.2	Reducción a temperatura programada (TPR)	45
4.3	Cálculo de la conductividad eléctrica	46
4.4	Caracterización electroquímica.....	49
5	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	51
5.1	Síntesis de biocarbones.....	51
5.1.1	PREPARACIÓN DE LOS PRECURSORES DE BIOCARBÓN.....	51
5.2	Síntesis de las partículas	53
5.2.1	Síntesis de las Partículas de cerio níquel	53
6	RESULTADOS y DISCUSIÓN.....	58
6.1	Propiedades fisicoquímicas de los biocarbones.	58
6.1.1	Espectroscopía Raman	58
6.1.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	70
6.1.3	Área superficial específica (SSA)	74
6.1.4	Conductividad eléctrica.....	77
6.2	Caracterización fisicoquímica de las partículas de cerio níquel.	80
6.2.1	Espectroscopía Raman de partículas de cerio-níquel	80
6.2.2	Microscopía electrónica de barrido SEM y EDS de las partículas de óxidos de cerio-níquel.....	82
6.2.3	Área superficial específica (SSA) de las partículas	89
6.2.4	Conductividad eléctrica de las partículas	90
6.2.5	Difracción de rayos X (XRD) de las partículas.	91
6.2.6	Espectrometría de masas por plasma de acoplamiento inductivo 95	
6.2.7	Reducción a temperatura programada (TPR).....	96
6.3	Caracterización electroquímica de los biocarbones.	97

6.3.1	Preparación de electrodos.....	97
6.3.2	Estudios de la capacitancia de los biocarbones.....	100
6.4	Estudios de la capacitancia de las partículas de cerio níquel.....	107
7	ACTIVIDAD ELECTROCATALÍTICA DE LOS ELECTRODOS DE CERIO NÍQUEL SOBRE BIOCARBONES PARA LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE UREA.....	108
8	CONCLUSIONES.....	112
9	ANEXO 1.....	114
10	ANEXO 2:.....	116
11	BIBLIOGRAFÍA:.....	118

FIGURA 1. DIAGRAMA DE UN ESPECTROSCOPIO RAMAN EN CONFIGURACIÓN 180° FUENTE (QUIROZ CHANG & SÁNCHEZ, 2017).	36
FIGURA 2. ESQUEMA DE UN MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO SEM. FUENTE: METALINSPEC.COM.MX.	38
FIGURA 3. . IMAGEN DEL EQUIPO USADO PARA DETERMINAR EL ÁREA SUPERFICIAL MEDIANTE EL MÉTODO BET.	40
FIGURA 4. DIAGRAMA DE UN DIFRACTÓMETRO DE RAYOS X. FUENTE: (GUMUSTAS ET AL., 2017).	42
FIGURA 5. DIAGRAMA ESPECTROMETRÍA DE MASAS POR PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO.	44
FIGURA 6. IMAGEN DEL EQUIPO DE REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA	45
FIGURA 7. A) PARTES DE LA CELDA DISEÑADA, B) CELDA ENSAMBLADA PARA LA MEDICIÓN DE CONDUCTIVIDAD DE LOS BIOCARBONES FUENTE: (GARCÍA-ROCHA ET AL., 2023).	47
FIGURA 8. MONTAJE DE LA CELDA DE CONDUCTIVIDAD FABRICADA PARA LA MEDICIÓN DE 4 PUNTAS.	48
FIGURA 9. A) SEÑAL CÍCLICA DE POTENCIAL. B) VOLTAMPEROGRAMA CÍCLICO RESULTANTE CON LA MEDICIÓN DE LAS CORRIENTES PICO Y LOS POTENCIALES MÁXIMOS.	49
FIGURA 10. MONTAJE EXPERIMENTAL PARA LOS ESTUDIOS ELECTROQUÍMICOS, A) CELDA ELECTROQUÍMICA DE TRES BOCAS B) POTENCIOSTATO VERSASTAT3.	50
FIGURA 11. IMÁGENES DE MUESTRAS DE BIOMASA SECA (A) NOPAL, (B) CAFÉ Y (C) MANGO, PREVIO A LA PIRÓLISIS.	52
FIGURA 12. HORNO TUBULAR HORIZONTAL BARNSTEAD 21100 UTILIZADO PARA PIROLIZAR LOS MATERIALES.	53
FIGURA 13. IMAGEN DE LOS DESECHOS DESPUÉS DEL PROCESO DE PIRÓLISIS Y MOLIDO.	53
FIGURA 14. MEZCLAS: 1 DERECHA Y 2 IZQUIERDA, PREVIO A LA AGITACIÓN MAGNÉTICA.	54
FIGURA 15. MEZCLAS A Y B EN AGITACIÓN MAGNÉTICA VIGOROSA, A) AL INICIO Y B) DESPUÉS DE 24 HORAS.	55

FIGURA 16A) SOLUCIÓN DESPUÉS DEL LAVADO, Y 16B) DECANTADO DE LA FASE LIQUIDA.....	56
FIGURA 17. IMÁGENES DEL PROCESO DE SECADO Y CALCINACIÓN DE LA MEZCLA.....	56
FIGURA 18. ESPECTROS RAMAN DEL NOPAL, CAFÉ Y MANGO SIN PIROLIZAR.	59
FIGURA 19. ESPECTRO DE NOPAL PIROLIZADOS EN ATMÓSFERA DE N ₂ A 600 °C LÍNEA AZUL, 750 °C LÍNEA VERDE, Y 900 °C LÍNEA ROJA.....	60
FIGURA 20. ESPECTROS RAMAN DEL NOPAL PIROLIZADO EN ATMÓSFERA DE H ₂ A 600 °C LÍNEA AZUL, 750 °C LÍNEA VERDE, Y 900 °C LÍNEA ROJA.	61
FIGURA 21. . ESPECTROS RAMAN DE CAFÉ PIROLIZADOS EN ATMÓSFERA DE N ₂ A 600 °C LÍNEA AZUL, 750 °C LÍNEA VERDE, Y 900 °C LÍNEA ROJA.	62
FIGURA 22. ESPECTROS RAMAN DE CAFÉ PIROLIZADOS EN ATMÓSFERA DE H ₂ A 600 °C LÍNEA AZUL, 750 °C LÍNEA VERDE, Y 900 °C LÍNEA ROJA.....	63
FIGURA 23. ESPECTROS RAMAN DE LOS DESECHOS DE MANGO (HUESO) PIROLIZADO EN ATMÓSFERA DE N ₂ A 600 °C LÍNEA AZUL, 750 °C LÍNEA VERDE, Y 900 °C LÍNEA ROJA.	64
FIGURA 24. ESPECTROS RAMAN DE LOS DESECHOS DE MANGO (HUESO) PIROLIZADO EN ATMÓSFERA DE H ₂ A 600 °C LÍNEA AZUL, 750 °C LÍNEA VERDE, Y 900 °C LÍNEA ROJA.	65
FIGURA 25. ESPECTRO RAMAN (A) CARBONO ACTIVADO; (B) ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO; (C) NANOTUBO DE CARBONO, FUENTE: ZUOJUN WEI ET. AL. 2015	68
FIGURA 26. MICROGRAFÍAS SEM DE NOPAL PIROLIZADOS EN ATMÓSFERA N ₂ (A) 600 °C, (B) 750 °C (C) 900 °C Y ATMÓSFERA H ₂ A (D) 600 °C, (E) 750 °C Y (F) 900 °C.....	71
FIGURA 27. MICROGRAFÍAS SEM DE CAFÉ PIROLIZADOS EN ATMÓSFERA N ₂ (A) 600 °C, (B) 750 °C (C) 900 °C Y ATMÓSFERA DE H ₂ A (D) 600 °C, (E) 750 °C Y (F) 900 °C.....	72
FIGURA 28. MICROGRAFÍAS SEM DE MANGO PIROLIZADOS EN ATMÓSFERA DE N ₂ A (A) 600 °C, (B) 750 °C (C) 900 °C Y ATMÓSFERA DE H ₂ (ABAJO) A (D) 600 °C, (E) 750 °C Y (F) 900 °C.	73

FIGURA 29. RELACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DE LOS BIOCARBONES PIROLIZADOS (NOPAL, CAFÉ Y MANGO) CON LA ATMÓSFERA DE PIRÓLISIS A LA PRESIÓN DE 620KPA.	78
FIGURA 30. ESPECTRO RAMAN DE LAS PARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE CERIO Y NÍQUEL, A DIFERENTES CONCENTRACIONES, BAJO UN LÁSER DE 532 NM.	80
FIGURA 31. A) MICROGRAFÍAS SEM 5 μ M Y B) MAPEO QUÍMICO POR EDS LAS PARTÍCULAS DE ÓXIDO DE CERIO SINTETIZADAS POR MICRO EMULSIÓN INVERSA.	82
FIGURA 32. ANÁLISIS A) SEM, B) EDS ZONA 1 C) EDS ZONA 2 Y D) EDS ZONA 3 DE LAS PARTÍCULAS DE CERIO SINTETIZADAS POR MICROEMULSIÓN INVERSA.	83
FIGURA 33. MICROGRAFÍAS SEM A) 10 μ M Y B) MAPEO QUÍMICO POR EDS DE LAS PARTÍCULAS DE CERIO NÍQUEL 3% SINTETIZADAS POR MICROEMULSIÓN INVERSA.	84
FIGURA 34. MICROGRAFÍAS A) SEM B) EDS ZONA 1 C) EDS ZONA 2 Y D) EDS ZONA 3 DE LAS PARTÍCULAS DE CERIO NÍQUEL 3% SINTETIZADAS POR MICROEMULSIÓN INVERSA.	85
FIGURA 35. MICROGRAFÍAS SEM A) 10MM Y B) MAPEO QUÍMICO POR EDS DE LAS PARTÍCULAS DE CERIO NÍQUEL 6% SINTETIZADAS POR MICRO EMULSIÓN INVERSA.	85
FIGURA 36. MICROGRAFÍAS A) SEM B) EDS ZONA 1 C) EDS ZONA 2 Y D) EDS ZONA 3 DE LAS PARTÍCULAS DE CERIO NÍQUEL 6% SINTETIZADAS POR MICROEMULSIÓN INVERSA.	86
FIGURA 37. MICROGRAFÍAS SEM A) 10 μ M Y B) EDS. C) MAPEO QUÍMICO DE LAS PARTÍCULAS DE CERIO NÍQUEL 9% SINTETIZADAS POR MICRO EMULSIÓN INVERSA.	87
FIGURA 38. MICROGRAFÍAS SEM A) 10 μ M Y B) EDS C) MAPEO QUÍMICO DE LAS PARTÍCULAS DE CERIO NÍQUEL 12% SINTETIZADAS POR MICRO EMULSIÓN INVERSA.	88
FIGURA 39. CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DE LAS PARTÍCULAS DE CERIO, CERIO NÍQUEL AL 3, 6,9, Y 12 % A UNA PRESIÓN APLICADA DE 620 KPA.	90
FIGURA 40. PATRÓN XRD DEL POLVO DE LAS MUESTRAS DE PARTÍCULAS DE CEO ₂ SINTETIZADAS POR MICRO EMULSIÓN INVERSA.	92

FIGURA 41. PATRÓN XRD DEL POLVO DE LAS MUESTRAS DE PARTÍCULAS DE CERIO NÍQUEL SINTETIZADAS POR MICRO EMULSIÓN INVERSA.....	93
FIGURA 42. PERFIL DE REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA DE LAS PARTÍCULAS DE CeO_2 SINTETIZADAS POR MICRO EMULSIÓN INVERSA. .	97
FIGURA 43. CELDA DE TRES BOCAS DONDE SE COLOCAN LOS ELECTRODOS Y EL ELECTROLITO PARA LOS ESTUDIOS ELECTROQUÍMICOS.	99
FIGURA 44. RELACIÓN DE CAPACITANCIA DE LOS BIOCARBONES PIROLIZADOS (NOPAL, CAFÉ Y MANGO) PREVIO A LA OXIDACIÓN EN FUNCIÓN DE LA ATMÓSFERA DE PIRÓLISIS EN A) N_2 Y B) H_2	102
FIGURA 45. VOLTAMPEROGRAMAS CÍCLICOS DE BIOCARBONES DE NOPAL A) 600 °C, B) 750 °C Y C) 900 °C EN ATMÓSFERA DE N_2 (LÍNEAS CONTINUAS) Y ATMÓSFERA DE H_2 (LÍNEAS PUNTEADAS) ANTES (BO, AZUL) Y DESPUÉS (AO, ROJO) DE LA OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA.	103
FIGURA 46. VOLTAMPEROGRAMAS CÍCLICOS DE BIOCARBONES DE CAFÉ A) 600 °C, B) 750 °C Y C) 900 °C EN ATMÓSFERA DE N_2 (LÍNEAS CONTINUAS) Y ATMÓSFERA DE H_2 (LÍNEAS PUNTEADAS) ANTES (BO, AZUL) Y DESPUÉS (AO, ROJO) DE LA OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA.	104
FIGURA 47. VOLTAMPEROGRAMAS CÍCLICOS DE BIOCARBONES DE MANGO A) 600 °C, B) 750 °C Y C) 900 °C EN ATMÓSFERA DE N_2 (LÍNEAS CONTINUAS) Y ATMÓSFERA DE H_2 (LÍNEAS PUNTEADAS) ANTES (BO, AZUL) Y DESPUÉS (AO, ROJO) DE LA OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA.	105
FIGURA 48. VOLTAMPEROGRAMAS CÍCLICOS DE LAS PARTÍCULAS DE CERIO (AZUL), CERIO SOPORTADO EN VULCAN (ROJO), CERIO VULCAN EN UREA (NEGRO) Y UREA (MAGENTA).....	109
FIGURA 49. VOLTAMPEROGRAMAS CÍCLICOS DE LAS PARTÍCULAS DE (A) CERIO NÍQUEL 3%, (B) CERIO NÍQUEL 6%, (C) CERIO NÍQUEL 9% Y CERIO NÍQUEL 12%, SINTETIZADAS POR MICRO EMULSIÓN INVERSA.....	110
FIGURA 50. VOLTAMPEROGRAMAS CÍCLICOS DE LAS PARTÍCULAS DE CERIO NÍQUEL 3% USANDO: CARBÓN VULCAN Y UREA (LÍNEA ROSA), CARBÓN VULCAN (LÍNEA OLIVO), UREA (LÍNEA AZUL), SOLO CERIO NÍQUEL (LÍNEA MORADA), MANGO H_2 600(LÍNEA VERDE), MANGO H_2 600 CON UREA (LÍNEA GUINDA).	111

TABLA 1. INVENTARIO DE MUESTRAS SINTETIZADAS EN LA UA Y LA CANTIDAD DE PRECURSOR REQUERIDO PARA UNA SÍNTESIS DE 4 GRAMOS DE MUESTRA.	57
TABLA 2. MUESTRA LOS VALORES DE TAMAÑO DE CRISTALITO (L_A) PARA EL BIOCARBÓN OBTENIDO EN ATMÓSFERA DE N_2 Y H_2 A DIFERENTES TEMPERATURAS.	69
TABLA 3. . MUESTRA LOS VALORES DEL ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA EN m^2/g PARA CADA UNA DE NUESTRAS MUESTRAS.	74
TABLA 4. MUESTRA LOS VALORES DEL ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA EN m^2/g PARA CADA UNA DE LAS PARTÍCULAS NUESTRAS MUESTRAS.	89
TABLA 5. REPORTA LOS VALORES DEL TAMAÑO DE ARISTA Y CRISTALITO PARA CADA UNA DE LAS NUESTRAS MUESTRAS.	95
TABLA 6. MUESTRA EL CONTENIDO DE METAL DE CADA UNA DE LAS NUESTRAS MUESTRAS.	96
TABLA 7. COMPOSICIÓN DE LAS TINTAS USADAS PARA LA CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.	98
TABLA 8. MUESTRA EL RESULTADO DE LA CAPACITANCIA PARA CADA UNO DE NUESTROS BIOCARBONES.	100
TABLA 9. RESULTADO DE LA CAPACITANCIA PARA CADA UNO DE NUESTRAS PARTÍCULAS.	108
TABLA 10. FICHA TÉCNICA DE LOS RESULTADOS DE LAS CARACTERIZACIONES REALIZADAS A LOS BIOCARBONES.	114
TABLA 11. FICHA TÉCNICA DE LOS RESULTADOS DE LAS CARACTERIZACIONES REALIZADAS A LAS PARTÍCULAS	115

ABREVIATURAS

Abreviatura	Significado
Ce Ni	Cerio níquel
CV	Voltamperometría cíclica
CCU	Celda de combustible de Urea
C_{dl}	Capacitancia
E	Potencial
EDS	Energía dispersiva de rayos X
E_p	Potencial pico
E_{pc}	Potencial pico catódico
E_{pa}	Potencial pico anódico
Hg/HgO/KOH	Electrodo de referencia de mercurio-óxido mercúrico.
I	Corriente
i_{pc}	Corriente pico catódico
i_{pa}	Corriente pico anódico
J	Densidad de corriente
KOH	Hidróxido de potasio
NHE	Electrodo normal de hidrógeno
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SSA	Área superficial específica
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TMS	Metales de transición
TPR	Reducción a temperatura programada
v	Velocidad de barrido
XRD	Difracción de Rayos X

GLOSARIO:

Cátodo: Electrodo en el que tiene lugar una reacción de reducción. En el caso de una pila es un polo positivo.

Ánodo: Electrodo en el que tiene lugar una reacción de oxidación. En el caso de una pila es un polo negativo.

Carbon Black o carbon vulcan: Material producido por la combustión incompleta de los productos derivados del petróleo. Es una forma de carbono amorfo con una relación superficie-volumen extremadamente alta.

Contraelectrodo: Permite el paso de corriente a través del electrolito sin influir en la medición.

Electrodo: Es un conductor eléctrico usado para hacer contacto con una parte no metálica de un circuito.

Electrodo de referencia: Es aquel cuyo potencial se mantiene constante independientemente del electrolito, por lo que se conoce su potencial respecto al electrodo de normal de hidrógeno.

Electrodo de normal de hidrógeno: Electrodo redox que forma la base de la tabla estándar de potenciales de electrodos. Su potencial absoluto se estima en 4.40 ± 0.02 V a 25 °C.

Electrodo de trabajo: Es en el cual se produce la reacción electroquímica a analizar, suelen modificarse con los materiales deseados mediante una tinta catalítica.

Electrolito: Cualquier sustancia que contiene iones libres que hace que su comportamiento sea el de un conductor eléctrico.

Membranas: La membrana determina el tipo de iones que fluyen a través de ella.

Potenciostato/ galvanostato: Instrumento de caracterización electroquímica y se utiliza para entender el efecto de cambios eléctricos en una reacción química.

Sobre potencial: Diferencia entre el potencial real necesario para iniciar una reacción de oxidación o reducción y el potencial obtenido a partir de la ecuación de Nernst.

Tinta catalítica: Suspensión homogénea formada por el catalizador a analizar, un diluyente y un adherente al electrodo generalmente nafion®.

RESUMEN:

El presente trabajo reporta la síntesis, caracterización fisicoquímica y electroquímica tanto de biocarbones a partir de residuos orgánicos de nopal (*Opuntia Leucotricha*), desechos de café (*Coffea arabica*) y hueso de mango Ataulfo (*Mangifera indica*) que se prepararon mediante la pirólisis a tres temperaturas, 600 °C, 750 °C y 900 °C, en dos atmósferas, N₂ y H₂. Así como partículas de cerio níquel sintetizadas por micro emulsión inversa de nitratos de cerio y níquel, variando la cantidad de níquel en un 3 %, 6 %, 9 %, y 12 %. Se espera que las partículas sintetizadas sean electroactivas para la reacción de oxidación de urea, mientras que los biocarbones pirolizados en la primer parte del presente trabajo serán utilizados como soportes de electrocatalizadores, como alternativa al negro de carbono, llamado comercialmente *Vulcan® XC 72*. Tanto los biocarbones como las partículas sintetizadas se caracterizaron mediante espectroscopía Raman y microscopía electrónica de barrido (SEM) para obtener información sobre su estructura química, tamaño y naturaleza morfológica respectivamente, en función de la temperatura y la atmósfera de pirólisis. Para evaluar el área superficial específica (SSA) se llevó a cabo una técnica de adsorción/desorción de N₂, la conductividad eléctrica se calculó a través de mediciones de conductividad de dos puntos. Por último, se realizaron voltamperometrías cíclicas (CV) para la evaluación de la actividad catalítica y la capacitancia de doble capa. Los resultados indicaron que el biocarbón de mango demostró las propiedades más altas entre todos los biocarbones, como una conductividad eléctrica de 8.3 S/cm⁻¹ a 900 °C en N₂, una superficie específica de 829 m²/g a 600 °C en H₂ y una capacitancia de ~300 mF/g a 900 °C en N₂. Los biocarbones de nopal y café exhibieron excelentes superficies específicas, hasta 767 m²/g a 600 °C en N₂ y 699 m²/g a 750 °C en H₂, respectivamente; no obstante, su conductividad eléctrica y capacitancia eran limitadas. Podemos observar, que las muestras con un 3 % de níquel parecen tener mejor comportamiento catalítico, por lo que se decidió utilizarlas para realizar la prueba de viabilidad, dichas pruebas revelaron que los materiales sintetizados fueron catalíticamente activos para la oxidación de urea en concentración 0.1 M en un medio de KOH 1 M, usando las partículas de Cerio con una concentración de Níquel al 3% como catalizador

y los biocarbonos de nopal y mango pirolizados en atmósfera de hidrógeno a 600° C.

ABSTRACT:

The present work reports the synthesis, physicochemical and electrochemical characterization of both biochars from organic residues of Nopal (*Opuntia Leucotricha*), Café waste (*Coffea arabica*) and Ataulfo mango (*Mangifera indica*) that were prepared by three-phase pyrolysis temperatures, 600, 750 and 900 °C, in two atmospheres, N₂ and H₂. As well as cerium-nickel nanoparticles synthesized by inverse micro emulsion of cerium and nickel nitrates, varying the amount of nickel by 3 %, 6 %, 9 %, and 12%. It is expected that the synthesized nanoparticles will be electroactive for the urea oxidation reaction, while the biocarbons pyrolyzed in the first part of this work will be used as supports for electrocatalysts, as an alternative to the carbon black commercially called *Vulcan XC 72*. Both the synthesized biochars and nanoparticles were characterized by Raman spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM) to obtain information on their chemical structure, size and morphological nature, respectively, as a function of temperature and pyrolysis atmosphere. To evaluate the specific surface area (SSA) a N₂ adsorption/desorption technique was carried out, the electrical conductivity was calculated through two-point conductivity measurements. Finally, cyclic voltammetry (CV) was performed to evaluate the catalytic activity and double layer capacitance. The results indicated that mango biochar demonstrated the highest properties among all biochars, such as an electrical conductivity of 8.3 S/cm⁻¹ at 900 °C in N₂, a specific surface area of 829 m²/g at 600 °C in H₂ and a capacitance of ~300 mF/g at 900 °C in N₂. The cactus and Café biochars exhibited excellent specific surfaces, up to 767 m²/g at 600 °C in N₂ and 699 m²/g at 750 °C in H₂, respectively; however, its electrical conductivity and capacitance were limited. In addition, it was observed that the samples with 3% cerium nickel seem to have better catalytic behavior, so it was decided to use these to carry out the viability test. These tests revealed that the synthesized materials were catalytically active for the oxidation of urea in concentration 0.1 M in a 1 M KOH medium, using 3% CeNi nanoparticles as a catalyst and Nopal and Mango biochars pyrolyzed in a hydrogen atmosphere at 600° C.

1 INTRODUCCIÓN:

El calentamiento global es, sin duda alguna, uno de los temas que como sociedad tenemos que abordar y, más aún, tomar medidas para disminuir sus efectos, que pueden ser: cambios climáticos extremos, aumento del nivel del mar, pérdida de biodiversidad provocada por aumento en la acidez del mar, la desertificación, incendios forestales o inundaciones provocadas por la modificación de los patrones naturales de precipitación, entre otros (Santiago Lastra et al., 2008), siendo una de las principales causas el uso desmedido de combustibles fósiles. Por tal motivo, desde hace años se han buscado alternativas para la producción de energía sin tener que depender de dichos combustibles (Sayed et al., 2019).

Por otro lado, históricamente, los residuos vegetales se acumulan al aire libre para facilitar su desecación lo que disminuye así su volumen; posteriormente, estos residuos pueden tener destinos tales como: transporte e incorporación al suelo de sembradíos como abono (Hossain et al., 2015); quema *in situ* o simplemente se dejan seguir con su curso de descomposición en vertederos, (SAGARPA, 2015). Sin embargo, cada una de estas opciones conlleva un riesgo, ya sea de contaminación del aire al recurrir a la quema o de salud al propiciar la aparición de fauna nociva que puede provocar enfermedades en los humanos (Moreno Marí et al., 2007; Polo & Guevara, 2001) y contaminar los mantos acuíferos (Polo & Guevara, 2001). Por lo que, el manejo inadecuado de estos desechos, está convirtiéndose en un problema en el entorno local de varias ciudades que no tienen la infraestructura apropiada para tratarlos y, donde la mayoría de los desechos orgánicos no suelen ser gestionados adecuadamente por los agricultores, lo que redundaría en la acumulación de desechos de origen orgánico (De Anda et al., 2021; Marin Armijos et al., 2018). Esto se convierte en un problema de contaminación a gran escala, no solo porque generan y emiten gases como dióxido de carbono (CO_2) y metano (CH_4), que son conocidos como gases de efecto invernadero, que es también causa del calentamiento global (Echeverri, 2006). Por lo que, es imperativo buscar una solución a esta problemática; la electroquímica, ciencia que estudia las transformaciones entre energía química y energía eléctrica (Chang, 2002), parece ser una de las alternativas para contribuir en la reducción de emisiones

de CO₂, por ejemplo, la electroreducción del CO₂ produce hidrocarburos con valor agregado que pueden ser empleados como combustible (Varela, 2013), además de que a través de la oxidación de alcoholes (Velázquez-Hernández et al., 2020) así como, la de urea es posible producir energía eléctrica mediante el empleo de un sistema electroquímico llamado celda de combustible. (Brijaldo et al., 2021; Oseguera-Amezcuca et al., 2014; Santiago, 2021.) Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos de conversión de energía, transformando la energía química de las reacciones en energía eléctrica de corriente continua, siempre y cuando se suministre combustible y oxidante (W. Zhou, 2004) y es aquí donde el combustible utilizado toma notoriedad en el presente trabajo pues aunque el combustible ideal es el hidrógeno, su utilización generalizada todavía requiere enormes esfuerzos porque sus tecnologías están en desarrollo (Z. Zhang et al., 2021), sin embargo existe la posibilidad de usar moléculas orgánicas portadoras de alto contenido de hidrógeno para la producción de energía eléctrica (Ye et al., 2018a). Una excelente opción es usar urea como combustible, más aun si esta proviene de efluentes de aguas residuales (Urbańczyk et al., 2016).

Por otro lado, el cerio (Ce) ha sido estudiado como opción alterna al platino para facilitar la reacción de oxidación de combustibles tales como alcoholes u otros compuestos como la urea, ya que presenta actividades catalíticas prometedoras para distintas aplicaciones, además de que es un material abundante y de costo mucho menor que el Platino (Thiagarajan et al., 2017). En cuanto a la sustitución de los soportes se han propuesto los biocarbones como alternativa al *Carbon Black - Vulcan XC 72R*[®].

La síntesis de biocarbón, no solo es amigable con el medio ambiente y económica, sino que también aporta valor agregado a los residuos orgánicos (Mohammadi et al., 2017). Según Lehmann y Joseph (Major et al., 2009), un biocarbón se define como un producto rico en carbono cuando biomasa como madera, estiércol u hojas se calienta en un recipiente cerrado en ausencia de oxígeno; este proceso también se conoce como pirólisis. La composición química de la materia prima de la biomasa, la temperatura y la atmósfera de la pirólisis son algunos de los factores que influyen significativamente en la naturaleza física y química del biocarbón (Major et al., 2009).

Algunas de las posibles aplicaciones del biocarbón es su uso en la producción de carbón activado, que puede usarse como supercondensador (Abioye & Ani, 2015), y en la remediación de suelos contaminados con metales pesados ya que el biocarbón, además de que pueden poseer una alta área superficial, actúa como soporte para permitir la dispersión de partículas metálicas en la superficie, reduciendo así su agregación. (Pereira Lopes & Astruc, 2021) Existe evidencia del uso de los biocarbones como soportes catalíticos para dispersar partículas metálicas como: paladio, oro y rutenio, usados para evaluar las propiedades catalíticas de la fase activa y la naturaleza del soporte de carbono en reacciones catalíticas de interés, como la hidrogenación de vainillina (Santos et al., 2020) . Por otro lado, Khataee reporta que han logrado soportar partículas de $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ y CuWO_4 en biocarbones provenientes de grasa de cerdo y desechos de leña, usados para la degradación del colorante naranja 29 (*Reactive Orange 29 -RO29*) (Khataee et al., 2019). Adicionalmente, los biocarbones se han empleado como soporte de catalizadores de Ru en la reacción catalítica de descomposición de amoníaco (Pei Fang NG et al., 2007), Por lo anterior, se propone al biocarbón como un excelente candidato para ser usado en el diseño de electrodos dentro de la electrocatálisis, como una alternativa al carbon Black - Vulcan XC 72R® empleado en los sistemas de producción de energía, como las celdas de combustible, sin recurrir a los combustibles fósiles.

En el presente trabajo de tesis se reporta la síntesis de partículas de cerio níquel, soportadas en biocarbones obtenidos a partir de desechos orgánicos, como una alternativa a las estructuras carbonosas comerciales, como es el caso del carbon black Vulcan® XC 72 (Sigma-Aldrich); que es comúnmente usado como soporte en la reacción de electrooxidación de urea. La principal ventaja es disminuir los costos de síntesis del electrocatalizador, puesto que el método de síntesis tanto de las partículas como del soporte es sencillo, amigable con el medio ambiente, y en particular en el caso del soporte de bajo costo además de dar una aplicación con valor agregado a residuos de origen orgánico.

2 JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS:

Uno de los principales retos a los que se enfrenta la ciencia y tecnología en nuestros días es el calentamiento global y con él la generación de energía sin depender de los combustibles fósiles. Por lo que se han realizado varias investigaciones sobre opciones que cumplan con dicho objetivo, como lo son las celdas de combustible, en particular las celdas para la producción de hidrógeno, mediante la electrooxidación de urea, las cuales requieren de un catalizador metálico, usualmente partículas de platino o metales preciosos, que suelen ser costosos y difíciles de sintetizar, por otro lado, necesitan ser soportadas en un material poroso como lo es el *Carbon Black - Vulcan XC 72R*[®].

El presente trabajo, se reporta la producción de biocarbones a partir de la pirólisis de desechos de nopal, hueso de mango y café, en atmósferas de hidrógeno y nitrógeno a tres temperaturas diferentes (600 °C, 750 °C y 900 °C), sin ningún tratamiento previo, o posterior a la pirólisis, los cuales serán usados como soportes catalíticos de las partículas de Cerio níquel sintetizadas por microemulsión inversa con una mezcla de cerio y un porcentaje de níquel de 3 %, 6 %, 9 % o 12% para la preparación de electrodos utilizados en experimentos de viabilidad en la electrooxidación de urea.

Los materiales obtenidos se caracterizaron mediante espectrometría Raman, microscopia electrónica de barrido, adsorción BET en un solo punto para obtener el área superficial específica; además, se determinó la conductividad eléctrica de cada muestra y se caracterizaron electroquímicamente por voltamperometría cíclica para evaluar su actividad catalítica y la capacitancia de la doble capa. Así mismo, las partículas sintetizadas se caracterizaron además mediante difracción de rayos X, EDS, TPR y Espectrometría de Masas de Plasma.

La actividad electrocatalítica de los materiales sintetizados fue evaluada en un sistema de tres electrodos utilizando el electrodo de Hg/HgO/KOH como referencia, como contra electrodo una red de platino y como electrodo de trabajo un electrodo de papel de carbono Toray[®] (Thermo Scientific Chemicals) al que se le deposita una tinta catalítica con las partículas de cerio con 3 % de níquel usando como soportes el biocarbón de mango y nopal sintetizados a 600 °C en atmósfera de H₂, como electrolito se usó KOH 1 M,

para probar su viabilidad en la reacción de electrooxidación de urea se le agrega urea al 1 M.

HIPÓTESIS:

Los biocarbones de nopal, mango y café, obtenidos de desechos orgánicos, presentan propiedades fisicoquímicas, eléctricas y electroquímicas comparables a las que presenta el *Carbon Black - Vulcan XC 72R*[®] para soportar partículas de níquel cerio para la electrooxidación de urea.

Los electrodos de óxido de cerio níquel obtenidos por microemulsión inversa y biocarbones obtenidos del nopal, mango y café, con propiedades fisicoquímicas similares a las del *Carbon Black - Vulcan XC 72R*[®], presentan una actividad electrocatalítica para la oxidación de urea con un sobrepotencial similar al óxido de Cerio con un porcentaje de níquel soportado en *Carbon Black - Vulcan XC 72R*[®].

OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN:

Demostrar que los electrodos de óxido de cerio con un porcentaje de níquel sobre biocarbones obtenidos a partir de nopal, mango y café presentan electro actividad catalítica hacia la oxidación de urea con base a sus propiedades fisicoquímicas y electroquímicas.

- •Obtener biocarbones mediante la pirólisis de desechos orgánicos de nopal, mango y café.
- Evaluar las propiedades fisicoquímicas y electroquímicas de los biocarbones preparados a partir de desechos orgánicos.
- Obtener y determinar las propiedades fisicoquímicas de las partículas de óxido de cerio y níquel sintetizadas por el método de microemulsión inversa.
- Determinar la actividad electrocatalítica de las partículas de Cerio y níquel soportadas en biocarbones de nopal, mango o café para la electrooxidación de urea.

3 ANTECEDENTES:

La catálisis medioambiental o procesos catalíticos enfocados en aplicaciones ambientales, han sido estudiada desde hace varios años por diversos autores, tanto para la eliminación de contaminantes provenientes de motores diésel (Guillén-Hurtado et al., 2015) como para la producción de energía (King & Botte, 2011).

3.1 Contaminación ambiental y producción de energía

La contaminación ambiental está estrechamente relacionada con la revolución industrial, pues la necesidad de energía inherente al desarrollo industrial con llevó a la explotación de los combustibles fósiles, dado que su combustión constituye una de las más grandes fuentes de emisión de gases de efecto invernadero (Segura & Arriaga, 2003). Sin embargo, no solo la contaminación del aire es la causante de la crisis ecológica a la que nos enfrentamos, sino también la contaminación en el agua y suelo. En particular, el agua suele estar contaminada con altas concentraciones de compuestos y/o elementos como el NH_4 (amonio), N (nitrógeno), Cl^- (cloro), el $\text{NO}_2\text{-N}$ (nitrógeno de nitrito) (Valles-Aragón et al., 2017; J. Zhou et al., 2016). Además, el principal componente de los desechos humanos o animales en la Tierra es la orina, que contiene alrededor del 3% de su peso de urea ($\sim 0.33 \text{ M}$), por lo que la cantidad de urea y sus derivados en nuestro medio ambiente está aumentando (Vedharathinam & Botte, 2012). Si la urea se oxida electroquímicamente en el ánodo se produce N_2 , mientras que en el cátodo se desprende hidrógeno puro que puede recolectarse como combustible valioso y se obtiene agua limpia como subproducto (RL & GG, 2011; Ye et al., 2018b).

3.2 Papel de los biocarbones en la contaminación ambiental

Los biocarbones tienen aplicaciones sumamente versátiles; por ejemplo, pueden usarse para la filtración y adsorción de contaminantes (Li et al., 2019; Prelac et al., 2023), producción de biofertilizantes (Herrera et al., 2018), o biocombustibles (Guida & Hannioui, 2020) y como rectificadores de suelos

(Sadowska et al., 2023) entre otras aplicaciones; por lo tanto, puede ser un excelente material que merece más investigación.

En la búsqueda de una aplicación directa para los desechos orgánicos, que además de ser económica, sea amigable con el medio ambiente, varios autores han planteado diferentes propuestas en donde puedan ser utilizados en la producción de biofertilizantes (Herrera et al., 2018), o biocombustibles (Guida & Hannioui, 2020). Así mismo, la síntesis de biocarbones es amigable con el medio ambiente, además de que no solo es económica, sino que da valor agregado a los desechos (Mohammadi et al., 2017) y sumamente versátil en su aplicación, desde la filtración y adsorción de contaminantes (Li et al., 2019), rectificadores de suelos (Hossain et al., 2015), desarrollo de carbones activados para aplicaciones como supercapacitores, (Abioye & Ani, 2015) remediación de suelos de metales pesados (O'Connor et al., 2018). Dado que las condiciones de pirolización repercuten directamente en la modificación de la superficie, del área superficial y conductividad eléctrica del material, al lograr optimizar estas tres propiedades en el proceso de pirólisis los biocarbones obtenidos pueden utilizarse como soportes de electrocatalizadores a base de partículas metálicas o bimetálicas para facilitar diferentes reacciones electroquímicas (Pereira Lopes & Astruc, 2021) como en el almacenamiento de energía, al usarse en celdas de combustible de hidrógeno o baterías (Rahman et al., 2020), inclusive en celdas de combustible microbianas como cátodos para la reducción de oxígeno usando biomasa a base de madera (Huggins et al., 2015).

Particularmente, se han realizado estudios sobre el uso de biocarbones como soportes catalíticos, con materiales activados mediante algún proceso químico o físico (Yahya et al., 2015), antes o después de la pirólisis, que aumenta el área superficial en valores que rondan entre los 543.7 m²/g y con una capacitancia alrededor de 221 F/g (Genovese et al., 2015). Sin embargo, existen autores que muestran que es posible utilizar biomasa como soporte catalítico sin necesidad de ningún tipo de activación obteniendo una área superficial alrededor de 16 m²/g tan solo modificando la temperaturas de pirólisis (Paquin et al., 2015).

3.3 Celda de combustible de urea (CCU)

La Celda de Combustible de Urea está compuesta de dos terminales metálicos, llamadas electrodos: ánodo y cátodo, separados y sumergidos en un electrolito (Soto Alegre, 2020). El combustible de urea suministrado en el ánodo se oxida electroquímicamente en moléculas de nitrógeno, dióxido de carbono y agua (Z. Zhang et al., 2021). Los electrodos presentan características particulares como: porosidad o área superficial altas, área electroquímicamente activa, ser inerte y un buen conductor (Hall, 1987) además de que es deseable que sean económicos (Martínez Baltazar, 2017). Para ello, suelen utilizarse partículas para aumentar el número de centros activos en la superficie (M.V. Martínez Huerta, 2016), comúnmente el platino (Pt) es el material usado (Martínez Baltazar, 2017) puesto que es un excelente material que presenta altos rendimientos, sin embargo, es un metal escaso y por ende resulta muy costoso lo que lo ha convertido en una opción inalcanzable para la mayoría de los laboratorios de investigación, más aún en la aplicación (Rabis et al., 2012). Por lo que, existen varios autores que proponen alternativas de menor costo entre ellos los materiales a base de níquel, que han resultado muy atractivos debido a su relativamente alta actividad catalítica, su abundancia en el planeta, lo cual repercute en su costo, además de que es respetuoso al medio ambiente (Sha et al., 2020), sin embargo, el níquel suele envenenarse fácilmente, lo que significa la pérdida o disminución de la actividad catalítica haciendo más lenta la reacción de oxidación (Y. Putri et al., 2021; Z. Zhang et al., 2021) lo que conlleva a tener corrientes y potenciales pequeños (Q. & G., 2007). Otro factor importante para el rendimiento y durabilidad de los electrocatalizadores, es el material de soporte que coadyuva en la dispersión del catalizador, así como, en el transporte de carga en los electrodos de la celda de combustible, por lo que debido a su alta distribución mesoporosa y buenas propiedades eléctricas, el *Carbon Black - Vulcan XC 72R*[®] ha sido empleado por excelencia como soporte de electrocatalizadores en el diseño de electrodos en estos dispositivos (Pérez-Rodríguez et al., 2018).

3.3.1 Generalidades y funcionamiento

El primer acercamiento a la oxidación de urea se realizó en la década de los 70's por Yao et al (Yao et al., 1972), utilizando una celda tipo sándwich que constaba de electrodos de platino, tanto para el ánodo como para el cátodo, además de una membrana de intercambio aniónico, dicha membrana es semipermeable y diseñada para conducir aniones pero rechazar gases como el oxígeno o el hidrógeno, a este sistema se le agregaron 5 mm de glucosa en buffer de bicarbonato bajo un flujo de aire (Wolfson & Yao, 1972). Mientras que dos átomos de N presentes en la urea se electrooxidan directamente a N_2 en el ánodo, se liberan seis electrones y son transferidos al cátodo a través del circuito externo, lo que resulta en la electroreducción de O_2 a OH^- en el cátodo. El OH^- generado actuará como portador de carga y migrará hacia el ánodo a través de la membrana para completar el circuito actual (Hu et al., 2020; Xu et al., 2016; Z. Zhang et al., 2021). El material de los electrodos es de gran importancia debido a que estos presentar más o menos resistencia eléctrica al paso de la corriente, lo que repercute en el valor del sobrepotencial, y aumentan la velocidad de reacción.

3.3.2 Diseño de electrodos en la celda de combustión de urea

Como se menciona en el apartado anterior, la acción de oxidación de urea es lenta por lo que se requieren catalizadores eficaces para promover el proceso de oxidación, que sean altamente activos y estables (Z. Zhang et al., 2021). Sin embargo, muchos de estos materiales suelen ser metales nobles o aleaciones de ellos, lo que conlleva a costos elevados (Roger et al., 2017; Xu et al., 2016). Investigaciones han demostrado que el níquel es un catalizador prometedor para la electrooxidación de la urea (Z. Zhang et al., 2021), puesto que tiene una actividad similar a estos materiales, como es el caso del platino, platino/carbono, rodio, etc. y al ser un material abundante en la naturaleza su costo es menor. Una estrategia eficaz es aumentar los sitios activos expuestos, para lo cual se proponen diferentes métodos para modificar las estructuras electrónicas y cristalinas para proporcionar sitios más catalíticamente activos en materiales a base de níquel, así como crear defectos, anclar pequeñas partículas como sensibilizadores, e inclusive se ha informado que el níquel

dopado con otro metal puede mejorar la actividad electrocatalítica (Y. M. T. A. Putri et al., 2021). En particular, la incorporación de especies basadas en elementos de tierras raras con metales de transición como el cerio y sus compuestos tales como el óxido de cerio, han tomado notoriedad, dado que tienen características especiales como capacidad para formar óxidos por hidrólisis o abstracción de oxígeno, llamada oxofilicidad, así como la capacidad de almacenamiento de oxígeno (W. Gao et al., 2019). En esta línea de acción Delaunay demostró que la difusión de átomos de níquel en una película de CeOx puede introducir más vacantes de oxígeno y facilitar la transferencia de masa (Yu et al., 2019).

3.3.3 Limitaciones

El principal inconveniente de las celdas de combustible de urea, es el hecho de que el mecanismo de reacción con electrodos de níquel o cerio con níquel no ha sido entendido o reportado en su totalidad (Kozitsina et al., 2009). Por otro lado, el uso de la membrana de intercambio imposibilita que la oxidación sea completa, además de que existe la formación de posibles intermediarios como el K_2CO_3 que se genera al reaccionar el CO_2 producido en la celda con dos moléculas de KOH, que al precipitarse obstruye la membrana dificultando el transporte iónico (Shi et al., 2017; H. Zhang et al., 2017).

3.4 Partículas metálicas en catálisis

Si bien es cierto, las celdas de combustible se perfilan como una excelente alternativa a la producción de energía limpia, con buena eficiencia, amigables con el medio ambiente y sin emisiones. Sin embargo, como cualquier otra tecnología tiene limitaciones o puntos a mejorar, una de las principales desventajas de operación es la velocidad de las reacciones de reducción - oxidación; que suele ser lenta, por lo que es necesario el uso de electrocatalizadores capaces de acelerar la velocidad de estas reacciones. Históricamente se ha utilizado platino sin embargo aquí nos encontramos con la primer limitante, las bajas reservas de este metal, lo cual repercute directamente en el costo, por lo que la combinación de metales puede resultar

en cambios importantes en sus propiedades magnéticas, eléctricas, ópticas y químicas distintas de las de sus metales originales, (Aguilar-Tapia & Zanella, 2018). Entre todos los catalizadores metálicos, los metales del grupo del platino son los componentes catalíticos más estudiados. Sin embargo, su baja disponibilidad y el alto costo limitan sus aplicaciones en procesos a gran escala (De et al., 2016a). Por lo que se han buscado alternativas de materiales que tengan propiedades similares y puedan realizar muchas de las mismas reacciones elementales.

Dado que el níquel tiene propiedades electrónicas similares a las del platino, su aplicación se explora ampliamente en reacciones similares, entre ellas a la catálisis. Estudios recientes reportan que el níquel y los compuestos a base de él muestran excelentes rendimientos en la oxidación de urea en solución alcalina (Bantignies et al., 2008). Sin embargo, un problema con los catalizadores a base de níquel es que éste a menudo se oxida parcialmente cuando se expone en la superficie del catalizador debido a su potencial de reducción relativamente bajo (S. De, J. Zhang et al., 2016), además de que tiende fácilmente a la desactivación (Romero et al., 2020), por lo que es necesario agregar un material que reduzca este fenómeno (Becerra et al., 2000).

Por otro lado, las partículas de cerio se han usado comúnmente como un catalizador de buena calidad para acelerar la combustión y controlar la contaminación por gases en los vehículos diésel (Bueno-López et al., 2005). En particular, el CeO_2 está cobrando gran importancia en las tecnologías emergentes para aplicaciones ambientales, dado que tiene una transferencia rápida y una gran capacidad de almacenamiento de oxígeno, lo que es útil para la actividad electroquímica (S. B. Khan et al., 2011). Adicionalmente, se puede observar en trabajos previos que las propiedades electroquímicas del carbono mejoraron al combinarse con partículas de CeO_2 haciendo de este material un candidato para dispositivos de almacenamiento de energía de alto rendimiento (Phokha et al., 2018).

El uso de partículas de cerio u óxido de cerio ha sido estudiado como agente reductor de NO por urea (Zeng et al., 2012), así como para la oxidación selectiva de CO mediante el método de combustión de urea-nitrato (Zeng et al., 2012), por lo que gracias a lo anterior podemos proponer nuestras partículas de cerio níquel para la oxidación de urea.

3.5 Biocarbones como soportes de electrocatalizadores.

Existen diferentes razones por lo que se agregan soportes a los electrocatalizadores. Por un lado, se ha documentado que el soporte catalítico controla la estabilidad de las fases activas así como la dispersión y el tráfico molecular hacia y desde los sitios activos (Carriazo et al., 2017), además de que su uso ejerce una enorme influencia en el desempeño del catalizador (Salazar-Oropeza et al., 2018). Otra razón poderosa es que el uso de un soporte carbonoso adecuado, reduce la cantidad necesaria de catalizador y en consecuencia el costo (Kim et al., 2006). Se ha reportado el uso de biocarbones en electro catálisis por varios autores (Lee et al., 2017; Pereira Lopes & Astruc, 2021).

3.5.1 Generalidades de los Biocarbones

Los biocarbones son el producto de la descomposición térmica de materiales orgánicos, llamados biomasa, a temperaturas elevadas y en ausencia de oxígeno (Escalante et al., 2016). El resultado es un producto sólido con alto contenido en carbono, el cual no tiene una forma definida a temperaturas de menores a 400 °C, pero a temperaturas aproximadas de 800 °C presenta una estructura de carbono turbostrático, es decir, que el material contiene láminas que se encuentran giradas (Escalante et al., 2016; V. Shanmugam et al., 2022). Sin embargo, ha sido definido de una manera más descriptiva por Shackley como: *“el sólido carbonoso poroso producido por la conversión termoquímica de materiales orgánicos en una atmósfera empobrecida en oxígeno que tiene propiedades fisicoquímicas adecuadas para el almacenamiento seguro y a largo plazo de carbono en el medio ambiente”* (Shackley et al., 2012). En este contexto, ha sido documentado a lo largo de los años, que la modificación tanto en la temperatura, atmósfera o velocidad de pirólisis, así como, las

propiedades de la materia prima puede afectar en las propiedades del biocarbón sintetizado (Ahmad et al., 2014), como son área superficial, la formación de macro y micro poros y, la presencia de grupos funcionales superficiales (Présiga-López et al., 2020). Sin embargo, existe menos evidencia si estos cambios en las condiciones de pirólisis modifiquen otras propiedades como la conductividad eléctrica o si exista alguna relación con la viabilidad de éstos para ser usados como soportes (Arnold et al., 2016; Pereira Lopes & Astruc, 2021; Santos et al., 2020).

3.5.2 Métodos de síntesis

Existen tres métodos principales para la obtención de biocarbones, la pirólisis, gasificación y la carbonización hidrotermal (Manyà et al., 2018). La pirólisis se puede dividir en dos grupos según el tiempo en el que se desarrolla: la llamada pirólisis rápida y la pirólisis lenta. La pirólisis rápida, utiliza un tiempo de síntesis en segundos, mientras que en la pirólisis lenta es de horas, inclusive días. Esta última, es la más usada para la producción de biocarbones pues el rendimiento es mayor que en la rápida (Ahmad et al., 2014).

3.5.3 Nopal, mango y café para la preparación de biocarbones.

Existen estudios previos sobre el uso del mango para la producción de biocarbones, (L. Zhang et al., 2020), sin embargo la mayoría de los reportes están enfocados en la eliminación de antibióticos como rifampicina (El-Azazy et al., 2023) así como precursor o aditivo del biodiesel (Rivas, 2020). Del mismo modo, existen trabajos en lo que se ha usado café para la síntesis de biocarbones para ser usados como combustibles (Tsai et al., 2012). Por último, el biocarbón procedente de nopal ha sido utilizado como fertilizante (Cruz-Méndez et al., 2021), bioadsorbente de metales pesados (Miretzky et al., 2008) inclusive para el diseño de supercapacitores, sin embargo el uso de alguno de estos desechos en electro catálisis aún está en desarrollo.

4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

4.1 Caracterización Fisicoquímica

4.1.1 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución utilizada para obtener en segundos información sobre las vibraciones moleculares de diversas sustancias químicas, permitiendo con ello su identificación (Sala, 1996) . El análisis por espectroscopía Raman se basa en la medición de la luz dispersada por un material sobre el cual se hace incidir un haz de luz monocromática (Láser) de frecuencia ν sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar (Ball, 2001). Cuando la luz incide sobre la muestra, parte de esta luz se dispersa. La mayoría de la luz dispersada tiene la misma energía (y por lo tanto la misma frecuencia) que la luz incidente. Sin embargo, una pequeña fracción de la luz dispersada tiene una energía diferente debido a las interacciones con las vibraciones moleculares. La luz dispersada presenta cambios en la longitud de onda respecto al haz incidente dependiendo de la estructura química de cada muestra, ver Figura 1. Esto también permite determinar la cantidad de sustancia en una muestra para su identificación, detectar vibraciones en moléculas y caracterizar fases puras y mezclas de minerales con un empaquetamiento atómico similar (Smith & Dent, 2019). La diferencia de energía entre los fotones incidentes y los dispersados se analiza con un espectrómetro óptico para generar el espectro vibracional denominado espectro Raman, el cual sirve no solo para identificarlo, sino para diferenciarlo, pues cada material tiene un espectro único. (Ball, 2001). Este espectro tiene picos máximos de intensidad llamados bandas Raman o de vibración que corresponden a una frecuencia de vibración específica de cada molécula y equivalen a la diferencia de energía entre la luz dispersa y la radiación incidente (Luna Rosas et al., 2015).

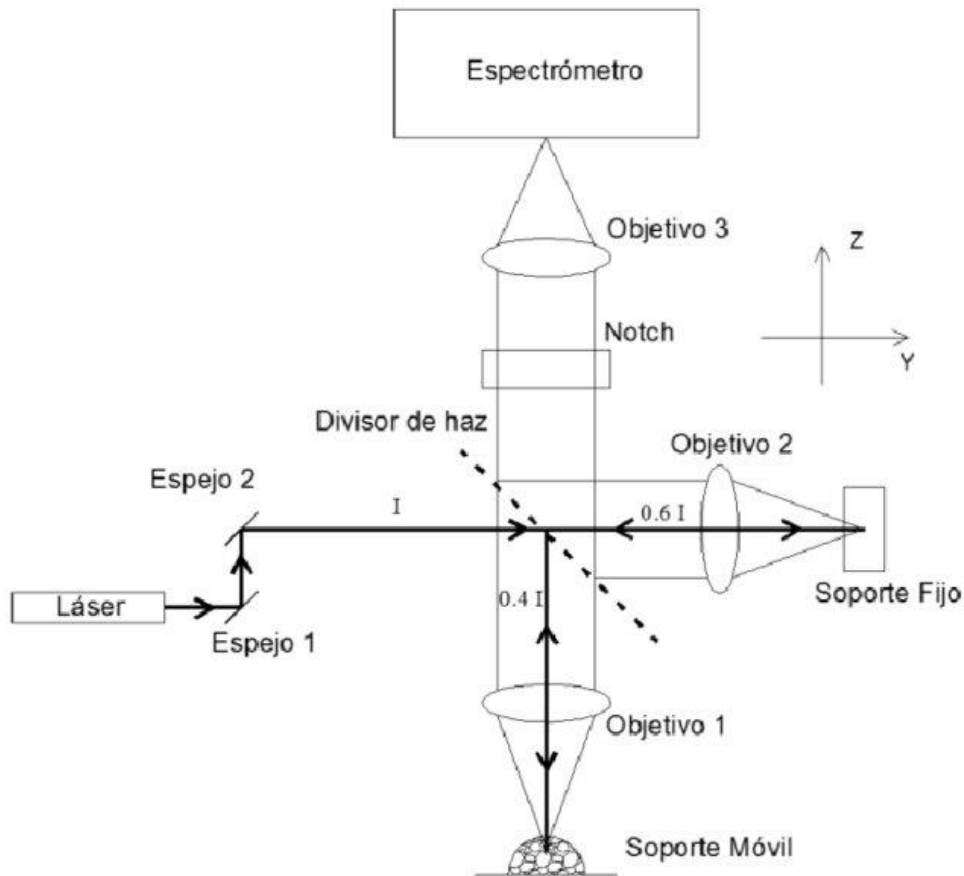


FIGURA 1. DIAGRAMA DE UN ESPECTROSCOPIO RAMAN EN CONFIGURACIÓN 180° FUENTE (QUIROZ CHANG & SÁNCHEZ, 2017).

Diversos autores han reportado (C. C. Zhang et al., 2022) que existen parámetros en el espectro Raman que nos brindan información acerca de grados de cristalización (Ferrari et al., 2003).

En particular, los picos o bandas, llamadas D que suele estar ubicada alrededor de los 1350 cm^{-1} y la banda G en los 1580 cm^{-1} , donde la posición de las bandas G y D, así como la intensidad de ellas da información sobre características de los materiales con estructuras carbonosas.

En el caso de la banda D, o de dispersión, está asociada al desorden estructural (Ferrari et al., 2003) aparece en estructuras gráficas menos ordenadas. Así mismo, tiene un origen relacionado con una pérdida de simetría debido al tamaño finito de los cristales de grafito, o por la vibración de estiramiento en

los enlaces hibridizados tipo sp^2 y sp^3 de los átomos de carbono (Dresselhaus et al., 2005; Dresselhaus & Eklund, 2000).

Por último, la banda G, llamada banda del grafito, es característica de materiales gráficos que han alcanzado un grado de cristalinidad, en el caso de que las muestras sean poco grafitizadas. La magnitud de esta banda corresponde a la vibración de estiramiento de enlaces carbono-carbono en materiales gráficos, y en materiales totalmente amorfos esta banda se ensancha y disminuye su intensidad, hasta llegar a desaparecer. (Dresselhaus et al., 2005; Dresselhaus & Eklund, 2000)

Existe una relación entre las intensidades de dichas bandas (I_D/I_G) que es usualmente usada como una medida de la extensión del desorden, y mediante la ley de Tuinstra-Koenig (Schuepfer et al., 2020) sabemos que es directamente proporcional al inverso del tamaño de los cristalitas en el plano. Un material gráfico tendrá una relación cercana a cero y por ende un ordenamiento cristalino mayor, así mismo si esta razón es cercana a 1 el material es amorfo o muy desordenado (Lucchese et al., 2010). Esta información nos ayuda a prescindir de una segunda caracterización como podría ser la difracción rayos X.

4.1.2 Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía de dispersada.

La microscopía electrónica de barrido, por sus siglas en inglés, SEM (Scanning Electron Microscopy) es una técnica de análisis topográfico, estructural y composicional (Clavijo, 2013) de semiconductores, partículas, catalizadores etc. (Mahajan & Mhaske, 2012; Ubonchonlakate et al., 2012) que utiliza la interacción de un haz de electrones, en lugar de un haz de luz para formar una imagen topológica de alta resolución, aproximadamente 1 nm de la superficie de los materiales (Abd Mutalib et al., 2017).

Esta caracterización requiere que las muestras sean conductoras, de no ser así, cada una de las muestras es recubierta con una capa de carbono o una capa delgada de un metal, principalmente oro para darle propiedades conductoras (Clavijo, 2013). La muestra es barrida con los electrones acelerados que viajan a través del cañón recorriendo el plano XY de forma que cubra el área de la

muestra que se desea observar (Nixon, 1971), después un detector de electrones recibe la respuesta del material al impacto de un haz de electrones, mostrando figuras en tres dimensiones, las cuales dependerán de la topografía de la superficie (Prías-Barragán et al., 2015), ver Figura 2. Por último el operador ajustara la nitidez y brillo hasta obtener una imagen nítida (Abdullah & Mohammed, 2019) .

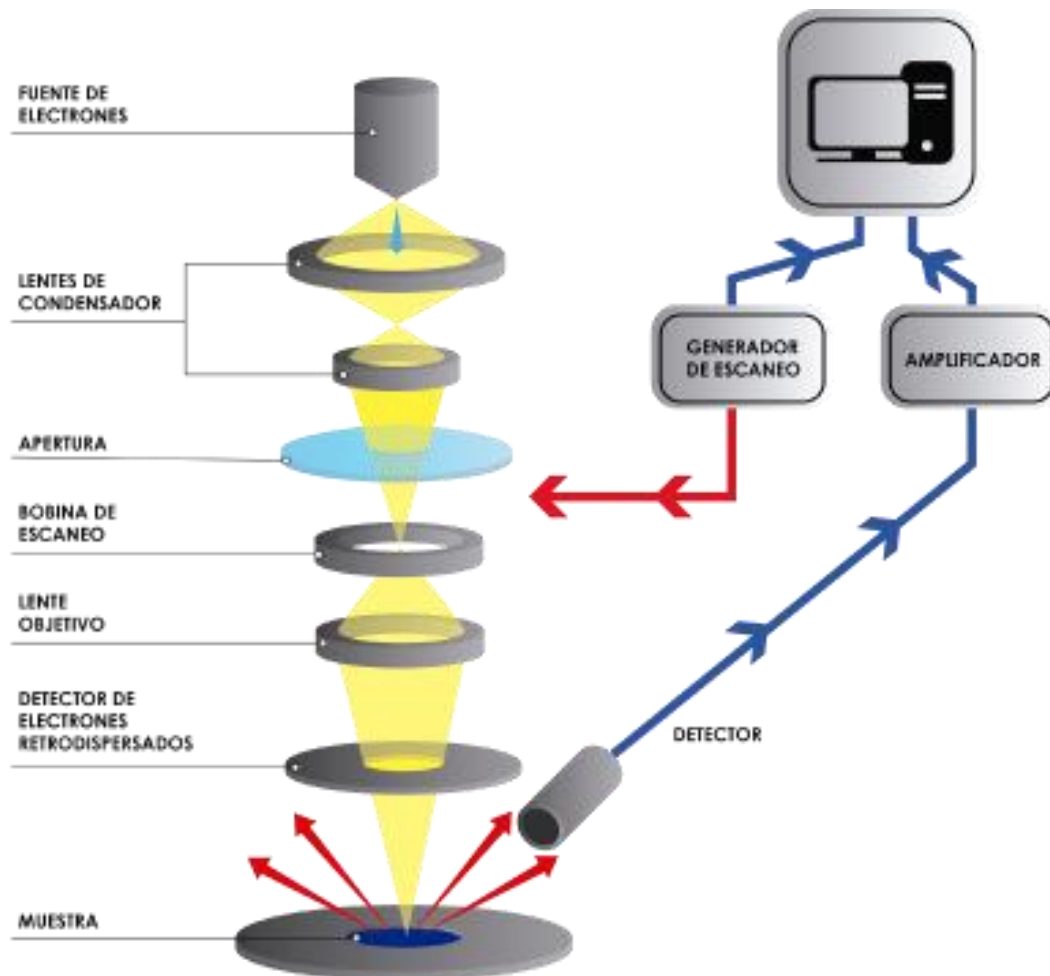


FIGURA 2. ESQUEMA DE UN MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO SEM. FUENTE: METALINSPEC.COM.MX.

La composición química y elemental de algunos de los materiales se evaluó utilizando un analizador de energía dispersiva de Rayos-X acoplado a SEM, para la estimación de la composición microscópica de las partículas en particular. Esta técnica no destructiva, llamada dispersión de energía de rayos X, o EDS, detecta los rayos X que emite el material excitado por un haz de

electrones enfocado en un área específica de la muestra (Ismail et al., 2019). Como el patrón o perfil de rayos X es diferente para cada elemento, podemos identificarlo de manera precisa e inmediata puesto que la medición de la intensidad de los rayos X proporciona el esquema de cuantificación colectando todos los rayos X producidos por la muestra y graficándolos en función de la energía. Así mismo, la posición de los picos y la intensidad de estos es proporcional con la cantidad del elemento en la muestra (Quintana Melgoza et al., 2017). Según el sistema de detección de esta radiación, ya sea en energía (mediante un detector de estado sólido) o en longitud de onda, la técnica se denomina, respectivamente, EDS o WDS. Las caracterizaciones se realizaron con el Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo Modelo Nova Nano SEM 200 Marca FEI con el Sistema acoplado de microanálisis de energía Dispersiva Marca Oxford Modelo INCA X-Sight.

4.1.3 Cálculo del área superficial específica mediante adsorción de N_2 a $-196^\circ C$

Cuando un sólido poroso, que llamaremos adsorbente, se encuentra en un recipiente cerrado y es expuesto a un gas, llamado adsorbato, a una presión y temperatura específica, el sólido comienza a adsorberlo incrementando su peso y disminuyendo la presión del gas en el recipiente, hasta que el sistema llega al equilibrio, donde la presión se hace constante (Guillén-Hurtado et al., 2015). La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se presenta en una isoterma de adsorción, (Brunauer et al., 1938) que nos da información sobre el volumen de gas adsorbido y nos permite calcular el área superficial del adsorbato. El método B.E.T., desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller, es el método más usado para conocer el área superficial (Somacescu et al., 2012), el cual se basa en el cálculo del número de moléculas del adsorbato, generalmente N_2 , necesario para cubrir la pared del sólido con una capa. A partir de la isoterma de BET, se puede calcular el número de moléculas necesarias para formar una monocapa, con lo que se puede estimar la superficie del adsorbente empleando el valor del área superficial ocupada por una molécula adsorbida (González-García, 2018).

A través de la relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger información sobre el área superficial

mediante una técnica de adsorción de un punto. El análisis de los datos arrojados por el equipo mostrado en la figura 3 permite diferenciar hasta tres posiciones de adsorción distintas en el gráfico TCD (detección de conductividad térmica) contra tiempo. Podemos identificar el pico de desorción de N_2 , el cual es utilizado para obtener área específica, al dividir el área bajo la curva del gráfico TCD vs. tiempo por el factor de corrección o de calibración del equipo y posteriormente dividiendo este valor entre la masa de material utilizado para la medición.



FIGURA 3. . IMAGEN DEL EQUIPO USADO PARA DETERMINAR EL ÁREA SUPERFICIAL MEDIANTE EL MÉTODO BET.

Las mediciones se realizaron utilizando un instrumento *ChemiSorb 2720*, *Micromeritics*, mostrado en la figura 3 a través del software *ChemiSoft TPx*.

4.1.4 Difracción de rayos X (XRD)

Desde su descubrimiento por von Laue en 1912, la cristalografía de rayos X se ha utilizado para la identificación de compuestos cristalinos, así como ordenamiento y espaciado de los átomos en materiales cristalinos (Skoog et al., 2015). Al igual que con los otros tipos de radiación electromagnética, la

interacción entre los rayos X y los electrones de la muestra que atraviesa da lugar a una dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno de un cristal o material ordenado tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas), ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación (Zubieta, 2010).

Para que la difracción de rayos X se lleve a cabo tiene que cumplirse:

- Que el espaciado entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación.
- Que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular (Skoog et al., 2015).

Cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único, lo que nos permite determinar su identidad y composición química. Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos (Arai et al., 2006). Estos inciden sobre el sólido sujeto a estudio, la interacción entre los rayos X y los electrones de la materia que atraviesa dan lugar a una dispersión. Al producirse la dispersión tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación (Terzano et al., 2019). Debido a la periodicidad de los átomos, puede ocurrir que las ondas dispersadas se encuentren en fase y se refuercen, dando origen al fenómeno de difracción (Sugawara & Nikaido, 2014). Dicha difracción da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la ley de Bragg.

$$n\lambda = 2d \sin\vartheta \quad (1)$$

Donde:

n es un número entero,

λ es la longitud de onda de los rayos X,

d es la distancia entre los planos de la red cristalina y,

ϑ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

Esta ley postula que cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal, formando un ángulo θ , una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie; la porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, nuevamente una fracción es dispersada y así sucesivamente con cada capa hasta la profundidad de aproximadamente 1000 nm, (Terzano et al., 2019). Los difractómetros de rayos X están constituidos por tres componentes fundamentales: El tubo de rayos X, un porta muestra y un sensor de detección de rayos X, así como el colimador que es el encargado de homogeneizar las trayectorias de los rayos, ver Figura 4.

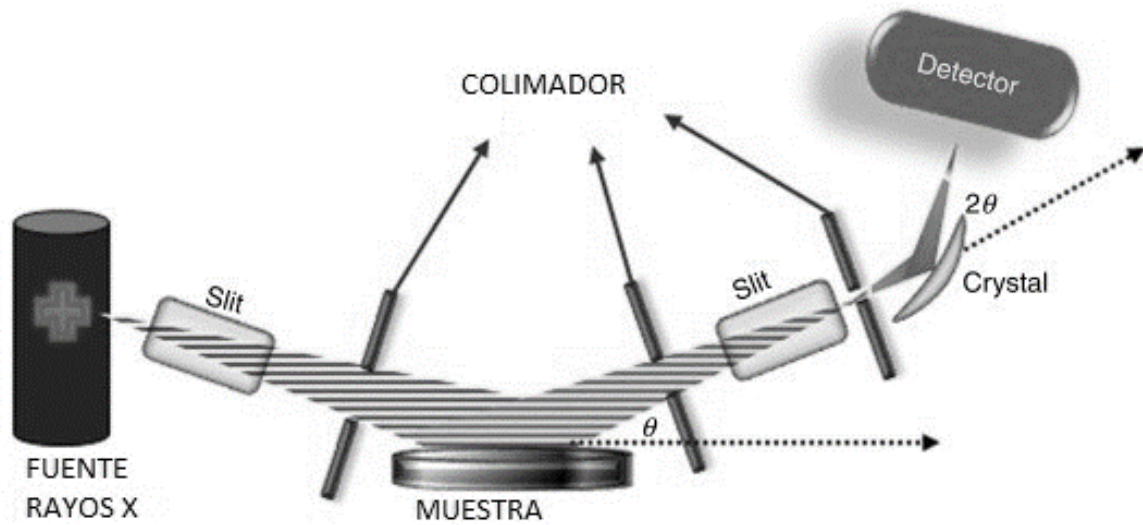


FIGURA 4. DIAGRAMA DE UN DIFRACTÓMETRO DE RAYOS X. FUENTE: (GUMUSTAS ET AL., 2017)

El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz (Dorhout, 1998). Los patrones de difracción registrados contienen contribuciones aditivas de varias características micro y macro estructurales de una muestra como lo es el análisis de fase cualitativo. Por otro lado en función de la intensidad máxima del pico, se puede obtener información sobre la estructura cristalina: como posiciones atómicas, factor de temperatura u ocupación, así como análisis de fase cuantitativa. Adicionalmente, la forma del pico brinda información sobre micro deformaciones y tamaño de los cristalitas (Epp, 2016). Dado que es una

técnica muy rápida, fácil, no destructiva y requiere menos tiempo de preparación de muestras suele ser una de las principales técnicas de caracterización (Pandey et al., 2021).

Las muestras se enviaron para su caracterización mediante difracción de rayos X en un equipo **Bruker D8-Advance** con espejo Göebel que cuenta con cámara de alta temperatura (hasta 900 °C), con un generador de rayos-X kristalloflex K 760-80F (Potencia: 3000 W, Tensión: 30 KV y Corriente: 15 mA) provisto de un tubo de RX con ánodo de cobre, el barrido se realizó desde los ángulos $2\theta = 10$ hasta 90° .

4.1.5 Espectrometría de masas por plasma de acoplamiento inductivo

La espectrometría de masas con plasma acoplado por inducción, también denominado ICP MS, por sus siglas en inglés es altamente sensible y capaz de determinar de forma cuantitativa la gran mayoría de los elementos presentes en la tabla periódica siempre y cuando tengan un potencial de ionización menor que el del argón (Montes Bayón, 1999); es una técnica analítica instrumental basada en el uso de una fuente de ionización de alta temperatura (ICP) acoplada a un espectrómetro de masas (Fleischer et al., 2017).

Las partes principales del equipo son el Plasma Acoplado Inductivamente (ICP), dónde se generan los cationes que se analizarán, y el Espectrómetro de Masas (MS) que actúa como filtro de masas. La muestra, en forma líquida, es transportada por medio de una bomba peristáltica hasta el sistema nebulizador donde es transformada en aerosol gracias a la acción de gas argón a alta temperatura (6000 K a 10000 K). Dicho aerosol es conducido a la zona de ionización que consiste en un plasma generado al someter un flujo de gas, comúnmente argón, a un campo magnético. En estas condiciones, los átomos presentes en la muestra son ionizados. Los iones pasan al interior del filtro cuadripolar a través de una interface, cuya función es permitir que el plasma y el sistema de lentes puedan coexistir; así como que los iones generados por el plasma, a altas temperaturas y presión atmosférica, pasen a la región de las lentes, a temperatura ambiente y alto vacío, después son separados según su

relación carga/masa. Cada una de las masas sintonizadas llega al detector donde se evalúa su abundancia en la muestra (Hussein, 2023), ver Figura 5.

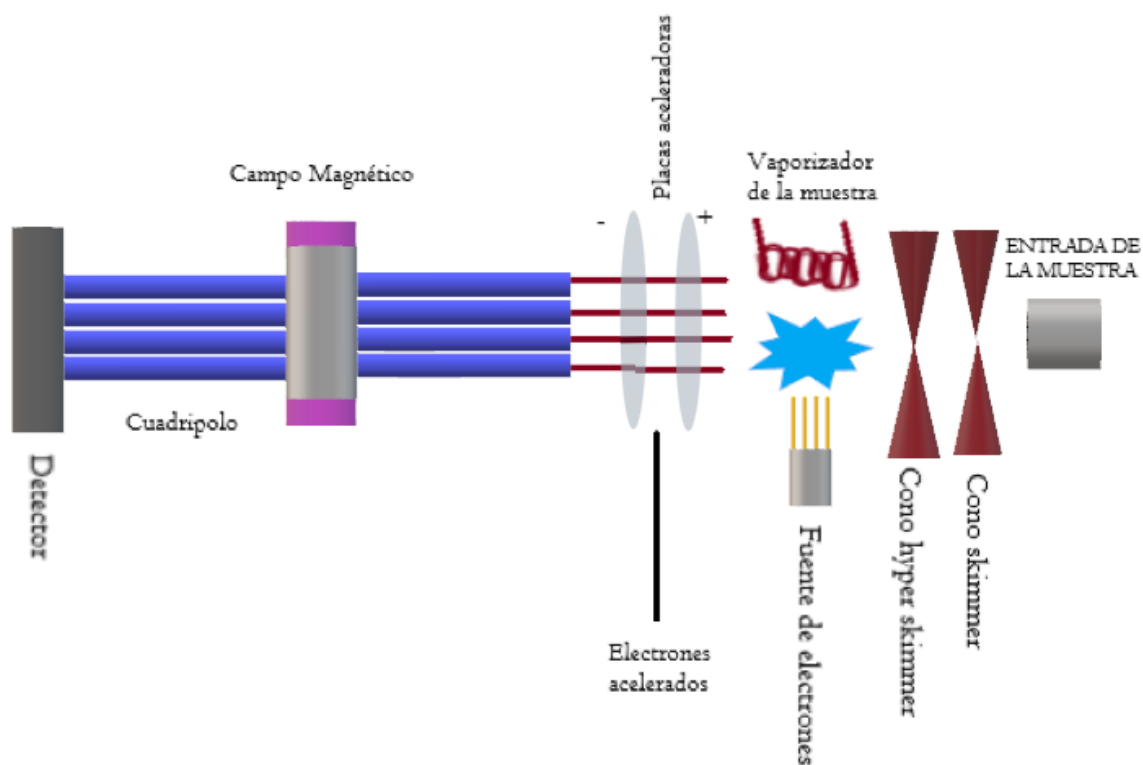


FIGURA 5. DIAGRAMA ESPECTROMETRÍA DE MASAS POR PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO.

La concentración de elementos es proporcional al número de iones detectados. Las concentraciones pueden ser determinadas mediante una curva de calibración externa o por dilución isotópica. La ventaja principal de esta técnica es que puede ser utilizado en muchos campos, pero es más utilizado cuando los elementos a identificar son de un límite inferior muy bajo de un metal en una muestra. Puesto que a diferencia de las otras técnicas descritas que leen partes por millón, esta técnica es capaz de hacerlo en partes por billón o por trillón, lo que la hace excelente para materiales aun con trazas muy pequeñas (Hussein, 2023). Las muestras se procesaron en un espectrofotómetro de emisión con plasma de acoplamiento inductivo, Marca: **Perkin Elmer, Modelo: Optima 7300 DV** (con visión dual) propiedad de la Universidad de Alicante.

4.2 Reducción a temperatura programada (TPR)

Las técnicas a temperatura programada, (TPR, TPD, TPO) son aquellas que analizan las variaciones sufridas por un catalizador al modificar la temperatura. La técnica TPR no depende de las propiedades físicas del material sino de las especies que experimentan cambios en su estado de oxidación es ampliamente utilizado en catálisis para la caracterización química de sólidos, cuando éstos son óxidos metálicos susceptibles a la reducción. Así mismo, esta técnica ayuda a identificar el número y tipo de especies reducibles presentes en el catalizador, la temperatura de reducción del metal y las interacciones de éste con el soporte, además a determinar la reducibilidad y la temperatura de reducción del catalizador. Se lleva a cabo mediante reducción con una mezcla gaseosa, normalmente H_2/N_2 en función de la temperatura de reducción del metal que se desea analizar (Unsihuay et al., 2016) al mismo tiempo que la temperatura del sistema se incrementa de manera lineal.



FIGURA 6. IMAGEN DEL EQUIPO DE REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA

Un perfil de reducción, también llamado termograma, consiste en una serie de picos donde cada uno de ellos representa un proceso distinto de reducción que lleva implicado un componente específico del sólido que es determinada por la naturaleza del componente, y el área del pico refleja la concentración de este en el sólido (Villanueva, 2014). A partir del termograma se pueden identificar las diferentes etapas que tienen lugar durante la reducción y se puede determinar el grado de reducción en función del tiempo para varias temperaturas. Así mismo la posición del pico es determinada por la naturaleza de los componentes presentes en nuestras muestras.

Adicionalmente el grado de reducción (α) puede calcularse si conocemos el peso inicial de muestra (W_0), el peso de la muestra a la temperatura t determinada (W_t) y el peso final de la muestra después de la reducción (W_f)

$$\alpha = \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_f} \quad (2)$$

Este cálculo proporciona una medida de cuánto se redujo el peso de la muestra durante el proceso de reducción a la temperatura determinada. El valor de α estará entre 0 y 1, donde 0 indica que no hubo reducción de peso y 1 indica una reducción completa del peso inicial.

Esta caracterización se realizó en un equipo un *ChemiSorb 2720, Micromeritics* el cual fue controlado mediante el software ChemiSoft TPx. El análisis de las muestras se realizó desde 25 °C hasta una temperatura de 1050 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹ con un flujo de 30 ml min⁻¹ de mezcla de gas H₂/Ar al 10 %.

4.3 Cálculo de la conductividad eléctrica

El cálculo de la conductividad eléctrica es sin duda una de las caracterizaciones clave en catálisis. Según la teoría de Mrozowski y Holm (Mrozowski, 1979) la conductividad depende de la estructura atómica y molecular del material que conduce la electricidad, así como de la distancia entre las partículas y de su tamaño medio, (Verhelst et al., 1977), lo cual significa que la variación de la conductividad eléctrica (σ) está relacionada con la presión que se ejerce en un material, lo que afecta la distancia entre partículas, hasta el punto de

encontrar una tendencia o un valor límite. Puesto que nuestro material se ve obligado a estar en un arreglo de empaquetamiento más denso aumentando de esta manera la conductividad (Sánchez-González et al., 2005). Sin embargo, al no tener un material sólido o en bulto que nos permita conectar los extremos del material a una diferencia de potencial V que a su vez produzca una corriente eléctrica I en el interior de éste, obteniendo la lectura de la resistencia del material, es necesario confinarlo a un área reducida, mediante la compresión o encapsulamiento, por lo que con la finalidad de mantener nuestros materiales en una área geométrica bien definida fue necesario diseñar una celda similar a la reportada por (Arnold et al., 2016; Kane, Warnat, et al., 2021). En dicha celda, se comprime el material hasta formar una pastilla con la ayuda de dos partes cilíndricas con una base amplia (2cm) y un pistón de acero inoxidable de 7.6 mm de diámetro que puede moverse en dirección vertical a través de un tubo de acrílico transparente graduado, que permite agregar material de cada muestra. Véase la Figura 7.

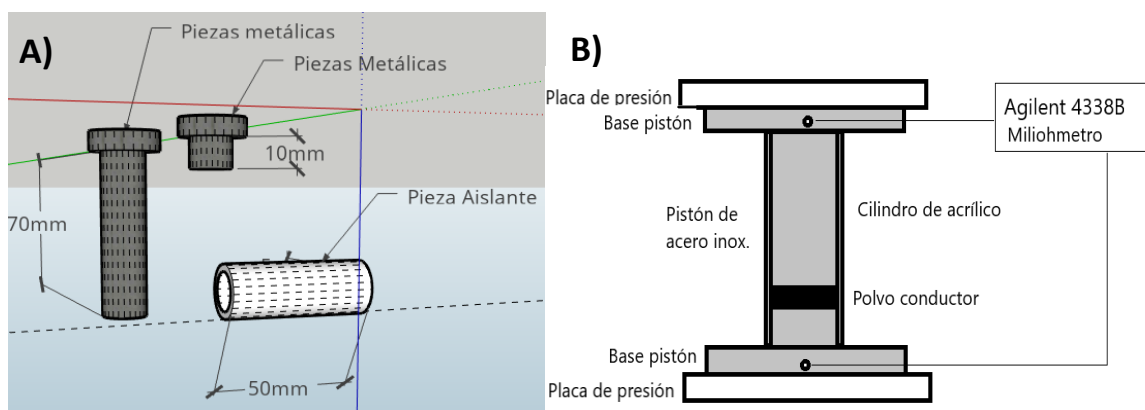


FIGURA 7. A) PARTES DE LA CELDA DISEÑADA, B) CELDA ENSAMBLADA PARA LA MEDICIÓN DE CONDUCTIVIDAD DE LOS BIOCARBONES FUENTE: (GARCÍA-ROCHA ET AL., 2023).

El extremo inferior del cilindro está cerrado herméticamente por una base de acero inoxidable, a su vez cada uno de los extremos de la celda se conectan a un milímetro *Agilent modelo 4338B* mientras se ejerce presión mediante una prensa hidráulica marca *Carver modelo 4386*, Figura 8, para prensar el material estudiado a diferentes presiones de: 62 kPa, 124 kPa, 206.9 kPa, 248.2 kPa, 289.6 kPa, 413.7 kPa, 517.1 kPa y 620.5 Kpa, hasta comprimir nuestros materiales a un gránulo de 1 mm de espesor con 620 kPa con un área

transversal correspondiente al diámetro del tubo acrílico para obtener datos comparables y reproducibles (Hoffmann et al., 2019a).



FIGURA 8. MONTAJE DE LA CELDA DE CONDUCTIVIDAD FABRICADA PARA LA MEDICIÓN DE 4 PUNTAS.

Al obtener el valor de la resistencia de cada una de nuestras muestras podemos calcular de manera indirecta su conductividad, pues sabemos que es la inversa de la resistividad, que a su vez está relacionada con la resistencia, la superficie y longitud del material confinado. Esto se expresa matemáticamente mediante la ecuación 3

$$\rho_Z = \frac{1}{\sigma} = R \frac{A}{L_0} \quad (3)$$

Donde ρ es la resistividad

σ es la conductividad

R es la resistencia

A es el Área de la sección transversal del material comprimido

L_0 es el espesor del material comprimido.

Y finalmente podemos calcular la conductividad usando la ecuación 4:

$$\sigma = \frac{1}{\rho_z} \quad (4)$$

4.4 Caracterización electroquímica

Como parte de las caracterizaciones necesarias para la identificación de materiales se realizaron estudios electroquímicos, principalmente por voltamperometría cíclica. La voltamperometría cíclica es una técnica electroquímica donde se aplica un determinado potencial eléctrico a un electrodo de trabajo sumergido en una disolución que contiene una especie electro activa y se mide la intensidad de corriente que circula por este electrodo. Esta técnica se basa en aplicar un barrido de potencial al electrodo de trabajo tanto en el sentido directo como en el inverso, conocido como barrido triangular (Joshi & Sutrave, 2018) mostrado en la Figura 9.

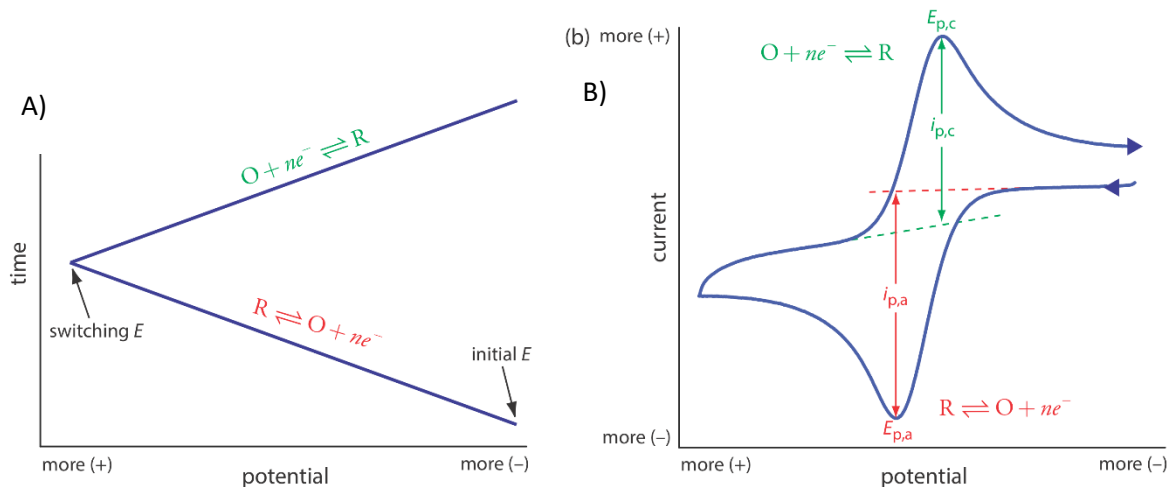


FIGURA 9. A) SEÑAL CÍCLICA DE POTENCIAL. B) VOLTAMPEROGRAMA CÍCLICO RESULTANTE CON LA MEDICIÓN DE LAS CORRIENTES PICO Y LOS POTENCIALES MÁXIMOS.

El ciclo finaliza a un valor de potencial que coincide con el valor de potencial inicial. Dos valores de importancia para el análisis del proceso de óxido reducción, son las corrientes obtenidas en los máximos, llamados corriente de pico anódico ($i_{p,a}$) y corriente de pico catódico ($i_{p,c}$), respectivamente, ver Figura 9. Para analizar el comportamiento de la corriente que circula por el sistema a medida que se modifica el potencial del electrodo, es necesario

emplear un sistema de tres electrodos: uno de trabajo, donde se deposita una tinta de cada uno de los materiales, uno de sulfatos de 0.644 mV como referencia y el llamado contraelectrodo, que suele ser un alambre de platino enrollado o en forma de red. Estos experimentos se realizaron en una celda electroquímica convencional de tres electrodos, como la mostrada en la Figura 10 a) que se llena con un electrolito soporte en (H_2SO_4) a una concentración de 0.5 M una vez localizados cada uno de los electrodos en las cavidades de la celda, como se muestra en la Figura 10A) se conectan al Potenciostato/Galvanostato *VersaSTAT 3*. Figura 10B)

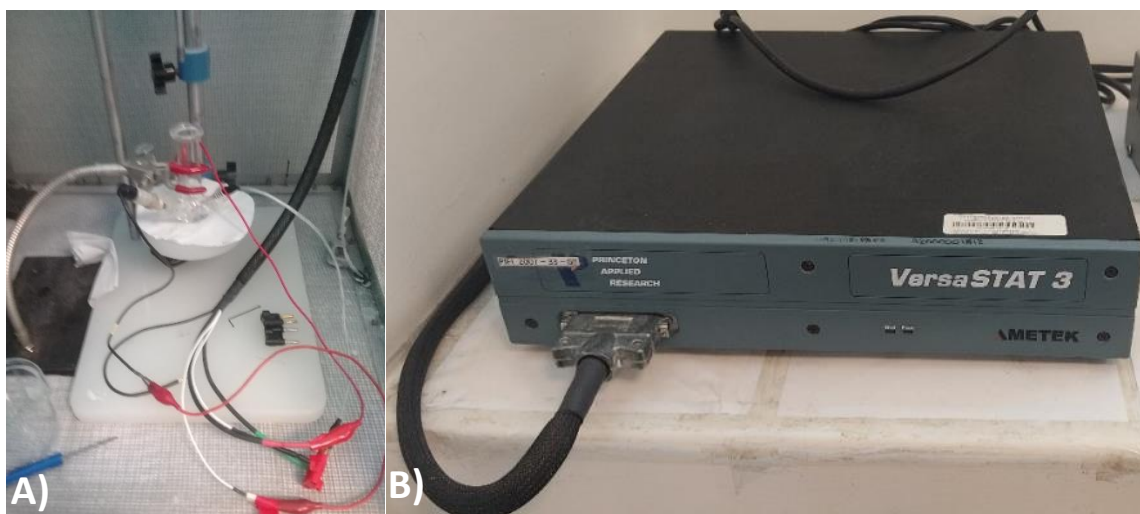


FIGURA 10. MONTAJE EXPERIMENTAL PARA LOS ESTUDIOS ELECTROQUÍMICOS, A) CELDA ELECTROQUÍMICA DE TRES BOCAS B) POTENCIOSTATO VERSASTAT3.

Los experimentos realizados con esta técnica permiten, además de evaluar el perfil electroquímico de cada uno de nuestros materiales, conocer la capacitancia de los materiales preparados.

5 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El presente trabajo consta de dos partes experimentales que se desarrollaron paralelamente, en la primera se sintetizaron biocarbones mediante la pirólisis de desechos de café, nopal y hueso (endocarpio) de mango a tres temperaturas diferentes (600 °C, 750 °C y 900 °C) en dos atmósferas de pirólisis (H₂ y N₂), cuyo procedimiento y resultados se han publicado en el artículo titulado: “*Effects of heat treatment on the physicochemical properties and electrochemical behavior of biochar for electrocatalyst support applications*” (García-Rocha et al., 2023). Por otro lado, se sintetizaron partículas de níquel cerio que se usaron para la electrooxidación de urea. Por lo que, está sección está dividida en dos subsecciones: La metodología para la síntesis de biocarbones y la referente a la síntesis de las partículas metálicas.

5.1 Síntesis de biocarbones.

Después de analizar los desechos orgánicos que son más comunes en nuestro entorno se decidió usar desechos de café y nopal, sin embargo, al revisar en la bibliografía se encontró que México suele producir en promedio alrededor de 1.6 millones de toneladas de mango (Ehsani & Parsimehr, 2020; SADER, 2017) por lo que se decidió agregarlo también. Los desechos de nopal (*Opuntia Leucotricha*) y de hueso (endocarpio) de mango Ataulfo (*Mangifera indica*) se recolectaron en el mes de mayo, y el desecho de café (*Coffea arábica*) se obtuvo directamente del filtro de la cafetera, una vez terminado el proceso de percolado convencional.

5.1.1 PREPARACIÓN DE LOS PRECURSORES DE BIOCARBÓN.

Para iniciar la síntesis de los biocarbones, los residuos orgánicos no recibieron ningún tratamiento previo. En particular, el hueso (endocarpio) de mango se lavó con abundante agua para retirar cualquier resto de fruta, el nopal se lavó y se retiraron las espinas, el café no se lavó ni se sometió a ningún procedimiento de limpieza. Cada uno de los materiales se secó a temperatura ambiente por una semana, Figura 11.

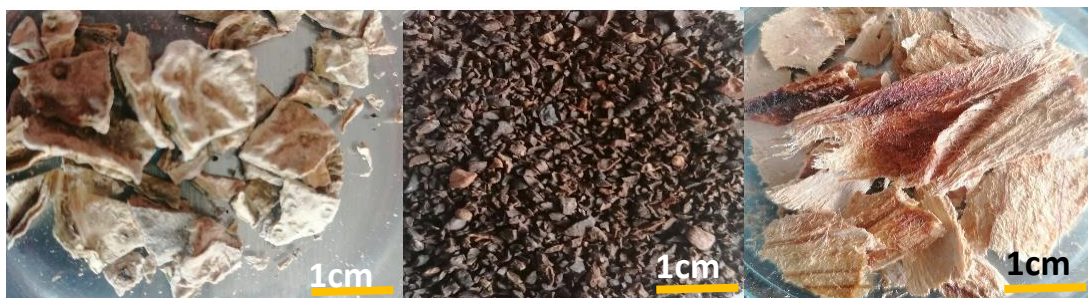


FIGURA 11. IMÁGENES DE MUESTRAS DE BIOMASA SECA (A) NOPAL, (B) CAFÉ Y (C) MANGO, PREVIO A LA PIRÓLISIS.

Una vez finalizado el tiempo de secado cada uno de los desechos se colocó en una estufa de laboratorio marca Grieve modelo LW-201C a 80 °C durante 24 horas antes de iniciar la pirólisis con la finalidad de secarlos y reducir al máximo la humedad.

La pirólisis se realizó siguiendo el método reportado por Quintana Melgoza (Quintana Melgoza et al., 2017) . Para ello, cada uno de los residuos se pirolizó depositando una muestra de cada uno en tubo de cuarzo de 3 cm de diámetro y 55 cm de longitud que a su vez se ingresó en un horno tubular horizontal *barnstead 21100* (Figura 12), al cual se suministró un flujo de 120 cm³/s, de H₂ o de N₂, en cada una de las tres diferentes temperaturas (600 °C, 750 °C y 900 °C). Cada uno de ellos se pirolizó con una rampa de 10 °C/min hasta alcanzar la temperatura programada, esta temperatura se mantuvo constante durante 1 h, pasado este tiempo el flujo de gas se suspendió. Las muestras pirolizadas se enfriaron a temperatura ambiente, y se retiran del horno para evitar la formación de ceniza.

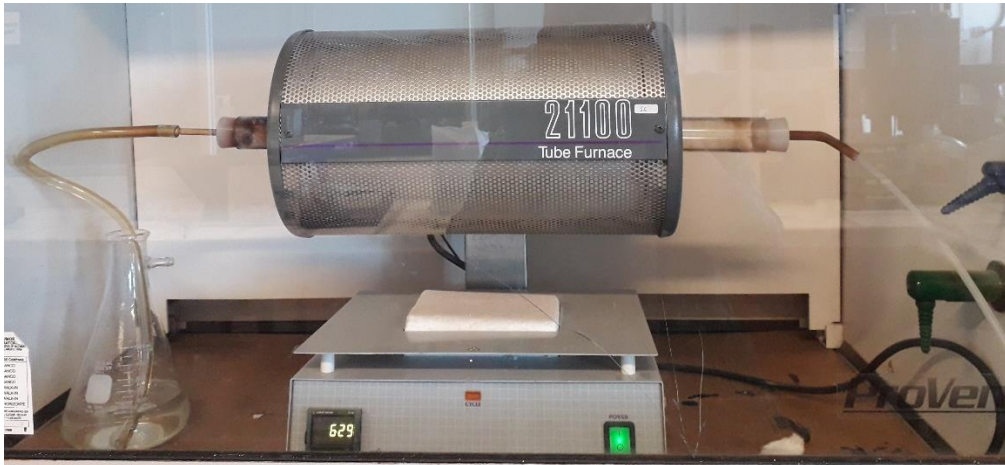


FIGURA 12. HORNO TUBULAR HORIZONTAL BARNSTEAD 21100 UTILIZADO PARA PIROLIZAR LOS MATERIALES.

Este proceso se repitió para cada uno de los desechos orgánicos: nopal, desecho de café y finalmente para el mango. Una vez que los materiales pirolizados se retirarán del reactor se trituran en un mortero de agatha y finalmente en un molino de bolas *Fritsch pulverisette 23* a 30 oscilaciones por segundo durante 20 minutos para reducir el tamaño de grano al máximo, Figura 13, lo cual es deseable para la mayoría de las caracterizaciones.



FIGURA 13. IMAGEN DE LOS DESECHOS DESPUÉS DEL PROCESO DE PIROLISIS Y MOLIDO.

5.2 Síntesis de las partículas

5.2.1 Síntesis de las Partículas de cerio níquel

El objetivo de la estancia en la Universidad de Alicante (UA) fue sintetizar partículas de cerio con níquel, cobalto o hierro, sin embargo se optó por trabajar solo con las partículas de cerio y níquel, por lo que se sintetizaron

cinco muestras de partículas manteniendo en nitrato de cerio en cada una de ellas, variando la concentración de los nitratos de níquel, cobalto y hierro mediante el método de microemulsión inversa.

La microemulsión se forma gracias al empleo de surfactantes como lo es el Tritón, que forman micelas en cuyo interior queda confinada la fase líquida que contiene al precursor y actúa como un micro o nanoreactor (Liu et al., 2006). Este método consiste en hacer dos mezclas por separado, en la primera que llamaremos 1 de ahora en adelante, se agregaron 228 g de n-heptano, 74 g del surfactante triton X-100 y 58 g de hexanol, estas cantidades se mantienen constantes en cada una de las síntesis, por último, agregamos 20 ml de agua en donde se disolvieron 4 g de una mezcla del nitrato de cerio con los nitratos de níquel variando el porcentaje de este último en un 3 %, 6 %, 9 % y 12 % con respecto al nitrato de cerio. En la segunda mezcla que llamaremos simplemente 2, colocamos las mismas cantidades que en la mezcla anterior, pero sustituimos los precursores metálicos y el nitrato de cerio por un agente precipitante, por lo que en los 20 ml de agua disolvieron 13.6 g hidróxido de tetrametilamonio, teniendo el arreglo que se muestra en la Figura 14.



FIGURA 14. MEZCLAS: 1 DERECHA Y 2 IZQUIERDA, PREVIO A LA AGITACIÓN MAGNÉTICA.

Ambas microemulsiones se mantienen en agitación vigorosa (aproximadamente a 1300 rpm) por separado durante 5 min, Figura 14, y después de este tiempo se mezclan en un matraz y se mantienen bajo agitación vigorosa a 1300 rpm, durante 24 h. En este tiempo podemos observar que la mezcla pasa de un color café oscuro hasta llegar a un amarillo brillante como se observa en la Figura 15.



FIGURA 15. MEZCLAS A Y B EN AGITACIÓN MAGNÉTICA VIGOROSA, A) AL INICIO Y B) DESPUÉS DE 24 HORAS.

Una vez que transcurrieron 24 horas la mezcla se centrifugó en un equipo marca *Xiang-Yi Cence* a 3000 rpm durante 6 min, se lavó con etanol dos veces, con la finalidad de eliminar el surfactante. Después de la centrifugación se obtiene una solución con una fase líquida y una sólida como se muestra en la Figura 16A), la fase líquida se decantó para solo conservar la parte sólida, Figura 16B).

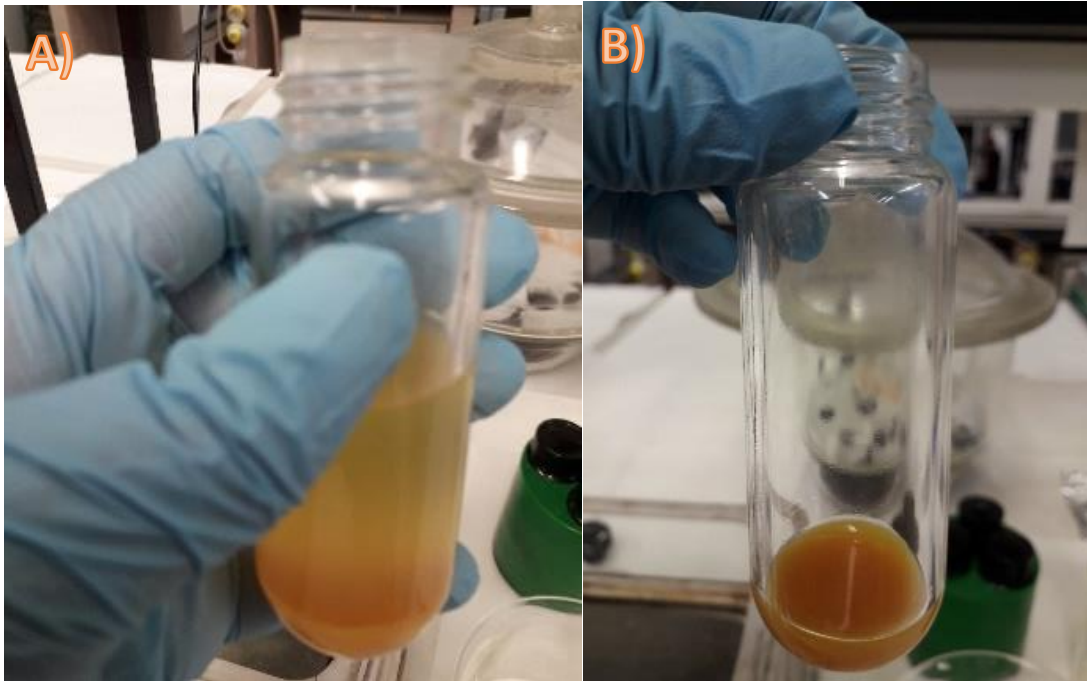


FIGURA 16 A) SOLUCIÓN DESPUÉS DEL LAVADO, Y 16 B) DECANTADO DE LA FASE LIQUIDA

Posteriormente, el sólido resultante, Figura 17 A), se colocó en una estufa a 110 °C durante 24 h para secar, Figura 17 B) después de esto se calcinó con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min hasta llegar a 500 °C manteniendo dicha temperatura por una hora, al término de este proceso obtenemos un polvo granulado, Figura 17 C), por lo que se molieron en un mortero de agata para reducir y homogenizar el tamaño del grano, finalmente se almaceno en recipientes sellados para evitar la oxidación y se etiquetaron.



FIGURA 17. IMÁGENES DEL PROCESO DE SECADO Y CALCINACIÓN DE LA MEZCLA.

Este proceso se repitió para cada uno de los nitratos de níquel variando el porcentaje del precursor metálico en 3 %, 6 %, 9 % y 12 % con lo que se obtuvieron un total de 5 muestras para su posterior caracterización. La Tabla 1 contiene la descripción de las muestras sintetizadas por la técnica de micro emulsión inversa.

TABLA 1. INVENTARIO DE MUESTRAS SINTETIZADAS Y LA CANTIDAD DE PRECURSOR REQUERIDO PARA UNA SÍNTESIS DE 4 GRAMOS DE MUESTRA.

No	Muestra	Masa de $\text{Ce}(\text{No}_3)_2$	Masa de precursor Metálico.
1	Cerio con 3% de níquel	4.92	0.30
2	Cerio con 6% de níquel	4.78	0.61
3	Cerio con 9% de níquel	4.61	0.91
4	Cerio con 12% de níquel	4.46	1.21
5	Cerio	5.07	0

6 RESULTADOS y DISCUSIÓN

6.1 Propiedades fisicoquímicas de los biocarbones.

Como se mencionó en capítulos anteriores los materiales carbonosos como el Carbon Black - Vulcan XC 72R® han sido investigados como soportes catalíticos (Quintanilla et al., 2014), además son de los más prometedores para las reacciones de oxidación, por lo que dado que la finalidad de pirolizar nuestros materiales es el producir biocarbones para ser usados como soportes catalíticos es necesario conocer sus propiedades fisicoquímicas para determinar su composición, así como, área superficial, conductividad y capacitancia eléctricas con la finalidad de compararlas con aquellas presenta el Carbon Black - Vulcan XC 72R®, (Jüntgen, 1986).

En este sentido, la técnica de espectroscopía Raman es una herramienta valiosa para identificar materiales carbonosos, puesto que puede proporcionar información sobre el tipo de enlaces, estructura cristalina, así como propiedades conductoras, por lo que varios autores han recurrido a ella (Guerrero Fernandez et al., 2010). En el presente trabajo, es necesario saber si como producto de la pirólisis obtuvimos un material carbonoso, por lo que, la técnica Raman fue la primera utilizada para identificar el material rápidamente y saber si la pirólisis fue exitosa.

6.1.1 Espectroscopía Raman

Al no requerir una preparación especial de la muestra, ni ser una técnica destructiva, la espectroscopía Raman fue una de las primeras caracterizaciones utilizadas para analizar nuestros materiales.

La caracterización de las muestras de carbono se realizó en un *Espectrómetro Horiba Scientific* con un láser de 785 nm, con las siguientes condiciones: tiempo de adquisición 15 s, 2 acumulaciones, en un rango de 100 a 3000 nm, filtro 25 %.

Se caracterizaron las muestras de cada uno de los materiales (nopal, café y mango) previo a la pirólisis, los espectros se muestran en la Figura 18.

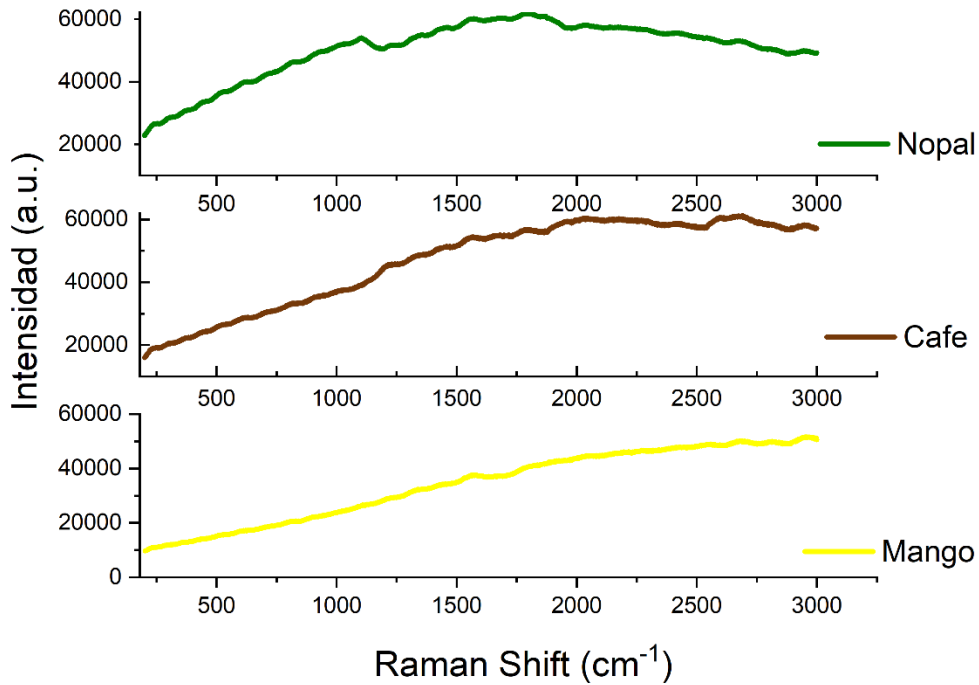


FIGURA 18. ESPECTROS RAMAN DEL NOPAL, CAFÉ Y MANGO SIN PIROLIZAR.

Es importante analizar los materiales tanto antes como después de la pirólisis, dado que las diferencias en los espectros de cada uno de ellos nos muestran si se llevó a cabo el proceso de carbonización de los materiales y si este depende de la modificación de parámetros como la atmósfera y temperatura de pirólisis.

De la Figura 18, podemos observar que nuestros materiales antes de la pirólisis, no muestran los picos representativos de los materiales carbonosos (Dresselhaus et al., 2005) lo que indica ausencia de una estructura gráfica de la biomasa.

Por otro lado, en los materiales obtenidos después de la pirólisis, independientemente de la atmósfera o la temperatura de preparación, aparecen bandas alrededor de los 1330 cm^{-1} y 1575 cm^{-1} , lo que deja en evidencia que el proceso de pirólisis dio como resultado la carbonización de cada uno de los materiales. A continuación se muestran los espectros de los

materiales pirolizados en las atmósferas de nitrógeno e hidrógeno a diferentes temperaturas (600 °C, 750 °C y 900 °C).

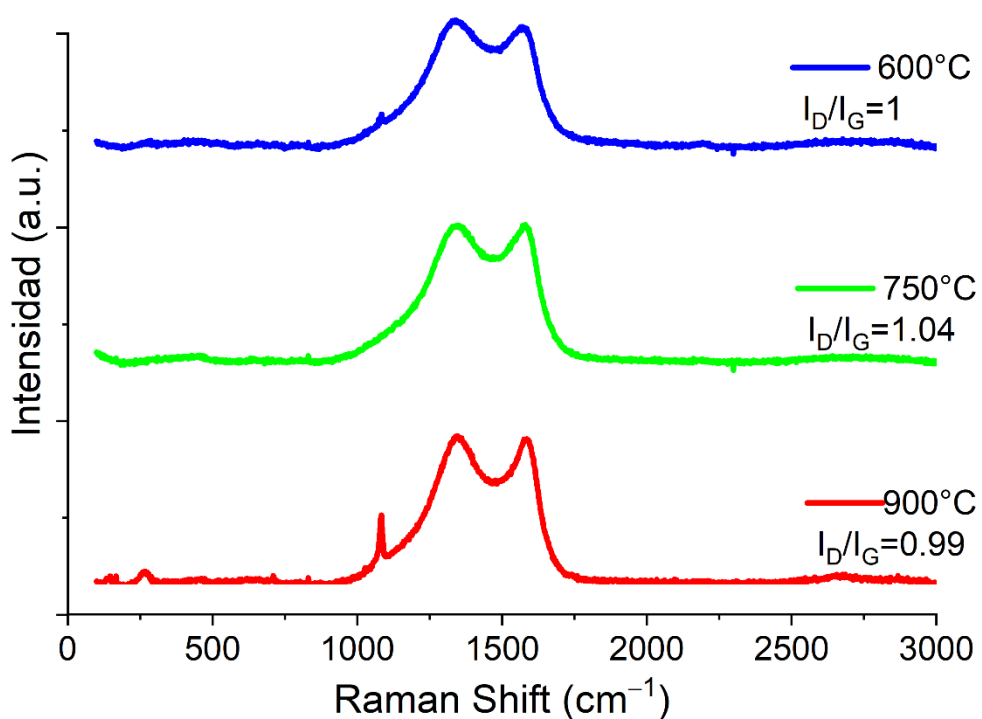


FIGURA 19. ESPECTRO DE NOPAL PIROLIZADOS EN ATMÓSFERA DE N₂ A 600 °C LÍNEA AZUL, 750 °C LÍNEA VERDE, Y 900 °C LÍNEA ROJA.

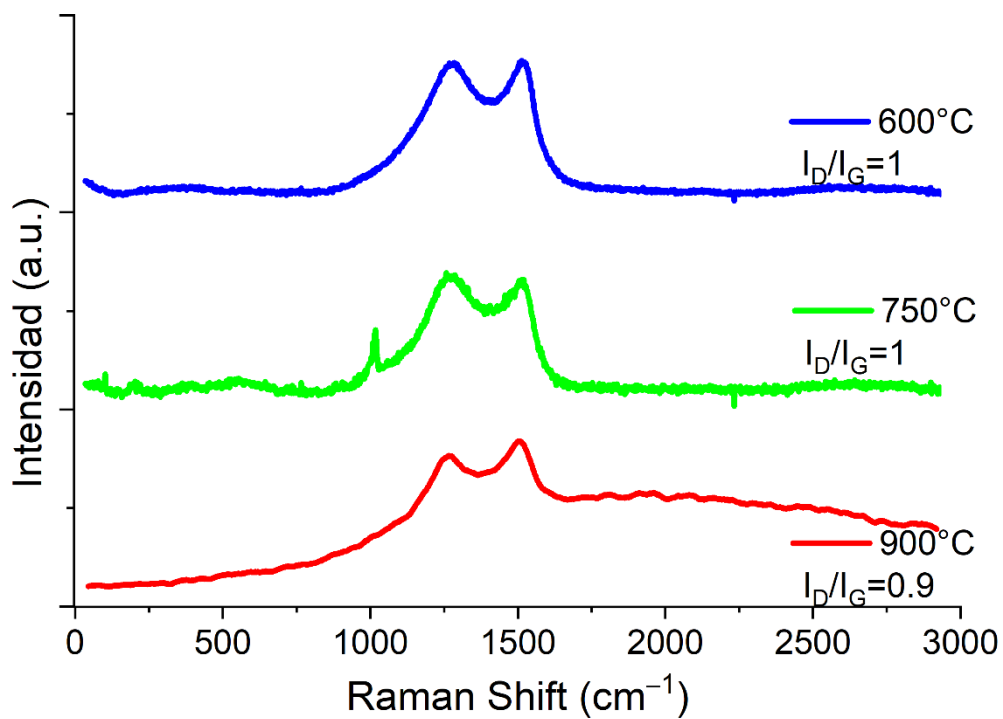


FIGURA 20. ESPECTROS RAMAN DEL NOPAL PIROLIZADO EN ATMÓSFERA DE H₂ A 600 °C LÍNEA AZUL, 750 °C LÍNEA VERDE, Y 900 °C LÍNEA ROJA.

Así mismo, las imágenes 21 y 22 muestran los espectros de los biocarbones producidos mediante la pirólisis de los desechos de café en atmósfera de nitrógeno e hidrógeno, respectivamente.

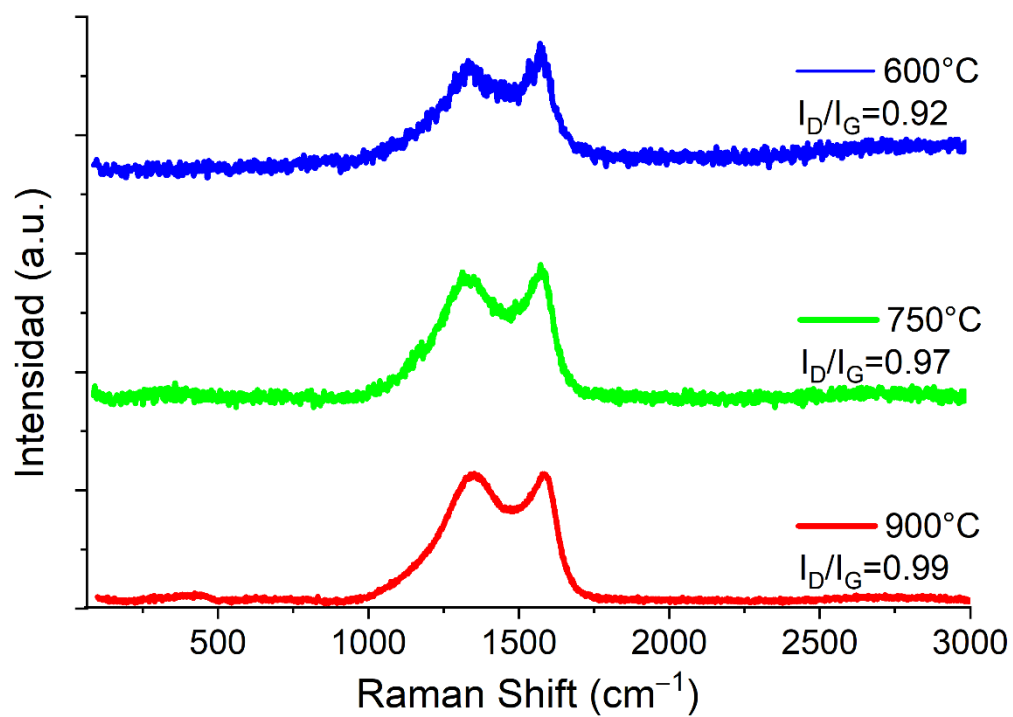


FIGURA 21. . ESPECTROS RAMAN DE CAFÉ PIROLIZADOS EN ATMÓSFERA DE N₂ A 600 °C LÍNEA AZUL, 750 °C LÍNEA VERDE, Y 900 °C LÍNEA ROJA.

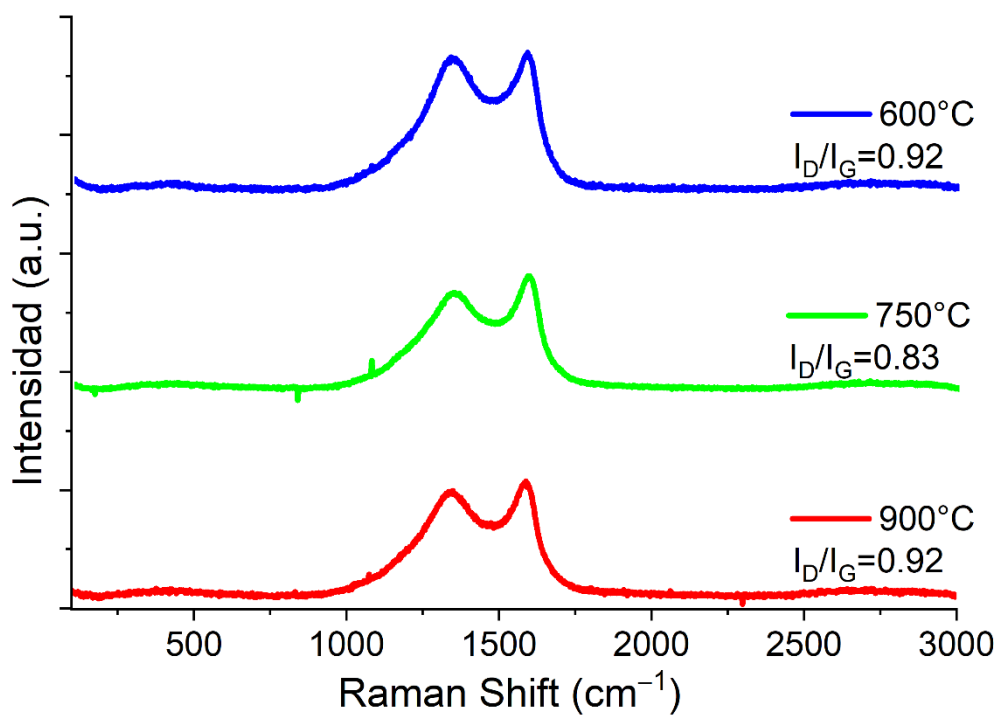


FIGURA 22. ESPECTROS RAMAN DE CAFÉ PIROLIZADOS EN ATMÓSFERA DE H_2 A 600°C LÍNEA AZUL, 750°C LÍNEA VERDE, Y 900°C LÍNEA ROJA.

Por último, las figuras 23 y 24 muestran los espectros de los desechos de hueso de mango pirolizados en atmósferas de nitrógeno e hidrógeno a 600°C , 750°C y 900°C .

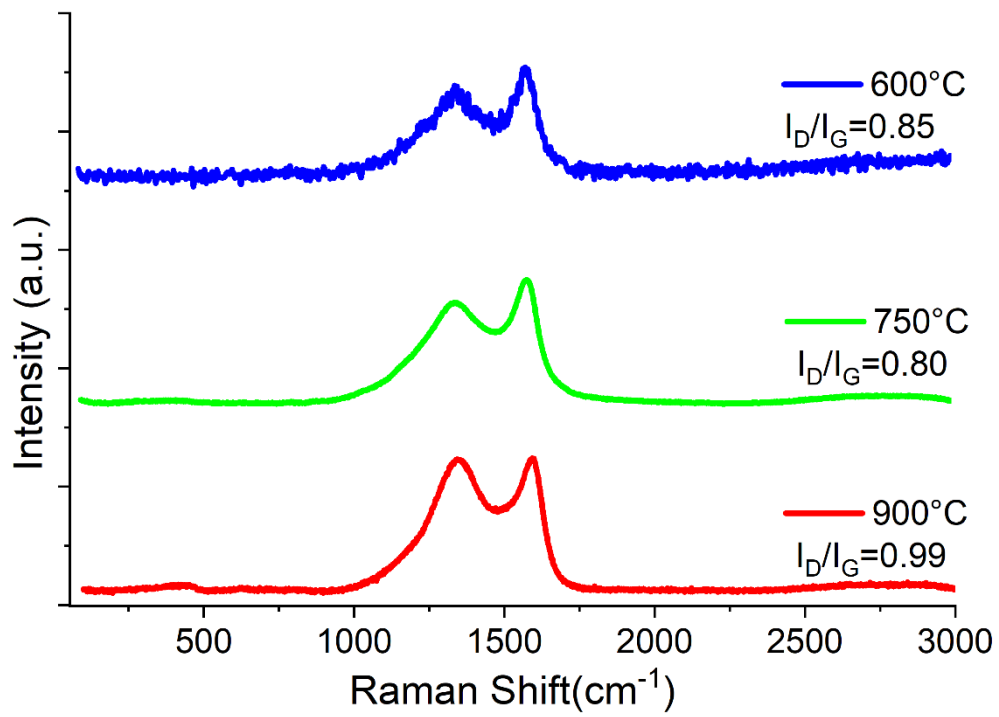


FIGURA 23. ESPECTROS RAMAN DE LOS DESECHOS DE MANGO (HUESO) PIROLIZADO EN ATMÓSFERA DE N₂ A 600 °C LÍNEA AZUL, 750 °C LÍNEA VERDE, Y 900 °C LÍNEA ROJA.

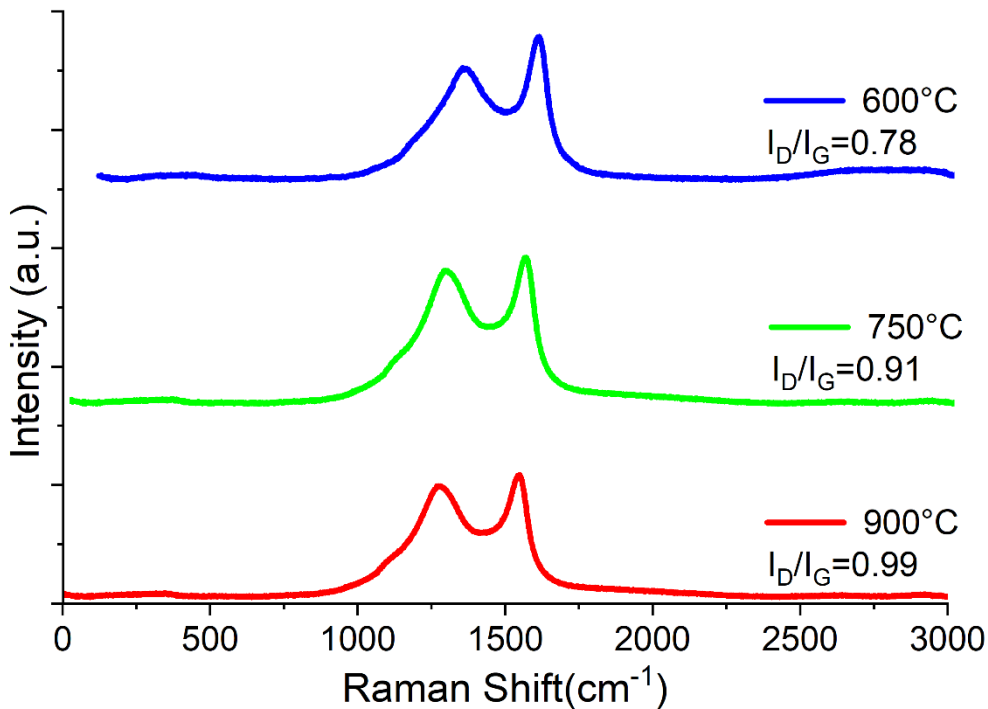


FIGURA 24. ESPECTROS RAMAN DE LOS DESECHOS DE MANGO (HUESO) PIROLIZADO EN ATMÓSFERA DE H₂ A 600 °C LÍNEA AZUL, 750 °C LÍNEA VERDE, Y 900 °C LÍNEA ROJA.

Al comparar los espectros de los materiales sin pirolizar (Figura 18) con los de biocarbones (Figuras 19-24) podemos ver que existen diferencias notables, la principal es que en los espectros de los biocarbones se localizan las bandas características de estructuras carbonosas llamadas banda G localizada aproximadamente en 1575 cm^{-1} y banda D alrededor de los 1350 cm^{-1} . La banda D se asocia comúnmente a los defectos que están sobre el plano gráfitico sp^2 este modo de vibración se debe al movimiento asimétrico o defectuoso en la respiración anular de los anillos de carbono de doble enlace (Salas, 2017) y ofrece información sobre defectos estructurales; también, es importante mencionar que cuanto mayor es la banda D mayor grado de defectos se presentan en el material (Cuesta et al., 1994). Análogamente, el ensanchamiento de la banda D nos da ayuda a conocer que las muestras provienen de materiales altamente desordenados. La banda G ubicada en $\sim 1575\text{ cm}^{-1}$ indica el orden gráfitico del material además de que está asociada con el movimiento relativo de pares de átomos de carbono unidos por enlaces

sp^2 entre átomos de carbono a lo largo de la dirección del enlace. Esta banda se caracteriza porque su intensidad puede variar siendo muy nítida y definida en materiales de alta cristalinidad hasta desaparecer para materiales amorfos.

En la mayoría de los biocarbones, es posible identificar una pequeña banda débil, en 2650 cm^{-1} , denominada G' que corresponde a un sobretono (segundo orden) de la banda G. Esto se puede producir debido a una estructura no uniforme, por lo tanto, existen diferentes energías de enlace. En particular, en la Figura 20C) puede observarse que no hay picos superpuestos para el espectro Raman obtenido, lo que indica que la cresta alrededor de los 1700 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} es solo una posible saturación del láser durante la medición o debido a la existencia de un gran desorden (Ferrari et al., 2003). Esto puede corroborarse pues se sabe que la relación entre las intensidades de las bandas D y G (I_D/I_G) proporciona información sobre la extensión del desorden ya que esta relación predice la cantidad de defectos o límites cristalinos del material carbonoso (Ferrari et al., 2003). En los casos en los que esta relación es cercana a 1, entonces el material de carbono está muy desordenado, es decir, sin un ordenamiento cristalino, (Moliner, 2016) por lo que se obtiene una estructura menos gráfica; de lo contrario, una relación pequeña muestra una alta cristalinidad (Ferrari et al., 2003).

Al calcular dicha relación tenemos valores cercanos a 1, lo que podría deberse a la disminución de enlaces tipo sp^2 por el intercalamiento de grupos funcionales oxigenados, (Flores Jerónimo et al., 2019), por otro lado, esta relación proporcionó información sobre la extensión del desorden ya que esta relación predice la cantidad de defectos o límites cristalinos del material carbonoso (Ferrari et al., 2003). Si esta relación es cercana a 1, el material de carbono está muy desordenado y se obtiene una estructura menos gráfica; de lo contrario, un material gráfico tendrá una relación cercana a cero. Sin embargo, hay algunas excepciones notables como lo son la muestra de café pirolizada en atmósfera de hidrógeno a 750 °C , las muestra de mango pirolizadas a 600 °C en ambas atmósferas de pirólisis (H_2 y N_2) ya que estas muestras exhiben valores de I_G/I_D ligeramente más bajos (0.85 0.80 y 0.78 respectivamente) (Figura. 22-24), lo que podría ser un indicativo de que tienen

una estructura más ordenada o podrían exhibir nanoestructuras más definidas en comparación con el resto de las muestras.

De lo anterior, podemos observar que no existen cambios significativos en la localización de las bandas G y D en los espectros Raman, lo cual sugiere que la estructura de los carbonizados se mantiene relativamente constante en términos de la configuración de enlaces carbono-carbono, independientemente de las condiciones de pirólisis. Sin embargo, la variación en la intensidad de las bandas es indicativo de cambios en la concentración de las configuraciones de dichos enlaces. Esto puede estar relacionado con procesos de transformación estructural que ocurren durante la pirólisis a diferentes temperaturas.

De la Figura 23, podemos observar que en la banda D tiene mayor intensidad en la muestra pirolizada a 750 °C mientras que la de menor intensidad es la pirolizada a 900 °C, esto quiere decir que existe un aumento de la grafitización del mango pirolizado a 750 °C, en el caso de las pirolizadas en atmósfera de hidrógeno, Figura 24. Así mismo en los biocarbones de nopal, mostrados en la Figura 19 podemos apreciar que la muestra pirolizada a 600 °C en atmósfera de H₂ presenta una mayor grafitización que las pirolizadas a temperaturas mayores. En el caso de las muestras pirolizadas bajo atmósfera de N₂, la muestra que tiene una mayor grafitización es la correspondiente a 750 °C.

Al comparar nuestros espectros con la bibliografía (Wei et al., 2015) podemos identificar similitudes importantes de nuestras muestras con los reportados para alótropos de carbono, no solo en la localización de las ya mencionadas bandas D y G sino también en la diferencia relativa entre ellas y la relación I_D/I_G , como es el caso de las muestras de nopal N₂ a 600 °C y 750 °C, café N₂ en todas sus temperaturas de pirólisis café H₂ a 600 °C y 900 °C, mango N₂ a 900 °C y por último mango H₂ a 750 °C y 900 °C que tienen los dos picos con la misma intensidad y una razón I_D/I_G cercana a 1, los cuales coinciden en primera instancia con los reportados para estructuras del tipo de los nanotubos de carbono, Figura 25C). Así mismo, las muestras que tienen una razón I_D/I_G menor tienen el segundo pico más intenso, lo que podría significar que tenemos materiales similares a los reportados para carbones activados, Figura 25. Es importante destacar que el análisis de espectros Raman proporciona

información valiosa sobre la estructura de nuestros biocarbones, sin embargo, es necesario complementarlo con otras técnicas y caracterizaciones para obtener una imagen completa de la composición y la morfología del material.

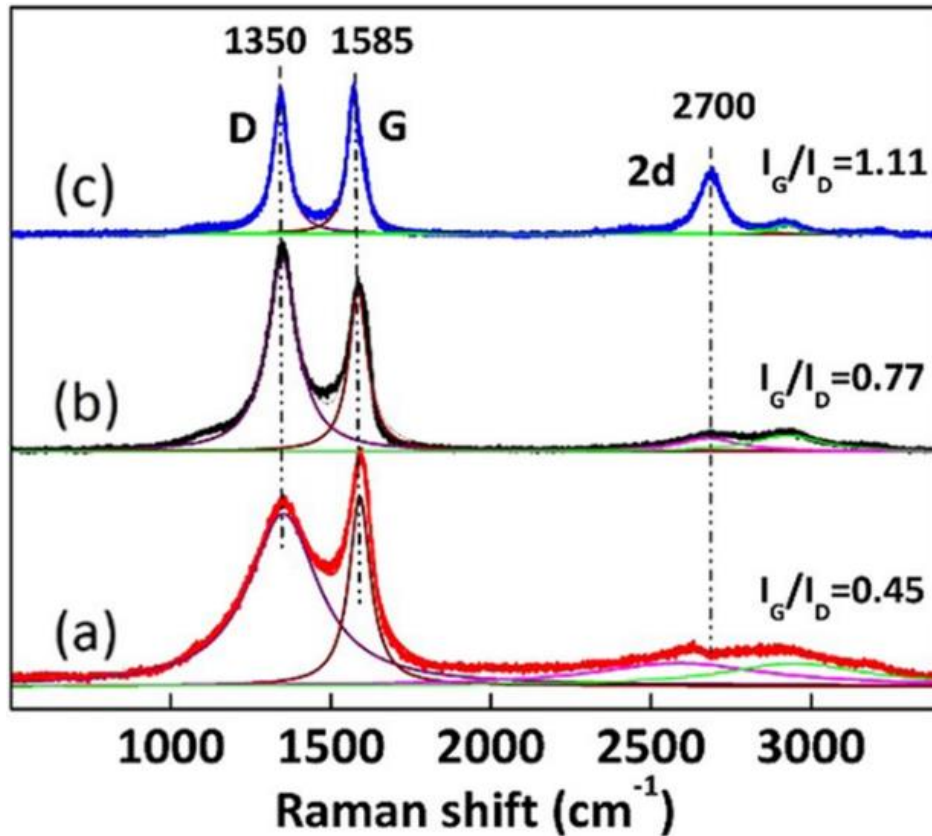


FIGURA 25. ESPECTRO RAMAN (A) CARBONO ACTIVADO; (B) ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO; (C) NANOTUBO DE CARBONO, FUENTE: ZUOJUN WEI ET. AL. 2015

Adicionalmente, la relación I_D/I_G calculada para materiales carbonosos es inversamente proporcional al tamaño de los cristalitas en dirección paralela a los planos basales del material gráfitico como lo reporta Ferrari-Robertson, ecuación 5, (Bhattacharyya & Mishra, 2010)

$$L_a = (-12.6 + 0.033\lambda) \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1} \quad (5)$$

Donde L_a , es el tamaño promedio del cristalito en nm y λ es la longitud de onda del equipo utilizado para la medición, en este caso $\lambda = 532$ nm.

El tamaño del cristalito da información sobre los dominios predominantes en la estructura del grafito. Por ejemplo, un valor alto en la muestra significa un mayor contenido de dominios sp^2 , lo que está relacionado con la formación de estructuras de grafito hexagonales o principalmente romboédricas. (Tascón, 2007). Lo que significaría que nuestra muestra no solo tiene un perfil grafitico, si no que la pirólisis dio lugar principalmente a grafito hexagonal, estos arreglos hexagonales, dan lugar a enlaces π que permiten una deslocalización de electrones que convierten al grafito en un material eléctricamente conductor (Kiciński & Dyjak, 2020). Estudios anteriores indican que el tamaño de cristalito afecta fuertemente la cristalinidad y la estructura de los materiales, lo que resulta en una variación de la capacitancia (Endo et al., 2003) y la conductividad eléctrica (Nagata et al., 1998). Ambos autores relacionan un tamaño de cristalito pequeño con una capacitancia y conductividad elevada, las cuales son características deseables en nuestro trabajo. La tabla 2 muestra el valor del tamaño de cristalito (L_a) para cada una de las muestras en atmósfera de H_2 y N_2 a las diferentes temperaturas.

TABLA 2. MUESTRA LOS VALORES DE TAMAÑO DE CRISTALITO (L_a) PARA EL BIOCARBÓN OBTENIDO EN ATMÓSFERA DE N_2 Y H_2 A DIFERENTES TEMPERATURAS.

Muestra	L_a (nm)					
	600 °C		750 °C		900 °C	
	N_2	H_2	N_2	H_2	N_2	H_2
Mango	5.83	6.34	6.20	5.44	5.07	5.07
Café	5.39	5.38	5.11	5.97	5.09	5.38
Nopal	4.77	4.96	5.00	4.96	4.96	5.51

De acuerdo con la Tabla 2, el tamaño promedio del cristalito es similar para todas las muestras, sin embargo, las muestras de nopal tienen un tamaño de cristalito más pequeño, por lo cual podemos esperar que sean las que muestren mayor capacitancia y conductividad eléctrica, según lo reportado anteriormente, estos valores no parecen variar con la temperatura, lo que nos hace pensar que el tamaño de cristalito no depende del aumento de la temperatura de pirólisis. La relación entre el tamaño de cristalito, la cristalinidad y las propiedades eléctricas puede ser fundamental para el diseño

y la optimización de materiales carbonosos con aplicaciones en almacenamiento de energía u otros dispositivos electrónicos.

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es una herramienta útil para examinar la morfología superficial y la topografía de los materiales en una escala microscópica. Al combinar los resultados de la espectroscopía Raman con las observaciones de SEM, podremos obtener una comprensión más sólida de la naturaleza de sus biocarbones y confirmar o refinar sus interpretaciones sobre la similitud con alótopos de carbono conocidos.

6.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La estructura morfológica de los materiales de carbono se analizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Esta técnica es capaz de producir imágenes de alta resolución (Mahajan & Mhaske, 2012), que proporcionan información sobre cualquier cambio provocado en la superficie del material de carbono al variar la temperatura y la atmósfera durante el proceso de pirólisis. Es importante tener en cuenta que nuestras muestras son polvos heterogéneos, que en cierta manera complica la apreciación de su estructura, no obstante, se puede observar que existen cambios importantes al variar las temperaturas a las que se pirolizaron las muestras así como en la atmósfera en la que se llevó a cabo. Las micrografías SEM de los materiales de carbono obtenidos a partir de nopal, café y hueso de mango se presentan en las Figuras 26, 27 y 28, en atmósferas de N_2 (arriba) y H_2 (abajo) a 600 °C, 750 °C y 900 °C, de izquierda a derecha.

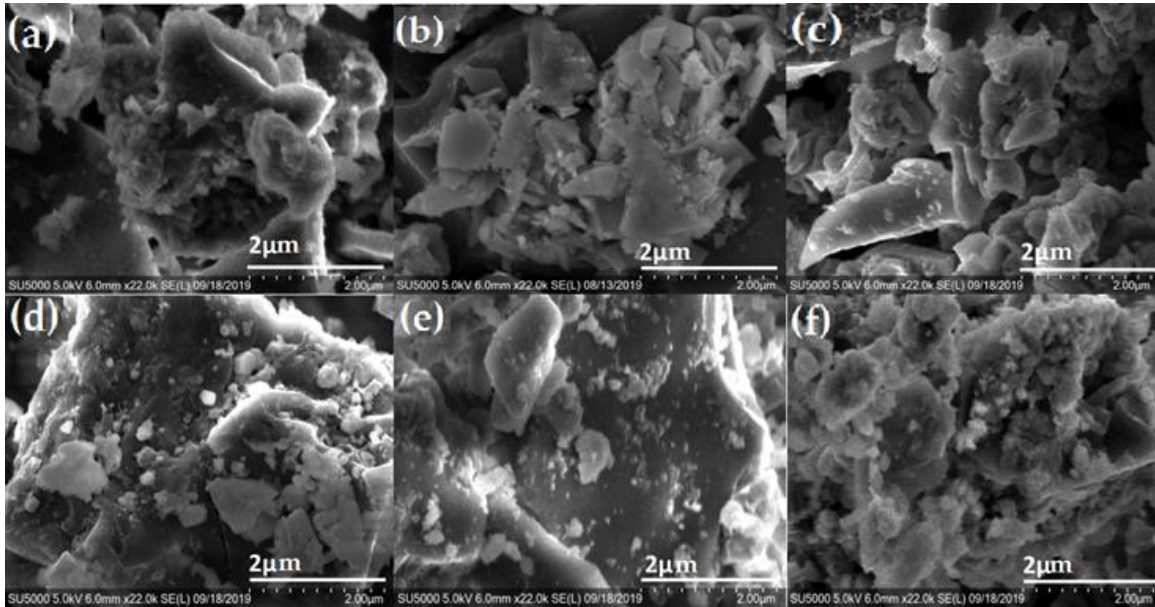


FIGURA 26. MICROGRAFÍAS SEM DE NOPAL PIROLIZADOS EN ATMÓSFERA N₂ (A) 600 °C, (B) 750 °C (C) 900 °C Y ATMÓSFERA H₂ A (D) 600 °C, (E) 750 °C Y (F) 900 °C.

De la Figura 26 se puede observar que en las muestras de nopal pirolizadas bajo atmósfera de nitrógeno aparecen partículas irregulares ($>1 \mu\text{m}$) que se aglomeran en la superficie, en particular en la pirolizada a 750 °C, así mismo en la Figura 26(B) podemos ver que son más abundantes y parecen estar aglomeradas en capas sobrepuestas, lo que indica que pudiera existir un incremento en el área con respecto a las pirolizadas a 600 °C y 900 °C. Por lo anterior, es posible deducir que las características morfológicas de los materiales obtenidos pudieran estar relacionadas con la atmósfera de pirólisis y cambian a medida que aumenta la temperatura. Por ejemplo, está claro que en la atmósfera de N₂ a 900 °C se favorece la formación de materiales de carbono con una mayor cantidad de partículas menores a los $2 \mu\text{m}$ en la superficie en comparación con estos materiales obtenidos a 600 °C o 750 °C. Las muestras pirolizadas en atmósfera de H₂ pirolizadas a 600 °C también presentan partículas depositadas en la superficie, sin embargo, las partículas parecen ser de menor tamaño en comparación con las observadas para el Nopal en atmósfera de N₂ a 600 °C. Además, a medida que aumenta la temperatura, el biocarbón de nopal en atmósfera de H₂ parece alcanzar una superficie lisa decorada con partículas muy pequeñas, $\ll 1 \mu\text{m}$, como se muestra en la Figura 26, línea inferior, lado derecho.

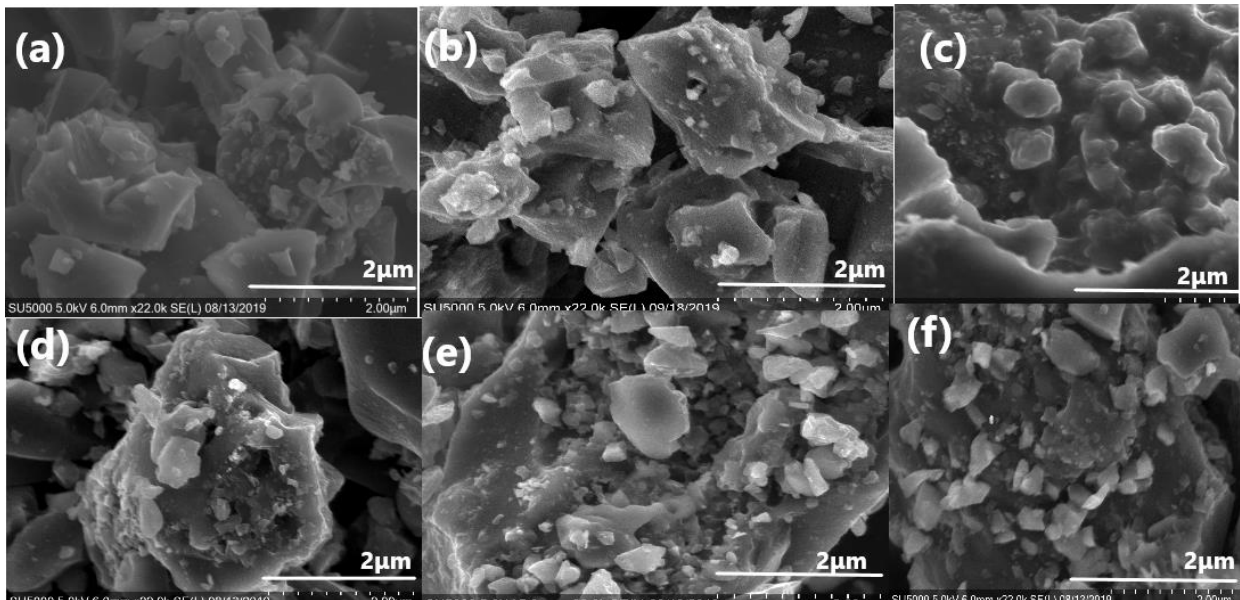


FIGURA 27. MICROGRAFÍAS SEM DE CAFÉ PIROLIZADOS EN ATMÓSFERA N₂ (A) 600 °C, (B) 750 °C (C) 900 °C Y ATMÓSFERA DE H₂ A (D) 600 °C, (E) 750 °C Y (F) 900 °C

La Figura 27 muestra las micrografías de SEM del café pirolizado en una atmósfera de N₂ (arriba) y H₂ (abajo) a 600 °C, 750 °C y 900 °C, de izquierda a derecha. Las micrografías del material de carbono obtenido bajo un flujo de H₂ muestran la presencia de partículas microscópicas con cavidades en la superficie y partículas pequeñas, menores a 1 μm, depositadas sobre ellas, a medida que la temperatura de pirólisis aumenta de 600 °C a 750 °C. En las pirolizadas a 900 °C se observa que algunas de las partículas más pequeñas en la superficie formaron grandes aglomerados con prácticamente ausencia de cavidades en la superficie. Por otro lado, las muestras de café tratadas con atmósfera de N₂ presentan principalmente la formación de partículas irregulares, alrededor de 1 μm, sobre la superficie de partículas más grandes, en particular las pirolizadas a 750 °C muestran un incremento considerable de estas partículas superficiales.

A mayor temperatura, se observa que las partículas pequeñas se aglomeran y se incrustan en la superficie, por lo que parece que se obtienen partículas rugosas localizadas en la superficie.

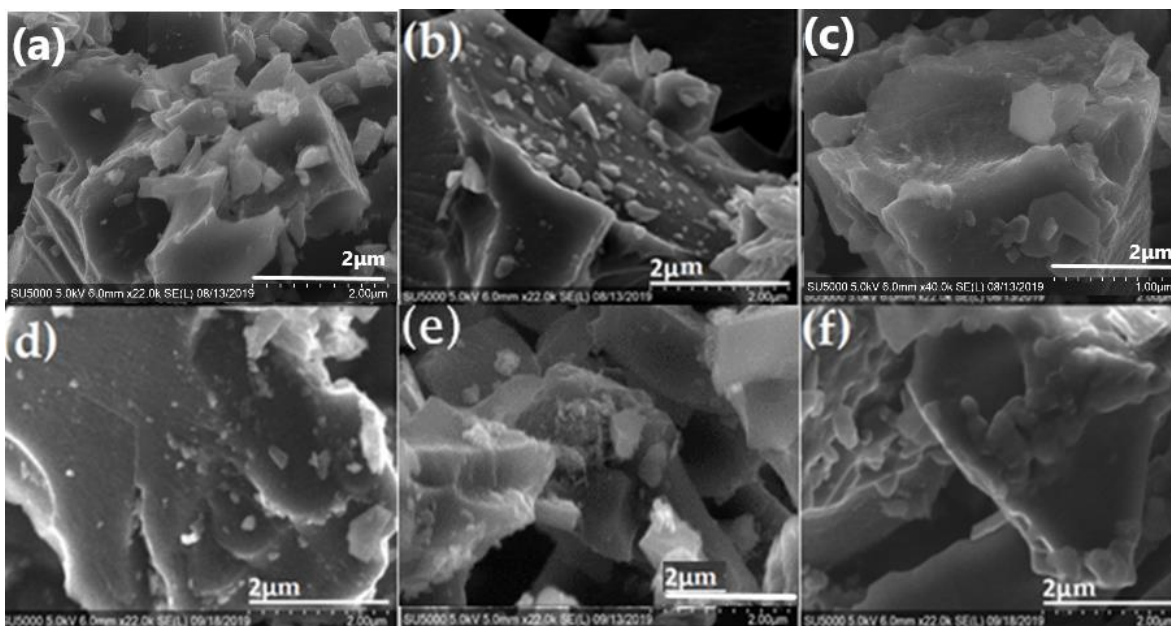


FIGURA 28. MICROGRAFÍAS SEM DE MANGO PIROLIZADOS EN ATMÓSFERA DE N₂ A (A) 600 °C, (B) 750 °C (C) 900 °C Y ATMÓSFERA DE H₂ (ABAJO) A (D) 600 °C, (E) 750 °C Y (F) 900 °C.

De las micrografías mostradas en la Figura 28 podemos deducir que la morfología de las muestras de mango tratadas con una atmósfera de N₂ y H₂ presentan algunas diferencias. En primer lugar, se observan partículas microscópicas grandes, > 2 μm. En particular, las de la atmósfera de N₂, parece que la superficie de estas partículas grandes es más lisa en comparación con las obtenidas para los residuos de nopal y café pirolizada en atmósfera de N₂, ya que la presencia de partículas pequeñas, > 1 μm, es limitada. No obstante, la pirólisis de mango bajo atmósfera H₂ demuestra una superficie decorada con partículas menores a 1 μm, aproximadamente. Es importante notar que la acumulación de estructuras geométricas laminares en la superficie del mango pirolizado a 600 °C en atmósfera de N₂ es muy evidente. En el caso de la muestra de 600 °C, en atmosfera de H₂, Figura 26 D), se puede ver que aparecen aglomerados de partículas con bordes angulares muy marcados.

De las micrografías obtenidas para los materiales pirolizados, podemos ver que si bien es cierto, parece haber una tendencia clara entre la aparición de partículas sobre la superficie y el aumento de la temperatura de pirólisis, no es claro determinar si existe tal relación y por tanto no es posible hacer injerencias sobre las muestras con mayor área superficial. Por lo que

para corroborar esto se realizaron estudios para el cálculo del área superficial específica, lo que mediciones reportadas en siguiente capítulo.

6.1.3 Área superficial específica (SSA)

Una de las principales propiedades que de gran importancia para el diseño de un soporte a base de carbono, es el área superficial. se busca en un soporte catalítico es que tenga buena área superficial, similar a la reportada en soportes comerciales, aproximadamente 205 m²/g (A. S. A. Khan, 2010). Por lo anterior en esta sección se reportan los valores obtenidos para el área superficial específica (SSA) de los biocarbones preparados a partir de mango, café y nopal a las diferentes temperaturas (600 °C, 750 °C y 900 °C) y atmósferas (N₂ y H₂).

TABLA 3. . MUESTRA LOS VALORES DEL ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA EN M²/g PARA CADA UNA DE NUESTRAS MUESTRAS.

Área superficial específica (m²/g)						
Muestra	600 °C		750 °C		900 °C	
	N ₂	H ₂	N ₂	H ₂	N ₂	H ₂
Nopal	767	568	263	551	180	463
Café	171	126	231	699	276	225
Mango	334	829	143	305	140	289

En la Tabla 3, se observa que no existe una correlación clara entre el área superficial específica, a medida que aumenta la temperatura de pirólisis para todos los biocarbones. En particular, para las muestras de nopal y mango en ambas atmósferas de pirólisis, la superficie específica disminuyó a medida que aumentó la temperatura de pirólisis. Esto sugiere que la pirólisis a temperaturas más altas puede conducir a una disminución en la porosidad o en la disponibilidad de áreas activas en estos materiales.

En el caso del café pirolizado en atmósfera de N₂, se observa un comportamiento contrario: el área superficial específica aumenta a medida

que aumenta la temperatura de pirólisis. Esto indica que la pirólisis a temperaturas más altas puede estar generando una mayor porosidad o áreas activas. En el caso del café en atmósfera de H_2 , no se observó una tendencia específica, pero se alcanzó el área superficial específica máxima a $750\text{ }^\circ\text{C}$. Esto sugiere que esta temperatura particular puede ser óptima para la formación de porosidad o áreas activas. En resumen, los resultados mostrados en la tabla 3, muestran que las condiciones de pirólisis afectan la porosidad y la disponibilidad de áreas activas en los biocarbones.

La disminución del área superficial específica, a medida que aumenta la temperatura de pirólisis, se asoció con la formación de aglomerados de partículas y también con partículas de superficie más lisa en los biocarbones a temperaturas más altas. Por lo tanto, se supone que la adsorción de moléculas inertes, como el nitrógeno y el hidrógeno, depende en gran medida de la topología y en absoluto de la naturaleza química del material de la superficie (Pantea et al., 2003), como se discutió anteriormente para los resultados de SEM. Por lo tanto, se supone que la adsorción de moléculas inertes, como el nitrógeno y el hidrógeno, depende en gran medida de la topología y no de la naturaleza química del material de la superficie. Entre todos los biocarbones, el de hueso de mango pirolizado en atmósfera H_2 ($829\text{ m}^2/\text{g}$) y nopal en atmósfera N_2 ($766\text{ m}^2/\text{g}$) a $600\text{ }^\circ\text{C}$ alcanzaron un área de superficial específica más alta. No obstante, el producido por los desechos de café pirolizado en H_2 a $750\text{ }^\circ\text{C}$ ($699\text{ m}^2/\text{g}$), nopal en H_2 a $600\text{ }^\circ\text{C}$ ($568\text{ m}^2/\text{g}$) y nopal en H_2 a $750\text{ }^\circ\text{C}$ ($550\text{ m}^2/\text{g}$) también mostraron atractivos valores de área superficial específica aptos para soportes de electrocatalizador. Las áreas superficiales específicas de nuestros biocarbones concuerdan con las reportadas para materiales similares en la literatura como el biocarbón en (Herrera et al., 2018) que reporta áreas específicas entre $569\text{ m}^2/\text{g}$ y $328\text{ m}^2/\text{g}$. Adicionalmente, el carbon Vulcan XC-72, un negro de humo ampliamente utilizado como soporte de electrocatalizadores, presenta una área superficial específica (SSA) de $218\text{ m}^2/\text{g}$ (Maiyalagan et al., 2012). Es importante tener en cuenta que este valor es notablemente más bajo que los resultados de área superficial específica reportados en la Tabla 3. Por lo tanto, los biocarbones presentados en este trabajo podrían considerarse, a primera vista, como una opción alternativa a

Vulcan XC-72 como soporte electrocatalizador para reacciones electroquímicas de interés en los sistemas de producción de energía.

6.1.4 Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica es una propiedad importante para cualquier soporte de electrocatalizador ya que facilita el transporte de electrones hacia las reacciones electroquímicas, así mismo, la temperatura de pirólisis y la presión ejercida sobre la muestra repercuten en ella ya que al ejercer presión, los espacios se reducen, por lo que se permite el transporte de electrones (Barroso-Bogeat et al., 2014). Adicionalmente, el aumento de la temperatura puede potenciar el grado de cristalinidad de algunos materiales, lo que mejoraría el paso de la corriente eléctrica.

El valor de la conductividad eléctrica se calculó de manera indirecta, utilizando mediciones de resistencia del mili óhmetro según lo descrito en el apartado de caracterización, con la ayuda de la ecuación 2 obtuvimos el valor de la resistividad, que es como sabemos, el inverso de la conductividad, que es la propiedad que buscamos para cada material a las diferentes presiones.

Del cálculo de las conductividades, para cada una de nuestras muestras a la presión más alta (620 kPa) obtenemos el gráfico mostrado en la Figura 29 que relaciona la temperatura de pirólisis con la conductividad eléctrica en Siemens/cm¹.

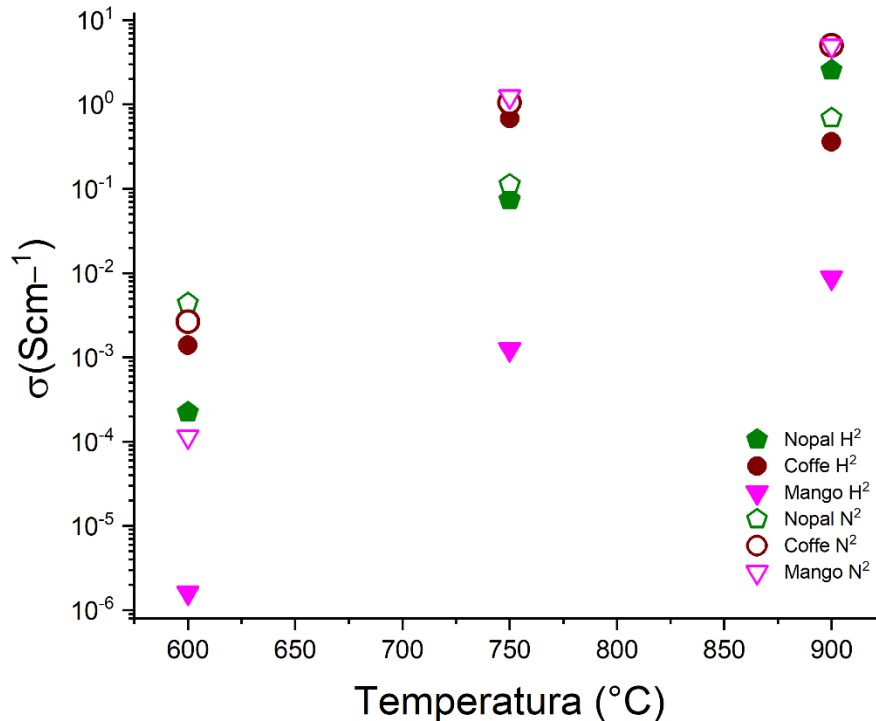


FIGURA 29. RELACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DE LOS BIOCARBONES PIROLIZADOS (NOPAL, CAFÉ Y MANGO) CON LA ATMÓSFERA DE PIRÓLISIS A LA PRESIÓN DE 620KPA.

Del gráfico mostrado en la Figura 29 es posible observar que existe una relación entre el valor de la conductividad eléctrica de los biocarbones y el aumento de la temperatura de pirólisis. Los resultados indican que las muestras pirolizadas a mayor temperatura son más conductivas, independientemente de la atmósfera de la pirólisis. Además, los biocarbones preparados demostraron una conductividad en el intervalo de 10^{-4} a 10^1 S cm^{-1} . En particular, la muestra de café pirolizada con un flujo de N_2 a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ y el biocarbón de mango pirolizado a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ en atmósferas de N_2 y H_2 exhibieron los valores de conductividad eléctrica más altos, aproximadamente 10^1 S cm^{-1} . Estos resultados se encuentran dentro de los valores de conductividad eléctrica reportados en la literatura para varios biocarbones derivados de lignocelulosa que oscilan alrededor de $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ a 10^2 S cm^{-1} (Hoffmann et al., 2019b; Kane, Ulrich, et al., 2021a; C. Zhang et al., 2019). Por ejemplo, un biocarbón de mazorca de maíz y cascara de café ligeramente tostado producido por pirólisis a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ en una atmósfera de N_2 bajo presiones similares a las reportadas en este estudio (Hoffmann et al., 2019b; C. Zhang et

al., 2019) muestran conductividades menores (15 mS cm^{-1} y 3.5 mS cm^{-1}), que las de los materiales sintetizados en el presente trabajo.

Por lo tanto, el aumento de la conductividad eléctrica de los biocarbones en función de la temperatura se asocia con un aumento de la cristalinidad en fase grafítica en las muestras, así como con la formación de tamaños de partículas más pequeños ($<2 \text{ }\mu\text{m}$ en promedio), por lo que se puede observar que aumentó conforme la temperatura de pirólisis aumenta (Kane, Ulrich, et al., 2021b) (consulte los resultados de SEM). Estos factores podrían mejorar el flujo de corriente eléctrica para nuestros biocarbones pirolizados a $900 \text{ }^\circ\text{C}$, especialmente para los biocarbones de mango y café, como se informó anteriormente. Además, los valores de conductividad eléctrica estarían asociados al tipo de materiales carbonosos obtenidos, como su composición química, así como el contenido en lignina, contenido de grafito conductor o tamaño de los cristallitos de grafito, entre otros factores que influyen en la conductividad eléctrica (Kane, Ulrich, et al., 2021a; C. Zhang et al., 2019).

Sin embargo, no fue posible alcanzar un valor máximo de conductividad eléctrica dentro del rango de presión aplicado como se esperaría para el comportamiento típico de conductividad de un polvo empaquetado a través de su umbral de percolación y cambio del material aislante a conductor eléctrico, (Genovese et al., 2015). Por lo anterior, se consideró que la presión más alta aplicada durante los experimentos de conductividad fue suficiente para compactar el volumen de la muestra al mínimo. Por lo que, en la Figura 29, se muestra la conductividad eléctrica de los biocarbones sujetos a la presión más alta aplicada (620 kPa) para diferentes temperaturas y atmósferas de pirólisis. De acuerdo con estos resultados, es posible ver que la conductividad eléctrica de los biocarbones aumentó claramente a medida que aumentaba la temperatura de pirólisis, independientemente de la atmósfera de pirólisis. Además, el biocarbón preparado demostró una conductividad en el rango de $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ a 10^1 S cm^{-1} . Estos factores podrían mejorar el flujo de corriente eléctrica para nuestros biocarbones a $900 \text{ }^\circ\text{C}$, especialmente para los biocarbones de mango y café, como se informó anteriormente.

6.2 Caracterización fisicoquímica de las partículas de cerio níquel.

6.2.1 Espectroscopía Raman de partículas de cerio-níquel

El primer paso para saber si la síntesis de las partículas de cerio níquel fue exitosa, se realizó un estudio por espectroscopía Raman ya que esta técnica nos permite identificar de forma alterna los metales de los materiales preparados asociándolos a sus bandas de vibración a través de la localización de los picos en los espectros. En la Figura 30, se presentan los espectros Raman para cada una de las partículas indicando el porcentaje de metal para cada una de las muestras.

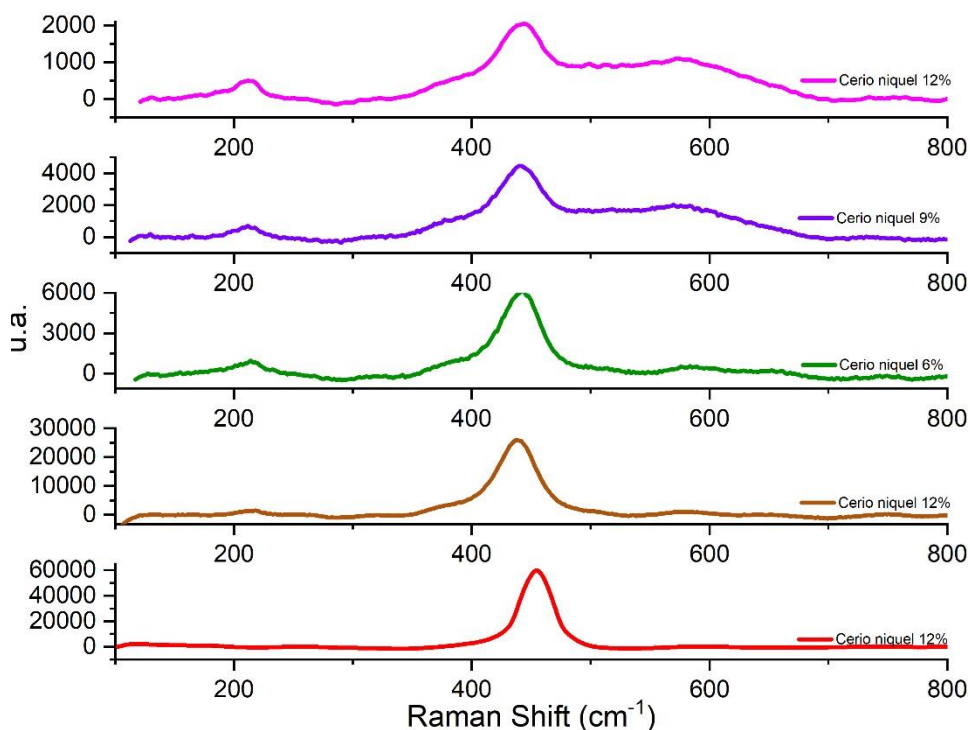


FIGURA 30. ESPECTRO RAMAN DE LAS PARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE CERIO Y NÍQUEL, A DIFERENTES CONCENTRACIONES, BAJO UN LÁSER DE 532 NM.

De los espectros podemos notar picos alrededor de 216 cm^{-1} , 430 cm^{-1} , 570 cm^{-1} y 750 cm^{-1} , los cuales aumentan en su intensidad dependiendo de la concentración, es decir, para las concentraciones más altas de níquel el pico alrededor de 600 cm^{-1} es más intenso. En particular, los picos localizados

alrededor de 216 cm^{-1} y 430 cm^{-1} son característicos de las partículas de óxido de cerio, la anchura del primero nos dice que el tamaño de partícula es pequeño (Gu & Soucek, 2007) y el segundo está asociado a la naturaleza cúbica tipo fluorita del óxido de cerio (Prabaharan et al., 2016), y se ha asignado a una vibración de red de los átomos de oxígeno alrededor de cada átomo de Ce. Además, está asociado con la estructura tipo fluorita del óxido de cerio, y cualquier tipo de cambio en los iones en esta estructura cambia la intensidad y la posición vibratoria de este modo. (Khatami et al., 2019) lo cual se corroborará con las mediciones de XRD. Por otro lado, para las partículas de óxido de níquel se reporta un pico localizado entre 445 cm^{-1} y 490 cm^{-1} , por lo que se analizó mediante el ajuste de Lorentz, que es usualmente utilizado para descubrir si los picos o bandas marcadas en el espectro son el resultado de picos anidados o indefinidos (Israel & Ruiz, 2018), sin embargo pudimos notar, como se muestra en la Figura 30, que no son picos compuestos, salvo en la muestra de 12 %, donde la banda entre 400 cm^{-1} y 600 cm^{-1} tiene un pico oculto en 516 cm^{-1} . Este pico está asociado a las partículas de óxido níquel así como los localizados en 570 cm^{-1} y 750 cm^{-1} , los cuales se asocian con la dispersión de fonones (Mironova-Ulmane et al., 2019). Como resultado de esta caracterización podemos entonces dilucidar que las partículas sintetizadas son óxidos de cerio y níquel, sin embargo, esto se comprobará o quedará desmentido con la caracterización de difracción de rayos X.

Particularmente se puede observar que el pico localizado alrededor de 450 cm^{-1} es más intenso en la muestra que no tiene ningún porcentaje de níquel y su intensidad disminuye en las muestras donde aumenta su concentración. Esto podría deberse a que este pico está asociado a una vibración o modo de vibración que es característico de los componentes de la muestra como es el óxido de cerio, sin embargo, la presencia de níquel puede estar interfiriendo con esta vibración cambiando su intensidad. Por otro lado la intensidad de los picos localizados en 216 cm^{-1} , 516 cm^{-1} , 570 cm^{-1} y 750 cm^{-1} , aumenta conforme la concentración de níquel es mayor, lo que indica que este pico está asociado a la presencia de níquel en la muestra.

6.2.2 Microscopía electrónica de barrido SEM y EDS de las partículas de óxidos de cerio-níquel.

Mediante las micrografías tomadas a cada una de nuestras muestras podemos observar el tamaño promedio de las partículas, su morfología, si existen aglomerados o si están agrupadas de alguna forma particular (Vladár & Hodoroba, 2020). Adicionalmente, las muestras pueden ser analizadas para identificar elementos específicos que componen las regiones de interés utilizando un estudio complementario como es el análisis de espectroscopía de dispersión de energía, llamada EDS por sus siglas en inglés, esta caracterización complementaria solamente se agregó en el caso de las partículas, ya que es esencial para obtener una estimación de la composición relativa de los elementos en la muestra. Esto puede ser crucial para entender las propiedades y el comportamiento de los materiales, puesto que nos permite percibir los rayos X generados por la muestra y realizar análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en la superficie (Ngo, 1999), así como el análisis elemental de las partículas sintetizadas. Las primeras muestras en analizarse fueron las sintetizadas solo con cerio, sin el dopaje de níquel. En la Figura 31 se muestra una micrografía así como el mapeo químico de las partículas de óxido de cerio, donde los puntos marcados con color naranja representan al cerio, las verdes al fósforo y por último el oxígeno.

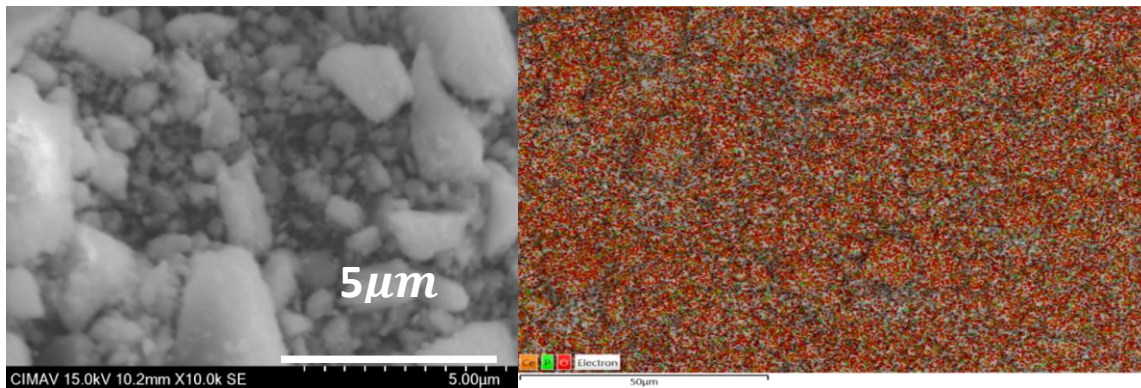


FIGURA 31. A) MICROGRAFÍAS SEM 5 μ M Y B) MAPEO QUÍMICO POR EDS LAS PARTÍCULAS DE ÓXIDO DE CERIO SINTETIZADAS POR MICRO EMULSIÓN INVERSA.

De la Figura 31 A), podemos observar que hay una distribución de tamaños que va desde las más pequeñas, que podemos ver son mucho menores a 1 μ m hasta los 10 μ m, si bien es cierto existen partículas grandes esto podría

asociarse a la formación de aglomeraciones o cúmulos, lo que no es deseable, sin embargo a pesar de esto, la mayor parte de ellas tienen un tamaño promedio aceptable ($>1\mu\text{m}$) (F. Zhang et al., 2002). Así mismo, es importante tener en cuenta que estas micrografías son solo representativas, puesto que solo se puede enfocar en pequeñas áreas de la muestra. Sin embargo, es posible ver que las partículas no tienen forma o distribución definida.

La imagen 32 A) pertenece a una micrografía de las zonas principales de donde se obtienen los espectros EDS descritos en la imagen 32B) 32C) y 32D), donde podemos determinar el porcentaje de los elementos presentes en diferentes áreas de las muestras. Complementariamente, el mapeo reporta que tanto el cerio como el oxígeno están presentes en gran parte de la muestra, lo que refuerza lo observado mediante la espectroscopía Raman, donde pudimos llegar a la conclusión de que la síntesis dio como resultado óxido de cerio.

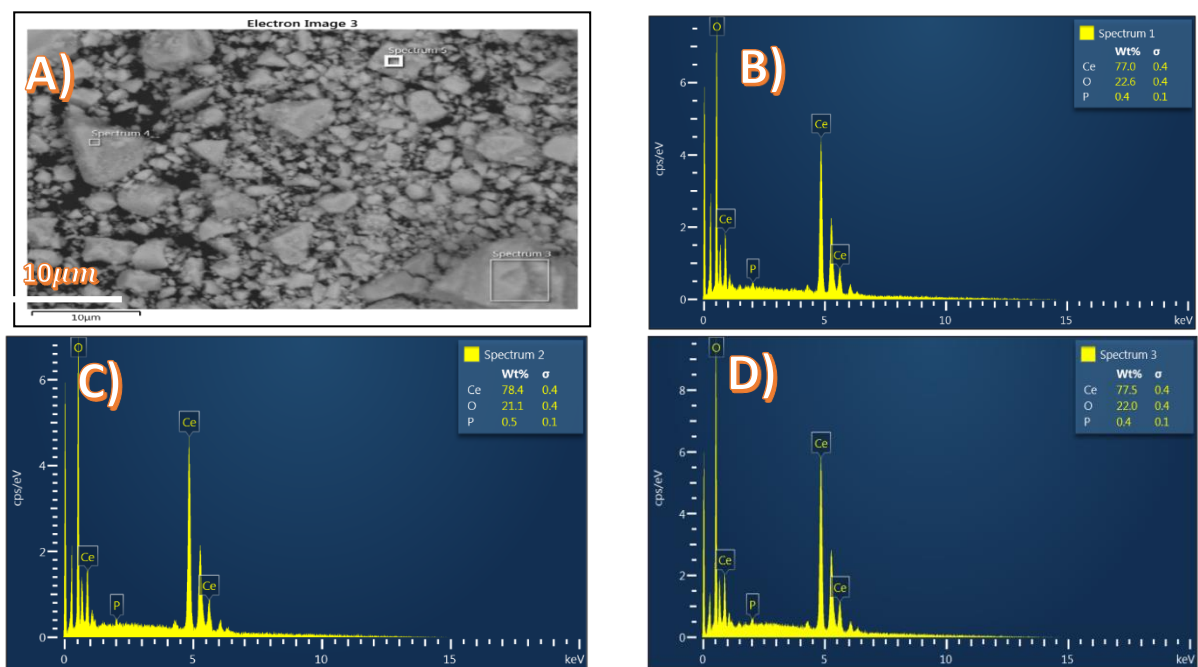


FIGURA 32. ANÁLISIS A) SEM, B) EDS ZONA 1 C) EDS ZONA 2 Y D) EDS ZONA 3 DE LAS PARTÍCULAS DE CERIO SINTETIZADAS POR MICROEMULSIÓN INVERSA.

Del análisis del espectro mostrado en la Figura 32B) se observa que tenemos un alto contenido de oxígeno además del cerio lo que era de esperarse, por lo que se puede decir que las partículas sintetizadas son de un óxido de cerio.

La Figura 33 A) presenta las micrografías de las partículas de cerio con un 3 % de níquel, donde podemos observar que tenemos una distribución de tamaños muy amplia, que van de los menores a $1\mu\text{m}$ hasta más allá de los $20\mu\text{m}$. Por otro lado, el mapeo químico muestra que el cerio, en color naranja, níquel en turquesa y el oxígeno está presente a lo largo de la muestra y al igual que con las sintetizadas sin dopaje, hay presencia de fósforo.

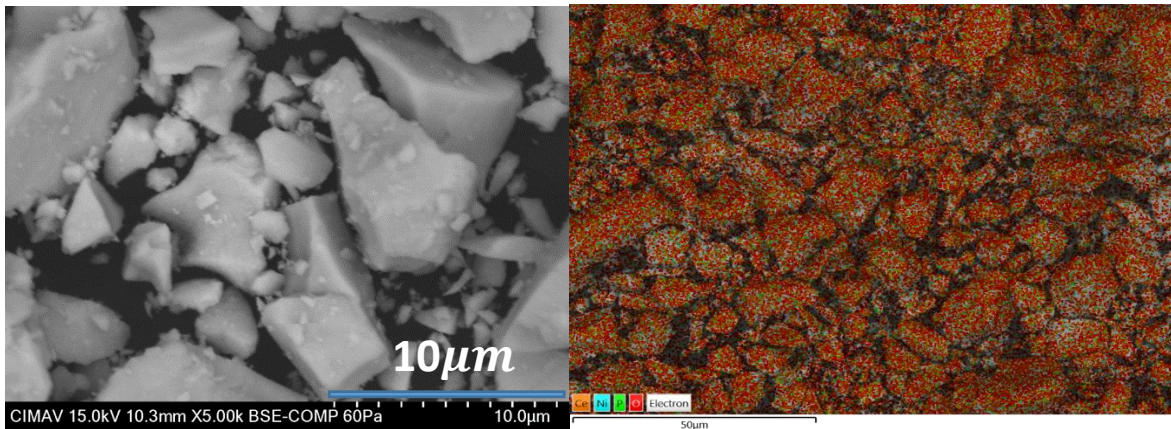


FIGURA 33. MICROGRAFÍAS SEM A) $10\mu\text{m}$ Y B) MAPEO QUÍMICO POR EDS DE LAS PARTÍCULAS DE CERIO NÍQUEL 3 % SINTETIZADAS POR MICROEMULSIÓN INVERSA.

Al igual que en el caso de las partículas de cerio, las sintetizadas con el 3 % de níquel, no tienen una forma definida.

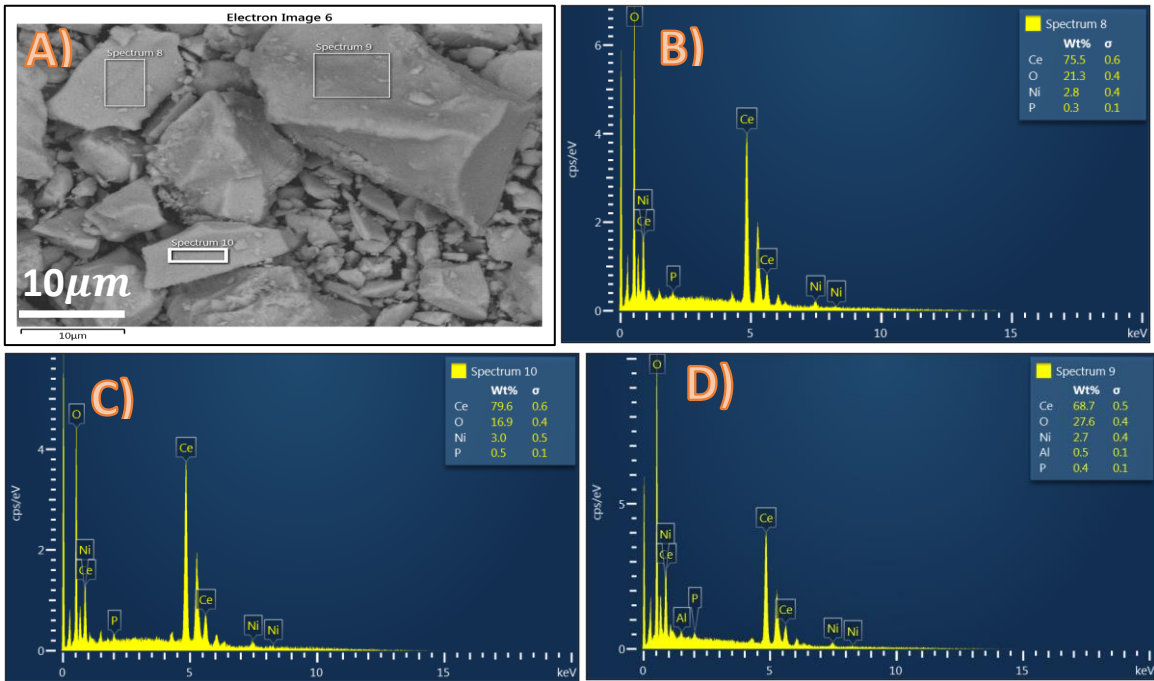


FIGURA 34. MICROGRAFÍAS A) SEM B) EDS ZONA 1 C) EDS ZONA 2 Y D) EDS ZONA 3 DE LAS PARTÍCULAS DE CERIO NÍQUEL 3% SINTETIZADAS POR MICROEMULSIÓN INVERSA.

En la Figura 35 A) se presentan las micrografías de las partículas de cerio con 6% de níquel, en ellas es posible ver que las partículas muestran tamaños más grandes que en las síntesis anteriores, con tamaños que van hasta los 20 μm , sin embargo se observan tamaños pequeños alrededor de 1 μm de diámetro. Del mapeo químico por EDS, Figura 35 B) podemos ver que tiene los mismos elementos de las muestras sintetizadas con el 3% de níquel.

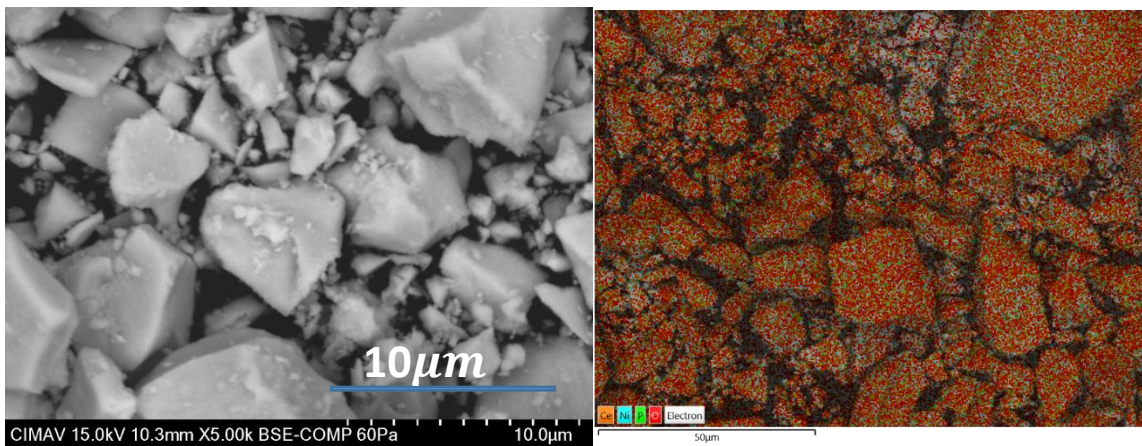


FIGURA 35. MICROGRAFÍAS SEM A) 10 μM Y B) MAPEO QUÍMICO POR EDS DE LAS PARTÍCULAS DE CERIO NÍQUEL 6 % SINTETIZADAS POR MICRO EMULSIÓN INVERSA.

Al igual que en las partículas de cerio y cerio con el 3% de níquel, se realizó el estudio EDS de las muestras, donde se observa que tienen los mismos componentes elementales y solo hubo un cambio en la intensidad de los picos, así como los porcentajes correspondientes al níquel, confirmando la composición química de los metales presentes en el material indicando que la síntesis se hizo adecuadamente.

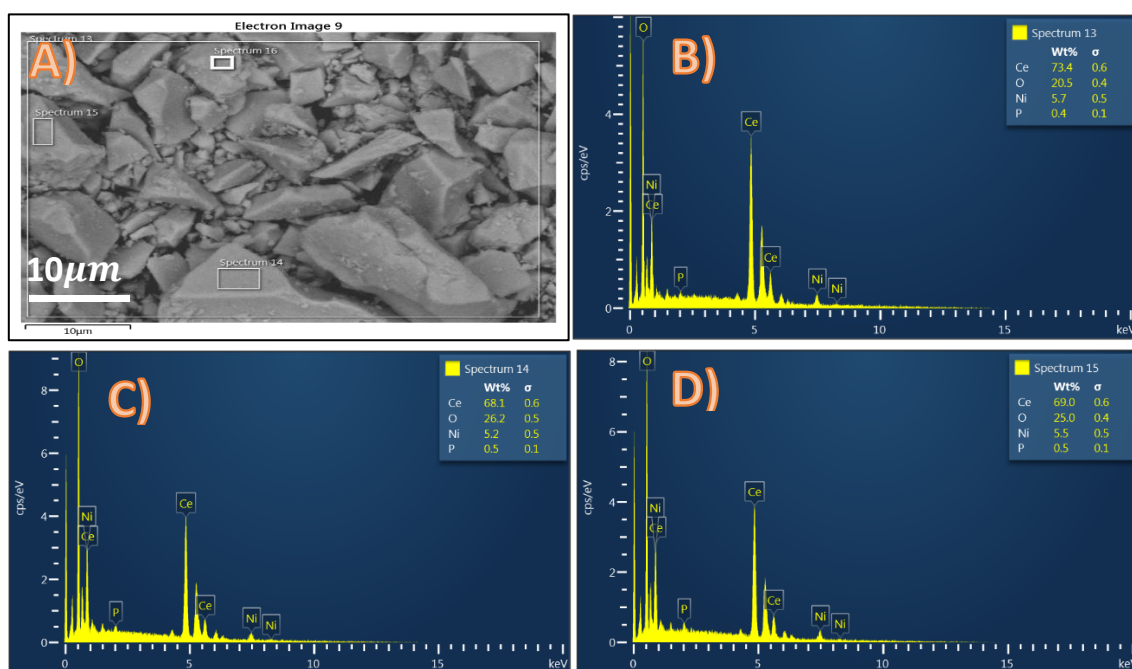


FIGURA 36. MICROGRAFÍAS A) SEM B) EDS ZONA 1 C) EDS ZONA 2 Y D) EDS ZONA 3 DE LAS PARTÍCULAS DE CERIO NÍQUEL 6% SINTETIZADAS POR MICROEMULSIÓN INVERSA.

Como se observa en los resultados del análisis de EDS las muestras tienen una composición similar, es decir, sus componentes elementales son similares y solo varía el porcentaje de níquel.

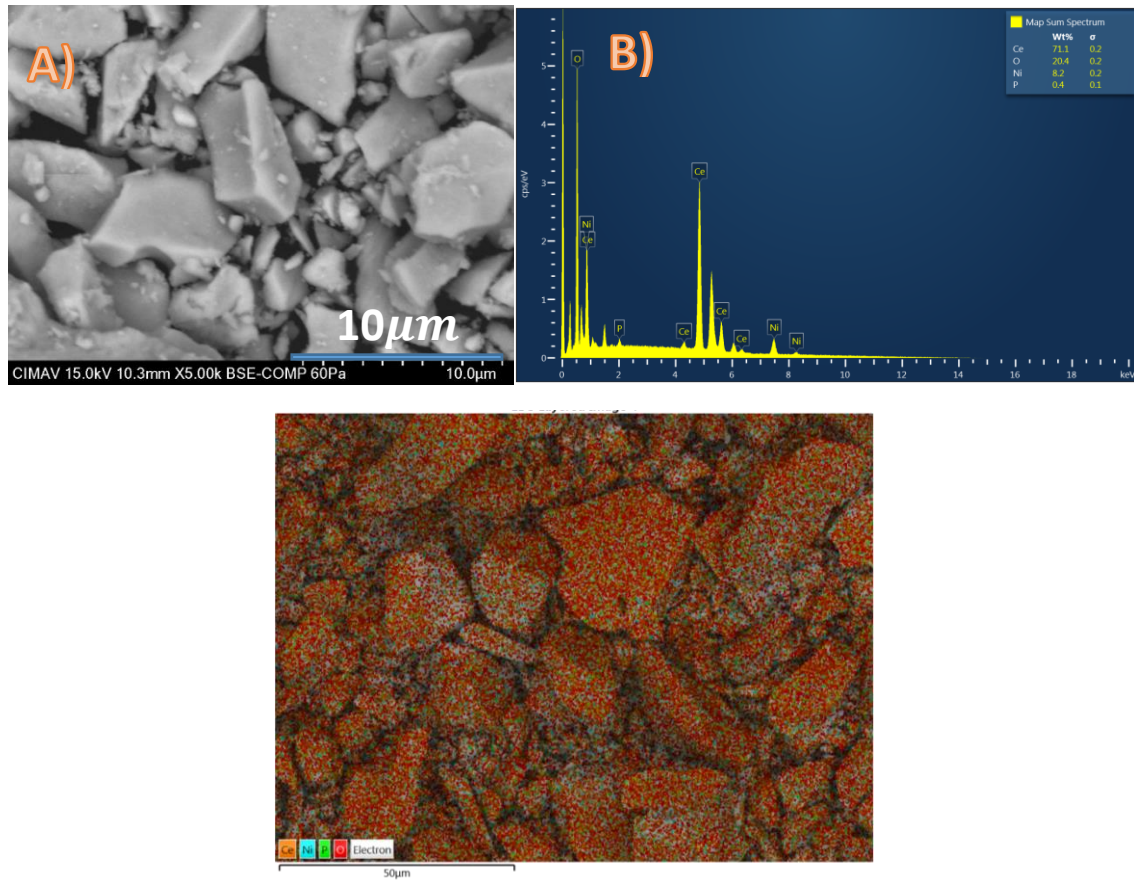


FIGURA 37. MICROGRAFÍAS SEM A) 10μM Y B) EDS. C) MAPEO QUÍMICO DE LAS PARTÍCULAS DE CERIO NÍQUEL 9% SINTETIZADAS POR MICRO EMULSIÓN INVERSA.

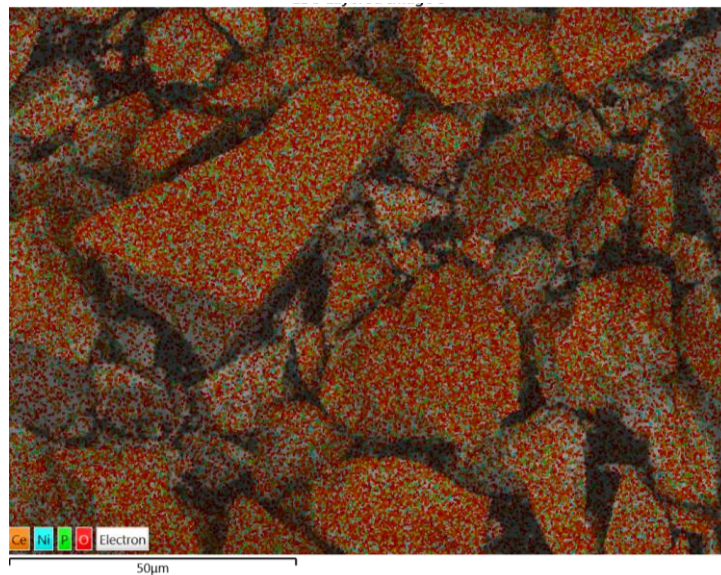
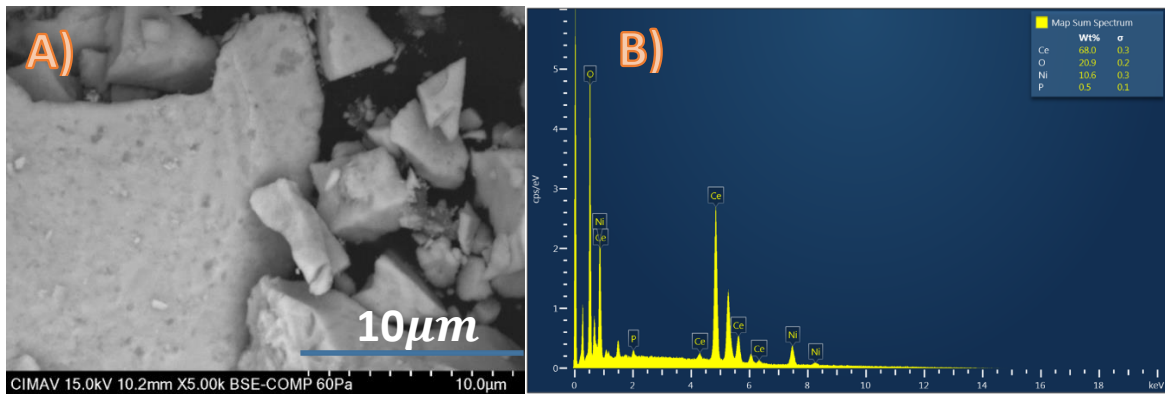


FIGURA 38. MICROGRAFÍAS SEM A) 10µM Y B) EDS C) MAPEO QUÍMICO DE LAS PARTÍCULAS DE CERIO NÍQUEL 12% SINTETIZADAS POR MICRO EMULSIÓN INVERSA.

De las micrografías, mostradas en las Figuras 37 y 38, podemos observar que el tamaño de las partículas tanto de cerio con el 9% níquel como las de cerio con el 12 % níquel va de 2µm a 40 µm aproximadamente, en particular en las muestras de cerio con el 12 %de níquel tenemos tamaños mucho mayores que en las otras partículas. De este análisis se puede observar que existe una relación para este aumento de tamaño con una mayor concentración de níquel, aunque no queda clara la causa, sin embargo ha sido reportado por otro autores que el CeO_2 tiende a formar cúmulos que se unen para crecer hasta convertirse en grandes partículas irregulares de gran tamaño (Jin et al., 2010). En cuanto a los estudios de EDS se puede corroborar la concentración

que se reporta mediante espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma de Acoplamiento Inductivo.

Posterior a la síntesis, los materiales fueron sometidos a un proceso de molienda por 40 min a 30 oscilaciones por segundo con la finalidad de reducir el tamaño de partícula.

6.2.3 Área superficial específica (SSA) de las partículas

El Área superficial específica de cada muestra se obtuvo mediante experimentos de adsorción obteniendo un gráfico TCD vs T en el cual se calcula área bajo la curva, normalizando con la masa de la muestra ingresada al equipo. Después de esta normalización podemos calcular el área superficial específica de cada una de las partículas, las cuales se muestran en la tabla 4.

TABLA 4. MUESTRA LOS VALORES DEL ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA EN m^2/g PARA CADA UNA DE LAS PARTÍCULAS NUESTRAS MUESTRAS.

Área superficial específica		
No.	Muestra	Área (m^2/g)
1	Cerio	111
2	Cerio con 3 % de níquel	106
3	Cerio con 6 % de níquel	91
4	Cerio con 9 % de níquel	109
5	Cerio con 12 % de níquel	97

De la tabla 4, se observa que las muestras tienen áreas superficiales específicas similares, sin embargo las muestras que tienen mayor área superficial específica (SSA) son las de óxido de cerio sin ningún porcentaje de níquel, seguidas con las sintetizadas con 9 % de níquel, los cuales tienen mayor área superficial específica a las reportadas por otros autores (S. A. Khan et al., 2016). Podemos notar que el área superficial específica es atribuida al óxido de cerio que es quien tiene el área específica entre $50 m^2/g$ y $290 m^2/g$ (F. Gao et al., 2006), a diferencia de la reportada por las partículas de níquel que tiene alrededor de $30 m^2/g$ a $70 m^2/g$ (Hong et al., 2021). Esta podría ser la causa de que las muestras sintetizadas con un mayor porcentaje de níquel tienen un área superficial específica menor.

Adicionalmente, según algunos autores el área superficial específica está inversamente relacionado con el tamaño de la nanopartícula, es decir, con la disminución del tamaño de partícula, la superficie específica aumenta gradualmente (F. Gao et al., 2006). Por lo que las muestras que tienen una menor área superficial específica tienen un tamaño de partícula mayor, lo cual es consistente con los resultados obtenidos por SEM donde se puede ver que las muestras de óxido de cerio con porcentajes de 6 % y 12 % de níquel en particular tienen un tamaño de partícula mayor.

6.2.4 Conductividad eléctrica de las partículas

La medición de la conductividad de las partículas óxido de cerio y níquel se realizó de la misma manera que para los biocarbones. De dichas mediciones se obtuvieron los valores, reportados en la gráfica de la Figura 39, a una presión de 620 KPa que es la presión en la que al comprimir el polvo de las partículas en el cilindro de la celda de conductividad descrita anteriormente está se mantiene una altura de 1mm.

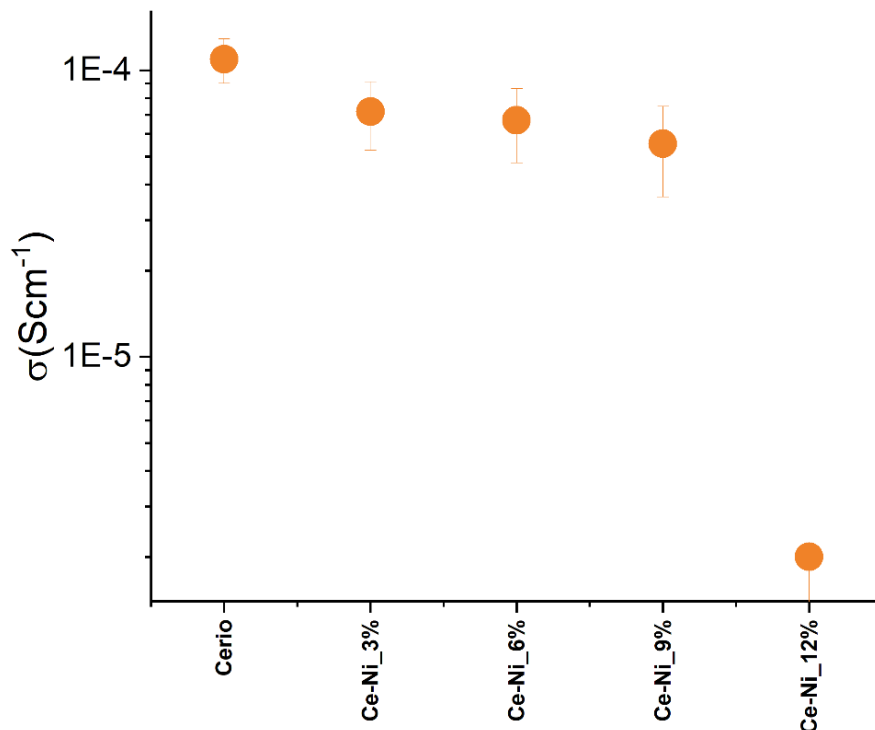


FIGURA 39. CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DE LAS PARTÍCULAS DE CERIO, CERIO NÍQUEL AL 3, 6,9, Y 12 % A UNA PRESIÓN APLICADA DE 620 KPA.

De la gráfica mostrada en la Figura 39 podemos observar que existe una relación entre la conductividad y la concentración de níquel en las muestras. Las muestras con menor concentración de níquel tienen valores de conductividad mayores, cercanos entre sí, salvo la muestra de partículas de óxido de cerio con un 12 % de níquel, que tienen una conductividad muy pequeña comparada con las otras, por lo que se propone que las mejores candidatas para usarse en el presente trabajo sean las partículas de óxido de cerio con 3 % de níquel.

6.2.5 Difracción de rayos X (XRD) de las partículas.

En la Figura 40 se muestra el difractograma o patrón de difracción de las partículas sintetizadas sin ningún porcentaje de níquel, donde podemos ver que todos los picos son coincidentes con los reportados para partículas de óxido de cerio (E et al., 2010) y se correlacionan con los índices de Miller (111), (200), (220), (222), (311), (331), (400), (420) y (422) (P. Shanmugam et al., 2022) correspondientes a la estructura cúbica de fluorita, que es una celda unitaria cúbica centrada en la cara (P. Wang et al., 2018), lo cual es consistente con los resultados mostrados en la caracterización de espectroscopía Raman (Khatami et al., 2019). Sin embargo, gracias a esta caracterización podemos identificar que las partículas no solo son de cerio, sino de un óxido de cerio, lo cual es de esperarse puesto que el proceso de síntesis no se llevó a cabo bajo condiciones de atmósfera controlada o en ausencia de oxígeno.

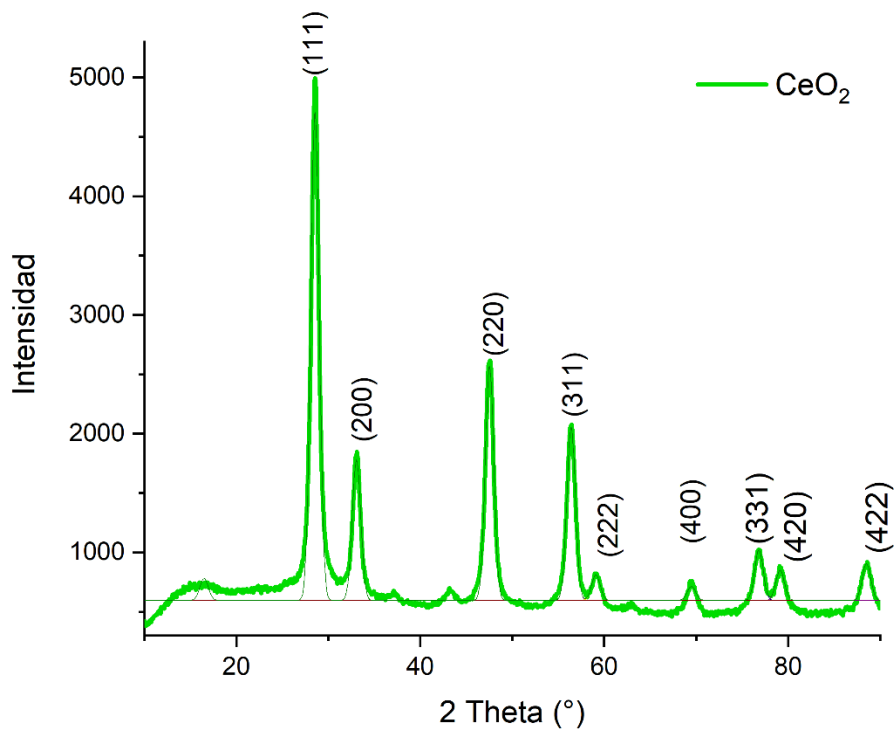


FIGURA 40. PATRÓN XRD DEL POLVO DE LAS MUESTRAS DE PARTÍCULAS DE CeO₂ SINTETIZADAS POR MICRO EMULSIÓN INVERSA.

De manera similar se obtuvo patrón de difracción para cada una de las muestras con diferente porcentaje de níquel, los cuales se reportan en la Figura 41.

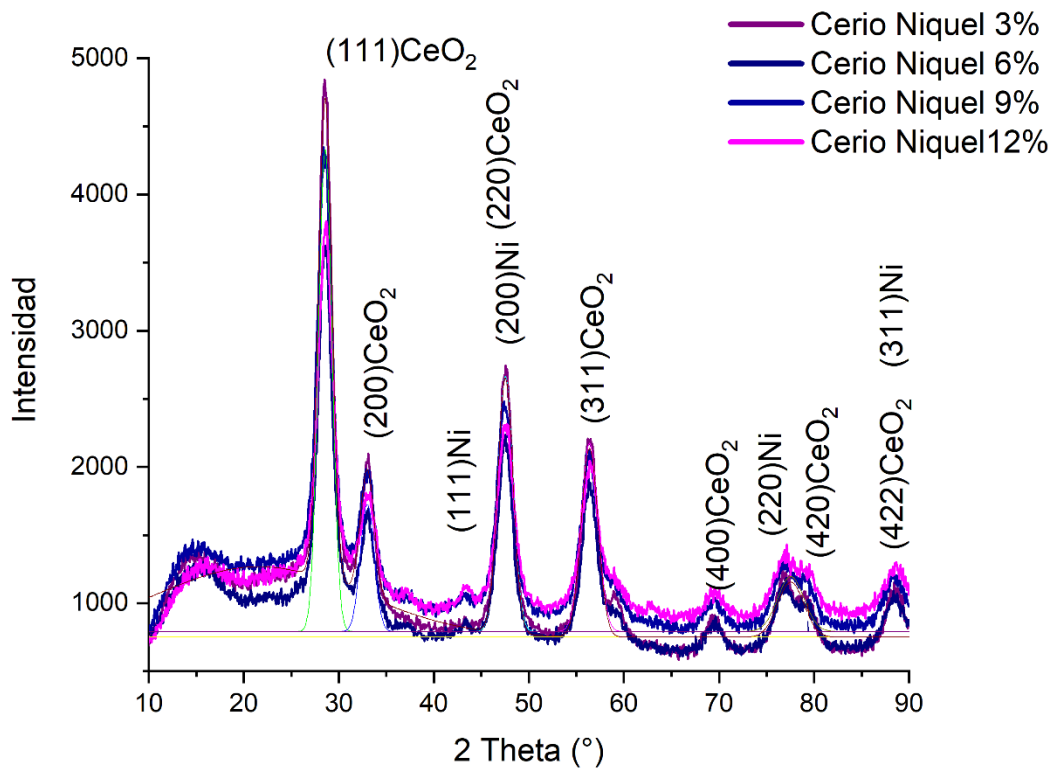


FIGURA 41. PATRÓN XRD DEL POLVO DE LAS MUESTRAS DE PARTÍCULAS DE CERIO CON UN PORCENTAJE DE NÍQUEL SINTETIZADAS POR MICRO EMULSIÓN INVERSA.

De la Figura 41, podemos observar que se incrementan el número de picos con respecto al difractograma mostrado en la Figura 40, donde solo se localizan los correspondientes al CeO₂, estos picos están relacionados a la síntesis de partículas de níquel, los cuales son identificados con índices de Miller correspondientes a los planos (111), (200), (220) y (311) según lo reportado por Wei et al. (Wei et al., 2009) sin embargo, existen zonas donde los picos tanto del óxido de cerio como de níquel toman valores de 2θ muy similares. Además, podemos notar que la intensidad de los picos está relacionado directamente con el porcentaje de níquel en la muestra en cada una de ellas, teniendo una intensidad mayor las partículas con un 12 % de níquel y la menor las que solo cuentan con un porcentaje del 3 %. Algunos autores reportan que el ensanchamiento de los picos es debido a la escala de las partículas (Khatami et al., 2019) así como a un bajo grado de cristalinidad (Harikrishnan et al., 2020) y si tomamos en cuenta que las propiedades de las partículas están

estrechamente ligadas al tamaño de sus partículas, como dato complementario se calcularon los tamaños de cristalito con la ayuda de las ecuaciones de Scherrer (Ecuación 6) y Williamson-Hall (Ecuación 7) (Aparicio Ceja & Carbajal Arizaga, 2015), quien determinó que el tamaño de grano es inversamente proporcional al ancho medio del pico máximo de difracción y al coseno del ángulo del pico máximo.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (6)$$

Donde D es promedio de tamaño de cristalito en la dirección evaluada; λ es la longitud de onda de la radiación del equipo de rayos X; θ es el ángulo de difracción de la reflexión evaluada; K es una constante de Scherrer que depende de la forma, llamado también factor de forma (Alcalde-Santiago et al., 2018a), que en el caso de partículas esféricas $k = 0.94$; y β es el ancho que presenta la reflexión a la mitad de la altura del pico, conocida como FWHM por sus siglas en inglés, todos estos datos se obtienen del análisis de los picos mediante el programa *OriginLab*. Además, se determinó el tamaño de arista mediante la ecuación de Williamson-Hall (Alcalde-Santiago et al., 2018a) que separa los efectos del tamaño (β_{size}) y la microdeformación (β_{strain}) en los cristales o partícula, tratándolos como fenómenos aditivos y es útil para la estimación del tamaño del cristalito de óxidos mixtos (Alcalde-Santiago et al., 2018b):

$$\beta_{Total} = \beta_{size} + \beta_{strain} = \frac{0.94\lambda}{D \cos \theta} + \frac{4\Delta d \sin \theta}{d \cos \theta} \quad (7)$$

Donde β_{Total} es la mitad del máximo de ancho completo, donde $\Delta d/d$ es la tensión heterogénea, definida como la deformación dividida entre el tamaño ideal del cristal.

En nuestro caso se determinaron los valores del tamaño de arista, también llamado parámetro de red y el tamaño de partícula, los cuales se muestran en la tabla 5.

TABLA 5. REPORTA LOS VALORES DEL TAMAÑO DE ARISTA Y CRISTALITO PARA CADA UNA DE LAS NUESTRAS MUESTRAS.

No.	Muestra	Parámetro de red (nm)	Tamaño promedio (nm)
1	Cerio	0.55	5.34
2	Cerio con 3 % de níquel	0.54	4.43
3	Cerio con 6 % de níquel	0.54	4.43
4	Cerio con 9 % de níquel	0.54	4.43
5	Cerio con 12 % de níquel	0.54	3.92

De estos resultados podemos notar que hay una relación entre el tamaño promedio con la concentración de cerio, donde las muestras de cerio sin níquel tienen un parámetro de red similar al reportado en la literatura (Supriya et al., 2015), las muestras con mayor porcentaje de níquel reportan una disminución en el parámetro de celda asociada a la incorporación del átomo de níquel en la estructura del cerio, creando así una aleación .

6.2.6 Espectrometría de masas por plasma de acoplamiento inductivo

La técnica ICP-OES es usualmente utilizada para determinar la cantidad real de metal en cada una de las muestras. Para obtener la disolución de análisis la muestra se trató previamente en una solución de 1 ml HNO₃ + 3 ml HCl, comúnmente conocida como agua regia, durante 48 horas a temperatura ambiente en agitación magnética, después se filtró en una membrana de nylon con un diámetro de poro medio de 400 nm, para eliminar el soporte de alúmina. La mezcla resultante se diluyó con agua ultrapura para obtener una disolución de concentración adecuada para su análisis, la razón por la que se utiliza agua ultra pura es porque el agua desionizada o el agua regular tendrá iones metálicos presentes y estos serán detectados por el equipo, lo cual alteraría los resultados. Los datos obtenidos se muestran en la Tabla 6.

TABLA 6. MUESTRA EL CONTENIDO DE METAL DE CADA UNA DE LAS NUESTRAS MUESTRAS.

B digestion	Ni	Ni	Ni	%Metal
	231.604			
	Peso g	[ppm]	mg en 15 ml	mg / Kg
	0.00		0	
Cerio con 3 % de níquel	0.0857	148.72	2.23	26030.09 2.6
Cerio con 6 % de níquel	0.118	403.38	6.05	51277.52 5.1
Cerio con 9 % de níquel	0.0855	445.96	6.69	78239.45 7.8
Cerio con 12 % de níquel	0.0895	608.68	9.13	102012.68 10.2

Esta caracterización nos permite conocer la relación Ce: Ni presente en la mezcla, como se muestra en la tabla 6 el contenido de níquel en las muestras está en el rango de lo que se programó al inicio de la síntesis y puede compararse con la cantidad de cada uno que se aplicó como reactivo.

6.2.7 Reducción a temperatura programada (TPR)

En la Figura 42 se muestran los perfiles de TPR para las partículas de cerio sin ningún porcentaje de níquel y las que contienen cerio y un porcentaje níquel (3 %, 6 %, 9 % y 12 %). En la reducción de dichas partículas se observan un pico localizado alrededor de los 400 °C que coincide con los reportados por otros autores (L. Wang & Liu, 2008) para partículas de cerio níquel, además de uno cercano a los 534 °C que coincide con las partículas de cerio, estos pueden atribuirse a la reducción de la superficie del sólido (Amar et al., 2019; Koo et

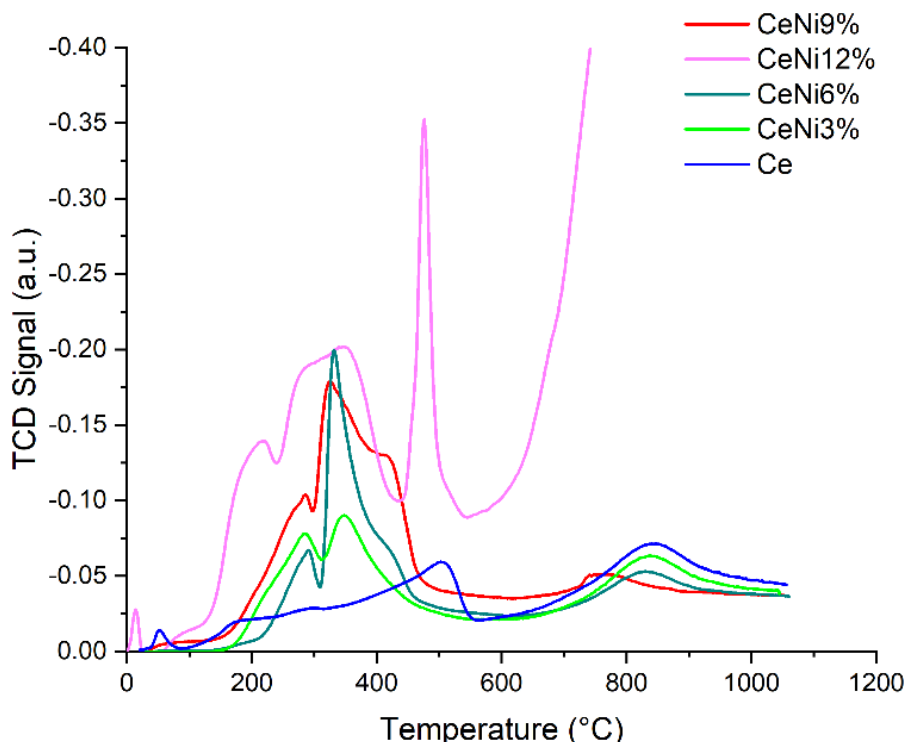


FIGURA 42. PERFIL DE REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA DE LAS PARTÍCULAS DE CeO_2 SINTETIZADAS POR MICRO EMULSIÓN INVERSA.

La asimetría de los picos da información sobre evidencia de dopaje (Pérez-Viramontes et al., 2020), así mismo, podemos ver que la reducción comienza alrededor de los 300°C en todas las muestras y el pico localizado en 400°C está asociado a la reducción del CeO_2 . Por último, el hecho de que el pico localizado entre los 200°C a 400°C este bastante pronunciado es un indicador de que los átomos de cerio níquel están distribuidos de forma homogénea (Dussault et al., 2005).

6.3 Caracterización electroquímica de los biocarbones.

6.3.1 Preparación de electrodos.

Como parte de las caracterizaciones necesarias para la identificación de nuestros materiales como posibles soportes se realizaron estudios electroquímicos principalmente por voltamperometría cíclica. Esta técnica nos

permite evaluar el perfil electroquímico y la capacitancia de los materiales preparados. La capacitancia permite evaluar de forma indirecta el área activa del material.

Con tal fin se prepararon soluciones donde los precursores se mezclan con el soporte usando Nafion® como aglutinante conductor de iones y etanol para formar una mezcla homogénea acuosa que llamaremos tinta catalítica, con cada uno de nuestros materiales como se detalla en la Tabla siguiente:

TABLA 7. COMPOSICIÓN DE LAS TINTAS USADAS PARA LA CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.

Muestra	Material (mg)	Nafion (µl)	Etanol (µl)
Nopal	6	3	20
Mango	6	3	20
Café	6	3	20

Se depositaron 3.5 µl de cada una de dichas tintas en un electrodo de disco rotatorio de carbono vítreo que previamente se limpió en una máquina pulidora con alúmina de diferentes granulometrías para garantizar que la superficie este pulida con lo que se busca que sea menos rugosa. Dicho electrodo se usó como electrodo de trabajo, de referencia se empleó uno de sulfato de mercurio y como contra electrodo una red de platino, los cuales se sumergieron en una solución ácida de H₂SO₄ 0.5 M. Los estudios electroquímicos se realizaron en un galvanostato/Potenciostato *VersaStat*. En la Figura 43 se muestra el diseño experimental para estas pruebas, en el que en uno de los orificios de la celda electroquímica se colocan el electrodo de referencia, el contra electrodo y el electrodo de trabajo elegidos.

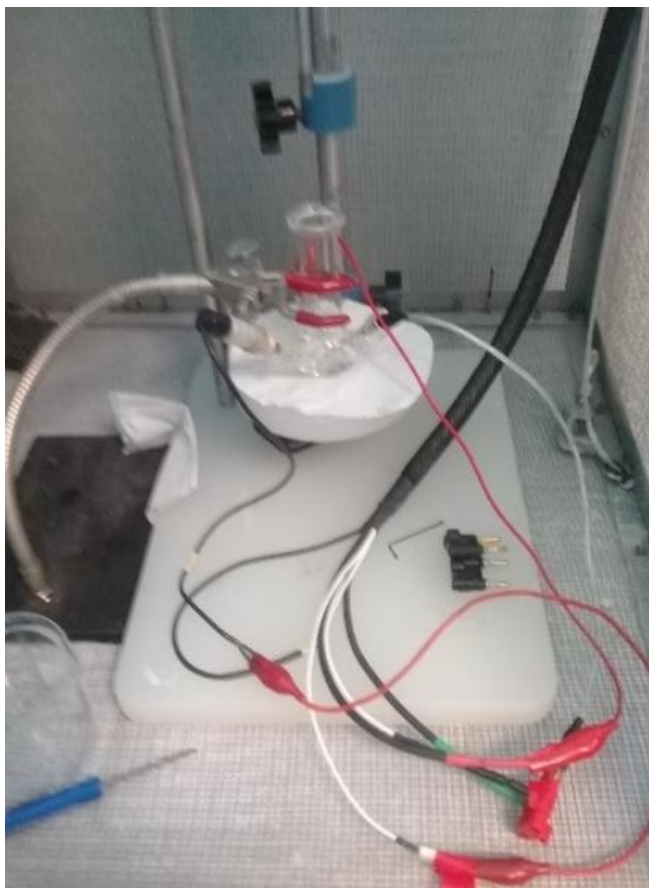


FIGURA 43. CELDA DE TRES BOCAS DONDE SE COLOCAN LOS ELECTRODOS Y EL ELECTROLITO PARA LOS ESTUDIOS ELECTROQUÍMICOS.

Como contraelectrodo se usó un alambre de platino (*Alfa-Aesar, USA*), y se utilizó como referencia un electrodo de $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ($E = 0.68\text{V vs. NHE}$). Como electrolito de soporte se usó H_2SO_4 0.5 M. Luego, se llevó a cabo una voltamperometría cíclica (CV) en un intervalo de -0.3V a 1.5V vs. NHE a una velocidad de barrido de 50 mV/s en la dirección catódica para identificar el perfil electroquímico de los materiales de carbono obtenidos. Posteriormente, se evaluó la estabilidad electroquímica de los materiales de carbono mediante voltamperometría cíclica de -0.32 V a 1.38 V vs NHE , en la dirección catódica a una velocidad de barrido de 50 mV/s en medio ácido. Después de esto, se vuelve a evaluar en una ventana original (-0.32V a 1.15V) para evaluar el cambio, aplicando 20 ciclos. Finalmente, se realizó voltamperometría cíclica en la zona no farádica de cada material a diferentes velocidades de barrido ($10, 25, 50, 100, 150$ y 250 mV/s) para determinar la capacitancia de doble capa de los materiales de carbono preparados. La metodología descrita se empleó para

todos los materiales de carbono obtenidos de posos de nopal, mango y café en atmósferas de N₂ o H₂ a 600 °C, 750 °C y 900 °C y los experimentos electroquímicos se realizaron tres veces para asegurar la reproducibilidad. El potencial, E, en todos los gráficos se reportan en referencia contra el electrodo de hidrógeno normal (NHE).

6.3.2 Estudios de la capacitancia de los biocarbones

La capacitancia de la doble capa se puede ver como el efecto de acumulación de carga producida por la doble capa eléctrica en la interface del electrolito y el electrodo, que ocasiona una corriente no farádica, y puede definirse por la siguiente ecuación:

$$J=C_{dl}/v \quad (8)$$

Donde:

J es densidad de corriente en A·cm⁻²

C_{dl} es la capacitancia de la doble capa (mF)

v es la velocidad de barrido (mV/s)

El valor de la capacitancia para cada uno de los materiales se obtuvo por voltamperometría cíclica con las condiciones descritas anteriormente. En este análisis, se varió la velocidad de barrido desde los 10 mV/s, 25 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s, 150 mV/s y 250 mV/s. Posteriormente, se obtuvo un gráfico de corriente vs. velocidad de barrido (i vs v), se le realiza el ajuste lineal, gracias al cual podemos obtener el valor de la pendiente, este valor corresponde a la capacitancia de la doble capa (C_{dl}). Esta capacitancia se obtuvo antes y después de un proceso de oxidación para estimar la estabilidad de los materiales obtenidos. Los resultados se reportan en la tabla 6.

TABLA 8. MUESTRA EL RESULTADO DE LA CAPACITANCIA PARA CADA UNO DE NUESTROS BIOCARBONES.

Muestra	600 °C		750 °C		900 °C	
	Capacitancia (mF/g)					
	BO	AO	BO	AO	BO	AO
Café H ₂	31.68	11.54	24.39	10.56	62.63	35.25

Mango H ₂	14.56	10.56	219.55	7.28	168.58	296.02
Nopal H ₂	6.19	4.73	4.95	5.24	122.70	160.93
Café N ₂	7.65	10.92	29.49	16.75	68.09	152.56
Mango N ₂	15.29	9.47	25.12	48.06	273.08	158.02
Nopal N ₂	10.92	13.84	8.37	5.10	99.04	61.53

BO= Antes de la oxidación AO=Después de la oxidación

De la Tabla 8 se observa que la capacitancia de los biocarbones fue aleatoria entre todos ellos antes y después de la oxidación. Sin embargo, la capacitancia estimada de algunos de los biocarbones concuerda con la reportada por otros autores en la literatura, 200 mF/g (Ashton & Arenz, 2011; Shao et al., 2006a) El biocarbón de Mango demostró los valores de capacitancia más altos, ya sea en atmósfera de hidrógeno o nitrógeno, en particular el mango pirolizado a 900 °C en atmósfera de hidrógeno, lo cual puede observarse en la Figura 45. Además, el biocarbón de mango en H₂ a 900 °C aumentó su capacitancia de 168.58 mF/g a 296.02 mF/g después de la oxidación, Tabla 6, lo que demuestra una buena estabilidad electroquímica. Esto puede deberse a las propiedades químicas y físicas logradas en las condiciones de pirólisis consideradas, como el mayor número de defectos I_D/I_G reportados para el biocarbón de mango que facilita la hidrofilia superficial de la estructura de carbono debido a la formación de grupos funcionales que contienen oxígeno (Pérez-Rodríguez et al., 2018); por lo tanto, aumenta el área accesible a los electrones. Según Husain (Husain et al., 2022), esta hidrofilia también se produce por el aumento de la temperatura de pirólisis. Finalmente, el biocarbón de mango a 900 °C demostró la mayor área superficial específica y conductividad eléctrica en este trabajo, esto también explicaría valores de capacitancia tan altos con respecto a los otros materiales pirolizados.

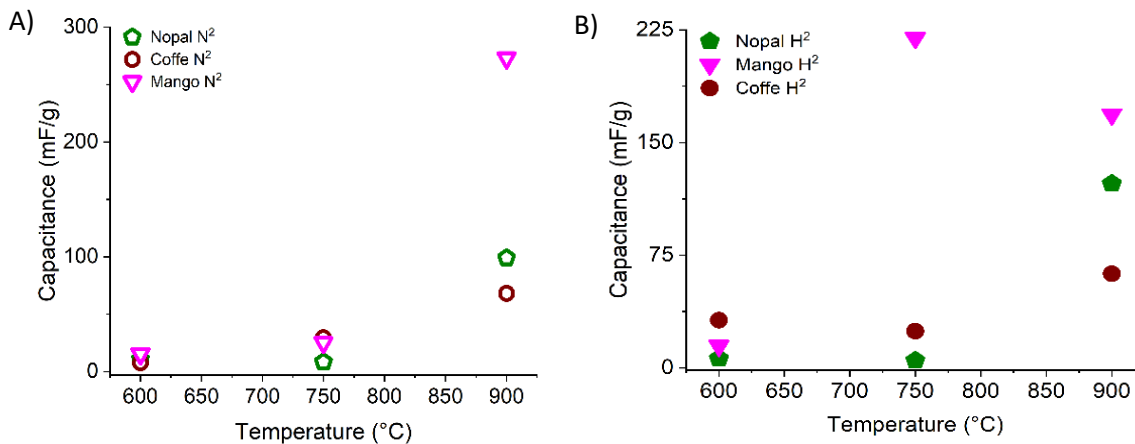


FIGURA 44. RELACIÓN DE CAPACITANCIA DE LOS BIOCARBONES PIROLIZADOS (NOPAL, CAFÉ Y MANGO) PREVIO A LA OXIDACIÓN EN FUNCIÓN DE LA ATMÓSFERA DE PIROLÍISIS EN A) N₂ Y B) H₂.

La Figura 44 muestra gráficos de capacitancia vs. temperatura de pirólisis, la cual nos ayuda a visualizar si existe una relación entre la capacitancia de los biocarbones en función de la temperatura de pirólisis en atmósferas de N₂ y H₂. En general, de las gráficas mostradas es posible ver que la capacitancia de los biocarbones podría estar relacionada con la temperatura de pirólisis independientemente de la atmósfera, ya que se incrementa a medida que aumenta la temperatura. Sin embargo, esto queda más claro en los biocarbones pirolizados en atmósfera de nitrógeno, puesto que en los pirolizados en atmósfera de hidrógeno el biocarbón de mango pirolizado a 750 °C rompe la tendencia mencionada, al mostrar una mayor capacitancia que el resto.

Es decir, los biocarbones que muestran una mayor capacitancia son los provenientes del hueso de mango, esto puede atribuirse a la composición o estructura del mango en sí.

Además, también se observa que la atmósfera de pirólisis tuvo un impacto en esta propiedad ya que los biocarbones en N₂ aparentemente consiguieron mayor capacitancia, especialmente las de mango pirolizado en N₂ a 900 °C.

Adicionalmente, se realizaron estudios en una ventana de potencial de 0.7 V a -1 V para cada uno de nuestros materiales, realizando 20 ciclos a una velocidad de 100 mV y otros 20 ciclos a 50 mV, la estabilidad electroquímica de cada uno de los biocarbones se evaluó comparando los CV en una ventana de -0.32V a

1.38 V vs. NHE a una velocidad de exploración de 50 mV/s antes y después de la oxidación, como se muestra en las Figuras 46 – 48.

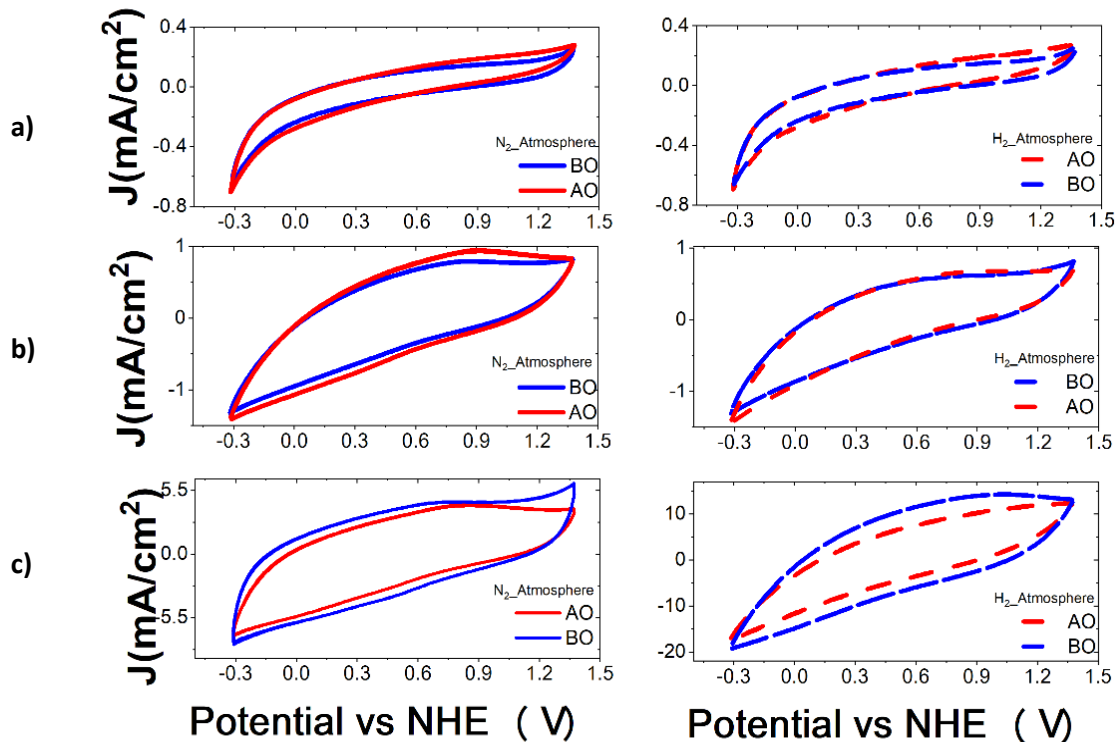


FIGURA 45. VOLTAMPEROGRAMAS CÍCLICOS DE BIOCÁRBONES DE NOPAL A) 600 °C, B) 750 °C Y C) 900 °C EN ATMÓSFERA DE N₂ (LÍNEAS CONTINUAS) Y ATMÓSFERA DE H₂ (LÍNEAS PUNTEADAS) ANTES (BO, AZUL) Y DESPUÉS (AO, ROJO) DE LA OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA.

Los voltamperogramas cíclicos de las muestras del biocarbón de nopal no exponen los picos de oxidación y reducción relacionados con las reacciones redox de hidroquinona/quinona que se observa típicamente en la región de 0.4 V- 0.8 V vs. NHE por voltamperometría cíclica para materiales carbonosos (Shao et al., 2006b). Por lo tanto, no se observan reacciones electroquímicas para este biocarbón. Adicionalmente, el biocarbón de nopal presenta una buena estabilidad electroquímica ya que no hay cambios considerables en el comportamiento electroquímico del voltamperograma antes y después del proceso de oxidación ya que la densidad de corriente es bastante similar independientemente de la temperatura y atmósfera durante el proceso de pirólisis.

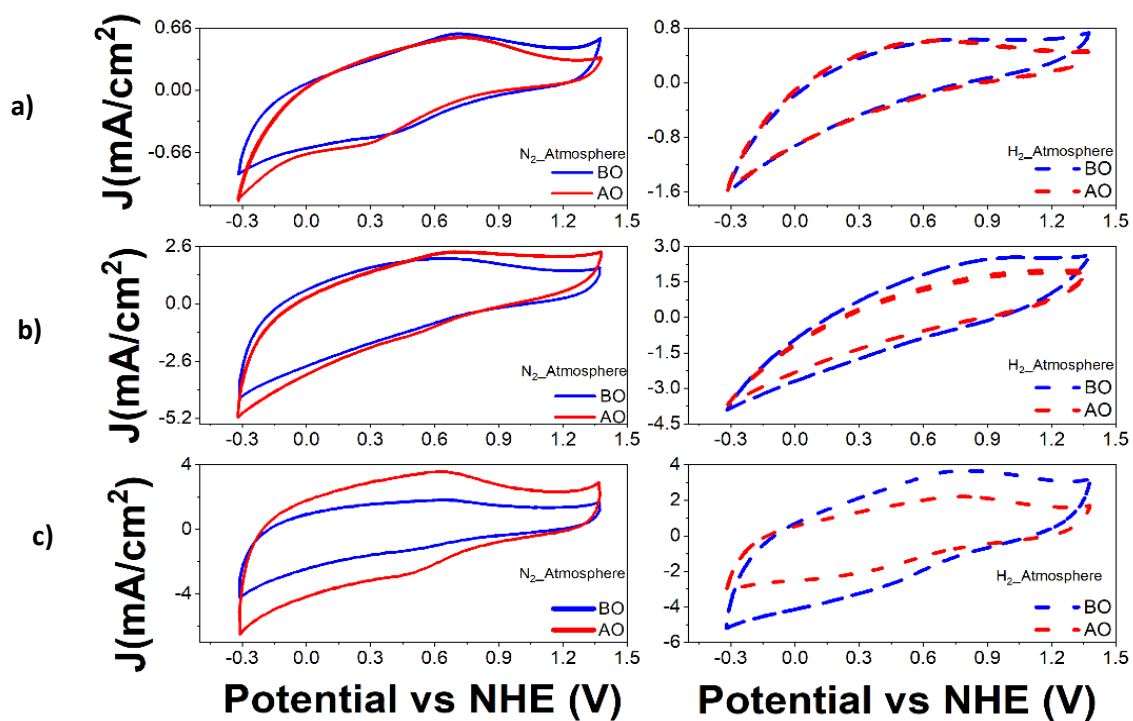


FIGURA 46. VOLTAMPEROGRAMAS CÍCLICOS DE BIOCARBONES DE CAFÉ A) 600 °C, B) 750 °C Y C) 900 °C EN ATMÓSFERA DE N_2 (LÍNEAS CONTINUAS) Y ATMÓSFERA DE H_2 (LÍNEAS PUNTEADAS) ANTES (BO, AZUL) Y DESPUÉS (AO, ROJO) DE LA OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA.

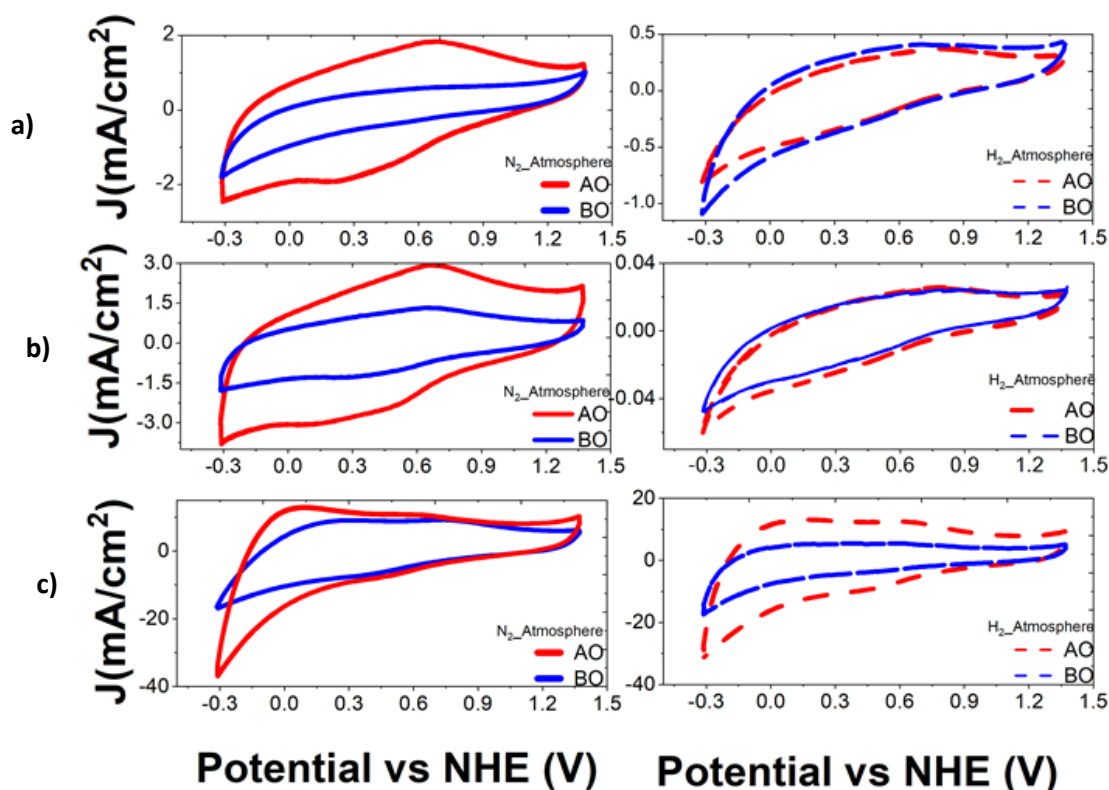


FIGURA 47. VOLTAMPEROGRAMAS CÍCLICOS DE BIOCARBONES DE MANGO A) 600 °C, B) 750 °C Y C) 900 °C EN ATMÓSFERA DE N₂ (LÍNEAS CONTINUAS) Y ATMÓSFERA DE H₂ (LÍNEAS PUNTEADAS) ANTES (BO, AZUL) Y DESPUÉS (AO, ROJO) DE LA OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA.

En las Figuras 45 y 47 se observa que un mismo biocarbón puede tener diferente comportamiento electroquímico dependiendo de la atmósfera o temperatura de pirólisis. Aquí, el biocarbón de café y mango pirolizados en una atmósfera de N₂ demostró reducción electroquímica y picos de oxidación en contraste con estos materiales pirolizados en una atmósfera de H₂ ya que no se observaron picos definidos; por lo tanto, no se producen reacciones electroquímicas en la superficie de los biocarbones, pirolizados a 600 °C y 750 °C. Las muestras pirolizadas en atmósfera de N₂ mostraron picos de oxidación entre 0.65 V y 0.71 V vs. NHE que se asociaron con los grupos quinona; sin embargo, el potencial de los picos de reducción cambia según el biocarbón a diferentes temperaturas de pirólisis. Para la biomasa pirolizada a 600 °C, se ubica un pico de reducción aproximadamente a 0.33 V, y para la pirolizada a 900 °C a 0.51 V. Estos picos suelen atribuirse a la reducción de los grupos

hidroquinona en la superficie (Klüpfel et al., 2014). No se observa pico de reducción en la muestra pirolizada a 750 °C. Además, es posible ver que después de la oxidación exhiben una corriente más alta, en particular, la pirolizada en atmósfera de N₂ a 900 °C. Esto significa que se generaron grupos de oxígeno en la superficie del biocarbón durante el proceso de oxidación electroquímica por voltamperometría cíclica.

El biocarbón de mango pirolizados en atmósfera de N₂ a 600 °C y 750 °C después de la oxidación mostró picos de oxidación y reducción a aproximadamente 0.23 V y 0.67 V, correspondientes al comportamiento redox de los grupos hidroquinona y quinona. Además, el proceso redox relacionado con la quinona/hidroquinona no es evidente en absoluto para el biocarbón de mango obtenido a 900 °C en un flujo de N₂. Sin embargo, parece que este proceso redox se origina después de la oxidación electroquímica, 0.3 V – 0.7 V, pero se superpone con un proceso electroquímico adicional de densidad de corriente en potenciales negativos (-0.3 V). Este fenómeno podría atribuirse a un proceso de activación electroquímica del biocarbón de mango, exhibiendo así un comportamiento electro catalítico hacia la reacción de reducción de hidrógeno. Se planteó un comportamiento similar para el mango pirolizado en atmósfera de H₂ a 900 °C, lo que indica que se pueden obtener estructuras de carbono similares independientemente de la atmósfera de pirólisis. Finalmente, los voltamperogramas cíclicos de algunos de los biocarbonos en este trabajo exhibieron un comportamiento electroquímico similar al Vulcan XC 72 (Dehkoda et al., 2014; Huang et al., 2021), como el biocarbón de mango en N₂ a 600 °C y 750 °C y café en atmósfera de N₂ a 900 °C.

Una vez realizados los voltamperogramas cíclicos (CVs) de los biocarbonos en una ventana de potencial de -0.30 a 1.37 V vs NHE, se seleccionó una región no farádica para cada uno de ellos y se realizó voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido: 10 mV/s, 25 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s y 150 mV/s y 250 mV/s para determinar la capacitancia de doble capa de los materiales carbonosos antes de cualquier oxidación electroquímica. Posteriormente, los biocarbonos se sometieron a mediciones de voltamperometría cíclica en una ventana de potencial más amplia (-0.30 a 1.87 V vs NHE) para promover la oxidación electroquímica de la estructura de

carbono de los biocarbones (Ashton & Arenz, 2011; Shao et al., 2006a); Del mismo modo, se realizaron voltamperogramas cíclicos en una región no farádica a diferentes velocidades de exploración, como se describe anteriormente, después de los experimentos de oxidación para evaluar la capacitancia, ahora de los biocarbones oxidados. Es importante recordar que la capacitancia es un método indirecto para evaluar el área activa electroquímica (ECA), así como el movimiento de iones en la interfaz del electrodo. Además, se estimó la capacitancia de los biocarbones para evaluar su estabilidad electroquímica en medios ácidos, ya que los materiales de carbono dentro de un sistema de almacenamiento de energía están sujetos a ciclos de potenciales anódicos/catódicos, por lo que podría ocurrir corrosión por carbono. Se reporta que la corrosión del carbono contribuye a una pérdida acelerada del área superficial activa, así como la conductividad eléctrica comprometiendo el transporte de electrones desde el soporte hacia la superficie del electrocatalizador, por lo que el desempeño en la cinética de cualquier reacción electroquímica es disminuido (Solà-Hernández et al., 2019). En consecuencia, los soportes de carbono con alta estabilidad electroquímica son de gran interés para diseñar sistemas de producción de energía de alto rendimiento.

6.4 Estudios de la capacitancia de las partículas de cerio níquel.

La capacitancia de la doble capa se puede ver como el efecto de acumulación de carga producida por la doble capa eléctrica en la interface el electrolito con el electrodo, que ocasiona una corriente no farádica, y puede definirse por la ecuación 8.

El valor de la capacitancia para cada uno de los materiales se obtuvo por voltamperometrías cíclicas con las condiciones descritas anteriormente. En este análisis, se varió la velocidad de barrido desde 10 mV/s, 25 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s, 150 mV/s y 250 mV/s. Posteriormente, de la misma manera que para los biocarbones, se obtuvo un gráfico de corriente vs. velocidad de barrido al cual se le realizó el ajuste para conocer el valor de la pendiente que representa el valor de la capacitancia (Angeles-Olvera et al., 2022). Los resultados se reportan en la tabla 9.

TABLA 9. RESULTADO DE LA CAPACITANCIA PARA CADA UNO DE NUESTRAS PARTÍCULAS.

No.	Muestra	Capacitancia (mF/cm²)
1	Cerio con 3 % de níquel	0.66
2	Cerio con 6 % de níquel	0.09
3	Cerio con 9 % de níquel	0.76
4	Cerio con 12 % de níquel	0.63

De la Tabla 9, se puede observar que tres de las cuatro muestras tienen valores de capacitancia similares a los obtenidos para partículas de cerio níquel como es el caso de Jun Yu que reporta 0.040 mF /cm² (Yu et al., 2019) esta propiedad electroquímica es de suma importancia porque nos da información sobre la superficie del electrodo a la que podemos acceder para almacenamiento o transferencia de carga (Angeles-Olvera et al., 2022) Por lo que, salvo las muestras de cerio con 6% de níquel, nuestras partículas tienen una capacitancia aceptable.

7 ACTIVIDAD ELECTROCATALÍTICA DE LOS ELECTRODOS DE CERIO NÍQUEL SOBRE BIOCARBONES PARA LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE UREA.

Para realizar este análisis se realizaron voltamperometrías cíclicas de tintas catalíticas de partículas soportadas en los biocarbones sintetizados como se describió anteriormente. Los electrodos preparados para evaluar la actividad electrocatalítica en la reacción de oxidación de urea se prepararon como se indica a continuación. Se pesaron 0.020 g de cada una de las partículas sintetizadas y 0.020 g de cada uno de nuestros biocarbones, para tener una tinta 1:1 en % peso, para hacer una mezcla homogénea se combinaron nafion® y etanol. Por otro lado, se hizo una tinta usando 0.020 g de carbon *Vulcan*® XC 72 como soporte en lugar de los biocarbones, lo cual nos servirá para hacer un comparativo. Como electrodo de referencia se usó Hg/HgO/KOH, una red de

platino contra electrodo y como electrolito se usó KOH 1 M a la cual se le agrega urea al 1 M.

El estudio electroquímico para evaluar la actividad de los materiales hacia la oxidación de urea se realizó para cada una de las muestras sintetizadas de cerio y níquel (3 %, 6 %, 9 % y 12 %) De lo que se obtuvieron voltamperometrías cíclicas mostradas en las Figuras 48 y 49. En particular, la Figura 48 muestra la voltamperometría cíclica de las partículas de cerio sin níquel, mientras que la 49 reporta las que tienen un porcentaje de 3 %, 6 %, 9 % y 12 % de níquel.

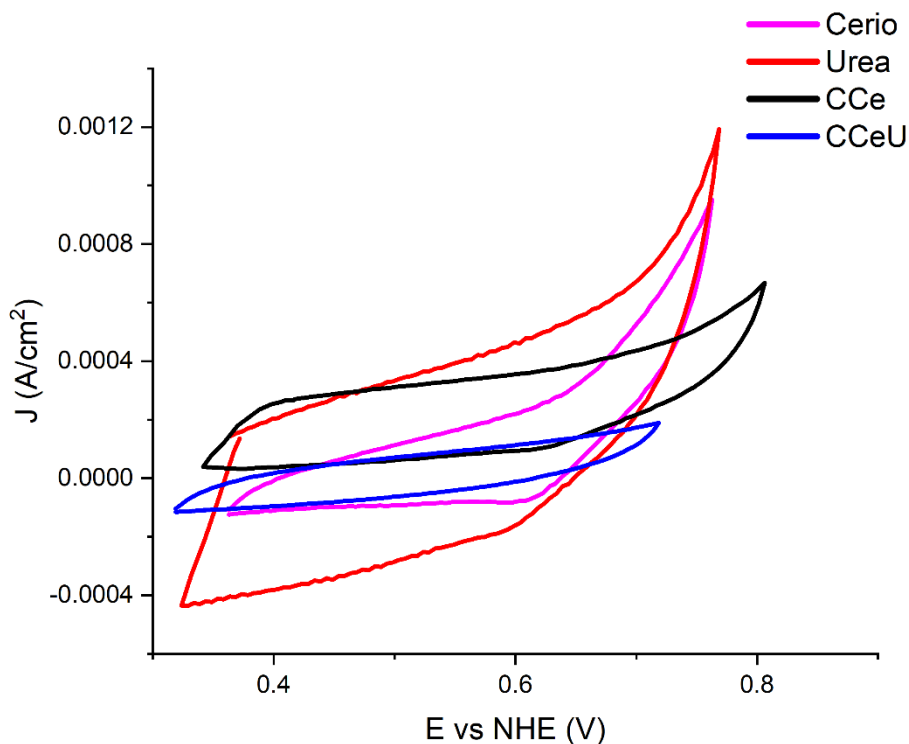


FIGURA 48. VOLTAMPEROGRAMAS CÍCLICOS DE LAS PARTÍCULAS DE CERIO (AZUL), CERIO SOPORTADO EN VULCAN (ROJO), CERIO VULCAN EN UREA (NEGRO) Y UREA (MAGENTA).

De los voltamperogramas reportados en la Figura 48, se observa que el óxido de cerio no exhibe procesos electroquímicos por sí solo, sin importar si está en presencia o no de urea, por lo que parece no tener propiedades catalíticas.

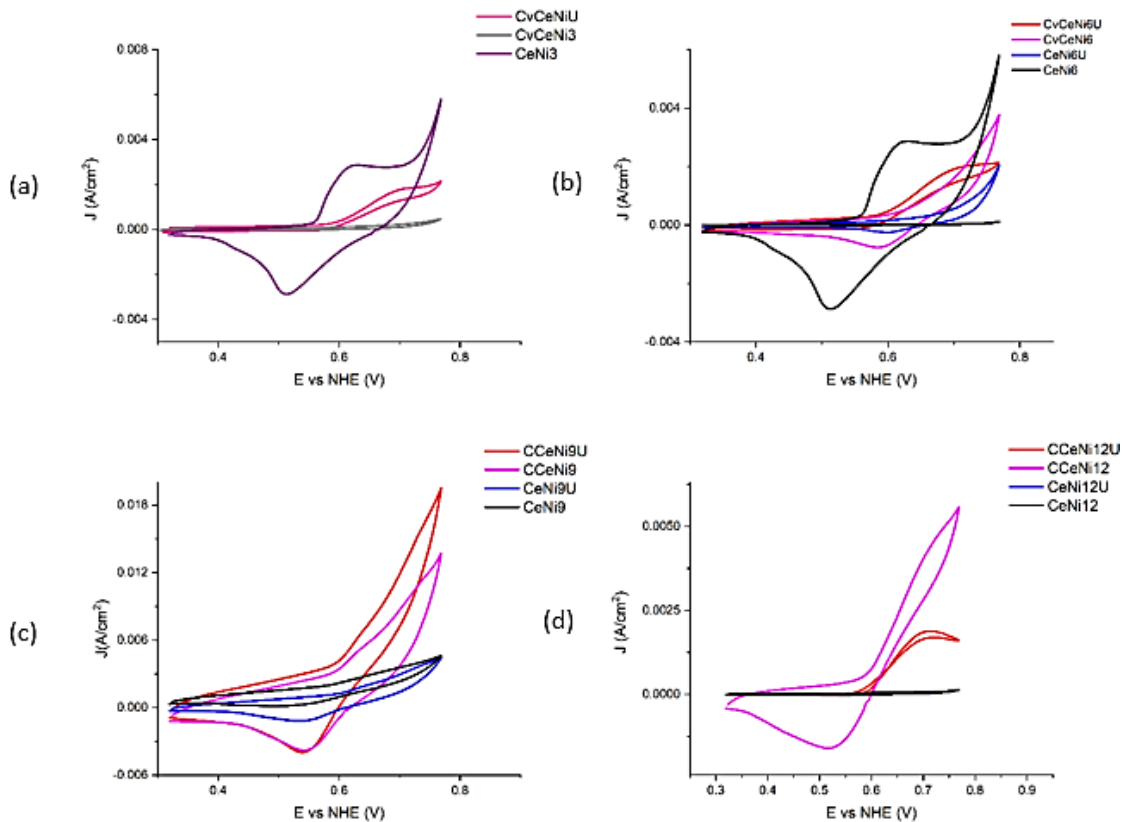


FIGURA 49. VOLTAMPEROGRAMAS CÍCLICOS DE LAS PARTÍCULAS DE (A) CERIO NÍQUEL 3%, (B) CERIO NÍQUEL 6%, (C) CERIO NÍQUEL 9% Y CERIO NÍQUEL 12%, SINTETIZADAS POR MICRO EMULSIÓN INVERSA.

De los voltamperogramas mostrados en la Figura 49 podemos observar que las muestras de óxido de cerio con 3% de níquel no solo tienen el pico oxidación alrededor de 0.6V (Carpenter & Stuve, 2021) como se reporta en la literatura sino que parecen tener un mejor comportamiento catalítico (Abutaleb, 2019), por lo que se decidió usar éstas para hacer la prueba con los biocarbones sintetizados en la primera parte del presente trabajo.

Los biocarbones de mango y nopal pirolizados en atmósfera de hidrógeno a 600 °C son las muestras que presentaron mejor comportamiento por lo que fueron seleccionadas para ser usadas como soportes. Los resultados se muestran en la Figura 50.

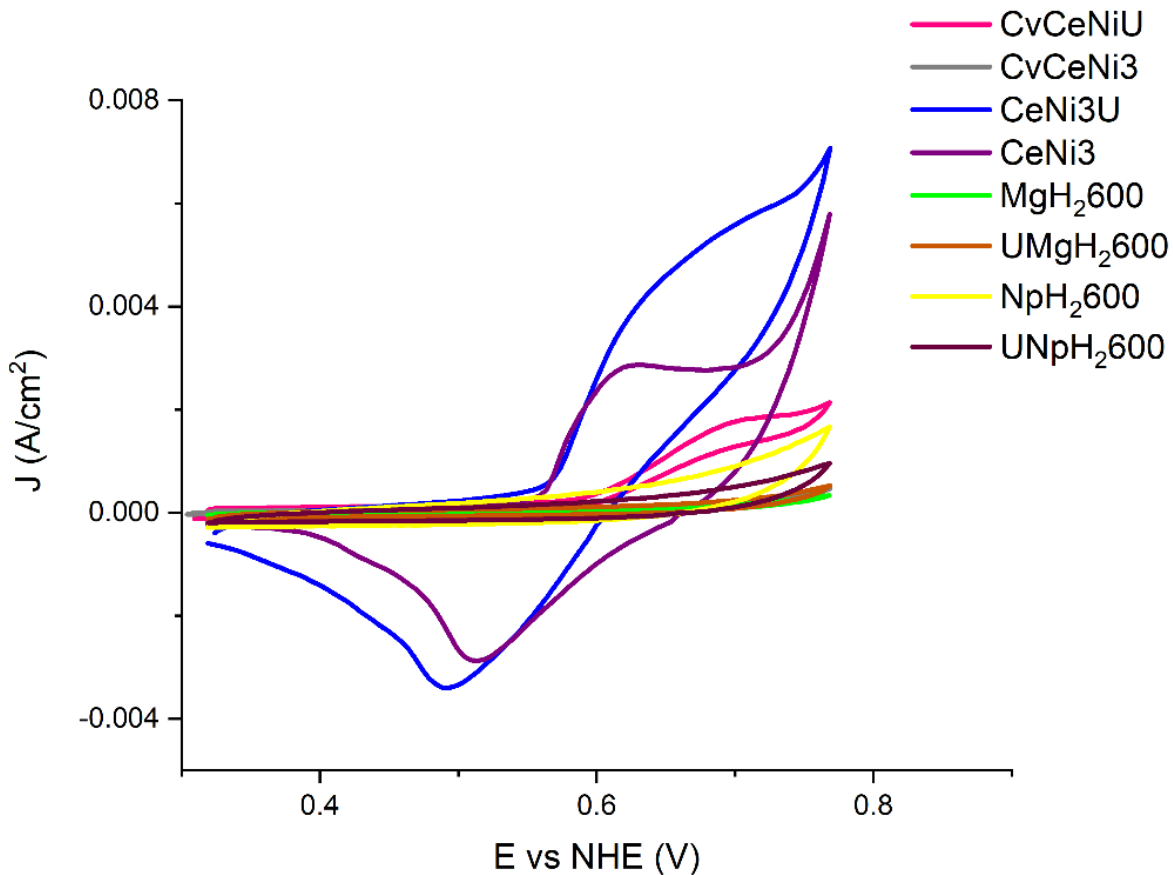


FIGURA 50. VOLTAMPEROGRAMAS CÍCLICOS DE LAS PARTÍCULAS DE CERIO NÍQUEL 3% USANDO: CARBÓN VULCAN Y UREA (LÍNEA ROSA), CARBÓN VULCAN (LÍNEA OLIVO), UREA (LÍNEA AZUL), SOLO CERIO NÍQUEL (LÍNEA MORADA), MANGO H₂ 600 (LÍNEA VERDE), MANGO H₂ 600 CON UREA (LÍNEA GUINDA).

De la Figura 50, podemos ver que el proceso de oxidación de urea se puede llevar a cabo usando las partículas de óxido de cerio con 3% de níquel soportadas en los biocarbones elegidos, en particular, el sintetizado con desechos de mango en atmósfera de hidrógeno a 600 °C muestra una mayor oxidación de urea, inclusive que el electrodo que tiene Vulcan XC 72 como soporte, esto queda al descubierto puesto que el primero muestra un pico de oxidación más pronunciado. Como trabajo a futuro se planea realizar los mismos estudios para los biocarbones faltantes.

8 CONCLUSIONES

Los catalizadores, basados en partículas de cerio y níquel sintetizadas mediante microemulsión inversa que han sido soportadas en biocarbones derivados de residuos orgánicos de nopal, café y mango mediante pirólisis a diferentes temperaturas (600 °C, 700 °C y 900 °C) en atmósferas de nitrógeno e hidrógeno poseen propiedades químicas, físicas y electroquímicas que los hacen idóneos para la oxidación electroquímica de urea.

Adicionalmente, los resultados mostraron que:

- Ambas atmósferas, N₂ e H₂, permiten la grafitización de nuestros residuos orgánicos, con efectos variables en la conductividad eléctrica, capacitancia y área de superficie específica.
- La conductividad eléctrica y la capacitancia aumentaron en función de la temperatura de pirólisis, mientras que el área superficial específica disminuyó para algunos biocarbones a medida que aumentó la temperatura de pirólisis.
- Los biocarbones de mango y nopal sintetizados a 600 °C en atmósfera de hidrógeno presentaron mejor comportamiento para ser usados como soportes para las pruebas de oxidación de urea, dado que poseen propiedades similares a materiales que usados con tal fin como lo es el carbon Vulcan XC 72.
- Las partículas sintetizadas por microemulsión inversa de cerio níquel tienen valores de conductividad, capacitancia y área superficial comparables a los reportados por otros autores para materiales que fueron usados con éxito en la oxidación de urea lo que las hace buenas aspirantes para ser usadas con este fin.
- Las partículas sintetizadas con un 3% de níquel en su composición exhibieron el mejor comportamiento catalítico. Así como valores de conductividad, capacitancia y área superficial específica comparables a los reportados por otros autores.
- En la evaluación del comportamiento electroquímico, nuevamente, las muestras con partículas sintetizadas con un 3% de níquel en su composición combinadas con el biocarbón de mango pirolizados a 600 °C (en atmósfera de hidrógeno) mostraron un buen comportamiento, lo

que sugiere su idoneidad para aplicaciones catalíticas., superando incluso a las muestras en las que se usó Vulcan XC 72 como soporte.

En consecuencia, el presente estudio demuestra la posibilidad de dar valor agregado a diversos residuos orgánicos mediante un proceso de síntesis relativamente simple, sin la necesidad de utilizar equipos sofisticados o costosos reactivos.

9 ANEXO 1

TABLA 10. FICHA TÉCNICA DE LOS RESULTADOS DE LAS CARACTERIZACIONES REALIZADAS A LOS BIOCARBONES

No	MUESTRA	Capacitancia BO	Capacitancia AO	SSA	Conductividad	L _a	ID/IG
1	Nopal H ₂ _600 °c	18.9	25.4	568	5.110E-07	4.96	1
2	Nopal H ₂ _900 °c	3.4	4.4	462	3.620E-03	5.51	0.9
3	Café N ₂ _900 °c	1.6	2.2	276	8.760E-03	5.09	0.99
4	Mango N ₂ _600 °c	0.34	0.25	334	2.148E-07	5.83	0.85
5	Nopal N ₂ _900 °c	2.3	1.4	179	1.340E-03	4.96	0.99
6	Café H ₂ _900 °c	1.2	0.9	225	6.932E-04	5.51	0.92
7	Café N ₂ _600 °c	0.18	33.3	171	4.781E-06	5.39	0.92
8	Mango N ₂ _750 °c	0.69	1.32	143	1.620E-03	6.2	0.8
9	Mango H ₂ _750 °c	6.03	0.2	305	1.240E-03	5.44	0.91
10	Café H ₂ _600 °c	31.68	11.54	126	1.862E-06	5.38	0.92
11	Café N ₂ _750 °c	0.81	0.46	231	1.910E-03	5.11	0.97
12	Mango H ₂ _900 °c	4.6	8.2	289	8.810E-03	5.07	0.99
13	Mango N ₂ _900 °c	7.5	4.3	140	8.310E-03	5.07	0.99
14	Café H ₂ _750 °c	0.47	0.28	699	1.300E-03	5.38	0.83
15	Nopal N ₂ _750 °c	0.23	0.14	263	2.016E-04	5	1.04
16	Nopal H ₂ _750 °c	0.14	0.12	550	1.582E-04	4.96	1
17	Mango H ₂ _600 °c	14.56	10.56	334	8.999E-04	4.96	0.78
18	Nopal N ₂ _600 °c	0.21	0.28	766	9.686E-06	4.77	1

BO= Antes de la oxidación AO=Después de la oxidación

TABLA 11. FICHA TÉCNICA DE LOS RESULTADOS DE LAS CARACTERIZACIONES REALIZADAS A LAS PARTÍCULAS

No.	Muestra	Área (m ² /g)	Tamaño de arista (nm)	Tamaño de cristal (nm)	% metal	Conductividad (S·cm ⁻¹)	Capacitancia (mF/cm ²)
1	Cerio	111	0.5445	0.54	0	8.645E-05	Sin datos
2	Cerio con 3 % de níquel	106	0.5414	4.42	2.60	4.43E-05	0.66
3	Cerio con 6 % de níquel	91	0.5416	4.42	5.13	3.80E-05	0.09
4	Cerio con 9 % de níquel	109	0.5423	4.42	7.82	2.77E-05	0.76
5	Cerio con 12 % de níquel	97	0.5408	3.91	10.20	2.39E-06	0.63

10 ANEXO 2:

Producción académica



DÉCIMO TERCER TALLER DE FÍSICA DE LA MATERIA CONDENSADA Y MOLECULAR
Cuernavaca, 24-26 de junio de 2019

Ciudad de México, 26 de julio de 2019

Apreciable Rocio Garcia Rocha
UASLP

Tengo el gusto de informarle que el trabajo con clave única: LXII-1403 y cuyo título es: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE BIOCABONES PARA USO COMO SOPORTES PARA LA REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DE CO₂, de los autores:

- Garcia Rocha Rosario Rocio*
UASLP
- Escalante Garcia Ismailia L.
UAZ
- Palomares Sanchez Salvador
UASLP
- Del Rio De Santiago Antonio
UAZ
- Martinez Orozco Juan Carlos
UAZ
- * Presentador

Fue aceptado para su presentación tipo: poster en la sesión de Nanociencia y Nanotecnología el día 10 de octubre en Espinada frente a Ectoria dentro del programa del LXII Congreso Nacional de Física, que se celebrará en el Centro Internacional de Vinculación y Enseñanza de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Villahermosa, Tabasco, del 6 al 11 de octubre de 2019.

ATENCIÓN

Tomatiah Matos Chassin
Presidente de la Sociedad Mexicana de Física



Sociedad Mexicana
de Materiales A.C.

August 2019

TO WHOM IT MAY CONCERN
Present

This is to certify that Rocio Garcia Rocha, Ismailia Leilani Escalante Garcia, Salvador Palomares Sanchez, Nicté Julieta Pérez Viramontes presented the contribution: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BIOCHAR FOR USE AS SUPPORTS FOR ELECTROCHEMICAL CO₂ REDUCTION as Poster modality, in the Nanostructured Electrochemical Materials Symposium at the XXVIII International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 18th to 23th, 2019.

Sincerely,

Heberto Balmori Ramirez
President



Estimados autores:

Por este medio tenemos el gusto de comunicarle que el trabajo titulado "*Síntesis por vía verde de nanopartículas metálicas y soportes para la reducción electroquímica de CO₂*", de la autoría de R. Rocio García Rocha, Ismailia L. Escalante García y Salvador Palomares Sánchez, ha sido aceptado para ser expuesto en el Décimo Tercer Taller de Física de la Materia Condensada y Molecular, a realizarse del 24 al 26 de junio próximo, en calidad de cartel.

Si más, los esperamos en el XIII Taller.

Dr. Rolando Pérez Álvarez
Presidente Comité Organizador



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Alicante, España a 17 de Junio de 2019

Asunto: Aceptación para realizar estancia de Investigación

A QUIEN CORRESPONDA

Por medio de la presente, los que suscriben Dra. Esther Bailón García y Prof. Agustín Bueno López, nos es grato comunicarles que la estudiante: M. en C. Rosario Rocio García Rocha del Doctorado Institucional en Ingeniería y Ciencia de Materiales de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí con matrícula 0229456, ha sido aceptada formalmente para realizar la estancia de investigación titulada: *Estudio y caracterización de nano partículas de CU-M (M=Cerio, Platino, Rutenio) para usarse en la reducción electroquímica de CO₂*, bajo nuestra supervisión, dicha estancia se llevará a cabo en el Departamento de Química Inorgánica, de la Universidad de Alicante, España, del 17 de noviembre del 2019 al 17 de enero del 2020, bajo el cronograma anexo, el cual está enfocado en la síntesis de nanopartículas necesarias para el desarrollo del trabajo doctoral de la alumna.

Será un placer contar con su colaboración. no dude en contactarme si necesita algún otro documento para formalizar su estancia.

CORDIALMENTE

Dra. Esther Bailón García



Prof. Agustín Bueno López

Mexico, D.F. 31 July 2019
 Reference No: 36-NSN

R. Rocío García Rocha

Dear Author:

On behalf of the Organizing Committee, it is my pleasure to inform you that the abstract entitled:

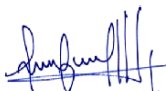
"SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BIOCHAR FOR USE AS SUPPORTS FOR ELECTROCHEMICAL CO₂ REDUCTION"

by: R. Rocío García Rocha, Salvador Palomares Sanchez, Ismaíla L Escalante García

Has been accepted as a poster presentation in the symposium of NANOSTRUCTURES of the XII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum 2019.

As a contributor to the conference you are invited to submit your full paper for inclusion in the journal "Superficies y Vacío". Submission of papers can be done during the conference.

ATTE



Dr. Mireld Quirana Ruiz
 Vocal de Congreso

http://www.scribd.com
 Dept. de Física, CONICESTAV, Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, Cid. San Pedro Zacatecas, 97300 México, D.F.
 Tel: (52) (55) 5061-3828, 5061-3827; Fax: (52) (55) 5741-7296

Heliyon 9 (2023) e17971



Effect of the tri-sodium citrate as a complexing agent in the deposition of ZnS by SILAR

Jesús Octavio Sigala-Valdes^a, Obed Yamil Ramirez-Ezquivel^b,
 Celina Lizeth Castañeda-Miranda^c, Harumi Moreno-García^d, Rocío García-Rocha^e,
 Ismaíla Leilani Escalante-García^f, Antonio Del Rio-De Santiago^g

^a Unidad Académica de Ingeniería Química / Universidad Autónoma de Zacatecas, Campus Universitario Siglo XXI, Carr. Zacatecas-Guadalupe 800, Av. Cid. IPN, "La Esmeralda", Zacatecas, Zacatecas, 98160, México
^b Tecnológico Nacional de México / IT Nueva Lata, Centro de Investigación e Innovación Tecnológica, Apodaca, 66629, México
^c Programa de Ingeniería y Tecnología Aplicada, Unidad Académica de Ingeniería / Universidad Autónoma de Zacatecas, Ramón López Velasco 801, 98000, Zacatecas, México
^d Laboratorio NANOCAT / Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Sierra Leona # 350, Lomas De Saccón, San Luis Potosí, 76210, México
^e Unidad Académica de Ciencias Químicas / Universidad Autónoma de Zacatecas, Campus Universitario Siglo XXI, Carr. Zacatecas - Guadalupe 800, Av. Cid. IPN, "La Esmeralda", Zacatecas, Zacatecas, 98160, México

ARTICLE INFO

Keywords:
 SILAR
 Thin film
 Wide bandgap semiconductor
 Complexing agent
 Zinc sulfide

ABSTRACT

Using the SILAR method Zinc sulfide coatings were deposited on glass slides. The physical properties and chemical composition throughout the variation in concentration of tri-sodium citrate (TSC) as a complexing agent in the synthesis of this film were investigated. Results show that ZnS thin film exhibit an average transmittance of 10% in visible light spectra region and a zinc blende structure. The ZnS film synthesized using TSC as a complexing agent, present a smaller average particle size, an average transmittance of 85%, and an adsorption edge at 300–340 nm. Based on our experimental data and analysis, we conclude that the contribution of the complexing species, a independent to the chemical deposition, is suggested to be related as an important level former in the synthesis of ZnS thin film. TSC as a complexing agent in the SILAR technique is a non-toxic option to reduce the generation of the oxychloride species and synthesize a wide band gap semiconductor. Moreover, the use of complexing agents could be extended to other types of semiconductor deposited by SILAR.

1. Introduction

Wide bandgap semiconductor materials have become a topic studied globally due to their attractive properties for optoelectronic-based devices, photocatalysis, and photovoltaic applications [1–3]. In this sense, the synthesis and characterization of coatings based on chalcogenide semiconductors have attracted a lot of attention due to their suitable properties [1–3], one example of these semiconductors is the zinc sulfide. The ZnS possess a direct bandgap of 3.68 eV or 3.91 eV, depending on the crystalline phase either cubic zinc blende or hexagonal wurtzite, respectively [1,7]. Besides, in its optoelectronics properties the ZnS presents an electron Hall

^{*} Corresponding author, Universidad Autónoma de Zacatecas, 98000, Zacatecas, México.
 E-mail address: rso08537@uaz.edu.mx, ad61622@yahoo.com (A. Del Rio-De Santiago).

https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.17971

Received 15 March 2023; Received in revised form 2 July 2023; Accepted 4 July 2023

Available online 6 July 2023

2405-8440/© 2023 The Authors. Published by Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license

https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/.



Zacatecas, Zacatecas, México, 20 de enero de 2022

R. Rocío García Rocha, Ismaíla L. Escalante García, Salvador Palomares Sánchez
P R E S E N T E

Estimados Autores,

Por medio de la presente y a nombre de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica (SIBAE) y del Comité Organizador del XXV Congreso de la SIBAE 2022, tenemos el agrado de informarles que el resumen titulado:

"Síntesis y caracterización de biocarbonos para uso como soportes para la reducción electroquímica de CO₂"

ha sido Aceptado en Modalidad Oral, para su presentación en el marco del XXV Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica 2022 a celebrarse del 3 al 6 de abril de 2022 de forma Virtual. El trabajo está registrado dentro de la temática: **Electroquímica Fundamental** con la clave de identificación **EF04**.

Sin otro particular, agradecemos su contribución al SIBAE 2022 y nos despedimos, enviándole un cordial saludo.

ATENTAMENTE

COMITÉ ORGANIZADOR
 SIBAE 2022



materials

Effects of Heat Treatment on the Physicochemical Properties and Electrochemical Behavior of Biochars for Electrocatalyst Support Applications

Rocío García-Rocha¹, Sergio M. Durón-Torres^{2,3}, Salvador A. Palomares-Sánchez³,
 Antonio Del Rio-De Santiago^{4,5}, Ivone Rojas-de Soto⁴ and Ismaíla L. Escalante-García^{1,6}

- 1 Doctorado Interdisciplinario de Ingeniería y Ciencias de Materiales, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Sierra Leona 350, Lomas 2da. Sección, San Luis Potosí 76210, México; rocio.garcia.rocha@uaz.edu.mx
- 2 Unidad Académica de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Zacatecas, Campus Siglo XXI, Ed. 6, km. 6 Carr. Zacatecas-Guadalupe, Zacatecas 98160, México; duronm@uaz.edu.mx
- 3 Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Chapultepec 1570, San Luis Potosí 76206, México; sapan04@ciencias.uaz.mx
- 4 Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica, Universidad Autónoma de Zacatecas, Ramón López Velasco 801, Zacatecas 98000, México; rso08537@uaz.edu.mx (A.D.R.-D.S.); ivone@uaz.edu.mx (I.R.-d.S.)
- 5 Correspondence: ihg@uaz.edu.mx

Abstract: The present work reports the synthesis and the physicochemical characterization of biochar from the organic wastes of nopal (*Opuntia Leucotricha*), coffee grounds (*Coffea arabica*) and Astusilo mango seeds (*Mangifera indica*) as alternative electrocatalyst supports to Vulcan XC-72 carbon black. The biochars were prepared using pyrolysis from organic wastes collected at three temperatures, 600, 750 and 900 °C, under two atmospheres, N₂ and H₂. The synthesized biochars were characterized using Raman spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM) to obtain insights into their chemical structure and morphological nature, respectively, as a function of temperature and pyrolysis atmosphere. A N₂ adsorption/desorption technique, *in-situ* conductivity measurements and cyclic voltammetry (CV) were conducted to evaluate the specific surface area (SSA), electrical conductivity and double-layer capacitance, respectively, of all the biochars to estimate their physical properties as a possible alternative carbon support. The results indicated that the mango biochar demonstrated the highest properties among all the biochars, such as an electrical conductivity of 8.3 S/cm² at 900 °C in N₂, a specific surface area of 829 m²/g at 600 °C in H₂ and a capacitance of ~300 mF/g at 900 °C in N₂. The nopal and coffee biochars exhibited excellent specific surface areas, up to 767 m²/g at 600 °C in N₂ and 699 m²/g at 750 °C in H₂, respectively; nonetheless, their electrical conductivity and capacitance were limited. Therefore, the mango biochar at 900 °C in N₂ was considered a suitable alternative carbon material for electrocatalyst support. Additionally, it was possible to determine that the electrical conductivity and capacitance increased as a function of the pyrolysis temperature, while the specific surface area decreased for some biochars as the pyrolysis temperature increased. Overall, it is possible to conclude that heat treatment at a high temperature of 900 °C enhanced the biochar properties toward electrocatalyst support applications.

Keywords: biochar; electrocatalyst support; carbon; H₂ and N₂ atmospheres

1. Introduction

Usually, plant residues accumulate in the open air to facilitate their drying, thus reducing their volume. Later, these residues can have three main destinations: incorporation into the soil of crops, burning *in situ* or simply being left to continue their course of decomposition in landfills [1]. However, each of these options carries a risk, either of air pollution as a result of burning or to health by promoting the appearance of harmful fauna that can cause diseases in humans.

11 BIBLIOGRAFÍA:

- Abd Mutalib, M., Rahman, M. A., Othman, M. H. D., Ismail, A. F., & Jaafar, J. (2017). Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy. In *Membrane Characterization*. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00009-7>
- Abdullah, A., & Mohammed, A. (2019). Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review. *Proceedings of 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics - HERVEX*, 77–85.
- Abioye, A. M., & Ani, F. N. (2015). Recent development in the production of activated carbon electrodes from agricultural waste biomass for supercapacitors: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 52, 1282–1293. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.07.129>
- Abutaleb, A. (2019). Electrochemical Oxidation of Urea on NiCu Alloy Nanoparticles Decorated Carbon Nanofibers. *Catalysts*, 9(5). <https://doi.org/10.3390/catal9050397>
- Aguilar-Tapia, A., & Zanella, R. (2018). Las nanopartículas bimetálicas y algunas de sus aplicaciones. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria En Nanociencia y Nanotecnología*, 10(19), 72. <https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2017.19.61783>
- Ahmad, M., Rajapaksha, A. U., Lim, J. E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S. S., & Ok, Y. S. (2014). Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere*, 99, 19–33. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.071>
- Alcalde-Santiago, V., Davó-Quiñonero, A., Lozano-Castelló, D., & Bueno-López, A. (2018a). On the soot combustion mechanism using 3DOM ceria catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 234(April), 187–197. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.04.023>
- Amar, B. A., Yeste, M. P., Faycal, D., Goma Jiménez, D., & Cauqui, M. (2019). Catalytic Soot Oxidation Activity of NiO–CeO₂ Catalysts Prepared by a Coprecipitation Method: Influence of the Preparation pH on the Catalytic Performance. *Materials*, 12. <https://doi.org/10.3390/ma12203436>
- Angeles-Olvera, Z.-E., Crespo-Yapur, A., Rodriguez, O., Cholula-Díaz, J., Martinez, L. M., & Videa, M. (2022). Nickel-Based Electrocatalysts for

Water Electrolysis. *Energies*, 15, 1609.
<https://doi.org/10.3390/en15051609>

Aparicio Ceja, M. E., & Carbajal Arizaga, G. G. (2015). Utilidad de la difracción de rayos x en las nanociencias. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria En Nanociencias y Nanotecnología*, 3(2), 62–72.
<https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2010.2.52223>

Arai, T., Langhoff, N., Simionovici, A., Arkadiev, V., Knöpper, W., Cechák, T., Leonhardt, J., Chavanne, J., Erko, A., Bjeoumikhov, A., Alexander, A., Beckhoff, B., Grigorieva, I., Kanngießner, B., Vidal, B., Scholze, F., Longoni, A., Fiorini, C., Strüder, L., & Malzer, W. (2006). *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*.

Arnold, S., Rodriguez-Urbe, A., Misra, M., & Mohanty, A. K. (2016). Slow pyrolysis of bio-oil and studies on chemical and physical properties of the resulting new bio-carbon. *Journal of Cleaner Production*, 172, 2748–2758.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.137>

Ashton, S. J., & Arenz, M. (2011). A DEMS study on the electrochemical oxidation of a high surface area carbon black. *Electrochemistry Communications*, 13(12), 1473–1475.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.09.024>

Ball, D. W. (2001). Theory of Raman spectroscopy. *Spectroscopy*, 16(11), 32–34.

Bantignies, J. L., Deabate, S., Righi, A., Rols, S., Hermet, P., Sauvajol, J. L., & Henn, F. (2008). New Insight into the Vibrational Behavior of Nickel Hydroxide and Oxyhydroxide Using Inelastic Neutron Scattering, Far/Mid-Infrared and Raman Spectroscopies. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(6), 2193–2201. <https://doi.org/10.1021/jp075819e>

Barroso-Bogeat, A., Alexandre-Franco, M., Fernández-González, C., Macías-García, A., & Gómez-Serrano, V. (2014). Electrical conductivity of activated carbon–metal oxide nanocomposites under compression: a comparison study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16(45), 25161–25175.
<https://doi.org/10.1039/C4CP03952A>

Becerra, a., dimitrijewits, m., arciprete, c., & castro-luna, a. (2000). Desarrollo de un catalizador estable de níquel sobre alumina para el reformado de

metano con dióxido de carbono. *Boletín de La Sociedad Chilena de Química-Mica*, 45, 147–154.

http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-16442000000100018&nrm=iso

- Bhattacharyya, A. S., & Mishra, S. K. (2010). Raman studies on nanocomposite silicon carbonitride thin film deposited by r.f. magnetron sputtering at different substrate temperatures. *Journal of Raman Spectroscopy*, 41(10), 1234–1239. <https://doi.org/10.1002/jrs.2588>
- Brijaldo, M. H., Castillo, C., & Pérez, G. (2021). Principales Rutas en la Producción de Hidrógeno. *Ingeniería y Competitividad*, 23(2 SE-Artículos de Revisión), e30211155. <https://doi.org/10.25100/iyc.v23i2.11155>
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- Bueno-López, A., Krishna, K., Makkee, M., & Moulijn, J. A. (2005). Enhanced soot oxidation by lattice oxygen via La³⁺-doped CeO₂. *Journal of Catalysis*, 230(1), 237–248. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.11.027>
- Carpenter, K., & Stuve, E. M. (2021). Electrooxidation of urea and creatinine on nickel foam-based electrocatalysts. *Journal of Applied Electrochemistry*, 51(6), 945–957. <https://doi.org/10.1007/s10800-021-01545-1>
- Carriazo, J., Luna, J. A., Ramirez, P., Cadavid, M., Trujillo-Hincapié, C., & González Caicedo, C. (2017). *Soportes catalíticos microporosos elaborados a partir de caolinita natural*.
- Chang, R. (2002). Química General 7Th Edición.pdf. In *McGrawHill* (pp. 1–1004). <http://en.scientificcommons.org/48774967>
- Clavijo, J. (2013). Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM). *Elementos*, 3(3). <https://doi.org/10.15765/e.v3i3.420>
- Cruz-Méndez, A. S., Ortega-Ramírez, E., Lucho-Constantino, C. A., Arce-Cervantes, O., Vázquez-Rodríguez, G. A., Coronel-Olivares, C., & Beltrán-Hernández, R. I. (2021). Bamboo Biochar and a Nopal-Based Biofertilizer as Improvers of Alkaline Soils with Low Buffer Capacity. In *Applied*

- Sciences* (Vol. 11, Issue 14). <https://doi.org/10.3390/app11146502>
- Cuesta, A., Dhamelincourt, P., Laureyns, J., Martínez-Alonso, A., & Tascón, J. M. D. (1994). Raman microprobe studies on carbon materials. *Carbon*, 32(8), 1523–1532. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90148-1](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90148-1)
- De Anda, A., García, E., Peña, A., Seminario, J., & Nieto, A. (2021). Residuos Orgánicos: ¿Basura o recurso? *Recursos Naturales y Sociedad*, 7(3), 19–42. https://www.cibnor.gob.mx/revistas/rns/pdfs/vol1num3EE/3_RESIDUOS.pdf
- De, S., Zhang, J., Luque, R., & Yan, N. (2016a). Ni-based bimetallic heterogeneous catalysts for energy and environmental applications. *Energy and Environmental Science*, 9(11), 3314–3347. <https://doi.org/10.1039/c6ee02002j>
- Dehkhoda, A. M., Ellis, N., & Gyenge, E. (2014). Electrosorption on activated biochar: Effect of thermo-chemical activation treatment on the electric double layer capacitance. *Journal of Applied Electrochemistry*, 44(1), 141–157. <https://doi.org/10.1007/s10800-013-0616-4>
- Dorhout, P. K. (1998). A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis Edited by John P. Sibilía (Sibilía Associates Inc.). Wiley/VCH: New York. 1997. \$69.95. xii + 388 pp. ISBN 0-471-18633-3. *Journal of the American Chemical Society*, 120(37), 9728. <https://doi.org/10.1021/ja975697b>
- Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Saito, R., & Jorio, A. (2005). Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics Reports*, 409(2), 47–99. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.physrep.2004.10.006>
- Dresselhaus, M. S., & Eklund, P. C. (2000). Phonons in carbon nanotubes. *Advances in Physics*, 49(6), 705–814. <https://doi.org/10.1080/000187300413184>
- Dussault, L., Dupin, J. C., Dumitriu, E., Auroux, A., & Guimon, C. (2005). Microcalorimetry, TPR and XPS studies of acid-base properties of NiCuMgAl mixed oxides using LDHs as precursors. *Thermochimica Acta*, 434(1–2), 93–99. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.01.012>
- Echeverri Londoño, C. A. (2006). Estimación de la emisión de gases de efecto invernadero en el municipio de Montería (Córdoba, Colombia). *Revista*

Ingenierías Universidad de Medellín, 5(9), 85-96.

- E, K., Selvarajan, P., & Balasubramanian, K. (2010). Preparation and studies of cerium dioxide (CeO₂) nanoparticles by microwave-assisted solution method. *Rec. Res. Sci. Technol.*, 2, 37–41.
- Ehsani, A., & Parsimehr, H. (2020). Electrochemical energy storage electrodes from fruit biochar. *Advances in Colloid and Interface Science*, 284, 102263. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102263>
- El-Azazy, M., El-Shafie, A. S., Al-Mulla, R., Hassan, S. S., & Nimir, H. I. (2023). Enhanced adsorptive removal of rifampicin and tigecycline from single system using nano-ceria decorated biochar of mango seed kernel. *Heliyon*, 9(5), e15802. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e15802>
- Endo, M., Kim, Y. J., Osawa, K., Ishii, K., Inoue, T., Nomura, T., Miyashita, N., & Dresselhaus, M. S. (2003). High capacitance EDLC using a carbon material obtained by carbonization of PVDC. The effect of the crystallite size of the pristine PVDC. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 6(2), 23–26. <https://doi.org/10.1149/1.1530011>
- Epp, J. (2016). X-Ray Diffraction (XRD) Techniques for Materials Characterization. In *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3>
- Escalante, A., Pérez, G., Hidalgo, C., López, J., Campo, J., Valtierra, E., & Etchevers, J. (2016). Biocarbón (biochar) I: Naturaleza, historia, fabricación y uso en el suelo Biocarbon (biochar) I: Nature, history, manufacture and use in soil. *Terra Latinoamericana*, 34, 367–382. <http://www.scielo.org.mx/pdf/tl/v34n3/2395-8030-tl-34-03-00367.pdf>
- Ferrari, A. C., Rodil, S. E., Robertson, J., Rodil, S. E., & Robertson, J. (2003). Interpretation of infrared and Raman spectra of amorphous carbon nitrides. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 67(15), 1–20. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.155306>
- Fleischer, H., Ramani, K., Bauer, S., Behrend, D., Thurow, K., & Warkentin, M. (2017). Determination of calcium and trace metals in clogged biliary endoprostheses using ICP/MS. *American Laboratory*, 49.

- Flores Jerónimo, G., Guerrero Salazar, C. A., González González, V. A., & Guerrero Salas, T. E. (2019). *Química verde en la síntesis de rGO partiendo de la exfoliación electroquímica del grafito. XXII(83)*, 54–65.
- Gao, F., Lu, Q., & Komarneni, S. (2006). Fast synthesis of cerium oxide nanoparticles and nanorods. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 6(12), 3812–3819.
<https://doi.org/10.1166/jnn.2006.609>
- Gao, W., Wang, C., Ma, F., & Wen, D. (2019). Highly active electrocatalysts of CeO₂ modified NiMoO₄ nanosheet arrays towards water and urea oxidation reactions. *Electrochimica Acta*, 320.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134608>
- García-Rocha, R., Durón-Torres, S. M., Palomares-Sánchez, S. A., Del Rio-De Santiago, A., Rojas-de Soto, I., & Escalante-García, I. L. (2023). Effects of Heat Treatment on the Physicochemical Properties and Electrochemical Behavior of Biochars for Electrocatalyst Support Applications. *Materials*, 16(16). <https://doi.org/10.3390/ma16165571>
- Genovese, M., Jiang, J., Lian, K., & Holm, N. (2015). High capacitive performance of exfoliated biochar nanosheets from biomass waste corn cob. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(6), 2903–2913.
<https://doi.org/10.1039/c4ta06110a>
- González-García, P. (2018). Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 1393–1414.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.117>
- Gu, H., & Soucek, M. D. (2007). Preparation and characterization of monodisperse cerium oxide nanoparticles in hydrocarbon solvents. *Chemistry of Materials*, 19(5), 1103–1110.
<https://doi.org/10.1021/cm061332r>
- Guerrero Fernandez, J., Navarro, R., Medina, J., Sansano, A., Sanz Arranz, A., Martínez-Frías, J., & Rull, F. (2010). Caracterización mediante Espectroscopía Raman y LIBS de la Composición Geoquímica del Nacimiento del Río Tinto. *Revista de La SEM "Macla,"* 13, 119.
- Guida, M., & Hannioui, A. (2020). Renewable energy sources in Morocco:

- Comparative study of bio-oils from pyrolysis of lignocellulosic and algal biomass wastes. *Journal of Materials and Environmental Science*, 11(12), 1976–1986.
- Guillén-Hurtado, N., García-García, A., & Bueno-López, A. (2015). Active oxygen by Ce-Pr mixed oxide nanoparticles outperform diesel soot combustion Pt catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 174–175(2), 60–66. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.02.036>
- Hall, J. L. (1987). Cell components. *Phytochemistry*, 26(4), 1235–1236. [https://doi.org/10.1016/s0031-9422\(00\)82398-5](https://doi.org/10.1016/s0031-9422(00)82398-5)
- Harikrishnan, M. P., Mary, A. J. C., & Bose, A. C. (2020). Electrochemical performance of ANiO₃ (A= La, Ce) perovskite oxide material and its device performance for supercapattery application. *Electrochimica Acta*, 362, 137095. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137095>
- Herrera, E., Feijoo, C., Alfaro, R., Solís, J., Gómez, M., Keiski, R., & Cruz, G. (2018). Biochar based on residual biomasses and its influence over seedling emergence and growth in vivarium of *Capparis scabrida* (Sapote). *Scientia Agropecuaria*, 9(4), 569–577. <https://doi.org/10.17268/sci.agropecu.2018.04.13>
- Hoffmann, V., Rodriguez Correa, C., Sautter, D., Maringolo, E., & Kruse, A. (2019a). Study of the electrical conductivity of biobased carbonaceous powder materials under moderate pressure for the application as electrode materials in energy storage technologies. *GCB Bioenergy*, 11(1), 230–248. <https://doi.org/10.1111/gcbb.12545>
- Hong, S. J., Mun, H. J., Kim, B. J., & Kim, Y. S. (2021). Characterization of nickel oxide nanoparticles synthesized under low temperature. *Micromachines*, 12(10). <https://doi.org/10.3390/mi12101168>
- Hossain, M. K., Strezov, V., & Nelson, P. F. (2015). Comparative Assessment of the Effect of Wastewater Sludge Biochar on Growth, Yield and Metal Bioaccumulation of Cherry Tomato. *Pedosphere*, 25(5), 680–685. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(15\)30048-5](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(15)30048-5)
- Hu, X., Zhu, J., Li, J., & Wu, Q. (2020). Urea Electrooxidation: Current Development and Understanding of Ni-Based Catalysts.

- ChemElectroChem*, 7(15), 3211–3228.
<https://doi.org/10.1002/celc.202000404>
- Huang, T. W., Nagayama, M., Matsuda, J., Sasaki, K., & Hayashi, A. (2021). Mesoporous carbon fibers with tunable mesoporosity for electrode materials in energy devices. *Molecules*, 26(3), 1–15.
<https://doi.org/10.3390/molecules26030724>
- Huggins, T. M., Pietron, J. J., Wang, H., Ren, Z. J., & Biffinger, J. C. (2015). Graphitic biochar as a cathode electrocatalyst support for microbial fuel cells. *Bioresource Technology*, 195, 147–153.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.06.012>
- Husain, Z., Shakeelur Raheman, A. R., Ansari, K. B., Pandit, A. B., Khan, M. S., Qyyum, M. A., & Lam, S. S. (2022). Nano-sized mesoporous biochar derived from biomass pyrolysis as electrochemical energy storage supercapacitor. *Materials Science for Energy Technologies*, 5, 99–109.
<https://doi.org/10.1016/j.mset.2021.12.003>
- Hussein, A. (2023). *Chapter 14 - Flow Assurance Solids Chemical Analysis and Characterization* (A. B. T.-E. of F. A. S. in O. and G. O. Hussein (ed.); pp. 647–683). Gulf Professional Publishing.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99118-6.00016-2>
- Ismail, A. F., Khulbe, K. C., & Matsuura, T. (2019). *Chapter 3 - RO Membrane Characterization* (A. F. Ismail, K. C. Khulbe, & T. B. T.-R. O. Matsuura (eds.); pp. 57–90). Elsevier.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811468-1.00003-7>
- Israel, C., & Ruiz, M. (2018). *Resumen* (Vol. 39, Issue 129, pp. 162–174).
- Jin, H., Wang, N., Xu, L., & Hou, S. (2010). Synthesis and conductivity of cerium oxide nanoparticles. *Materials Letters*, 64(11), 1254–1256.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.02.062>
- Joshi, P., & Sutrave, D. S. (2018). A Brief Study of Cyclic Voltammetry and Electrochemical Analysis. *International Journal of ChemTech Research*, 11, 77–88. <https://doi.org/10.20902/IJCTR.2018.110911>
- Jüntgen, H. (1986). Activated carbon as catalyst support: A review of new research results. *Fuel*, 65(10), 1436–1446.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0016-2361\(86\)90120-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0016-2361(86)90120-1)

- Kane, S., Ulrich, R., Harrington, A., Stadie, N. P., & Ryan, C. (2021a). Physical and chemical mechanisms that influence the electrical conductivity of lignin-derived biochar. *Carbon Trends*, 5, 100088. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cartre.2021.100088>
- Kane, S., Warnat, S., & Ryan, C. (2021). Improvements in methods for measuring the volume conductivity of electrically conductive carbon powders. *Advanced Powder Technology*, 32(3), 702–709. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.appt.2021.01.016>
- Khan, A. S. A. (2010). *Installation and operation of autosorb-1-C-8 for BET surface area measurement of porous materials: Vol. PINSTECH R.* <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.15193.80487>
- Khan, S. A., Khan, S. B., & Asiri, A. M. (2016). Electro-catalyst based on cerium doped cobalt oxide for oxygen evolution reaction in electrochemical water splitting. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(5), 5294–5302. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4427-3>
- Khan, S. B., Faisal, M., Rahman, M. M., & Jamal, A. (2011). Exploration of CeO₂ nanoparticles as a chemi-sensor and photo-catalyst for environmental applications. *Science of the Total Environment*, 409(15), 2987–2992. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.04.019>
- Khataee, A., Kalderis, D., Gholami, P., Fazli, A., Moschogiannaki, M., Binas, V., Lykaki, M., & Konsolakis, M. (2019). Cu₂O-CuO@biochar composite: Synthesis, characterization and its efficient photocatalytic performance. *Applied Surface Science*, 498, 143846. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143846>
- Khatami, M., Sarani, M., Mosazadeh, F., Rajabalipour, M., Izadi, A., Abdollahpour-Alitappeh, M., Nobre, M. A. L., & Borhani, F. (2019). Nickel-doped cerium oxide nanoparticles: Green synthesis using stevia and protective effect against harmful ultraviolet rays. *Molecules*, 24(24). <https://doi.org/10.3390/molecules24244424>
- Kiciński, W., & Dyjak, S. (2020). Transition metal impurities in carbon-based materials: Pitfalls, artifacts and deleterious effects. *Carbon*, 168, 748–845. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.06.004>
- Kim, M., Park, J., Kim, H., Song, S., & Lee, W.-H. (2006). The preparation of

- Pt/C catalysts using various carbon materials for the cathode of PEMFC. *Journal of Power Sources*, 163, 93–97.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.05.057>
- King, R. L., & Botte, G. G. (2011). Investigation of multi-metal catalysts for stable hydrogen production via urea electrolysis. *Journal of Power Sources*, 196(22), 9579–9584.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.06.079>
- Klüpfel, L., Keiluweit, M., Kleber, M., & Sander, M. (2014). Redox Properties of Plant Biomass-Derived Black Carbon (Biochar). *Environmental Science & Technology*, 48(10), 5601–5611. <https://doi.org/10.1021/es500906d>
- Koo, K., Roh, H.-S., Jung, U., & Yoon, W. (2009). CeO₂ Promoted Ni/Al₂O₃ Catalyst in Combined Steam and Carbon Dioxide Reforming of Methane for Gas to Liquid (GTL) Process. *Catalysis Letters - CATALYSIS LETT*, 130, 217–221. <https://doi.org/10.1007/s10562-009-9867-4>
- Kozitsina, A. N., Shalygina, Z. V., Dedeneva, S. S., Rusinov, G. L., Tolshchina, S. G., Verbitskiy, E. V., & Brainina, K. Z. (2009). Catalytic systems based on the organic nickel(ii) complexes in chronoamperometric determination of urea and creatinine. *Russian Chemical Bulletin*, 58(6), 1119–1125.
<https://doi.org/10.1007/s11172-009-0145-9>
- Lee, J., Kim, K. H., & Kwon, E. E. (2017). Biochar as a Catalyst. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 77(April), 70–79.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.002>
- Li, L., Zou, D., Xiao, Z., Zeng, X., Zhang, L., Jiang, L., Wang, A., Ge, D., Zhang, G., & Liu, F. (2019). Biochar as a sorbent for emerging contaminants enables improvements in waste management and sustainable resource use. In *Journal of Cleaner Production* (Vol. 210). Elsevier Ltd.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.087>
- Liu, H., Song, C., Zhang, L., Zhang, J., Wang, H., & Wilkinson, D. P. (2006). A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 155(2), 95–110.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.01.030>
- Lucchese, M. M., Stavale, F., Ferreira, E. H. M., Vilani, C., Moutinho, M. V. O., Capaz, R. B., Achete, C. A., & Jorio, A. (2010). Quantifying ion-induced

- defects and Raman relaxation length in graphene. *Carbon*, 48(5), 1592–1597. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.12.057>
- Luna Rosas, F., Martínez Romo, J., de Luna Ortega, C., Medina Veloz, G., & López Rivas, V. (2015). Detección automatizada de cáncer de mama basada en espectroscopía raman y el clasificador de mahalanobis. *Conciencia Tecnológica*, 49, 19–26.
- M.V. Martínez Huerta. (2016). Electrocatalizadores para pilas de combustible de membrana polimérica. *Bol. Grupo Español Carbón*, 12–14.
- Mahajan, L. H., & Mhaske, S. T. (2012). Composite microspheres of poly(o-anisidine)/TiO₂. *Materials Letters*, 68, 183–186. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.10.025>
- Maiyalagan, T., Alaje, T., & Scott, K. (2012). Highly Stable Pt–Ru Nanoparticles Supported on Three-Dimensional Cubic Ordered Mesoporous Carbon (Pt–Ru/CMK-8) as Promising Electrocatalysts for Methanol Oxidation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116. <https://doi.org/10.1021/jp210266n>
- Major, J., Steiner, C., Downie, A., Lehmann, J., & Joseph, S. (2009). Biochar effects on nutrient leaching. *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*, 271.
- Manyà, J. J., Azuara, M., & Manso, J. A. (2018). Biochar production through slow pyrolysis of different biomass materials: Seeking the best operating conditions. *Biomass and Bioenergy*, 117, 115–123.
- Marin Armijos, J., Garcia Batista, R., & Berrezuela-Unda, S. (2018). Elaboracion de biocarbón obtenido a partir de la cáscara cacao y raqui de banano. In *Revista Científica Agroecosistemas* (Vol. 6, Issue 3, pp. 75–81).
- Martínez Baltazar, D. A. (2017). *Síntesis, evaluación y caracterización de un electrocatalizador de PdY para la reacción de reducción de oxígeno*. 15–16.
- Miretzky, P., Muñoz, C., & Carrillo-Chávez, A. (2008). Experimental binding of lead to a low cost on biosorbent: Nopal (*Opuntia streptacantha*). *Bioresource Technology*, 99(5), 1211–1217. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.02.045>
- Mironova-Ulmane, N., Kuzmin, A., Sildos, I., Puust, L., & Grabis, J. (2019).

- Magnon and Phonon Excitations in Nanosized NiO. *Latvian Journal of Physics and Technical Sciences*, 56(2), 61–72.
<https://doi.org/10.2478/lpts-2019-0014>
- Mohammadi, A., Cowie, A. L., Cacho, O., Kristiansen, P., Anh Mai, T. L., & Joseph, S. (2017). Biochar addition in rice farming systems: Economic and energy benefits. *Energy*, 140, 415–425.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.08.116>
- Moliner, R. (2016). Del carbón activo al grafeno: Evolución de los materiales de carbono. *Boletín Del Grupo Español Del Carbón*, 41, 2–5.
- Montes Bayón, M. (1999). *Espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (icp-ms) para la determinación total y especiación de elementos traza en muestras medioambientales y biológicas*. <http://hdl.handle.net/10651/16533>
- Moreno Marí, J., Oltra Moscardó, M. T., Falcó Garí, J. V., & Jiménez Peydró, R. (2007). El control de plagas en ambientes urbanos: criterios básicos para un diseño racional de los programas de control . In *Revista Española de Salud Pública* (Vol. 81, pp. 15–24). scieloes .
- Mrozowski, S. (1979). Specific heat anomalies and spin-spin interactions in carbons: A review. *Journal of Low Temperature Physics*, 35(3), 231–298.
<https://doi.org/10.1007/BF00115580>
- Nagata, K., Iwabuki, H., & Nigo, H. (1998). Effect of particle size of graphites on electrical conductivity of graphite/polymer composite. *Composite Interfaces*, 6(5), 483–495. <https://doi.org/10.1163/156855499X00161>
- Ngo, P. D. (1999). Energy Dispersive Spectroscopy. *Failure Analysis of Integrated Circuits*, 205–215. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-4919-2_12
- Nixon, W. C. (1971). The general principles of scanning electron microscopy. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. B, Biological Sciences*, 261(837), 45–50. <https://doi.org/10.1098/rstb.1971.0035>
- O'Connor, D., Peng, T., Zhang, J., Tsang, D. C. W., Alessi, D. S., Shen, Z., Bolan, N. S., & Hou, D. (2018). Biochar application for the remediation of heavy metal polluted land: A review of in situ field trials. *Science of the Total Environment*, 619–620, 815–826.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.132>

- Oseguera-Amezcu, E. R., Cortés-Escobedo, C., González-Huerta, R. de G., & ESIQIE- IPN. (2014). *Síntesis Por Química Dulce De Materiales Nanométricos Base W-O-C Soportados Sobre Nanotubos De Carbono*. *Tópicos De Investigación En Ciencias De La Tierra Y Materiales*, 1(1), 155-162. <https://doi.org/10.29057/aactm.v1i1.9950>
- Pandey, A., Dalal, S., Dutta, S., & Dixit, A. (2021). Structural characterization of polycrystalline thin films by X-ray diffraction techniques. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(2), 1341–1368. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04998-w>
- Pantea, D., Darmstadt, H., Kaliaguine, S., & Roy, C. (2003). Electrical conductivity of conductive carbon blacks: Influence of surface chemistry and topology. *Applied Surface Science*, 217(1–4), 181–193. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00550-6](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00550-6)
- Paquin, F., Rivnay, J., Salleo, A., Stingelin, N., & Silva, C. (2015). Multi-phase semicrystalline microstructures drive exciton dissociation in neat plastic semiconductors. *J. Mater. Chem. C*, 3, 10715–10722. <https://doi.org/10.1039/b000000x>
- Pei Fang NG, Li Li, Shaobin Wang, Zhonghua Zhu, Gaoqing Lu, & Yan, Z. (2007). Catalytic ammonia decomposition over industrial-waste-supported Ru catalysts. *Environmental Science and Technology*, 41(10), 3758–3762.
- Pereira Lopes, R., & Astruc, D. (2021). Biochar as a support for nanocatalysts and other reagents: Recent advances and applications. In *Coordination Chemistry Reviews* (Vol. 426). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213585>
- Pérez-Rodríguez, S., Pastor, E., & Lázaro, M. J. (2018). Electrochemical behavior of the carbon black Vulcan XC-72R: Influence of the surface chemistry. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(16), 7911–7922. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.03.040>
- Pérez-Viramontes, N., Collins-Martínez, V., Escalante-García, I., Flores-Hernández, J., galván-valencia, M., & Durón-Torres, S. (2020). Ir-Sn-Sb-O Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction: Physicochemical

Characterization and Performance in Water Electrolysis Single Cell with Solid Polymer Electrolyte. *Catalysts*, 10.
<https://doi.org/10.3390/catal10050524>

Phokha, S., Hunpratub, S., Usher, B., Pimsawat, A., Chanlek, N., & Maensiri, S. (2018). Effects of CeO₂ nanoparticles on electrochemical properties of carbon/CeO₂ composites. *Applied Surface Science*, 446, 36–46.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.209>

Polo, I., & Guevara, E. (2001). Contaminación de acuíferos por efecto de los lixiviados en el área adyacente al vertedero de desechos sólidos la Guásima, Municipio Libertador, Estado Carabobo. *Revista INGENIERÍA UC*, 8(2), 0. <https://www.redalyc.org/pdf/707/70780202.pdf>

Prabaharan, D. M. D. M., Sadaiyandi, K., Mahendran, M., & Sagadevan, S. (2016). Structural, Optical, Morphological and Dielectric Properties of Cerium Oxide Nanoparticles. *Materials Research*, 19(2), 478–482.
<https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0698>

Prelac, M., Palčić, I., Cvitan, D., Anđelini, D., Repajić, M., Čurko, J., Kovačević, T. K., Goreta Ban, S., Užila, Z., Ban, D., & Major, N. (2023). Biochar from Grapevine Pruning Residues as an Efficient Adsorbent of Polyphenolic Compounds. *Materials*, 16(13), 4716.
<https://doi.org/10.3390/ma16134716>

Présiga-López, D., Rubio-Clemente, A., & Pérez, J. F. (2020). Uso del biocarbón como material alternativo para el tratamiento de aguas residuales contaminadas. *Revista UIS Ingenierías*, 20(1), 121–134.
<https://doi.org/10.18273/revuin.v20n1-2021011>

Prías-Barragán, J. J., Echeverry-Montoya, N. A., & Ariza-Calderón, H. (2015). Fabricación y caracterización de carbón activado y de nanoplaquetas de carbón a partir de *Guadua angustifolia* Kunth para aplicaciones en electrónica. *Revista de La Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 39(153), 444. <https://doi.org/10.18257/raccefyn.139>

Putri, Y. M. T. A., Gunlazard, J., Yulizar, Y., Wibowo, R., Einaga, Y., & Ivandini, T. A. (2021). Recent progress in direct urea fuel cell. *Open Chemistry*, 19(1), 1116–1133. <https://doi.org/10.1515/chem-2021-0100>

Q., S. M. R., & G., J. E. T. (2007). Celdas de combustible tipo membrana de

- intercambio protónico. *Scientia Et Technica*, XIII(37), 279–283.
- Quintana Melgoza, J., Barrera, A., & Armenta, M. (2017). PIRÓLISIS CATALÍTICA DE COCO A PRODUCTOS DE CARBONO. *ARISTAS*, Investigación Básica y Aplicada. ISSN 2007-9478, Vol.6, Núm. 11, 238–245.
- Quintanilla, A., Domínguez, C., Zazo, J., Casas, J., & Rodríguez, J. (2014). Aplicación de materiales carbonosos en Procesos de Oxidación Húmeda Catalítica con Peróxido de Hidrógeno. *Boletín Del Grupo Español Del Carbón*, 31, 2–7.
- Rabis, A., Rodriguez, P., & Schmidt, T. J. (2012). Electrocatalysis for polymer electrolyte fuel cells: Recent achievements and future challenges. *ACS Catalysis*, 2(5), 864–890. <https://doi.org/10.1021/cs3000864>
- Rahman, M. Z., Edvinsson, T., & Kwong, P. (2020). Biochar for electrochemical applications. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 23, 25–30. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2020.04.007>
- Rivas, J. C. M. (2020). *Evaluation and products characterization of mango seed shell and kernel conventional pyrolysis*. Tesis Ingeniería química, Universidad de los Andes
<https://repositorio.uniandes.edu.co/server/api/core/bitstreams/94346e9e-2376-425e-974e-0269d7966a2c/content>.
- RL, K., & GG, B. (2011). Hydrogen production via urea electrolysis using a gel electrolyte. *Journal of Power Sources*, 196(5), 2773–2778.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.006>
- Roger, I., Shipman, M. A., & Symes, M. D. (2017). Earth-abundant catalysts for electrochemical and photoelectrochemical water splitting. *Nature Reviews Chemistry*, 1(1), 3. <https://doi.org/10.1038/s41570-016-0003>
- Romero, J. T., Sarabia-Bañuelos, P., Hernández-González, S., & Nolasco-Arizmendi, V. (2020). Mecanismos de desactivación de catalizadores heterogéneos. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria En Nanociencias y Nanotecnología*, 14(26 SE-Artículos de revisión).
<https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2021.26.69642>
- SADER. (2017). Agrícola Nacional. *Planeación Agrícola Nacional 2017-2030*, I(1), 1–14.

- Sadowska, U., Zaleski, T., Kuboń, M., Latawiec, A., Klimek-Kopyra, A., Sikora, J., Gliniak, M., Kobyłecki, R., & Zarzycki, R. (2023). Effect of the Application of Sunflower Biochar and Leafy Trees Biochar on Soil Hydrological Properties of Fallow Soils and under Soybean Cultivation. *Materials*, 16(4). <https://doi.org/10.3390/ma16041737>
- Sala, O. (1996). Capítulo 1: Fundamentos de espectroscopía Raman. *Fundamentos Da Espectroscopía Raman e No Infravermelho*. Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Cataluña 10–34.
- Salas, R. S. (2017). “*Estudio experimental de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno y de óxido de grafeno.*” Tesis Maestría Ciencia de Materiales, Instituto Potosino de Investigación Ciencia y Tecnología
- Salazar-Oropeza, M., Escobar-Morales, B., Reguera, E., Rodriguez-Varela, F. J., & Alonso-Lemus, I. L. (2018). Synthesis and Characterization of Nitrogen-Doped Ordered Mesoporous Hollow Carbon Spheres for the ORR. *ECS Transactions*, 86(13), 595. <https://doi.org/10.1149/08613.0595ecst>
- Sánchez-González, J., Macías-García, A., Alexandre-Franco, M., & Mez-Serrano, V. (2005). Electrical conductivity of carbon blacks under compression. *Carbon*, 43, 741. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.10.045>
- Santiago, C. O. (2018). *Evaluación de la producción de hidrógeno en una celda PEC, utilizando urea como sustrato y óxidos de metales como semiconductores*. Tesis Maestría en Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/68852>
- Santiago Lastra, J. A., López Carmona, M., & López Mendoza, S. (2008). Tendencias del cambio climático global y los eventos extremos asociados. *Ra Ximhai*, 625–634. <https://doi.org/10.35197/rx.04.03.2008.06.js>
- Santos, J. L., Mäki-Arvela, P., Monzón, A., Murzin, D. Y., & Centeno, M. Á. (2020). Metal catalysts supported on biochars: Part I synthesis and characterization. *Applied Catalysis B: Environmental*, 268. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118423>
- Sayed, E. T., Eisa, T., Mohamed, H. O., Abdelkareem, M. A., Allagui, A.,

- Alawadhi, H., & Chae, K.-J. (2019). Direct urea fuel cells: Challenges and opportunities. *Journal of Power Sources*, *417*, 159–175.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.12.024>
- Schuepfer, D. B., Badaczewski, F., Guerra-Castro, J. M., Hofmann, D. M., Heiliger, C., Smarsly, B., & Klar, P. J. (2020). Assessing the structural properties of graphitic and non-graphitic carbons by Raman spectroscopy. *Carbon*, *161*, 359–372.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.12.094>
- Segura, L. M. S., & Arriaga, J. A. L. (2003). *Principios básicos de contaminación ambiental (1 ed)*. Universidad Autónoma del Estado de México.
<https://books.google.com.mx/books?id=pKP2BHi8FVvC>
- Sha, L., Liu, T., Ye, K., Zhu, K., Yan, J., Yin, J., Wang, G., & Cao, D. (2020). A heterogeneous interface on NiS@Ni₃S₂/NiMoO₄ heterostructures for efficient urea electrolysis. *J. Mater. Chem. A*, *8*(35), 18055–18063.
<https://doi.org/10.1039/D0TA04944A>
- Shackley, S., Carter, S., Knowles, T., Middelink, E., Haefele, S., & Haszeldine, S. (2012). Sustainable gasification-biochar systems? A case-study of rice-husk gasification in Cambodia, Part II: Field trial results, carbon abatement, economic assessment and conclusions. *Energy Policy*, *41*, 618–623. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2011.11.023>
- Shanmugam, P., Prasad, G., Pushparaj, K., Arumugam, B., Sundaramurthy, A., & Sivalingam, Y. (2022). CeO₂ Nanoparticles based Extended Gate Field Effect Transistor for Enzyme Free Detection of Glucose. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*.
<https://doi.org/10.1007/s10854-021-07441-w>
- Shanmugam, V., Mensah, R. A., Babu, K., Gawusu, S., Chanda, A., Tu, Y., Neisiany, R. E., Försth, M., Sas, G., & Das, O. (2022). A Review of the Synthesis, Properties, and Applications of 2D Materials. *Particle & Particle Systems Characterization*, *39*(6), 2200031.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/ppsc.202200031>
- Shao, Y., Yin, G., Zhang, J., & Gao, Y. (2006a). Comparative investigation of the resistance to electrochemical oxidation of carbon black and carbon nanotubes in aqueous sulfuric acid solution. *Electrochimica Acta*, *51*(26), 5853–5857. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.03.021>

- Shi, W., Ding, R., Li, X., Xu, Q., & Liu, E. (2017). Enhanced performance and electrocatalytic kinetics of Ni-Mo/graphene nanocatalysts towards alkaline urea oxidation reaction. *Electrochimica Acta*, 242, 247–259. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.002>
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, J., & Crouch, S. R. (2015). Preparación de disoluciones estándar básicas. In *Fundamentos de química analítica*. (9 ed.) Reverté SA Spain: Barcelona, Spain.
- Smith, E., & Dent, G. (2019). Modern raman spectroscopy: A practical approach. In *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*. <https://doi.org/10.1002/0470011831>
- Solà-Hernández, L., Claudel, F., Maillard, F., & Beauger, C. (2019). Doped tin oxide aerogels as oxygen evolution reaction catalyst supports. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(45), 24331–24341. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.152>
- Somacescu, S., Parvulescu, V., Calderon-Moreno, J. M., Suh, S.-H., Osiceanu, P., & Su, B.-L. (2012). Uniform nanoparticles building Ce_{1-x}Pr_xO_{2-δ} mesoarchitectures: structure, morphology, surface chemistry, and catalytic performance. *Journal of Nanoparticle Research*, 14(6), 885. <https://doi.org/10.1007/s11051-012-0885-6>
- Soto Alegre, O. E. (2020). Análisis conceptual constructivo y experimental de un electrolizador con diferentes electrodos. Tesis Ingeniería electricista *Universidad de Chile*, 11–12. URI: <https://repositorio.uchile.cl/handle/2250/176192>
- Sugawara, E., & Nikaido, H. (2014). Espectroscopía De Rayos X Y Electronica. *Agentes Antimicrobianos y Quimioterapia*, 58(12), 63–65.
- Supriya, S., dos santos-García, A. J., de Frutos, J., & Fernández-Martinez, F. (2015). Estudio de fases simples y binarias en BNT puro y dopado con cerio Na_{0,5}Bi(0,5-x)CexTiO₃. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 54(6), 225–230. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2015.11.002>
- Tascón, J. M. D. (2007). Materiales de carbono: Estructuras y formas. *Optica Pura y Aplicada*, 40(2), 149–159.
- Terzano, R., Denecke, M. A., Falkenberg, G., Miller, B., Paterson, D., &

- Janssens, K. (2019). No Title. *Pure and Applied Chemistry*, 91(6), 1029–1063. <https://doi.org/doi:10.1515/pac-2018-0605>
- Thiagarajan, V., Manoharan, R., Karthikeyan, P., Nikhila, E., Hernández-Ramírez, A., & Rodriguez-Varela, F. J. (2017). Pt nanoparticles supported on NiTiO₃/C as electrocatalyst towards high performance Methanol Oxidation Reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(15), 9795–9805. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.017>
- Tsai, W. T., Liu, S. C., & Hsieh, C. H. (2012). Preparation and fuel properties of biochars from the pyrolysis of exhausted coffee residue. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 93, 63–67. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.09.010>
- Ubonchonlakate, K., Lek, S., & Saito, F. (2012). Photocatalytic disinfection of P.aeruginosa bacterial Ag-doped TiO₂ film. *Procedia Engineering*, 32, 656–662. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.01.1323>
- Unsihuay, D., Picasso, G., & Sun Kou, R. (2016). Síntesis de catalizadores basados en óxidos mixtos de Ni-Ti para la producción de etileno a partir de la deshidrogenación catalítica del etano TT - Synthesis of catalysts based on Ni-Ti mixed oxides for the production of ethylene from catalytic dehydroge. *Revista de La Sociedad Química Del Perú*, 82(4), 491–504. http://www.scielo.org.pe/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1810-634X2016000400010&lang=en%0Ahttp://www.scielo.org.pe/pdf/rsqp/v82n4/a10v82n4.pdf
- Urbańczyk, E., Sowa, M., & Simka, W. (2016). Urea removal from aqueous solutions—a review. *Journal of Applied Electrochemistry*, 46(10), 1011–1029. <https://doi.org/10.1007/s10800-016-0993-6>
- Valles-Aragón, M. C., Ojeda-Barrios, D. L., Guerrero-Prieto, V. M., Prieto-Amparan, J. A., & Sánchez-Chávez, E. (2017). Calidad del agua para riego en una zona nogalera del estado de chihuahua. *Revista Internacional de Contaminacion Ambiental*, 33(1), 85–97. <https://doi.org/10.20937/RICA.2017.33.01.08>
- Varela, A. S. (2013). *The catalysis of CO₂ electro- reduction and related processes*. 150. [http://orbit.dtu.dk/files/55366663/PhD thesis \(Ana Sofia Varela Gasque\) - corrected version.pdf](http://orbit.dtu.dk/files/55366663/PhD%20thesis%20(Ana%20Sofia%20Varela%20Gasque)%20-corrected%20version.pdf)

- Vedharathinam, V., & Botte, G. G. (2012). Understanding the electro-catalytic oxidation mechanism of urea on nickel electrodes in alkaline medium. *Electrochimica Acta*, *81*, 292–300. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.07.007>
- Velázquez-Hernández, I., Zamudio, E., Rodríguez-Valadez, F. J., García-Gómez, N. A., Álvarez-Contreras, L., Guerra-Balcázar, M., & Arjona, N. (2020). Electrochemical valorization of crude glycerol in alkaline medium for energy conversion using Pd, Au and PdAu nanomaterials. *Fuel*, *262*, 116556. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116556>
- Verhelst, W. F., Wolthuis, K. G., Voet, A., Ehrburger, P., & Donnet, J. B. (1977). The Role of Morphology and Structure of Carbon Blacks in the Electrical Conductance of Vulcanizates. *Rubber Chemistry and Technology*, *50*(4), 735–746. <https://doi.org/10.5254/1.3535171>
- Villanueva, M. (2014). *OPTIMIZACIÓN DE LA CANTIDAD Y LOCALIZACIÓN DE Pt EN CATALIZADORES Pt/HBETA PARA HIDROCRAQUEO DE POLIESTIRENO*. Tesis Ingeniería Química, Universidad Del Pais Vasco https://addi.ehu.es/bitstream/handle/10810/15221/PROYECTO_AITOR.pdf;jsessionid=B9A0FFAC2E125838AB18D1C1C3F36F0A?sequence=1
- Vladár, A. E., & Hodoroaba, V.-D. (2020). Chapter 2.1.1 - Characterization of nanoparticles by scanning electron microscopy. In V.-D. Hodoroaba, W. E. S. Unger, & A. G. B. T.-C. of N. Shard (Eds.), *Micro and Nano Technologies* (pp. 7–27). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814182-3.00002-X>
- Wang, L., & Liu, Y. (2008). Highly Active and Selective Nickel–Cerium(IV) Oxide Catalyst for Water–Gas Shift Reaction. *Chemistry Letters - CHEM LETT*, *37*, 74–75. <https://doi.org/10.1246/cl.2008.74>
- Wang, P., Meng, F., Gao, C., Xie, W., Wang, J., & Li, A. (2018). Structural, morphological and optical characteristics of fusiform Co-doped CeO₂ via a facile hydrothermal method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *29*. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9243-5>
- Wei, Z., Pan, R., Hou, Y., Yang, Y., & Liu, Y. (2015). Graphene-supported Pd catalyst for highly selective hydrogenation of resorcinol to 1, 3-cyclohexanedione through giant π -conjugate interactions. *Scientific*

- Reports*, 5(June), 1–9. <https://doi.org/10.1038/srep15664>
- Wei, Z., Qiao, H., Yang, H., Zhu, L., & Yan, X. (2009). Preparation and characterization of NiO nanoparticles by anodic arc plasma method. *Journal of Nanomaterials*, 2009. <https://doi.org/10.1155/2009/795928>
- Wolfson, S. K., & Yao, S. J. (1972). *Proc. 7th Intersociety Energy Conversion Engineering Conf.*
- Xu, W., Wu, Z., & Tao, S. (2016). Urea-Based Fuel Cells and Electrocatalysts for Urea Oxidation. *Energy Technology*, 4(11), 1329–1337. <https://doi.org/10.1002/ente.201600185>
- Yahya, M. A., Al-Qodah, Z., & Ngah, C. W. Z. (2015). Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 46, pp. 218–235). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.051>
- Yao, S. J., Michuda, M., Markley, F., & Wolfson, S. K. (1972). *A bioautofuel cell for pacemaker power. From Electrocatalysis to Fuel Cells*, 291-299.
- Ye, K., Wang, G., Cao, D., & Wang, G. (2018a). Recent Advances in the Electro-Oxidation of Urea for Direct Urea Fuel Cell and Urea Electrolysis. *Topics in Current Chemistry*, 376(6), 42. <https://doi.org/10.1007/s41061-018-0219-y>
- Yu, J., Cao, Q., Li, Y., Long, X., Yang, S., Clark, J. K., Nakabayashi, M., Shibata, N., & Delaunay, J.-J. (2019). Defect-Rich NiCeOx Electrocatalyst with Ultrahigh Stability and Low Overpotential for Water Oxidation. *ACS Catalysis*, 9(2), 1605–1611. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00191>
- Zeng, Z., Lu, P., Li, C., Zeng, G., Jiang, X., Zhai, Y., & Fan, X. (2012). Selective catalytic reduction (SCR) of NO by urea loaded on activated carbon fibre (ACF) and CeO₂/ACF at 30 °C: The SCR mechanism. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 33(11), 1331–1337. <https://doi.org/10.1080/09593330.2011.626799>
- Zhang, C. C., Hartlaub, S., Petrovic, I., & Yilmaz, B. (2022). Raman Spectroscopy Characterization of Amorphous Coke Generated in Industrial Processes. *ACS Omega*, 7(3), 2565–2570. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c03456>

- Zhang, C., Zhang, N., Xiao, Z., Li, Z., & Zhang, D. (2019). Characterization of biochars derived from different materials and their effects on microbial dechlorination of pentachlorophenol in a consortium. *RSC Advances*, *9*(2), 917–923. <https://doi.org/10.1039/C8RA09410A>
- Zhang, F., Chan, S. W., Spanier, J. E., Apak, E., Jin, Q., Robinson, R. D., & Herman, I. P. (2002). Cerium oxide nanoparticles: Size-selective formation and structure analysis. *Applied Physics Letters*, *80*(1), 127–129. <https://doi.org/10.1063/1.1430502>
- Zhang, H., Wang, Y., Wu, Z., & Leung, D. Y. C. (2017). A direct urea microfluidic fuel cell with flow-through Ni-supported-carbon-nanotube-coated sponge as porous electrode. *Journal of Power Sources*, *363*, 61–69. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.07.055>
- Zhang, L., Ren, Y., Xue, Y., Cui, Z., Wei, Q., Han, C., & He, J. (2020). Preparation of biochar by mango peel and its adsorption characteristics of Cd(ii) in solution. *RSC Adv.*, *10*(59), 35878–35888. <https://doi.org/10.1039/D0RA06586B>
- Zhang, Z., Yan, X., & Gu, Z. G. (2021). Cerium oxide carbonate/nickel hydroxide hybrid nanowires with enhanced performance and stability for urea electrooxidation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *895*(May), 115457. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115457>
- Zhou, J., Feng, K., Pei, Z., & Lu, M. (2016). Pollution assessment and spatial variation of soil heavy metals in Lixia River Region of Eastern China. *Journal of Soils and Sediments*, *16*(3), 748–755. <https://doi.org/10.1007/s11368-015-1289-x>
- Zhou, W. (2004). Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. *Solid State Ionics*, *175*, 797–803. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.09.055>
- Zubieta, C. (2010). *Materiales mesoporosos ordenados en la eliminación de contaminantes en efluentes textiles*. Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Sur 19–30.