



Universidad
del Cauca

**PUNTOS CUÁNTICOS DE CARBONO (CQDs) OBTENIDOS DE RESIDUOS AGROINDUSTRIALES DE CAFÉ,
COMO SOPORTES DE PLATINO EN LA PREPARACIÓN DE ELECTROCATALIZADORES
A EVALUAR EN LAS REACCIONES DE OXIDACIÓN DE METANOL (MOR)
Y EVOLUCIÓN DE HIDRÓGENO (HER)**

SANTIAGO URBANO NARVÁEZ

Universidad del Cauca
Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y de la Educación
Programa de Química
Popayán, Colombia
2022

**PUNTOS CUÁNTICOS DE CARBONO (CQDs) OBTENIDOS DE RESIDUOS AGROINDUSTRIALES DE CAFÉ,
COMO SOPORTES DE PLATINO EN LA PREPARACIÓN DE ELECTROCATALIZADORES
A EVALUAR EN LAS REACCIONES DE OXIDACIÓN DE METANOL (MOR)
Y EVOLUCIÓN DE HIDRÓGENO (HER)**

SANTIAGO URBANO NARVÁEZ

Trabajo de grado en la modalidad de investigación
presentado como requisito para optar al título de Químico

Director:

Ph. D. Johnny Vilard Fernando Gutiérrez Portilla

Línea de investigación

Electrocatalisis

Grupo de Investigación

Catalisis

Universidad del Cauca
Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y de la Educación
Programa de Química
Popayán, Colombia
2022

Resumen

El presente documento recopila los resultados obtenidos durante la evaluación para la obtención de nanopartículas del tipo Puntos Cuánticos de Carbono (CQDs) a partir de residuos agroindustriales de café, (recolectados en la unidad productiva la Sultana - Municipio de Timbío, vereda Urubamba II) a través de la carbonización a bajas temperaturas (250 °C, 300 °C y 350 °C) en aire, para la obtención de tres tipos de biocarbón (Biocarbón250, Biocarbón300 y Biocarbón350), seguido de la síntesis por exfoliación asistida con ultrasonido en medio acuoso y purificación por filtración a presión reducida; para la obtención de tres tipos de suspensión acuosa de CQDs (250CQDs, 300CQDs, 350CQDs) en un rendimiento del $0.808 \pm 0.035 \%$, $0.895 \pm 0.028 \%$ y $0.1.308 \pm 0.031 \%$, respectivamente. Las nanopartículas obtenidas fueron caracterizadas por métodos espectrofotométricos (UV-VIS y FI). Se definieron las condiciones más adecuadas de obtención para las nanopartículas basándose en el control de varios parámetros de síntesis como la temperatura del tratamiento térmico, la cantidad de biocarbón dispersada en medio acuoso, el tiempo de tratamiento de exfoliación, la naturaleza del solvente y la reutilización del biocarbón de partida, respecto al rendimiento con base seca en la reacción para los aglomerados de CQDs y los cambios en los grupos funcionales de los mismos a través de las diferentes etapas del proceso.

Posteriormente, se determinaron las condiciones para preparar efectivamente nueve tipos de electrocatalizadores compuestos del tipo Pt/CQDs/GCE, utilizando la electrodeposición por voltamperometría cíclica en los tres tipos de suspensiones de CQDs, como soporte para la deposición controlada de Pt por esta misma técnica. Se monitoreó la preparación de los electrocatalizadores a través de los voltamperogramas cíclicos obtenidos durante la electrodeposición de las nanopartículas carbonosas y el Pt para confirmar la modificación de la superficie del electrodo soporte GCE. Finalmente, se evaluó el desempeño de los electrocatalizadores obtenidos respecto a seis electrodos de comparación, en la Reacción de Oxidación de Metanol (MOR) y Reacción de Evolución de Hidrógeno (HER).

Como conclusión de esta última etapa de la investigación se determinó que, los electrocatalizadores compuestos preparados, mostraron ser efectivos como catalizadores bifuncionales para las dos reacciones analizadas; evidenciando mejoras sustanciales, sobre los diferentes parámetros electroquímicos propios de la reacción MOR (corriente de pico directo, y tolerancia al envenenamiento) y la reacción HER (sobrepotencial a -0.10 mA), cuando se modificaron variables de la preparación como el tipo de CQDs, método de preparación de CQDs y cantidad de Pt. Como resultado, se determinó que el uso de los electrocatalizadores preparados con las nanopartículas 350CQDs mostraron el mejor desempeño en las dos reacciones de evaluación.

Nota de aceptación

El director y los jurados han leído el presente documento, han escuchado la sustentación de este por su autor y lo encuentran satisfactorio.

Director: _____
Ph. D. Johnny Vilard Fernando Gutiérrez Portilla

Jurado: _____
Ph. D. Andrea Carolina Cabanzo Olarte

Jurado: _____
Ph. D. Jorge Enrique Rodríguez Páez

Popayán – Cauca – Colombia, Fecha de sustentación: _____

Divulgación

Parte de los resultados obtenidos de esta investigación, han sido presentados en diversos congresos y eventos de carácter científico, tanto de carácter nacional como internacional, los cuales se resumen a continuación:

Evento 1: XII Simposio Colombiano de Catálisis (XII-SiCCat). Tipo de evento: Simposio. Ámbito: Nacional. Realizado el: 2021-11-29 al 2021-11-30. Tipo: VIRTUAL | Productos asociados: Modificación de superficies electródicas con puntos cuánticos de carbono recubiertos con nanopartículas de platino para reacción de oxidación de metanol.

| **Póster** |

Instituciones asociadas: UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER | Tipo: Gestionadora.

Evento 2: 34° Congreso Latinoamericano de Química (CLAQ 2020). Tipo de evento: Congreso. Ámbito: Internacional. Realizado el: 2021-10-11 al 2021-10-15 en CARTAGENA DE INDIAS - Centro de Convenciones Cartagena de Indias | Productos asociados: Residuos de biomasa para la fabricación de electrocatalizadores a base de puntos cuánticos de carbono recubiertos con nanopartículas de platino para reacciones MOR y HER.

| **Ponencia Oral** |

Instituciones asociadas: SOCIEDAD COLOMBIANA DE CIENCIAS QUÍMICAS | Tipo: Gestionadora.

Evento 3: Encuentro Virtual de Vocaciones Científicas, Creativas e Innovadoras. Tipo de evento: Encuentro. Ámbito: Nacional. Realizado el: 2021-11-17 al 2021-11-19 en POPAYÁN - Encuentro virtual - Universidad del Cauca | Productos asociados: Carbon quantum dots-supported Pt nanoparticles green synthesis as bifunctional catalysts in methanol oxidation and hydrogen evolution reactions from coffee biomass. Obtención de 1er lugar. Enlace vídeo: https://www.youtube.com/watch?v=X3P3j_a9h5w

| **Ponencia Oral** |

Instituciones asociadas: UNIVERSIDAD DEL CAUCA Tipo: Gestionadora.

Evento 4: 28° Congreso Iberoamericano de catálisis (CICAT 2022). Tipo de evento: Congreso. Ámbito: Internacional. Realizado el: 2022-10-18 al 2022-10-23 en VIRTUAL | Productos asociados: Electrocatalizadores heteroestructurados para la reacción de oxidación de metanol (MOR) y evolución de hidrógeno (HER), basados en platino soportados sobre puntos cuánticos de carbono (CQDs), obtenidos de residuos de café.

| **Ponencia Oral** |

Instituciones asociadas: SOCIEDAD BRASILEIRA DE CATÁLISE Y UNIVERSIDAD FEDERAL DE RIO GRANDE DO NORTE (UFRN) Tipo: Gestionadoras.

Contenido

Portada.....	1
Resumen	3
Divulgación.....	5
Contenido	6
Lista de símbolos y abreviaturas	9
Capítulo 1. Introducción y planteamiento del problema.....	10
1.1 Celdas de combustible y perspectiva de la sustitución progresiva de combustibles fósiles.....	10
1.2 Electrocatalizadores enfocados en los sistemas MOR y HER.....	11
1.3 Aprovechamiento de residuos agroindustriales de café.	12
1.4 Planteamiento del problema.....	13
Capítulo 2. Marco teórico.....	14
2.1 Nanomateriales, tamaño y comportamiento electrónico.....	14
2.2 Confinamiento cuántico y definición de puntos cuánticos de carbono (CQDs).....	15
2.3 Síntesis de puntos cuánticos de carbono (CQDs).....	18
2.3.1 Carbonización de biomasa para la obtención de biocarbón.....	20
2.3.2 Exfoliación de biocarbón asistida por ultrasonido.	21
2.4 Caracterización de puntos cuánticos de carbono (CQDs).	21
2.5 Celda de combustible de metanol y celda de electrólisis.....	22
2.6 Reacción de oxidación de metanol (MOR).	23
2.6.1 Evaluación electroquímica de la reacción MOR.	23
2.7 Reacción de evolución de hidrógeno (HER).	25
2.7.1 Evaluación electroquímica de la reacción HER.	26
2.8 Electrocatalizadores convencionales y modificados para MOR y HER.	26
Objetivos	27
Objetivo general	27
Objetivos específicos	27
Capítulo 3. Metodología Experimental.....	28

3.1 Obtención de CQDs a partir de residuos agroindustriales de café.....	28
3.2 Preparación de electrocatalizadores modificados con CQDs y caracterización electroquímica.....	28
3.3 Evaluación electroquímica de electrocatalizadores modificados, en las reacciones MOR y HER.....	29
3.4 Sección experimental.....	31
3.4.1 Solventes y reactivos.....	31
3.4.2. Determinación de humedad para muestras de residuos agroindustriales de café.....	31
3.4.3 Caracterización fisicoquímica de muestras de biocarbón.....	31
3.4.4 Tratamiento térmico: Carbonización de biomasa para obtención de biocarbón.....	32
3.4.5 Tratamiento ultrasónico: Síntesis de CQDs asistida por ultrasonido y remoción de solvente.....	32
3.5 Instrumentación.....	33
3.5.1 Mediciones de espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).....	33
3.5.2 Mediciones de espectroscopia ultravioleta-visible (UV-VIS).....	33
3.5.3 Mediciones de fluorescencia (FL).....	33
3.5.4 Mediciones de Análisis Termogravimétrico fluorescencia (TGA).....	33
3.6 Mediciones electroquímicas.....	33
3.6.1 Pretratamiento y limpieza de electrodo de carbón vítreo (GCE).....	33
3.6.2 Celda electroquímica y Potenciostato-Galvanostato.....	34
3.6.3 Determinación de las ventanas de potencial.....	34
3.6.4 Electrodeposición de CQDs sobre GCE.....	34
3.6.5 Electrodeposición de Pt sobre GCE y CQDs/GCE.....	34
3.6.6 Reacción de oxidación de metanol (MOR).....	34
3.6.7 Reacción de evolución de hidrógeno (HER).....	34
Capítulo 4. Resultados y discusión.....	35
4.1 Síntesis asistida por ultrasonido de CQDs a partir de residuos agroindustriales de café.....	35
4.1.1 Tratamiento térmico de residuos de agroindustriales de café.....	35
4.1.2 Síntesis asistida por ultrasonido de CQDs a partir de biocarbón.....	38
4.1.3 Caracterización de CQDs.....	43

4.2 Preparación de electrocatalizadores del tipo Pt/CQDs/GCE.	49
4.2.1 Electrodeposición de CQDs.	49
4.2.2 Electrodeposición de Pt.	51
4.3 Evaluación electroquímica de electrocatalizadores en la reacción MOR.	53
4.3.1 Efecto de la cantidad de Pt sobre los electrocatalizadores en la reacción MOR.	56
4.4 Evaluación electroquímica de electrocatalizadores en la reacción HER.	61
4.4.1 Efecto del número de ciclos de electrodeposición de Pt sobre los electrocatalizadores en la reacción HER.	63
Capítulo 5. Conclusiones	66
Referencias	67
Anexos	71
A1. Sección experimental	71
A1-1 Mediciones de análisis termogravimétrico (TGA).	71

Lista de símbolos y abreviaturas

Abreviatura	Término
CQDs	Puntos cuánticos de carbono
GQDs	Puntos cuánticos de grafeno
NPs	Nanopartículas
Pt-NPs	Nanopartículas de platino
FTIR	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier
UV-VIS	Espectroscopia ultravioleta-visible
FLD	Espectroscopia de fluorescencia
SEM	Microscopia electrónica de barrido
TEM	Microscopia de transmitancia electrónica
DRX	Difracción de rayos X
GCE	Electrodo de carbón vítreo
Ag/AgCl	Electrodo de referencia Ag/AgCl
CV	Voltamperometría cíclica
LSV	Voltamperometría de barrido lineal
MOR	Reacción de oxidación de metanol
HER	Reacción de evolución de hidrógeno
HOR	Reacción de oxidación de hidrógeno
ORR	Reacción de reducción de oxígeno

Símbolo	Término
A	Área (m ²)
E	Potencial (V)
I	Corriente eléctrica (A)
j	Densidad de corriente (A/m ²)
T	Temperatura (K)

Subíndice	Término
F	Barrido directo (<i>Forward</i>)
B	Barrido indirecto (<i>Backward</i>)
Inicio	Potencial de inicio

Capítulo 1. Introducción y planteamiento del problema

1.1 Celdas de combustible y perspectiva de la sustitución progresiva de combustibles fósiles.

Durante las últimas décadas, se han incrementado los esfuerzos por sustituir, progresivamente, los combustibles fósiles, como principal fuente de energía del sector transporte, por recursos energéticos renovables. Además de las preocupaciones ambientales, estas fuentes son consideradas insostenibles a largo plazo, ya que representan un recurso finito cargado de limitaciones geopolíticas y con un aumento progresivo de los costes de extracción (Joghee et al., 2015). Los sistemas de suministro alternativo de energía, como los propiciados por celdas de combustible, baterías y supercondensadores, son los más destacados a nivel mundial, esto debido a su potencial factibilidad técnica y mayor eficiencia, pero, generalmente, limitados por su viabilidad económica a gran escala. El caso de las celdas de combustible es de especial interés debido a que la producción de energía consiste en procesos basados en reacciones electroquímicas, como: La oxidación de alcoholes, reducción de oxígeno y la oxidación de hidrógeno, que proporcionan una mayor densidad de energía por masa de combustible [1.2 kW/kg para el hidrógeno y 6.1 kW/kg para el metanol (Joghee et al., 2015)] y representan una de las tecnologías con mayor potencial de sustituir los actuales sistemas de energía fósiles (McNicol et al., 2001).

Dentro del sector energético y de transporte, las celdas de combustible con base en metanol e hidrógeno, son de especial consideración debido a que producen una mayor cantidad de energía a partir de una misma cantidad de combustible y con baja producción de subproductos tóxicos si se compara con la combustión de combustibles tradicionales (Joghee et al., 2015). Estas dos celdas se basan principalmente, en: (1) La reacción de oxidación de metanol (MOR, por sus siglas en inglés), que emplea metanol y oxígeno para generar energía y dióxido de carbono como subproducto; siendo el sistema de más fácil adaptación a nivel mundial debido a que el suministro de metanol puede ser realizado con adaptaciones mínimas sobre la infraestructura que actualmente se usa en los sistemas de distribución de gasolina (McNicol et al., 1999), (Dillon et al., 2004). (2) La reacción de evolución de hidrógeno (HER, por sus siglas en inglés), que emplea agua y energía para generar hidrógeno, como producto; siendo una de las reacciones más “verde” para la producción de combustible. (3) La reacción de oxidación de hidrógeno (HOR, por sus siglas en inglés) donde se emplea hidrógeno y oxígeno para generar energía y agua como subproducto, la cual se acopla a la reacción de reducción de oxígeno (ORR, por sus siglas en inglés); este último es también una reacción de interés para la producción de energía debido al tipo de subproducto generado.

A la anterior caracterización de las reacciones fundamentales en las celdas de combustible de interés industrial, se hará especial consideración para este trabajo en dos reacciones particulares: La reacción MOR, debido a que está asociada a la producción directa de energía y la reacción HER focalizada en la producción de hidrógeno como combustible; ambos sistemas de gran importancia en la producción de energía desde el campo catalítico. El enfoque sobre estas dos reacciones y en los sistemas donde son empleados, radica en la naturaleza fisicoquímica de sus reacciones electroquímicas, las cuales presentan una baja eficiencia de conversión debido a la lenta cinética durante su ejecución y lo que ha originado el desarrollo de electrocatalizadores que mejoren la eficiencia, durabilidad, y rentabilidad en la producción de energía a escala industrial; esto ha incentivado a los investigadores a desarrollar electrocatalizadores apropiados para estos requerimientos. Como resultado, las investigaciones en esta temática están orientadas a evaluar los parámetros electroquímicos experimentales que permitan alcanzar estos objetivos, con electrocatalizadores de bajo costo, mejorando el proceso de conversión, aumentando la eficiencia y durabilidad de los electrocatalizadores en las reacciones MOR y HER.

1.2 Electrocatalizadores enfocados en los sistemas MOR y HER.

Los diversos retos que enfrenta la eficiencia de los procesos MOR y HER para ser considerados alternativas viables en la producción de energía, se enfocan en el tipo de material electrocatalizador usado. Los materiales que más se utilizan son los basados en metales nobles como el platino, donde se busca una buena eficiencia, bajo costo y estabilidad a largo plazo; un bajo potencial de inicio para HER (Fan et al., 2021), (Debe, 2012) y una baja tendencia a envenenamiento para MOR (Joghee et al., 2015); objetivos que como se verá más adelante mejorarían la lenta cinética de estos dos procesos. Como lo muestran varios reportes, dos tipos de modificación sobre el material electrocatalizador podrían ser favorables: El (1) Uso de metales secundarios como Ru, Sn, Mo, Co, etc. (Joghee et al., 2015), y (2) uso de soportes carbonosos empleando nanomateriales conductores a base de carbono, tales como nanotubos de carbono, grafeno, óxido de grafeno, puntos cuánticos de grafeno, puntos cuánticos de óxido de grafeno y puntos cuánticos de carbono. Estas modificaciones han demostrado un desempeño favorable en estos procesos electroquímicos, donde se busca disminuir la cantidad de metales de baja abundancia o su sustitución por metales de bajo costo (no preciosos) y de mayor abundancia, sin sacrificar el desempeño electrocatalítico.

En contraste con la modificación de la superficie de los electrocatalizadores, con metales diferentes al platino, el uso de nanomateriales con base en carbono como soporte para bajas cantidades de metales catalizadores han demostrado un razonable desempeño en las propiedades catalíticas para los sistemas basados en las reacciones MOR y HER, con estabilidad comparable a los catalizadores del tipo Pt/C (Bunazawa & Yamazaki, 2009). Entre estos nanomateriales, los puntos cuánticos (QDs, por sus siglas en inglés) son nanopartículas que han sido determinantes en las más recientes investigaciones en el campo electroquímico. Estos materiales han presentado las propiedades características del confinamiento cuántico, además dependiendo del método de síntesis y origen de su precursor, pueden ser obtenidos con superficies recubiertas de grupos funcionales diferentes, que le otorgan propiedades fisicoquímicas y ópticas únicas, que favorecerían su uso en diferentes aplicaciones (Hoang et al., 2019), como: sensores, bio-imagen, análisis farmacéuticos, administración de fármacos, fotocátalisis, electrocátalisis, así como en el almacenamiento y conversión de energía (Sousa et al., 2021).

Los puntos cuánticos de carbono (CQDs) tienen un comportamiento electrocatalítico especial, asociado a factores como la funcionalización de su superficie, debido a la presencia de heteroátomos (C, O, N, S, P, B, etc.) sobre un material de dimensión cero (< 10 nm, en sus tres dimensiones), la modificación de la transferencia de carga y a una mayor área específica; estas condiciones permiten un desempeño mejorado sobre las reacciones electrocatalíticas y, por ello su potencial uso como alternativas de los catalizadores comerciales actuales para MOR y HER. En este nuevo escenario de desarrollo de electrocatalizadores, que emplean CQDs, se pone en evidencia que de los diferentes métodos de síntesis ampliamente reportados (Sousa et al., 2021), como la ablación laser, oxidación química, exfoliación electroquímica, descomposición térmica, irradiación microondas, tratamiento hidrotermal, síntesis y exfoliación asistida por ultrasonido, los métodos en las que se utilizan fuentes de biomasa como precursores para CQDs representan un alternativa interesante para obtener materias primas para la fabricar electrocatalizadores. Esto se debe a que la biomasa no es sólo abundante y uniforme, sino que se obtienen de residuos agroindustriales controlados, constituyéndose en una materia prima renovable, sostenible, barata y de fácil disponibilidad, lo que permitiría establecer procesos de síntesis de CQDs a gran escala (Li et al., 2019).

1.3 Aprovechamiento de residuos agroindustriales de café.

En Colombia el café es un cultivo permanente de alta prioridad. De acuerdo con (Gmünder et al., 2020) “el café Arábica que se cultiva en Colombia tiene una gran importancia socioeconómica, ya que actualmente representa el 4% del producto interno bruto (PIB). Más de 550.000 familias cultivan café en Colombia, por lo general en sistemas agrícolas mixtos que combinan el cultivo de café con ganadería, cultivos de plátano o maíz, entre otras actividades agrícolas. Cerca del 96% de las fincas cafeteras están clasificadas como pequeños productores, porque cultivan cinco o menos hectáreas de tierra. El cultivo de café en Colombia cubre un área total de 877.144 ha en 600 municipios en 22 departamentos”. Específicamente en el departamento del Cauca se cuentan con 53.996 ha sembradas/año, con una producción de 59.933 toneladas de producto/año y una generación de residuos de biomasa de 321.263 toneladas/año (Hernández-Escalante et al., 2005).

Las principales etapas para la producción y comercialización del café implican (Gmünder et al., 2020): (1) El cultivo de café: El cual incluye la germinación de semillas, almácigo de plántulas de café, preparación de campo, crecimiento del cultivo y cosecha de las cerezas de café. (2) Procesamiento post cosecha: Donde las cerezas cosechadas son procesadas para obtener almendras de café (café verde); este proceso requiere de la eliminación de la pulpa y mucílago (despulpado y desmucilaginado), seguido de lavado y secado. (3) Trillado: Consiste en eliminar, mecánicamente, la cáscara del café (pergamino, película plateada o cascarilla) y obtener granos de café seleccionado por tamaño. (4) Fabricación: Destacan dos procesos principales, para café molido-tostado y café instantáneo. Los residuos agroindustriales, del cultivo y procesamiento del café, son materiales que pueden utilizarse directamente “como combustible o transformarse en bioetanol, biodiesel o biogás, mediante procesos de fermentación, y son considerados energías renovables” (Rodríguez Valencia & Zambrano Franco, 2010). Los principales residuos y su producción en masa, obtenidos de este proceso son la pulpa, 43.60 % (despulpado); el mucílago, 14.90 % (desmucilaginado); agua, 17.10 % (secado); pergamino/película plateada, 4.20 % (trillado); volátiles, 2.20 % (torrefacción); y la borra, 10.40 % (preparación de bebida) (Rodríguez Valencia & Zambrano Franco, 2010).

En el departamento del Cauca, bajo la administración de la Universidad del Cauca, la Unidad Productiva la Sultana (Municipio de Timbío, vereda Urubamba II) tiene en etapas de desarrollo y producción un subsistema agrícola cafetero certificado (SFC-G-02360, Rain Forest Alliance, Federación Nacional de Cafeteros del Cauca y con semilla certificada). El componente agrícola consiste en una sola especie de café, variedad Colombia y Caturra, en un arreglo sombrío, con distanciamiento 1.4-2 m por 1-1.4 m y un número de árboles entre 3500 a 3800 unidades/ha. Los análisis de suelos son realizados cada 2 años; para controlar cambios y hacer recomendaciones de enmienda y fertilización. De forma general, estos cultivos de café están sembrados sobre un suelo franco arcilloso, pH de 4.60 unidades, con un contenido de materia orgánica del 11.80 %, N_{total} 0.6 %, P 6.2 mg/L, Al_{sat} 31.6 %, Al 1.30 meq/100 g, Ca 1.10 meq/100 g, Mg 0.74 meq/100 g, K 0.97 meq/100 g, Na 0.35 meq/100 g, ClC_e 3.16 meq/100 g, B 0.24 mg/kg, Cu 0.9 mg/kg, Fe 6.9 mg/kg, Mn 15.2 mg/kg, Zn 1.6 mg/kg, Co y Mo en cantidades traza. El suelo del cultivo es gestionado bajo buenas prácticas agroecológicas, con la conservación de especies arbóreas y la obtención de *mulch* con 10 a 12 cm de hojarasca. Presenta en algunos casos broca como plaga, con bajo nivel de daño e incidencia baja o nula, así como gota como enfermedad con bajo nivel de daño y baja o nula incidencia (Collazos-Romo, 2011).

Adicionalmente, en 2019, el café marca *Café Universidad del Cauca “Luz para la posteridad”* recibió la notificación sanitaria por parte del INVIMA para su producto comercial, evidenciando una recurrente actividad comercial del café producido en esta unidad productiva. Para 2010 la venta de café resultó en un total de 4577 kilogramos de café (Collazos-Romo, 2011), en 2022 se espera una producción anual de 5000 kilogramos, mientras que para 2023 se

proyecta un incremento en la producción para alcanzar un rango de 8750-10000 kg por año (información suministrada por el Administrador de Empresas Agropecuarias encargado de la unidad productiva La Sultana, Jorge Andrés Ordoñez). En forma paralela, para finales de 2022, se calcula se producirán, aproximadamente 2180 kg de pulpa (despulpado), 745 kg de mucílago (desmucilaginado) y 210 kg de pergamino/película plateada (trillado), como residuos de la obtención del producto comercial de café molido y tostado. En el caso de la pulpa de café, este residuo es usado en pilas de compost y lombricultivo para su aprovechamiento (proceso en el cuál la unidad productiva ofrece capacitación dentro del manejo ambiental), el cual, a su vez es utilizado en algunos de los cultivos de la finca. Por otro lado, el residuo de pergamino/película plateada se utiliza solamente para sistemas de combustión [capacidad calórica de 17.90 MJ/kg (Rodríguez Valencia & Zambrano Franco, 2010)].

1.4 Planteamiento del problema.

En el marco de esta descripción introductoria, se hace referencia a que la sustitución progresiva de los combustibles fósiles, por tecnologías basadas en celdas de combustibles para la generación de energía, tiene un papel promotor en el uso de residuos de biomasa agroindustriales para fabricar nanopartículas carbonosas. El enfoque principal radica en mejorar el desempeño de los materiales usados como electrocatalizadores en los futuros dispositivos que generen energía o produzcan hidrógeno, a través de reacciones como la oxidación de metanol (MOR) y la evolución de hidrógeno (HER), respectivamente.

Aquí se puede establecer que la disponibilidad actual y futura de subproductos de la producción cafetera, por ejemplo, los provenientes de la unidad productiva La Sultana, para la producción del producto *Café Universidad del Cauca*, se podrían utilizar para evaluar su potencial uso como precursores carbonosos en la síntesis de nanopartículas del tipo puntos cuánticos de carbono (CQDs); particularmente el pergamino debido a su uso único para la combustión. En este sentido, los diferentes métodos de síntesis que pueden evaluarse en el Grupo de Investigación en Catálisis, como la síntesis y exfoliación asistida por ultrasonido, el tratamiento hidrotérmal y la síntesis asistida por irradiación microondas son de especial interés en la búsqueda de desarrollar un proceso efectivo que permita el aprovechamiento de biomasa, enfocado a la obtención de nanopartículas de valor agregado en este campo. Es por ello que, la síntesis por exfoliación asistida por ultrasonido fue la primera etapa realizada en este proyecto y se eligió como la actividad principal para la obtención de CQDs. El estudio electroquímico de los electrocatalizadores, obtenidos usando estas nanopartículas, permitió determinar su desempeño en los sistemas MOR y HER, obteniéndose información orientada al desarrollo potencial de celdas de combustible basadas en MOR y la producción de hidrógeno basada en HER.

Capítulo 2. Marco teórico

Para comprender el uso de CQDs obtenidos a partir de residuos de biomasa, en la fabricación de electrocatalizadores para los sistemas MOR y HER, requiere del conocimiento de los diferentes conceptos fisicoquímicos (sección 2.1), entre ellos los que describan de forma precisa el término *nanomaterial*, sus propiedades generales y especialmente su comportamiento electrónico respecto a otros materiales. Es necesario encontrar una definición clara de lo que son los CQDs (sección 2.2), que permita responder cómo pueden ser obtenidos y caracterizados (sección 2.3 y 2.4). Finalmente, es necesario hacer énfasis en los fundamentos (sección 2.5) de la reacción MOR en las celdas de combustible y de la reacción HER en la producción de hidrógeno (secciones 2.6 y 2.7), lo que permitirá establecer los criterios de evaluación del desempeño electroquímico de los electrocatalizadores mejorados que requieren estos sistemas (sección 2.8).

2.1 Nanomateriales, tamaño y comportamiento electrónico.

Se considerará como un **nanomaterial** a una nanoestructura estable y organizada, típicamente un sólido o un tipo especial de molécula o unidad formular e incluso un arreglo ordenado de algunos átomos, donde el tamaño de sus componentes estructurales básicos (cristalitas, fases, poros, partículas y arreglos moleculares) se encuentra en un rango de **1 a 100 nm**. Las propiedades fisicoquímicas de estos materiales solo se manifiestan a esta escala, dotándolos de propiedades específicas, las cuales no existen a tamaños mayores o menores (Rogers et al., 2011).

En los nanomateriales, dos parámetros se destacan frente a los materiales macro (sólidos), los cuales son su tamaño y su comportamiento electrónico. El primero de ellos, está relacionado con la actividad que tiene el material en un proceso fisicoquímico, la cual depende, en gran medida, del área superficial expuesta al medio de interacción; este parámetro se describe por la razón *área–volumen* que permite determinar el porcentaje de átomos superficiales en función del número total de átomos que componen el material (Rogers et al., 2011). De acuerdo con la figura 1, el número de átomos que se encuentran en la superficie de una partícula aumenta exponencialmente cuando disminuye el número de átomos totales que la constituyen. Esta reducción del tamaño, en el caso de las nanopartículas produce un cambio sustancial en el área expuesta a los diferentes sistemas de reacción, mejorando, en términos generales, los parámetros cinéticos de las reacciones donde son evaluados.

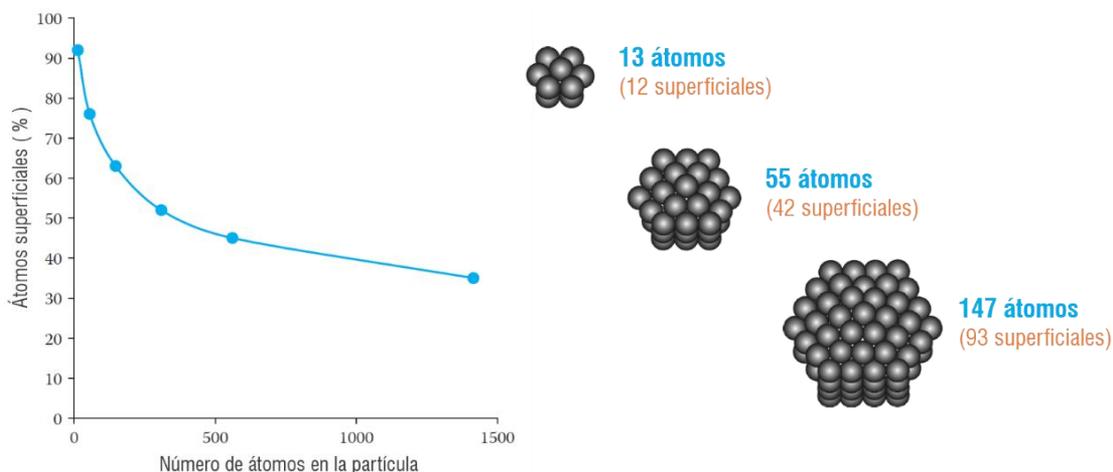


Figura 1. Porcentaje del número de átomos superficiales en una partícula como función del número total de átomos que la conforma. Adaptado de (Rogers et al., 2011).

El segundo parámetro, se relaciona con el comportamiento de los electrones en el estado sólido, el cual se caracteriza por el solapamiento de los orbitales, en los subniveles de valencia entre átomos adyacentes; conforme aumenta el número de átomos unidos en el sólido ($> 10^{23}$) mayor es el solapamiento, lo que lleva a la formación de las denominadas bandas de energía, las cuales son versiones amplias de las energías cuantizadas de un solo átomo considerando su interacción con otros átomos adyacentes. Entre las bandas de energía generadas (ver figura 2), se destaca la banda de conducción (no ocupada por electrones) y la banda de valencia (ocupada con electrones), en el estado fundamental del sólido. La diferencia de energía de estas dos bandas se denomina *bandgap* (distancia entre la parte superior de la banda de valencia y la inferior de la banda de conducción) y su magnitud permite clasificar los materiales como conductores, semiconductores y aislantes, siendo estos últimos los que tienen un mayor valor de *bandgap*. Entre más pequeño es el *bandgap*, más fácil es para los electrones excitarse de su posición en la banda de valencia a la banda de conducción, dotando al material de la posibilidad de conducción eléctrica.

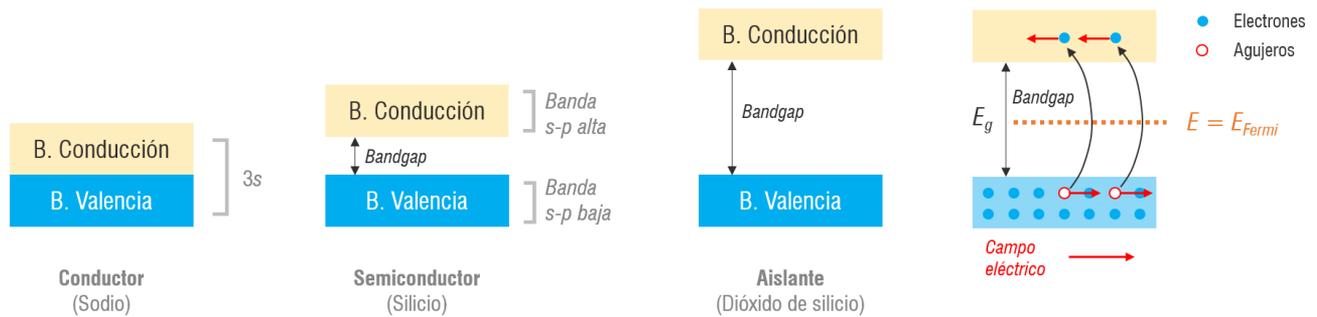


Figura 2. Esquema representativo de la banda de energía en un sólido. Representación del *bandgap* de un conductor, semiconductor y un aislante.

2.2 Confinamiento cuántico y definición de puntos cuánticos de carbono (CQDs).

El comportamiento de los electrones en los sólidos está descrito por la probabilidad de encontrar un electrón libre en un estado de energía determinado y estaría dada por la función de distribución Fermi-Dirac (ecuación 1—Figura 3). De acuerdo con (Rogers et al., 2011), el número de estados de energía disponibles para los electrones es uno de los criterios más importantes a la hora de distinguir entre los materiales macro y los nanomateriales, este número total de estados electrónicos, N_s , con una energía inferior a E , puede ser determinado usando el tratamiento mecánico-cuántico aplicado a una partícula encerrada en una caja de potencial tridimensional y expresado como función del volumen del elemento analizado, n_s , y que estaría expresado por las ecuaciones 2 y 3 (figura 3). Tomando la derivada de esta ecuación, respecto a la energía, es posible determinar la función de densidad de estados, $D_s(E)$, (ecuación 4—Figura 3), la cual permite obtener el número de estados electrónicos disponibles por unidad de volumen, por unidad de energía. Como ilustración se puede destacar la proporcionalidad $D_s(E) \propto \sqrt{E}$ que describe la dependencia de la densidad de estados con la raíz cuadrada de la energía de Fermi para una partícula en una caja tridimensional. Un análisis similar se puede realizar para nanomateriales: nanopartículas, nano-varillas y películas delgadas (figura 5)

Para tal efecto, de acuerdo con (Rogers et al., 2011), el conocimiento de la existencia de los estados de energía dado por $D_s(E)$ y la probabilidad de ocupación dada por la función de Fermi-Dirac, para ser ocupadas por electrones libres, permite obtener una descripción precisa del número de electrones por unidad de volumen por unidad de energía, y basados en la mecánica estadística es posible demostrar (ecuaciones 5, 6 y 7, en la figura 3), que la densidad electrónica, en el caso de un material conductor a 0 K, n_e , depende del valor de la energía de Fermi, E_F , (ecuación 8). La reorganización de esta ecuación (ecuación 9), muestra que E_F , tiene como única variable a n_e , que describe la densidad electrónica y por tanto depende del número de electrones libres, N_s , por unidad de volumen (dimensiones

en el sólido), D^3 . Finalmente, si asumimos que todos los estados de energía bajo el valor de, E_F , están ocupados por un total de, N_E , electrones libres, se puede determinar el espaciado promedio entre estados de energía (ecuación 10), ΔE , donde se indica la relación de proporcionalidad importante, relacionando su dependencia con el recíproco del volumen del sólido, D^3 . Es decir que al reducir el tamaño del sólido aumenta la separación entre los estados energéticos permitidos para los electrones.

Consecuentemente, debido a que la energía de Fermi es una propiedad intensiva del sólido, a volúmenes pequeños del material, los estados energéticos abarcan el mismo rango que para los volúmenes grandes, pero con un mayor espaciado entre ellos, lo cual aplica no solamente para los conductores sino también para los semiconductores y aislantes. Y, por tanto, al reducir progresivamente el tamaño de un nanomaterial, este se comporta, electrónicamente como un átomo artificial, considerando sus estados electrónicos (Rogers et al., 2011) (Alivisatos, 1996).

Formula	No	Descripción
$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1}$	1	Función de distribución de Fermi-Dirac
$N_s = \left(\frac{8\pi}{3}\right)(2m_e E)^{3/2} \left(\frac{D}{h}\right)^3$	2	Número total de estados electrónicos, N_s .
$= \frac{N_s}{D^3} = \left(\frac{8\pi}{3}\right) \frac{(2m_e E)^{3/2}}{h^3}$	3	N_s por unidad de volumen, n_s .
$\frac{dn_s}{dE} \rightarrow D_s(E) = \frac{8\sqrt{2}\pi m_e^{3/2}}{h^3} \sqrt{E}, \quad D_s(E) \propto \sqrt{E}$	4	Función de densidad de estados, $D_s(E)$.
$f(E)D_s(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1} \frac{8\sqrt{2}\pi m_e^{3/2}}{h^3} \sqrt{E}$	5	Número de electrones libres por unidad de volumen y unidad de energía.
$n_e = \int_0^\infty f(E)D_s(E)dE = \frac{8\sqrt{2}\pi m_e^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{E}}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1} dE$	6	Número de electrones libres por unidad de volumen.
$n_e = \frac{8\sqrt{2}\pi m_e^{3/2}}{h^3} \int_0^{E_f} \frac{\sqrt{E}}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1} dE$	7	Delimitación a 0 K, de la distribución de energía hasta el nivel de Fermi, E_f .
$n_e = \frac{8\sqrt{2}\pi m_e^{3/2}}{h^3} \left(\frac{2}{3} E_f^{3/2}\right)$	8	Densidad electrónica por unidad de volumen, en un conductor a 0 K, n_e .
$E_F = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n_e}{8\pi}\right)^{2/3}, \quad E_F \propto \frac{N_E}{D^3}, \quad \Delta E \propto \frac{1}{D^3}$	9	Energía de Fermi en un conductor, E_F .
$\Delta E \approx \frac{E_F}{N_E}, \quad \Delta E \propto \frac{1}{D^3}$	10	Espaciado promedio entre estados de energía, ΔE .

Figura 3. Recopilación de ecuaciones matemáticas, relacionadas en la determinación del espaciado promedio entre estados de energía en un sólido, adaptado de (Rogers et al., 2011).

Al trabajar con nanomateriales, si su tamaño se ve reducido a una escala similar o menor a la de los excitones asociados a su composición atómica, sus transportadores de carga, los electrones estarán confinados espacialmente en la nanopartícula (confinamiento electrónico). En este punto, el espaciado promedio entre estados de energía electrónicos en dimensiones cercanas a los excitones propios del material analizado (por convención 10 nm) (Bhattacharya et al., 2015), (Suresh, 2013), cuyo tamaño está determinado por el número de átomos constituyentes, estará descrito por la ecuación 10 (figura 3), y dicho sólido se encontrará bajo un régimen de confinamiento cuántico; donde su carga y energía presentan un comportamiento altamente definido respecto a materiales macros y su comportamiento electrónico es similar al de un átomo o conjunto pequeño de átomos (Rogers et al., 2011). Este hecho se expone en la figura 4, donde se observa el cambio del ΔE de los estados energéticos como función del volumen y número de átomos del material.

Un nanomaterial puede ser confinado cuánticamente en cualquiera de sus tres dimensiones para obtener una estructura cuántica. Por ejemplo, siguiendo el esquema de la figura 4, la reducción del ancho de un nanomaterial macro a una longitud menor a los 10 nm resulta en la obtención de una **pared cuántica** (*quantum well*), si posteriormente, se restringe tanto el ancho como la altura en el material, se obtiene un **alambre cuántico** (*quantum wire*) y, finalmente, si todas las dimensiones (ancho, altura y largo) son minimizadas a <10 nm, se obtiene un **punto cuántico** (*quantum dot*) o QD por sus siglas en inglés. En las dos primeras estructuras se habla de un confinamiento cuántico parcial, mientras que para el punto cuántico se dice que exhibe un confinamiento cuántico total. Esto hace que los QDs tengan propiedades fisicoquímicas únicas, debido, entre otros aspectos, a que la función de densidad de estados deja de ser continua, y adquiere valores específicos para la ocupación de los electrones (ver figura 5), y “en consecuencia, el número de electrones libres en un volumen dado, permanece constante entre un estado permitido y el siguiente” (Rogers et al., 2011), siendo este sistema descrito como el de *una partícula en una caja de potencial tridimensional cuántica*.

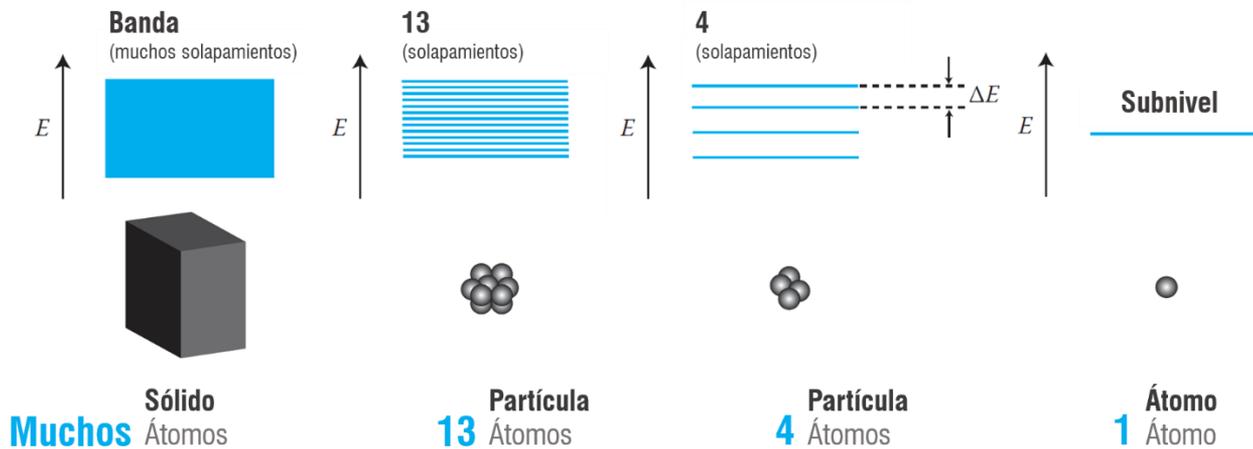


Figura 4. Esquema representativo del espaciado promedio de los estados de energía y su evolución con el tamaño del material. Adaptado de (Rogers et al., 2011).

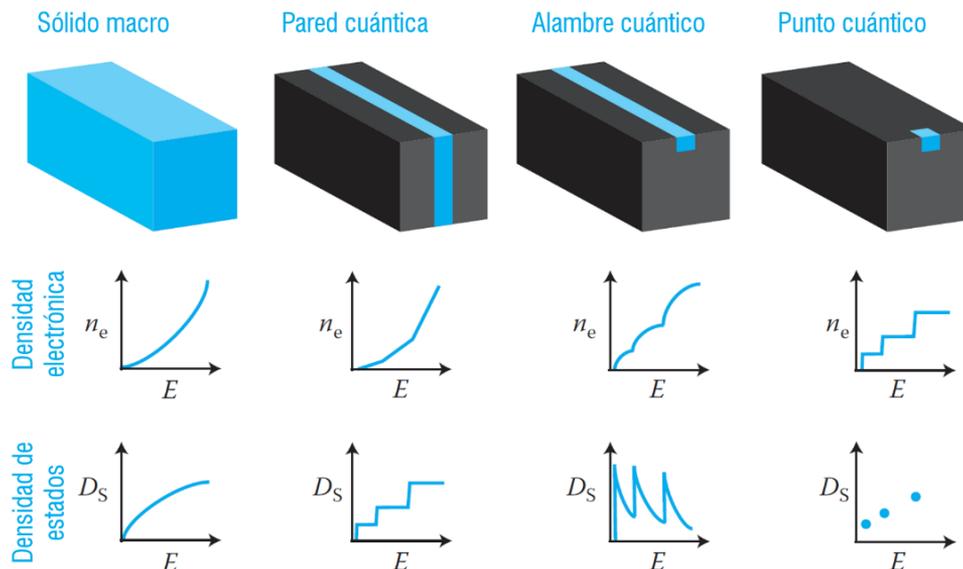


Figura 5. Esquema representativo de tres tipos de estructuras cuánticas y su comportamiento electrónico. Adaptado de (Rogers et al., 2011).

Como conclusión, la obtención de una nanopartícula a una **escala menor a los 10 nm** en cualquiera de sus dimensiones, produce cambios considerables en su comportamiento electrónico (confinamiento electrónico) y también en su área superficial de interacción con el medio (porcentaje de átomos en la superficie). De acuerdo con el tipo de estructura cuántica que se obtenga (ver figura 5), la intensidad de los efectos cuánticos es diferente, así una estructura tridimensional, **3D**, sin confinamiento cuántico en ninguna de sus dimensiones, difiere de una estructura bidimensional, **2D**, (confinamiento cuántico en al menos una de sus dimensiones) y de una estructura unidimensional, **1D**, (confinamiento cuántico en al menos dos de sus dimensiones). Consecuentemente, este efecto será más marcado en un **punto cuántico (QD)**, debido a que su estructura es de cero dimensiones **0D**, es decir, presenta confinamiento cuántico en sus tres dimensiones, las cuales, todas tienen un tamaño <10 nm y sus propiedades fisicoquímicas serán únicas respecto a otro tipo de nanopartículas, dependiendo, además del tipo de átomos constituyentes y/o las bases de su estructura. Por lo tanto, es de esperar puntos cuánticos de cualquier elemento de la tabla periódica o de la combinación de diferentes elementos. Especialmente en el caso de los puntos cuánticos orgánicos, constituidos principalmente por carbono, pero que pueden contener heteroátomos en su estructura (como O, H, N, P, S, etc.), y algunas veces esto delimita a nombrar estas estructuras cuánticas de acuerdo con su composición principal. Como este tipo de sistemas es de interés para este trabajo, se denominarán como **puntos cuánticos de carbono (CQDs)** a los que cumplan con la anterior descripción (Rogers et al., 2011), (Mandal & Das, 2022).

2.3 Síntesis de puntos cuánticos de carbono (CQDs).

Para obtener las nanopartículas que presenten los efectos del confinamiento cuántico, existen dos metodologías de fabricación principales: El método **bottom-up**, donde se construyen estructuras de bajo volumen átomo por átomo, y el método **top-down**, donde se remueve material de una o más de cada una de las dimensiones del mismo (Rogers et al., 2011). La tabla 1 resume los principales métodos de síntesis reportados para obtener CQDs, su aspecto central de operación (punto clave), ventajas e inconvenientes principales asociados a su ejecución. El método de síntesis empleado es de gran importancia, esto debido a las diferencias que puede propiciar la estructura química de los CQDs finales y, por lo tanto, el efecto sobre su funcionalidad como ha sido reportado por diferentes autores. “Las estructuras y las propiedades de los CQDs dependen en gran medida de la naturaleza, así como de la extensión de la hibridación ($sp^2/sp^2-sp^3/sp^3$), el grado de grafitización, la cristalinidad, la presencia de defectos, los grupos funcionales de la superficie y las impurezas, que se ven predominantemente afectadas por la elección de los precursores para su síntesis, los métodos de preparación y las técnicas de purificación” (Namdari et al., 2017).

Uno de los requisitos más importantes, para la obtención de CQDs, es usar precursores de materiales ricos en carbono. En los métodos *Top-down* se reporta el uso de grafito, carbón activado, biocarbón, nanotubos de carbono y materias primas carbonizadas de biomasa como precursores. Por otro lado, en los métodos *Bottom-up*, se hace uso de moléculas orgánicas, como: El ácido cítrico, sacarosa, glucosa, polietilenglicol, y materias primas de biomasa para la obtención de CQDs (Mandal & Das, 2022), (Tian et al., 2021). Estas dos metodologías utilizadas generan en los productos características que dependen, principalmente, del tipo de precursor, su pretratamiento, el método de síntesis (control de la concentración y tipo de precursor), condiciones de reacción, modificaciones posteriores y el tipo de separación/ purificación (Atabaev, 2018).

Aunque, desde el primer reporte de obtención de los CQDs en 2004 por (Xu et al., 2004) hasta el 2022 se ha intentado establecer los criterios que permitan distinguir las diferencias entre los productos obtenidos de las dos metodologías de síntesis indicadas, la línea que demarca la diferencia entre ellos es cada vez más delgada debido principalmente, al avance vertiginoso de los estudios interdisciplinarios relacionados con la comprensión más

profunda, de los mecanismos de reacción a nivel molecular. Así, han aparecido nuevos enfoques que a menudo implican más de una etapa de síntesis, generando ambigüedad en la clasificación, lo que ha promovido a la identificación individual de cada etapa y la clasificación del método basado en el precursor (Shaik et al., 2021). Es el caso de este trabajo donde se parte de un proceso de carbonización (*Bottom-up*), para la preparación de biocarbón (sección 2.3.1), el cual es sometido a síntesis/exfoliación asistida por ultrasonido (*Top-down*) para la obtención de CQDs (sección 2.3.2).

Tabla 1. Puntos clave e inconvenientes principales de los principales métodos de síntesis utilizados en la síntesis de CQDs, basado en (Mandal & Das, 2022), (Das et al., 2021a) y (Zhuo et al., 2012).

Método de síntesis	Punto clave	Inconvenientes principales
<i>Top-down</i>		
Oxidación electroquímica	Alto rendimiento. Forma y tamaño controlable.	Difícil dopado con heteroátomos.
Oxidación química	Producción a gran escala.	Uso de productos químicos agresivos. Amplia distribución de tamaño.
Exfoliación por ultrasonido	Baño de ultrasonido en medio acuoso.	Bajos – Moderados rendimientos.
Descarga por arco	QDs como subproducto de la producción de nanotubos de carbono.	Difícil separación.
Ablación laser	Gran consumo de energía. Forma y tamaño controlable.	Bajo rendimiento. Operación compleja y alto costo.
<i>Bottom-up</i>		
Carbonización / Pirólisis	Ejecución simple, corta duración. Producción en masa, bajo costo.	Amplia distribución de tamaño.
Hidrotermal / Solvotermal	Relativo alto rendimiento cuántico de QDs. Simple operación y bajo costo.	Larga duración relativa de la síntesis.
Irradiación con microondas	Calentamiento homogéneo. Control de forma y tamaño de partícula.	Uso limitado de solventes.
Irradiación con ultrasonido	Fuente de energía verde. Fácil operación.	Mecanismo no establecido claramente.

En este punto, las “preocupaciones ambientales en los procesos sintéticos, el agotamiento de recursos no renovables y el consumo excesivo de recursos energéticos han sido un problema muy importante en la industria química durante décadas” (Shaik et al., 2021). Esto ha promovido, una mayor demanda de procesos más sostenibles con la adopción de los principios de la Química Verde, enfocado en el desarrollo de tecnologías benignas que utilicen cuidadosamente los recursos disponibles. Esto, a su vez, sugiere diseñar y desarrollar protocolos que sean económicos, ambientalmente benignos, fácilmente ejecutables, eficientes energéticamente y preferiblemente reciclables (Varma, 2016). Si bien este desarrollo enfatiza el uso eficiente de recursos y procesos de baja repercusión negativa sobre el ambiente, la sostenibilidad de estos procesos se centra en la identificación y uso de “recursos abundantes, económicos y naturales, con una conversión eficiente a los productos deseables... Por lo tanto, la utilización exitosa de los precursores de los recursos biológicos es crucial para lograr la síntesis verde y también el uso de alternativas como la irradiación microondas, ultrasonido, métodos solvo-termales como técnicas verdes y sostenibles” (Atabaev, 2018). y (Duan et al., 2015).

En este contexto, el uso de residuos agroindustriales de biomasa de café para la síntesis de CQDs se considera la necesidad de disminuir el impacto negativo de este proceso en el medio ambiente. Esta propuesta, conlleva, sostenibilidad con el uso precursores carbonosos, utilización de técnicas económicas y fácilmente ejecutables, como lo es la carbonización a bajas temperaturas (sección 2.3.1), y la implementación de tecnologías verdes con ausencia de solventes tóxicos, como la exfoliación por ultrasonido en medio acuoso (sección 2.3.2)

2.3.1 Carbonización de biomasa para la obtención de biocarbón.

La obtención de biocarbón por el tratamiento térmico de biomasa, realizado en un ambiente de atmósfera inerte o de limitada presencia de oxígeno, es una de las tecnologías convencionales mejor conocidas por el hombre y su tecnología se encuentra bien establecida en el ámbito industrial (Basu, 2013). Esta tecnología se basa en varias etapas de calentamiento de materias primas carbonizables, con la producción de diferentes productos intermediarios, como se muestra en la tabla 2. Para este trabajo, el rango de temperaturas 200–400 °C será de especial interés debido a que en este rango se han perdido una gran cantidad de volátiles, con una baja pérdida de grupos funcionales, permitiendo obtener productos sólidos secos de color negro, denominados como biocarbón y que serán referidos como el producto de carbonización de la biomasa a bajas temperaturas; estos se constituyen como los precursores carbonosos para la obtención de los puntos cuánticos de carbono de interés para este trabajo.

La biomasa es calentada a altas temperaturas, cada una de las cuales produce diferentes procesos de descomposición térmica de sus componentes orgánicos constituyentes, como la celulosa, hemicelulosa y lignina entre otros. Las reacciones de deshidratación, de-polimerización, fragmentación y entrecruzamiento, que ocurren generan diferentes tipos de productos sólidos, líquidos y gaseosos (Yaashikaa et al., 2020). En general, estos procesos están dirigidos a la producción de carbón combustible (*charcoal fuel*), carbón activado (*activated charcoal*), bio-coque (*biocoke*), biocarbón (*biochar*) e hidro-carbón (*hydrochar*) (Basu, 2013), donde se transforman los enlaces químicos en el precursor por enlaces de mayor energía, útiles en la combustión y generación de energía calórica. Como resultado, la obtención del producto carbonoso, puede ser seguida y monitoreada por espectroscopía FTIR, para observar los cambios en los grupos funcionales, existentes en el sólido, como resultado del tratamiento térmico. Adicionalmente, la norma ASTM D1762-84 (ASTM International, 2007), indica como realizar la caracterización del sólido a partir de mediciones gravimétricas con la determinación de la humedad, volátiles, cenizas y carbón fijo.

Tabla 2. Cambios significativos durante el tratamiento térmico de biomasa (madera) a diferentes temperaturas. Adaptado de (Basu, 2013).

Temperatura	Proceso	Rampa	Nombre	Producto
20 – 110 °C	La madera es precalentada para remoción de humedad.	Lenta/Rápida	Secado.	Madera seca.
100 – 200 °C	Remoción de humedad remanente, comienza una ligera descomposición.	Lenta/Rápida	Secado posterior, Precalentamiento.	Madera seca precalentada.
200 – 270 °C	Descomposición de la madera, liberando varios volátiles.	Lenta/Rápida	Torrefacción.	Madera con torrefacción mediana.
270 – 300 °C	Descomposición exotérmica, liberación de vapores condensables y no condensables.	Lenta/Rápida	Torrefacción.	Madera con torrefacción severa.
300 – 400 °C	La estructura de la madera continúa descomponiéndose. Liberación de alquitrán, comienza a predominar.	Lenta/Rápida	Carbonización de baja temperatura.	Carbón con bajo carbón fijo.
		Rápida	Pirólisis.	Líquido.
400 – 500 °C	Se libera el alquitrán residual del carbón.	Lenta/Rápida	Carbonización.	Carbón con alto carbón fijo.
		Rápida	Pirólisis.	Líquido.
> 500 °C	Se completa la carbonización.		Carbonización de alta temperatura.	Carbón libre de alquitrán.
			Pirólisis.	Líquido, gas.

2.3.2 Exfoliación de biocarbón asistida por ultrasonido.

Una vez obtenido el biocarbón, bajo determinadas condiciones de carbonización, su exfoliación asistida por ultrasonido permite la obtención directa de CQDs. Esto debido a que la cavitación acústica generada por las ondas de ultrasonido (longitud de onda 10 cm–100 mm, con frecuencias asociadas 15 kHz a 10 MHz) en suspensión acuosa, propicia la formación de burbujas, que, tras un proceso de nucleación, colapsan (implosión acústica) produciendo una gran cantidad de energía y presión (>20 MPa) en un corto período tiempo, alcanzando temperaturas (>5000 K) y una tasa de enfriamiento alta (~1005 K/s) (Das et al., 2021a). El efecto del ultrasonido sobre las especies carbonosas ha sido descrito con anterioridad (Stankovich et al., 2007), donde la exfoliación promueve la separación de partículas en el biocarbón y puede ocasionar el rompimiento de enlaces en estos materiales, promoviendo transformaciones en el producto final obtenido.

El uso de la exfoliación asistida por ultrasonido sobre biocarbón, en medio acuoso, propicia la obtención de nanopartículas del tipo CQDs. Para ello hay que evaluar las condiciones de exfoliación, como: (1) **El solvente**, tal que aquellos con menor viscosidad y tensión superficial, promueven el crecimiento de las burbujas de cavitación generando tamaños de partículas con mayor estabilidad; (2) **tiempo de tratamiento con ultrasonido**, (90–180 min), donde se ha reportado que a mayores tiempos de tratamiento se generan nanopartículas más heterogéneas; (3) **frecuencia**, (100–400 kHz), mayores frecuencias, restringen el crecimiento de burbujas, promoviéndose la formación de nanopartículas más pequeñas, y (4) **La potencia**, (20–30 W), un mayor valor de potencia, produce disrupción de la cavitación y provoca una amplia distribución de tamaños en la nanopartícula. (Das et al., 2021b).

El paso final en el proceso de síntesis es el método de purificación de los CQDs. Los métodos de purificación más comunes reportados, son: la centrifugación, filtración en jeringa, cromatografía en columna, diálisis, extracción con solventes, electroforesis en gel, entre otros. Esta etapa es una de las menos estandarizada y reproducible, cambia entre reporte y reporte, a pesar de ser una parte muy importante del proceso, si se considera la aplicabilidad final de las nanopartículas CQDs sintetizadas. (Shaik et al., 2021)

2.4 Caracterización de puntos cuánticos de carbono (CQDs).

Después de obtener los CQDs, empleando cualquiera de las rutas expuestas, la caracterización de los mismos está condicionada al tipo de aplicación final de la nanopartícula, donde se pueden establecer 5 parámetros y propiedades aca caracterizar, principalmente: (1) **El tamaño y morfología**, que pueden ser evaluados con técnicas como SEM, AFM, TEM y HRTEM, en las que se determina; forma, distribución de tamaños, diámetro promedio, grado de dispersión, presencia de aglomerados, parámetros de red en el centro de la nanopartícula y espesor de los CQDs. (2) **Estructura**, con el objetivo de evaluar grado de cristalinidad, tipos de arreglos, estabilidad, hibridaciones de los átomos de carbono, empleando técnicas como XRD, SAED, TGA, DSC y RMN. (3) **Funcionalización**, donde se analiza la conectividad de los enlaces, presencia de dopantes, distribución de dopantes, tipo de grupos funcionales, estados químicos, coordinación de dopantes y donde se emplean técnicas como XPS, Raman, EXAFS, NEXAFS, FTIR, SEM/EDX (4) **Propiedades ópticas**, empleando técnicas como el UV-VIS, Fotoluminiscencia (PL) y fluorescencia (FL) para determinar los tipos de transiciones electrónicas asociadas a la funcionalización de lo CQDs, así como a las transiciones por el confinamiento cuántico, dependencia de la fluorescencia con la longitud de onda de excitación, longitud de onda de excitación y emisión, bandas de absorción, rendimiento cuántico (QY, por sus siglas en inglés). (5) **Otras**, que permiten determinar propiedades fisicoquímicas generales, como: la conductividad, pH, carga superficial y estudio de correlaciones entra la estructura y la interacción con un medio determinado, empleando para ello técnicas como mediciones de dispersión, conductividad, potencial Z, titulaciones en fase sólida (Shaik et al., 2021).

En general, algunas técnicas son fundamentales en la caracterización preliminar de los CQDs, como el uso de **TEM** para determinar el tamaño de los CQDs, el cual permite determinar el tamaño promedio de la nanopartícula y, por tanto, establecer en que régimen de confinamiento cuántico se encuentra, el enfoque principal es obtener el menor tamaño posible. Los espectros de fluorescencia **FL** comúnmente usados para demostrar la presencia de CQDs y evaluar su efectividad como tintes fluorescentes, conjuntamente con los espectros **UV-VIS**, considerando mejorar principalmente, su rendimiento cuántico y, por lo tanto, su desempeño en diferentes aplicaciones ópticas. La espectroscopia **FTIR** es comúnmente utilizada para determinar el tipo de grupos funcionales presentes sobre los CQDs, permitiendo seguir cambios ocasionados por las condiciones de síntesis, funcionalización, separación y purificación (Liu et al., 2020), (Mandal & Das, 2022) y (Kang et al., 2020).

2.5 Celda de combustible de metanol y celda de electrólisis.

En este punto, tras la obtención y caracterización de los CQDs, el análisis de su aplicación en la preparación de electrocatalizadores de interés para este trabajo, comienza con la comprensión de los sistemas electroquímicos donde serán evaluados: las reacciones MOR y HER. Si nos centramos, en las celdas de combustible de metanol y las celdas de electrólisis (ver figura 6), los electrocatalizadores (electrodos) y la membrana de intercambio son los componentes más importantes a la hora de mejorar la producción de energía o la producción de hidrógeno, respectivamente.

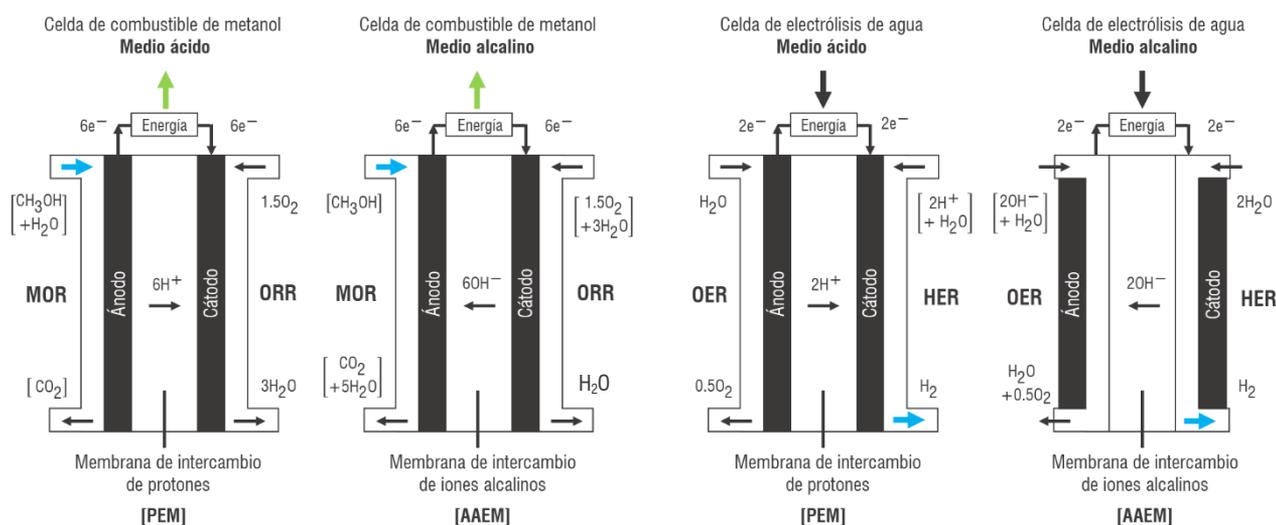


Figura 6. Principio de funcionamiento de la celda de combustible de metanol para la producción de energía y la celda de electrólisis para la producción de hidrógeno. Adaptado de (Joghee et al., 2015) y (Kamaroddin et al., 2018).

Las reacciones más importantes en estas celdas son las reacciones de oxidación de metanol MOR, la reducción de oxígeno ORR, la evolución de oxígeno OER y la evolución de hidrógeno HER, las cuales pueden desarrollarse en medio ácido o básico. **En este trabajo, se hace énfasis particularmente, en las reacciones MOR y HER debido a que su estudio se enfoca en la utilización de metanol (para MOR) para la producción de energía, a través de la celda de combustible de metanol, y la generación de hidrógeno (para HER) para la obtención del combustible principal en las celdas de combustible de hidrógeno.**

Estos dos enfoques involucran el estudio de combustibles alternativos a los combustibles fósiles, relacionados con la producción de energía y su proceso se centra en el desarrollo de electrocatalizadores que puedan promover un mejor desempeño de la reacción en estos sistemas (celdas de combustible). Además, se busca que sean diferentes

al platino y metales nobles comúnmente usados (Joghee et al., 2015) para mejorar la lenta cinética de estas dos reacciones y que permita mejorar la eficiencia (en la generación de energía o producción de hidrógeno) cuando los electrocatalizadores se puedan evaluar en prototipos de celdas de combustible o de electrólisis.

2.6 Reacción de oxidación de metanol (MOR).

El proceso de reacción anódico general en las celdas de combustibles en medio ácido y medio básico, se basa en la reacción de oxidación de metanol, MOR. En medio ácido consiste en la oxidación directa de metanol CH_3OH a dióxido de carbono CO_2 , con la posible formación de especies intermediarias como monóxido de carbono CO , formaldehído CHOH , y/o ácido fórmico HCOOH , con la generación de protones conducidos del ánodo al cátodo. En medio alcalino, el metanol es oxidado por iones hidróxido OH^- , que son conducidos del cátodo al ánodo (Joghee et al., 2015). En los dos casos el cátodo produce agua como producto, como se observa en la tabla 3.

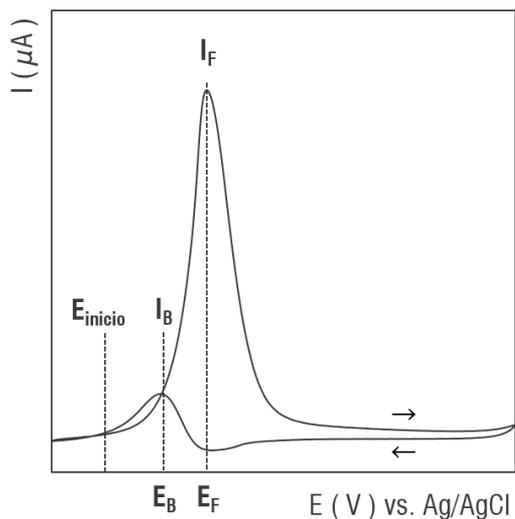
Particularmente, el mecanismo de reacción en medio ácido (ver tabla 3) comienza con la adsorción de metanol sobre la superficie del catalizador, seguida de tres disociaciones progresiva de los enlaces C–H, adsorción de agua, la cual es activada por el catalizador para formar $\text{OH}_{\text{adsorbido}}$, por último los intermediarios de CO formados por la oxidación del enlace C–H son oxidados nuevamente por $\text{OH}_{\text{adsorbido}}$ para generar CO_2 en estado gaseoso, en medio ácido el platino como catalizador ha demostrado una buena actividad y estabilidad para MOR, por lo que la mayoría de estudios están enfocados en este proceso. Paralelamente en medio básico, el mecanismo de reacción da inicio, con la adsorción de metanol y el ion hidróxido OH^- sobre la superficie del catalizador, el metanol se disocia en varias especies intermediarias, al mismo tiempo se forman iones OH^- y $\text{OH}_{\text{adsorbido}}$ como consecuencia de la activación de las moléculas de agua adsorbidas, por último las especies intermediarias son eventualmente oxidadas por OH^- y $\text{OH}_{\text{adsorbido}}$ hasta CO_2 en estado gaseoso (Tong et al., 2021). En la actualidad este mecanismo de reacción sigue siendo estudiado, especialmente en tiempo real a nivel molecular, con el objetivo de conocer las especies intermediarias que se forman durante este proceso y son las responsables del envenenamiento progresivo de los catalizadores usados para estas reacciones (Jung et al., 2009).

2.6.1 Evaluación electroquímica de la reacción MOR.

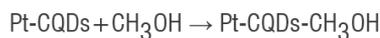
Cuando se pretende evaluar el desempeño de los electrocatalizadores a utilizar en la reacción MOR, la principal metodología de estudio son las técnicas electroquímicas, destaca la voltamperometría cíclica (CV) y de barrido lineal (LSV), la cronoamperometría (CA) y la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). En un voltamperograma cíclico común para MOR, se observarán dos señales de corriente anódicas distintivas, la primera en el sentido directo (*forward*) del barrido, denominada como I_F , generada por la oxidación de metanol produciendo especies intermediarias que quedan adsorbidas sobre la superficie del electrocatalizador, aparece sobre el potencial E_F . La segunda señal, aparece en el barrido inverso (*backward*) denotada por I_B , corresponde a la oxidación de las especies carbonosas adsorbidas que no fueron completamente oxidadas durante el barrido directo (Sha et al., 2019), y ocurre a un potencial E_B , como se muestra en la siguiente figura 7. Sobre este aspecto debe tenerse en cuenta que en el barrido directo el Pt es oxidado y luego el metanol es oxidado sobre el óxido de platino, luego en el barrido inverso el óxido de platino es reducido y luego la oxidación del metanol ocurre a un potencial menor debido a que la superficie del platino se encuentra limpia y casi libre de óxido tras la reducción (Holstein & Rosenfeld, 2005).

Tabla 3. Reacciones electródicas de la reacción de oxidación de metanol (MOR), en medio ácido y básico. Adaptado de (Tong et al., 2021) y (Joghee et al., 2015).

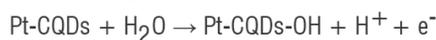
MOR en medio ácido			MOR en medio alcalino		
R. Ánodo MOR	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{g})} + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	1	R. Ánodo MOR	$\text{CH}_3\text{OH} + 6\text{OH}^- \rightarrow \text{CO}_{2(\text{g})} + 5\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^-$	10
R. Cátodo	$1.5\text{O}_{2(\text{g})} + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$	2	R. Cátodo	$1.5\text{O}_{2(\text{g})} + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightarrow 6\text{OH}^-$	11
R. General	$\text{CH}_3\text{OH} + 1.5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_{2(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}$	3	R. General	$\text{CH}_3\text{OH} + 1.5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_{2(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}$	12
Mecanismo de reacción catalizado en medio ácido			Mecanismo de reacción catalizado en medio alcalino		
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{Pt}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Pt}-\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$		4	$\text{Pt}_{(\text{s})} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Pt}-\text{OH} + \text{e}^-$		13
$\text{Pt}-\text{CH}_2\text{OH} + \text{Pt}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Pt}_2-\text{CHOH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$		5	$\text{Pt}-\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Pt}-\text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$		14
$\text{Pt}_2-\text{CHOH} + \text{Pt}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Pt}_3-\text{CHO} + \text{H}^+ + \text{e}^-$		6	$\text{Pt}-\text{CH}_3\text{O} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Pt}-\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$		15
$\text{Pt}_3-\text{CHO} \rightarrow \text{Pt}_2-\text{CO} + \text{Pt}_{(\text{s})} + \text{H}^+ + \text{e}^-$		7	$\text{Pt}-\text{CH}_2\text{O} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Pt}-\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$		16
$\text{Pt}_2-\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pt}-\text{COOH} + \text{Pt}_{(\text{s})} + \text{H}^+ + \text{e}^-$		8	$\text{Pt}-\text{CHO} + \text{Pt}-\text{OH} + 2\text{OH}^-$		17
$\text{Pt}-\text{COOH} \rightarrow \text{Pt}_{(\text{s})} + \text{CO}_{2(\text{g})} + \text{H}^+ + \text{e}^-$		9	$\rightarrow 2\text{Pt}_{(\text{s})} + \text{CO}_{2(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$		



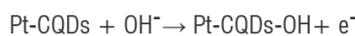
Reacciones químicas en la señal anódica, I_F .



Medio ácido.

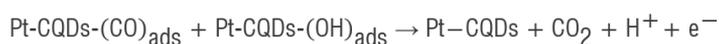


Medio alcalino



Reacciones químicas en la señal catódica, I_B .

Medio ácido



Medio alcalino



Figura 7. Representación del voltamperograma cíclico, parámetros electroquímicos y reacciones principales (Sha et al., 2019) asociadas a la reacción de oxidación de metanol en medio ácido y básico.

Algunos de los parámetros más importantes que se pueden determinar de las mediciones electroquímicas propias de este trabajo en el sistema MOR son: (1) El E_{inicio} , el cual es el potencial en el cual comienza la señal I_F e indica la energía necesaria para dar inicio a la oxidación para un electrocatalizador dado, y su valor es favorable cuando adquiere valores más negativos, asociados al requerimiento de una menor cantidad de energía. (2) El cociente de corrientes

I_F/I_B , el cual puede ser usado para describir la tolerancia del electrocatalizador a las especies carbonosas intermediarias acumuladas sobre la superficie del electrodo, un cociente mayor indica una mejor remoción de las especies que envenenan la superficie del catalizador (Radhakrishnan & Sandhyarani, 2017), (Sha et al., 2019). y (3) La energía de activación E_a , a partir de mediciones LSV del sistema MOR a diferentes temperaturas.

2.7 Reacción de evolución de hidrógeno (HER).

El mecanismo de la reacción de evolución de hidrógeno es uno de los procesos electrocatalíticos más estudiados en el campo electroquímico, debido a que es uno de los desafíos más importantes para la producción de hidrógeno a gran escala (Morales-Guio et al., 2014). La reacción HER puede ejecutarse en medio ácido y alcalino (Ver tabla 4), siendo la escisión del agua en el ánodo, con la reacción de evolución de oxígeno (OER, por sus siglas en inglés) la reacción que comparten estos dos medios de reacción. Los dos mecanismos comienzan con una etapa de adsorción de hidrógeno desde el ion H^+ o H_2O , conocida como la **reacción de Volmer** (reacción de descarga). La segunda etapa consiste en la formación de hidrógeno H_2 , que puede darse a cabo a través de dos rutas: La primera es la **reacción de Heyrovsky**, donde el hidrógeno se forma electroquímicamente (reacción ion-átomo), y la otra es la **reacción de Tafel** (reacción de combinación) en la cual el hidrógeno se forma a través de la desorción química por la combinación de dos hidrógenos adsorbidos (Chen et al., 2020), (Zhang et al., 2017). Con base en estas reacciones, el mecanismo de reacción analizado en un electrocatalizador determinado puede clasificarse como del tipo Volmer-Heyrovsky o Volmer-Tafel, los cuales pueden ser ejecutados en medio ácido y básico.

Tabla 4. Reacciones electródicas de la reacción de evolución de hidrógeno (HER), en medio ácido y básico. Adaptado de (Chen et al., 2020) y (Zhang et al., 2017).

HER en medio ácido				HER en medio alcalino			
R. Ánodo OER	$2H_2O \rightarrow 4H^+ + O_{2(g)} + 4e^-$	1	R. Ánodo OER	$4OH^- \rightarrow 2H_2O + O_{2(g)} + 4e^-$	7		
R. Cátodo HER	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$	2	R. Cátodo HER	$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2OH^-$	8		
R. General	$2H_2O \rightarrow 2H_{2(g)} + O_{2(g)}$	3	R. General	$2H_2O \rightarrow 2H_{2(g)} + O_{2(g)}$	9		
Mecanismo de reacción en medio ácido				Mecanismo de reacción en medio alcalino			
R. Volmer	$H^+ + M_{(s)} + e^- \rightarrow M-H_{ads}$	4	R. Volmer	$H_2O + M_{(s)} + e^- \rightarrow M-H_{ads} + OH^-$	10		
R. Heyrovsky	$M-H_{ads} + H^+ + e^- \rightarrow M_{(s)} + H_{2(g)}$	5	R. Heyrovsky	$H_2O + e^- + M-H_{ads} \rightarrow H_{2(g)} + OH^-$	11		
R. Tafel	$2M-H_{ads} \rightarrow 2M_{(s)} + H_{2(g)}$	6	R. Tafel	$2M-H_{ads} \rightarrow 2M_{(s)} + H_{2(g)}$	12		

Las pendientes de los diagramas de Tafel son comúnmente usadas para discernir el mecanismo de reacción (Fletcher, 2009). De acuerdo con (Bockris & Potter, 1952) y (Morales-Guio et al., 2014), las pendientes de Tafel han sido derivadas de la ecuación Butler-Volmer para tres casos límites: (1) Si la reacción Volmer es rápida y la evolución de H_2 está determinada por la reacción de Tafel, la pendiente es $2.3RT/2F = 29 \text{ mV dec}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, (2) Si la reacción Volmer es rápida y la evolución de H_2 está determinada por la reacción de Heyrovsky, la pendiente es $4.6RT/3F = 38 \text{ mV dec}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y (3) cuando la reacción Volmer es lenta, entonces la evolución de H_2 es independiente del mecanismo de las reacciones de Heyrovsky o Tafel, la pendiente será $4.6RT/F = 116 \text{ mV dec}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.7.1 Evaluación electroquímica de la reacción HER.

La reacción de evolución de hidrógeno es analizada a través del voltamperograma de barrido lineal (LSV) con un sentido del barrido de potenciales positivos hacia los negativos, que culmina con la formación de burbujas sobre el electrodo de trabajo, la figura 8, expone un LSV comúnmente obtenido en medio ácido y destaca algunos de los parámetros más importantes que se pueden determinar a partir de las mediciones electroquímicas en HER, tales como: (1) E_{inicio} , el cual es el potencial en donde se consigue la energía necesaria para dar inicio a la reacción para un electrocatalizador dado, y su valor es favorable cuando adquiere valores más positivos. (2) La pendiente de Tafel, b , usada para determinar el tipo de mecanismo de reacción predominante, (3) La densidad de corriente de intercambio, j_0 , la cual es un parámetro importante para evaluar la eficiencia catalítica, y cuando adquiere valores grandes, indica una rápida transferencia de carga (Chen et al., 2020).

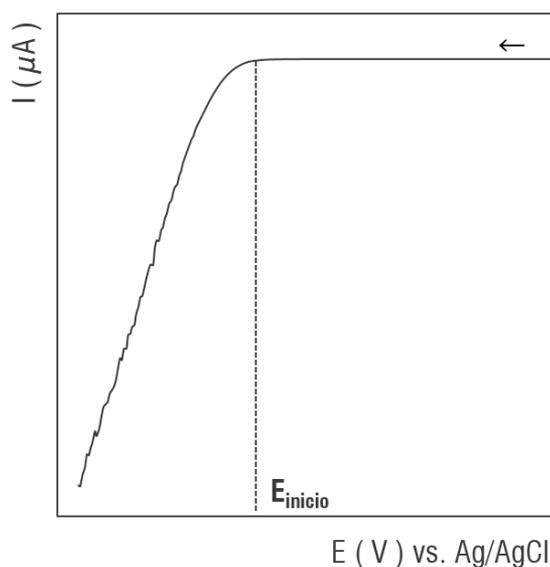


Figura 8. Representación del voltamperograma de barrido lineal y potencial de inicio en la reacción de evolución de hidrógeno.

2.8 Electrocatalizadores convencionales y modificados para MOR y HER.

En el diseño y desarrollo de nuevos electrocatalizadores para las celdas mencionadas en la figura 6, es importante hacer hincapié en el tipo de reacción y el medio donde se ejecutará. En el caso de las celdas de combustible, hasta ahora el mejor electrocatalizador para activar la reacción MOR en el ánodo de una celda de combustible es el platino, sin embargo, sus principales desventajas refieren a su baja abundancia, alto costo, y envenenamiento por las especies intermediarias absorbidas irreversiblemente durante su funcionamiento que limita significativamente la cinética de la reacción sobre platino. La suspensión a este efecto es el uso de especies bimetálicas con metales secundarios como Ru, Sn, Mo, Co y Ni, etc, para mejorar la eficiencia y disminuir el costo del dispositivo final, en el caso del cátodo el platino sigue siendo la mejor opción, pero es usado sobre soportes de carbono (con metales secundarios como Fe, Au, Pd, Cr y W_2C) para abaratar la producción en celdas comerciales (Joghee et al., 2015). En el caso de las celdas de electrólisis, el enfoque de la activación de la reacción HER está enfocado comercialmente en los electrocatalizadores basados en níquel (medio alcalino) y en menor medida en platino (medio ácido) y lo que se busca es disminuir los sobrepotenciales para la absorción, formación y desprendimiento de las especies sobre el electrodo, que provocan una baja eficiencia en este tipo de dispositivos.

En los últimos años, han aparecido alternativas a los electrocatalizadores convencionales, basados en el uso de soportes carbonosos para mejorar a través del mecanismo de reacción, el desempeño en las reacciones MOR y HER. Especialmente se valora, la disminución del costo de los electrodos, una mayor área electroactiva, y las diferentes funcionalizaciones que se pueden conseguir, con el uso de soportes basados en nanopartículas como los CQDs, GQDs, etc. El uso de electrocatalizadores soportados con CQDs ha ido en aumento, se destacan trabajos como los de (Tu et al., 2019), (Javan et al., 2019), (Sha et al., 2019) y (Pan et al., 2018) para MOR, y los de los investigadores (Javan et al., 2019), (Li et al., 2020), (Li et al., 2019), (Javan et al., 2020) para HER, los cuales han demostrado ventajas significativas al implementar los CQDs en la preparación de electrocatalizadores para MOR y HER.

Objetivos

Objetivo general

Evaluar la obtención de nanopartículas del tipo puntos cuánticos de carbono (CQDs) a partir de residuos agroindustriales de café y su uso como soporte carbonoso, para la electrodeposición con platino en la preparación de electrocatalizadores a evaluar en las reacciones de oxidación de metanol (MOR) y evolución de hidrógeno (HER).

Objetivos específicos

- Definir las condiciones más adecuadas para la obtención de nanopartículas del tipo puntos cuánticos de carbono (CQDs) a partir de residuos de agroindustriales de café.
- Determinar las condiciones para preparar electrocatalizadores, basados en puntos cuánticos de carbono y platino, mediante técnicas electroquímicas.
- Evaluar el desempeño de los materiales preparados como electrocatalizadores en las reacciones de oxidación de metanol (MOR) y evolución de hidrógeno (HER), mediante técnicas electroquímicas.

Capítulo 3. Metodología Experimental

El desarrollo de este trabajo se dividió en tres etapas principales. La primera fue la preparación de biocarbón a partir de residuos agroindustriales de café, seguida de la síntesis asistida por ultrasonido para la obtención de CQDs en suspensión, y, posteriormente se aislaron los aglomerados de las nanopartículas, para caracterizarlos. Los resultados permitieron determinar las condiciones más adecuadas para realizar las subetapas más importantes del proceso de síntesis (sección 3.1). La segunda etapa se refiere a la preparación de los electrocatalizadores, a través de la electrodeposición de CQDs y Pt sobre un electrodo de GCE, seguido de la caracterización electroquímica, durante y después de la preparación, con el interés de encontrar la metodología de preparación más adecuada para ser evaluada en los sistemas electroquímicos (sección 3.2). Finalmente, se evaluaron los electrocatalizadores preparados, en las reacciones de oxidación de metanol MOR y evolución de hidrógeno HER, haciendo énfasis en la caracterización electroquímica de su desempeño, su estabilidad y durabilidad (sección 3.3). En las siguientes secciones, la información técnica detallada sobre la ejecución de los experimentos fue resumida en la sección experimental del apartado anexos.

3.1 Obtención de CQDs a partir de residuos agroindustriales de café.

En la figura 10 se muestran las principales etapas y factores relacionados con la obtención de CQDs a partir de residuos de biomasa de café. El proceso comienza con (1) la carbonización del residuo agroindustrial de biomasa de café para la obtención de biocarbón, aquí se evaluó el efecto de la temperatura del tratamiento térmico, registrando los cambios en los productos utilizando espectroscopia FTIR. En la etapa (2), una suspensión acuosa del biocarbón obtenido fue sometida a la exfoliación asistida por ultrasonido, y en la etapa (3) la mezcla obtenida fue sometida a centrifugación y el sobrenadante fue filtrado para su separación y purificación, con la obtención de CQDs en suspensión. En estas etapas del proceso, se estudió el efecto del tipo de solvente, el tiempo de síntesis, la concentración del biocarbón y los ciclos de síntesis, sobre el rendimiento en peso del producto preparado. Finalmente, en la etapa (4) el solvente empleado fue removido por evaporación para obtener un polvo fino (aglomerados de CQDs), y para ello se evaluaron dos métodos de remoción: a presión atmosférica (en horno) y a presión reducida (rota-evaporación) utilizando las condiciones indicadas en la figura 10. El sólido obtenido se caracterizó empleando diferentes técnicas, realizando interpretaciones y análisis de los resultados obtenidos de acuerdo con lo expuesto en la sección 2.4.

3.2 Preparación de electrocatalizadores modificados con CQDs y caracterización electroquímica.

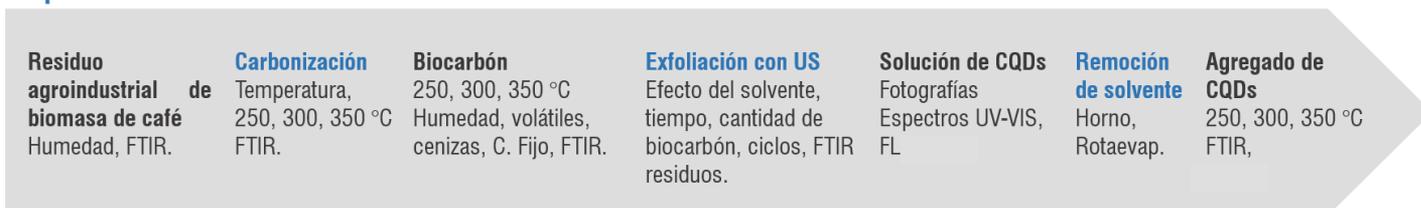
La figura 11, indica la metodología empleada para la preparación y caracterización electroquímica de los diferentes electrocatalizadores analizados. Los electrodos compuestos, se obtuvieron por la electrodeposición usando voltamperometría cíclica (CV) aplicada sobre las suspensiones acuosas que contienen los CQDs sintetizados, para depositarlos sobre el electrodo GCE. Las nanopartículas depositadas, se utilizaron como soporte para el Pt electrodepositado posteriormente usando la misma técnica. Con el uso de la CV se controló la cantidad de CQDs y Pt depositados en el electrodo, a través del número de ciclos de barrido. El cambio durante la electrodeposición se siguió utilizando la técnica CV. El sistema de nomenclatura establecido en este trabajo para los electrodos de trabajo analizados, es el siguiente: (GCE) electrodo de carbón vitreo, (Pt) electrodo de platino, (Pt/Pt) electrodo de Pt con electrodeposición de Pt, (CQDs/GCE) electrodo GCE con electrodeposición de CQDs. Pt/CQDs/GCE, electrodo CQDs/GCE con electrodeposición de Pt. En cada caso lo que se busca es evaluar el efecto del soporte; CQDs/GCE, la presencia de platino sobre el soporte; Pt/CQDs/GCE comparado con el no uso del mismo; electrodos Pt/GCE y Pt.

3.3 Evaluación electroquímica de electrocatalizadores modificados, en las reacciones MOR y HER.

La figura 12, ilustra los experimentos realizados para la evaluación de los electrocatalizadores en las reacciones MOR y HER. A lo largo del texto se emplearán las abreviaturas en inglés para las diferentes técnicas electroquímicas, como: (CV) para voltamperometría cíclica, (LSV) voltamperometría de barrido lineal. Para los dos sistemas, se estudió el efecto de la cantidad de CQDs y Pt depositados en el electrodo GCE sobre los parámetros característicos para MOR y HER (sección 2.6 y 2.7). Adicionalmente se interpretaron y analizaron los resultados obtenidos, considerando el efecto del número de ciclos de electrodeposición, y la respuesta de los electrocatalizadores en las reacciones electroquímicas, con el objetivo de determinar las condiciones de preparación más adecuadas.

Como resultado, a lo largo de estas tres etapas metodológicas (3.1, 3.2 y 3.3) se obtienen diferentes productos intermedios que se caracterizaron antes, durante y después de la aplicación de los diferentes procesos. En el esquema de la figura 9, se hace referencia a los productos intermedios obtenidos como, el biocarbón, suspensión (suspensión) de CQDs, aglomerados de CQDs y electrocatalizadores, así como a los procesos a los que son sometidos en cada una de las diferentes etapas, las condiciones y efectos evaluados y las principales caracterizaciones realizadas.

Etapa 1



Etapa 2



Etapa 3

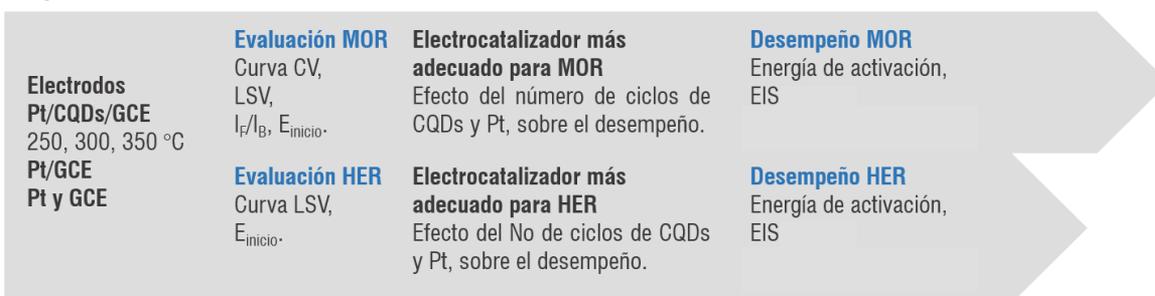


Figura 9. Diagrama de flujo de los experimentos, caracterizaciones y evaluaciones de diferentes parámetros a lo largo de la metodología experimental, para la obtención de CQDs a partir de residuos agroindustriales de café y su utilización en la preparación de electrocatalizadores modificados para las reacciones MOR y HER.

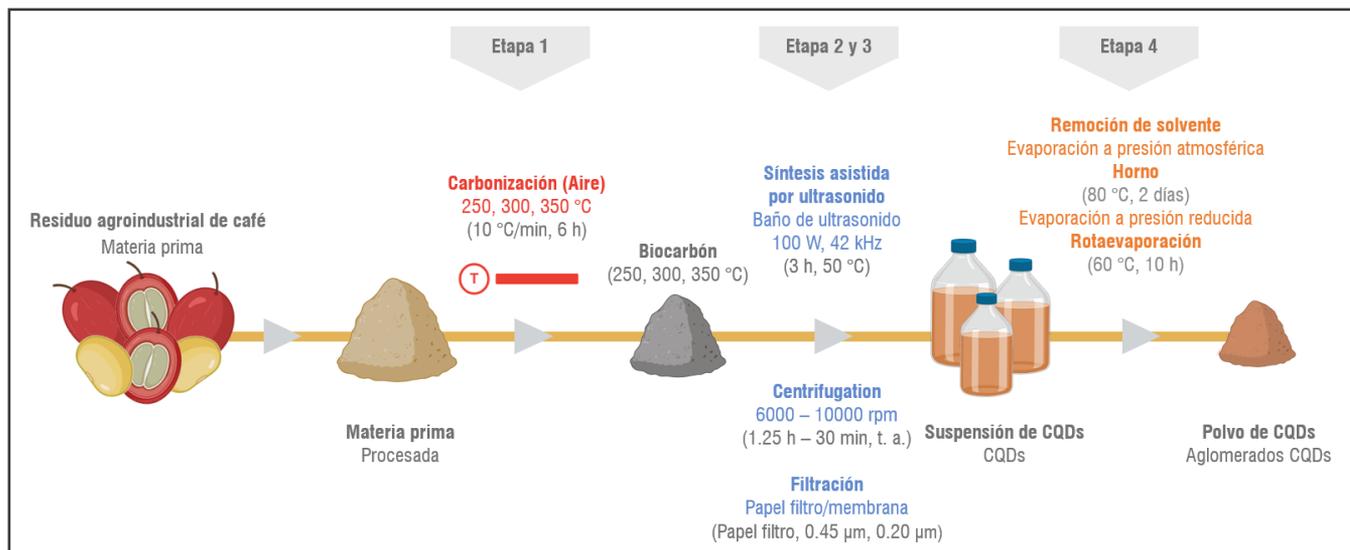


Figura 10. Obtención de CQDs a partir de residuos agroindustriales de biomasa de café.

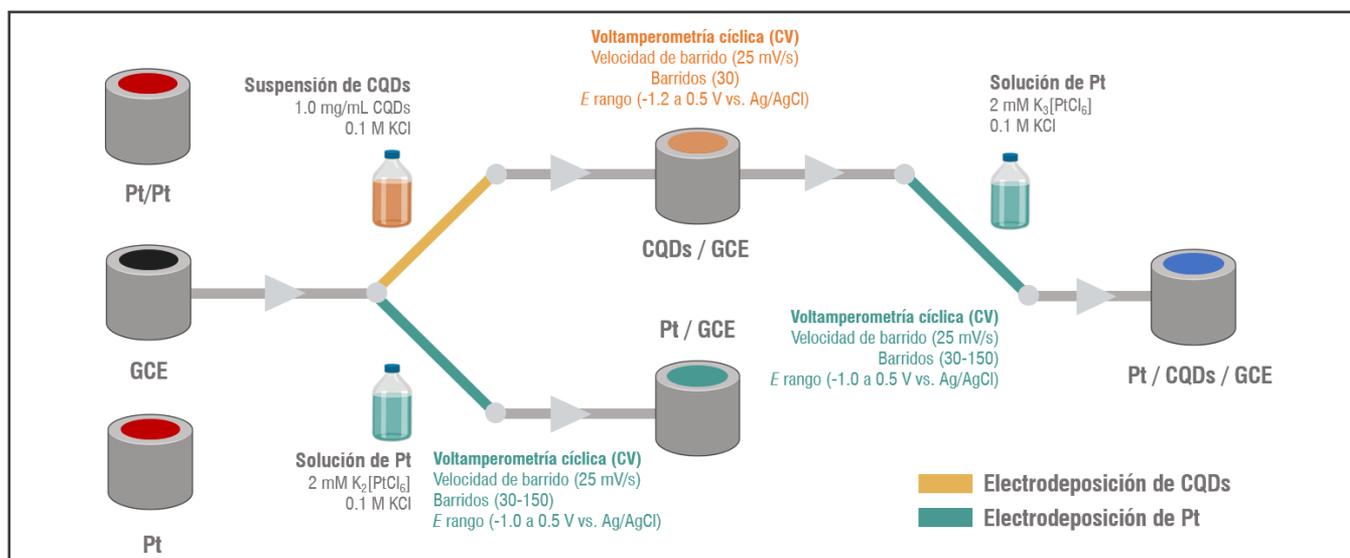


Figura 11. Preparación de electrocatalizadores y electrodos de comparación.

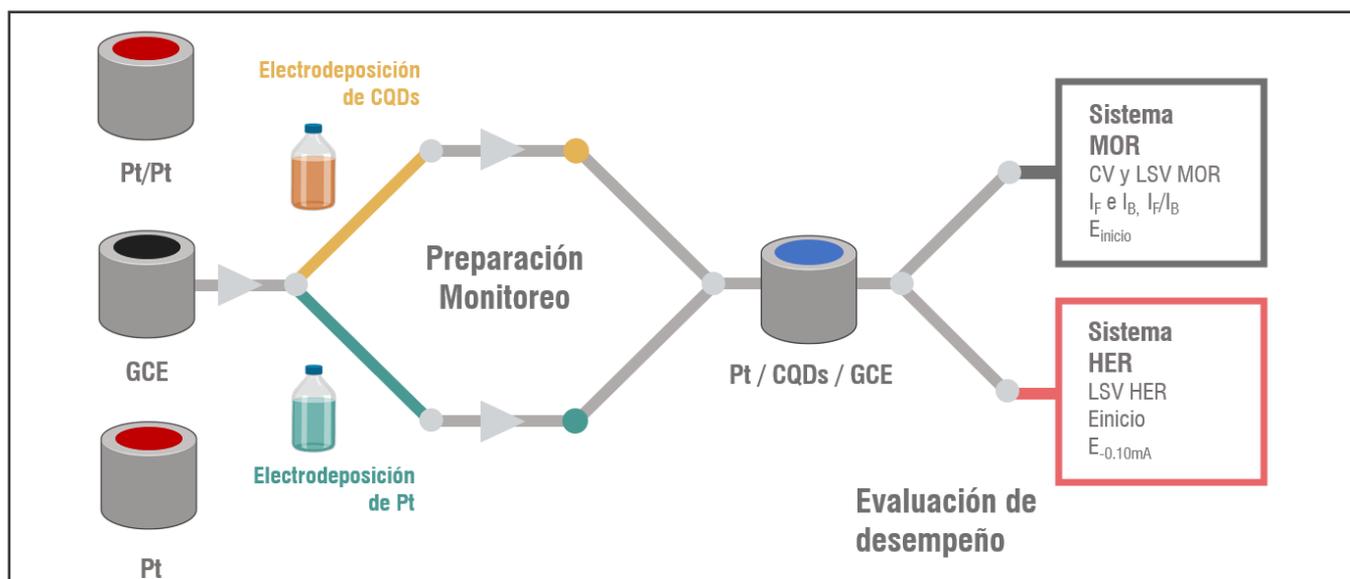


Figura 12. Evaluación electroquímica de electrocatalizadores en sistemas MOR y HER.

3.4 Sección experimental

3.4.1 Solventes y reactivos.

Los reactivos usados, su pureza o grado y su marca, se relacionan a continuación: Agua - H₂O (Tipo 1, ASTM I, Thermo Scientific), cloruro de potasio - KCl (99.0-100.5 %, ACS-ISO For analysis, Carlo Erba), hidróxido de potasio - KOH (≥85 %, puriss, p.a/Reag, Ph, Eur., Sigma-Aldrich), metanol - MeOH (LiChrosolv, Reag. Ph Eur, Merck), hexacianoferrato de potasio - K₃[Fe(CN)₆] (>99 %, Sigma-Aldrich), hexacloroplatinato de potasio - K₂[PtCl₆] (>99 %, Merck), ácido sulfúrico - H₂SO₄ (95-97 %, ACS, ISO, Reag. Ph Eur, Merck)

3.4.2. Determinación de humedad para muestras de residuos agroindustriales de café.

Se empleó el método de secado en horno de convección (Nielsen, 2010). De forma general, una muestra de biomasa fue calentada a 105 ± 1 °C por un período de tiempo que garantizó un peso final constante (definido como una desviación < 5.0 % en las mediciones); la pérdida de peso fue usada para calcular el contenido de humedad en la muestra (1). Se usaron cajas de Petri de vidrio para las determinaciones, estas fueron preparadas por calentamiento a 105 ± 1 °C en horno, 24 h antes de las determinaciones. Un horno eléctrico (851F, ± 1 °C, Fisher Scientific), un desecador de vidrio (sin vacío, con sílica seca) y una balanza analítica (Adventure AR0640, Ohaus) fueron usados para todos los experimentos, realizados por triplicado.

$$\% \text{ Humedad} = \frac{\text{g Biomasa}_{\text{húmeda}} - \text{g Biomasa}_{\text{seca } 105^{\circ}\text{C}}}{\text{g Biomasa}_{\text{húmeda}}} \times 100 \quad (1)$$

3.4.3 Caracterización fisicoquímica de muestras de biocarbón.

Todos los experimentos fueron conducidos por triplicado siguiendo la norma ASTM-D1762-84 (ASTM International, 2007). Se emplearon crisoles con tapas de porcelana, preparados previamente por calentamiento de 105 ± 1 °C a 750 °C ± 1 °C en horno eléctrico para cada uno de los experimentos. Para la determinación del contenido de humedad, una muestra de biocarbón fue calentada en un crisol tapado a 105 ± 1 °C por un período de tiempo que garantizó un peso final constante (definido como una desviación < 5.0 % en las mediciones); la pérdida de peso fue usada para calcular el contenido de humedad en la muestra (2).

$$\% \text{ Humedad} = \frac{\text{g Biocarbón}_{\text{húmedo}} - \text{g Biocarbón}_{\text{seco } 105^{\circ}\text{C}}}{\text{g Biocarbón}_{\text{húmedo}}} \times 100 \quad (2)$$

Para la determinación del contenido de material volátil (volátiles), se introdujo una muestra de biocarbón seco en un crisol tapado por 6 min en horno de mufla a 950 ± 1 °C, tras este tiempo este fue colocado sobre una placa térmica para enfriamiento hasta aproximadamente 200 °C y luego fue introducido en desecador. El residuo obtenido fue pesado hasta un peso final constante (definido como una desviación < 5.0 % en las mediciones); la pérdida de peso fue usada para calcular el contenido de material volátil en la muestra (3).

$$\% \text{ Material volátil} = \frac{\text{g Biocarbón}_{\text{seco } 105^{\circ}\text{C}} - \text{g Biocarbón}_{\text{desvolatilizado } 950^{\circ}\text{C}}}{\text{g Biocarbón}_{\text{seco } 105^{\circ}\text{C}}} \times 100 \quad (3)$$

Para la determinación del contenido de cenizas, una muestra de biocarbón fue calentada en un crisol sin tapa de $105 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ a $750 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ y fue sostenida a esta temperatura por 6 h en horno de mufla con una rampa de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. El horno de mufla se dejó enfriar hasta $105 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ antes de transferir la muestra a un desecador. El residuo obtenido fue pesado hasta un peso final constante (definido como una desviación $< 5.0 \%$ en las mediciones); la pérdida de peso fue usada para calcular el contenido de cenizas en la muestra (4).

$$\% \text{ Cenizas} = \frac{\text{g Residuo}_{750 \text{ }^\circ\text{C}}}{\text{g Biocarbón}_{\text{seco } 105 \text{ }^\circ\text{C}}} \times 100 \quad (4)$$

El contenido de humedad, material volátil y cenizas fue usado para calcular el contenido de carbón fijo de acuerdo con (5),

$$\% \text{ Carbón fijo} = \frac{\text{g Biocarbón}_{\text{seco } 105 \text{ }^\circ\text{C}} - \text{g Biocarbón}_{\text{desvolatilizado } 950 \text{ }^\circ\text{C}} - \text{g Residuo}_{750 \text{ }^\circ\text{C}}}{\text{g Biocarbón}_{\text{seco } 105 \text{ }^\circ\text{C}}} \times 100 \quad (5)$$

Un horno de mufla (F2PGA, $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, Terrigeno) con controlador PID de temperatura, rampa de calentamiento y tiempo de sostenido (conectado a un sistema de extracción de aire); un desecador de vidrio (sin vacío, con silica seca) y una balanza analítica (Adventure AR0640, Ohaus) fueron usados para todos los análisis.

Para la determinación de pH y conductividad eléctrica, una muestra de biocarbón fue mezclada en relación 1:20 (p/p) de biocarbón en agua desionizada tipo 1 (Rajkovich et al., 2012b), la mezcla fue sometida a agitación por 1.5 h y se realizó la medición por triplicado de pH y conductividad sobre la misma mezcla. Un medidor de pH (Orion Start A211, Thermo Scientific) calibrado, un medidor de conductividad eléctrica (Orion Start A222, Thermo Scientific) calibrado y una plancha de agitación (PC-420, Corning) fueron usados para todos los experimentos.

3.4.4 Tratamiento térmico: Carbonización de biomasa para obtención de biocarbón.

De forma general, una muestra de biomasa seca fue sometida a carbonización (sin atmósfera inerte), a una temperatura, rampa de calentamiento y tiempo de sostenido específicos. Los experimentos de carbonización fueron realizados en crisoles de porcelana preparados previamente por calentamiento de $105 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ a $750 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Un horno de mufla (F2PGA, $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, Terrigeno) con controlador PID de temperatura, rampa de calentamiento y tiempo de sostenido (conectado a un sistema de extracción de aire); y una balanza analítica (Adventure AR0640, Ohaus) fueron usados para todos los experimentos.

3.4.5 Tratamiento ultrasónico: Síntesis de CQDs asistida por ultrasonido y remoción de solvente.

De forma general, una muestra de biocarbón se mantuvo en agitación por 30 min en un volumen del solvente analizado, con una concentración determinada (p/v). Luego de este tiempo se sometió a irradiación de ultrasonido por un período de tiempo específico y se dejó reposar por 30 min. La mezcla se sometió a centrifugación a 6000 rpm por 1.25 h a temperatura ambiente, el sobrenadante obtenido fue filtrado a través de papel filtro (cualitativo, 3 hw, Munktell), $0.45 \text{ } \mu\text{m}$ (MCE non-sterile, Fisher Scientific) y filtros de membrana $0.22 \text{ } \mu\text{m}$ (MCE, me 24 Schleicher & Schuell). La eliminación del solvente de la suspensión coloreada obtenida, se realizó por dos métodos: (1) A presión atmosférica, donde la suspensión fue introducida en horno de secado por convección a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta sequedad y (2) A presión reducida, empleando un rotaevaporador hasta sequedad. El residuo sólido obtenido fue recolectado, pesado, e identificado como "aglomerado de CQDs" obtenido para dichas condiciones de reacción.

Un baño de ultrasonido (2510R-MTH, 100 W, 42 Hz \pm 6 %, Branson), una centrífuga (Z 206 A, Hermle), un equipo de filtración al vacío, papel filtro (cualitativo, 3 hw, Munktell), filtros de membrana 0.45 μ m (MCE Non-sterile, Fisher Scientific) y filtros de membrana 0.22 μ m (MCE, me 24 Schleicher & Schuell), un horno eléctrico (851F, \pm 1 °C, Fisher Scientific), un rotaevaporador (R114, B-480, Büchi), un desecador de vidrio (sin vacío, con sílica seca) y una balanza analítica (Adventure AR0640, Ohaus) fueron usados para todos los experimentos.

3.5 Instrumentación.

3.5.1 Mediciones de espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

Las mediciones del espectro de infrarrojo de todas las muestras analizadas se realizaron empleando la técnica de Reflectancia Totalmente Atenuada (ATR, por sus siglas en inglés). Se reportó el espectro FTIR de 32 barridos en cada caso, medidos en un rango de 4000–500 cm^{-1} con una resuspensión de 0.48 cm^{-1} . Se empleó un espectrofotómetro FTIR (Nicolet iS10™, Thermo Fisher Scientific), los espectros obtenidos fueron procesados con el software *OMNIC Series Software*.

3.5.2 Mediciones de espectroscopia ultravioleta-visible (UV-VIS)

Las mediciones del espectro ultravioleta-visible de los CQDs obtenidos se realizaron a una concentración de 0.1 mg/mL en todos los casos. Se empleó un espectrofotómetro UV-VIS (Genesys 6, Thermo Fisher Scientific), empleando cubetas de cuarzo, en un rango de 200–1100 nm, con una resuspensión de 0.5 nm, los espectros obtenidos fueron procesados con el software *VISION lite™ Software*.

3.5.3 Mediciones de fluorescencia (FL).

Para las mediciones del espectro de fluorescencia de los CQDs obtenidos, se empleó un espectrofotómetro de fluorescencia (Cary Eclipse, Agilent Technologies), empleando cubetas de cuarzo. Se realizaron mediciones variando la longitud de onda de excitación en un rango de 210–550 nm, con incrementos progresivos de 20 nm. Los espectros obtenidos fueron procesados con el software *Cary Eclipse WinFLR Software*.

3.5.4 Mediciones de Análisis Termogravimétrico fluorescencia (TGA).

Las mediciones de los termogramas fueron realizadas en atmósfera de nitrógeno, sobre un portamuestras de platino. Con una rampa de 20 °C/min, en un rango de 25–900 °C y una velocidad de flujo de N_2 de 60 mL/min

3.6 Mediciones electroquímicas.

3.6.1 Pretratamiento y limpieza de electrodo de carbón vítreo (GCE).

Se empleó un electrodo de carbón vítreo (GCE, por sus siglas en inglés) de 2 mm de diámetro (6.1204.600GC, Metrohm) para todos los análisis realizados. Antes de cada uso, el electrodo fue pulido con dos suspensiones de alúmina de tamaño 0.30 μ m y 0.05 μ m secuencialmente por 1 min, cada una. Luego fue lavado con agua, etanol, y secado con un flujo de nitrógeno de alta pureza (99.9990 %, grado 5, Cryogas) por 20 s.

3.6.2 Celda electroquímica y Potenciostato-Galvanostato.

Se empleó un Potenciostato-Galvanostato (Multiitotlab MA204, Metrohm), dotado de un módulo FRA. Se usó un módulo de celda electroquímica externo (663 VA Stand, Metrohm). La celda consistió en un electrodo auxiliar de Pt, un electrodo de referencia Ag/AgCl y un electrodo de trabajo de GCE o Pt. En todos los casos, previo a cada medición electroquímica la celda fue sometida a burbujeo de nitrógeno de alta pureza (99.9990 %, grado 5, Cryogas) en la suspensión y sobre su superficie por 10 min.

3.6.3 Determinación de las ventanas de potencial.

Se realizaron dos voltamperogramas de barridos lineal (LSV, por sus siglas en inglés) en diferentes electrolitos soporte (0.1 M KCl, 0.5 M KOH). El primer LSV desde un rango de 0 a -3.0 V vs Ag/AgCl a 25 mV/s, el segundo LSV desde un rango de 0 a 3.0 V vs Ag/AgCl a 25 mV/s, en cada caso se detuvo la medición con la observación de evolución vertiginosa de burbujas.

3.6.4 Electrodeposición de CQDs sobre GCE.

Se realizó una electrodeposición por voltamperometría cíclica (CV) sobre una suspensión de CQDs (1.0 mg/mL) en 0.1 M KCl, en un rango de voltaje de -1.2 a 0.5 V vs Ag/AgCl a 25 mV/s con un número de ciclos (o barridos) definido para cada experimento.

3.6.5 Electrodeposición de Pt sobre GCE y CQDs/GCE.

Se realizó una electrodeposición por voltamperometría cíclica (CV) sobre una suspensión de Pt (IV) (2 mM de $K_2[PtCl_6]$) en 0.1 M KCl, en un rango de voltaje de -1.0 a 0.5 V vs Ag/AgCl a 50 mV/s con un número de ciclos (o barridos) definido para cada experimento.

3.6.6 Reacción de oxidación de metanol (MOR).

Todas las mediciones se realizaron sobre una suspensión de MeOH (0.5 M MeOH) en 0.5 M KOH. De esta manera se obtuvieron: (1) Un voltamperograma cíclico (CV) en un rango de voltaje de -0.8 a 0.6 V vs Ag/AgCl a una velocidad de barrido de 50 mV/s. (2) Un voltamperograma de barrido lineal (LSV) en un rango de voltaje de -0.8 a 0.6 V vs Ag/AgCl a 5 mV/s.

3.6.7 Reacción de evolución de hidrógeno (HER).

Todas las mediciones se realizaron sobre una suspensión de H_2SO_4 (0.5 M H_2SO_4) en 0.1 M KCl. Se realizó en todos los casos, un voltamperograma de barrido lineal (LSV) en un rango de voltaje de 1.0 a -1.0 V vs Ag/AgCl a 5 mV/s. Y se midieron los potenciales a un valor de -0.10 mA para determinar los potenciales de comparación.

Capítulo 4. Resultados y discusión

4.1 Síntesis asistida por ultrasonido de CQDs a partir de residuos agroindustriales de café.

4.1.1 Tratamiento térmico de residuos de agroindustriales de café.

El residuo de agroindustrial de café empleado, fue recolectado en la unidad productiva La Sultana (Municipio de Timbío, vereda Urubamba II) y fue almacenado en costales nuevos. La muestra del residuo fue caracterizada inicialmente mediante la determinación de humedad, encontrándose un contenido de humedad bajo del 10.25 ± 0.02 % (ver Anexo A1-2). El espectro infrarrojo de esta muestra, evidencia la presencia de varias clases de grupos funcionales (ver figura 13), una banda de estiramiento para el grupo O–H sobre los 3289 cm^{-1} , correspondiente a alcoholes y/o fenoles, dos bandas de estiramiento para el enlace C–H a 2920 y 2851 cm^{-1} , así como bandas asociadas a C=O conjugado, sobre los 1730 cm^{-1} , C=C sobre 1639 cm^{-1} correspondiente a compuestos insaturados, y a 1028 cm^{-1} se asignó al enlace C–O, asociado a grupos hidroxilo primarios, principalmente en celulosa, hemicelulosa asociados a lignina (Domingues et al., 2017) (Keiluweit et al., 2010).

La evolución del espectro FTIR de los biocarbones obtenidos, como función del proceso de carbonización, fue evaluada sobre el efecto de la temperatura de carbonización (ver figura 14). Los resultados mostraron que para tres rangos de temperatura de carbonización (200 , 300 y $350 \text{ }^\circ\text{C}$) se obtenían espectros similares, a diferencia de los obtenidos a una baja temperatura $200 \text{ }^\circ\text{C}$, con carbonización incompleta y a $400 \text{ }^\circ\text{C}$, con la formación de cenizas, observación esperada de acuerdo con el termograma TGA del residuo de agroindustrial (ver Anexo A1). De acuerdo con la tabla 5, los biocarbones mostraron grupos funcionales diferente a los observados en el residuo de partida, que disminuyeron (intensidad de la señal observada) al incrementarse la temperatura. Estos cambios fisicoquímicos que ocurrieron, corresponden principalmente, a la deshidratación de componentes celulósicos y lignocelulósicos presentes en el residuo agroindustrial de partida, como sus productos de transformación a medianas y bajas temperaturas (Keiluweit et al., 2010), tal como lo indica la disminución de la intensidad de las señales del C–H sp^3 , mayor transmitancia en las bandas asociadas a compuestos insaturados C=C, y en la señal asociada a C=O, con un desplazamiento hacia menores números de onda, asociado a la presencia de conjugación con componentes aromáticos.

Como se observa en la figura 14, la intensidad de la banda C–H, a 2940 cm^{-1} decreció progresivamente al incrementar la temperatura del proceso, hasta tener una intensidad muy débil a $400 \text{ }^\circ\text{C}$. En cambio, la intensidad de la banda a 1600 cm^{-1} , asociada a componentes aromáticos C=C y C=O de las cetonas y quinonas conjugadas, aumento respectivamente, desapareciendo a la temperatura más alta, en coherencia con bandas de C–H sp^2 de compuestos aromáticos de baja intensidad. Este comportamiento se puede interpretar como un indicio del aumento en el grado de condensación de compuestos aromáticos (Domingues et al., 2017). Se observaron, también, señales que modificaban su intensidad de acuerdo con la temperatura, como 1028 cm^{-1} donde la intensidad disminuyó progresivamente y las señales en el rango de $800\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$ que se hicieron más evidentes. Aunque, en general, se espera que el incremento de temperatura del tratamiento térmico, disminuya el contenido de grupos funcionales, por la remoción de los compuestos volátiles presentes y formados durante el proceso, la presencia de aire, durante el tratamiento, debe promover la formación de varios compuestos oxigenados (productos de oxidación), sobre el biocarbón resultante, y especialmente de acuerdo con el análisis FTIR, de compuestos altamente oxidados como los grupos carbonilo.

El efecto del tiempo de permanencia y la rampa de calentamiento en el proceso de carbonización, se ha reportado previamente (Zhao et al., 2018), y se ha evidenciado que no tienen un efecto considerable sobre la modificación de los grupos funcionales del biocarbón obtenido, por lo que no fue de interés práctico evaluar la importancia de los efectos de estos parámetros a cada temperatura del proceso, ni en la preparación de CQDs. Se escogió una rampa de calentamiento (10 °C/min) y tiempo de sostenido/permanencia (6 h) basados en investigaciones sobre tratamientos térmicos de carbonización de residuos de biomasa, que garantizaran una modificación efectiva de los grupos funcionales con la formación del biocarbón y redujeran el tiempo total del tratamiento (Kang et al., 2020). Como resultado de la evaluación preliminar del proceso térmico, se escogieron tres tipos de biocarbón rotulados en código de acuerdo con su temperatura de obtención como (250, 300 y 350), para su evaluación en la preparación de CQDs. A estos tres materiales se les realizó una caracterización por el método proximal para carbones, basada en la normativa ASTM-D1762-84 (ASTM International, 2007) y resumida en la tabla 6. En esta tabla se expone los porcentajes de conversión de biocarbón, el contenido de humedad, volátiles, cenizas y carbón fijo.

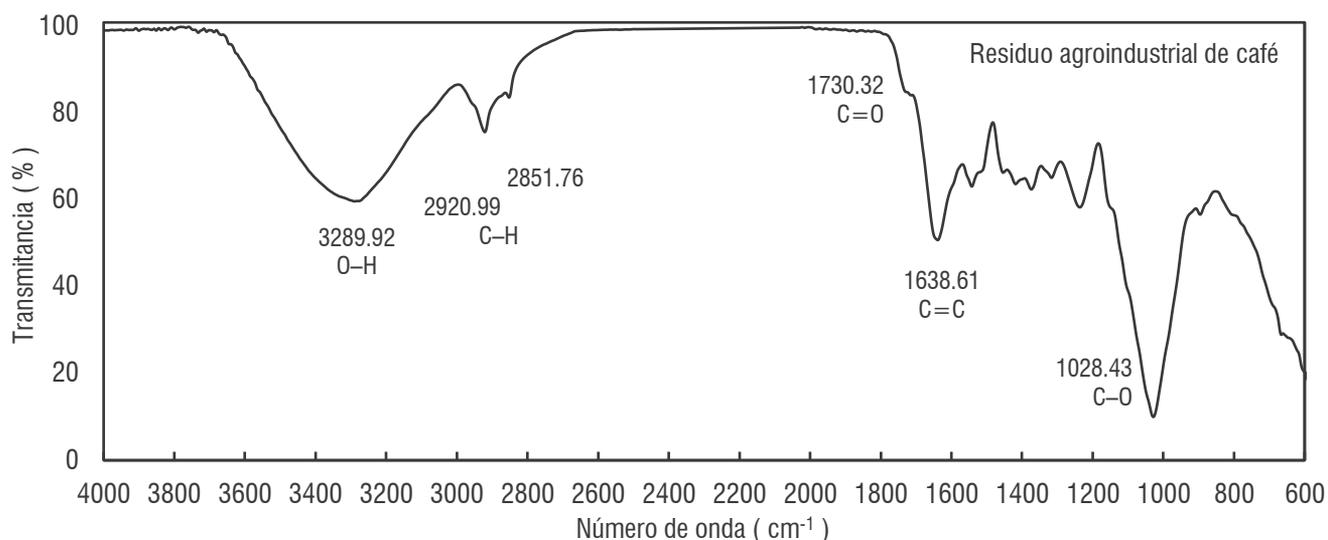


Figura 13. Espectro infrarrojo (ATR) para el residuo agroindustrial de café ($n = 32$ espectros).

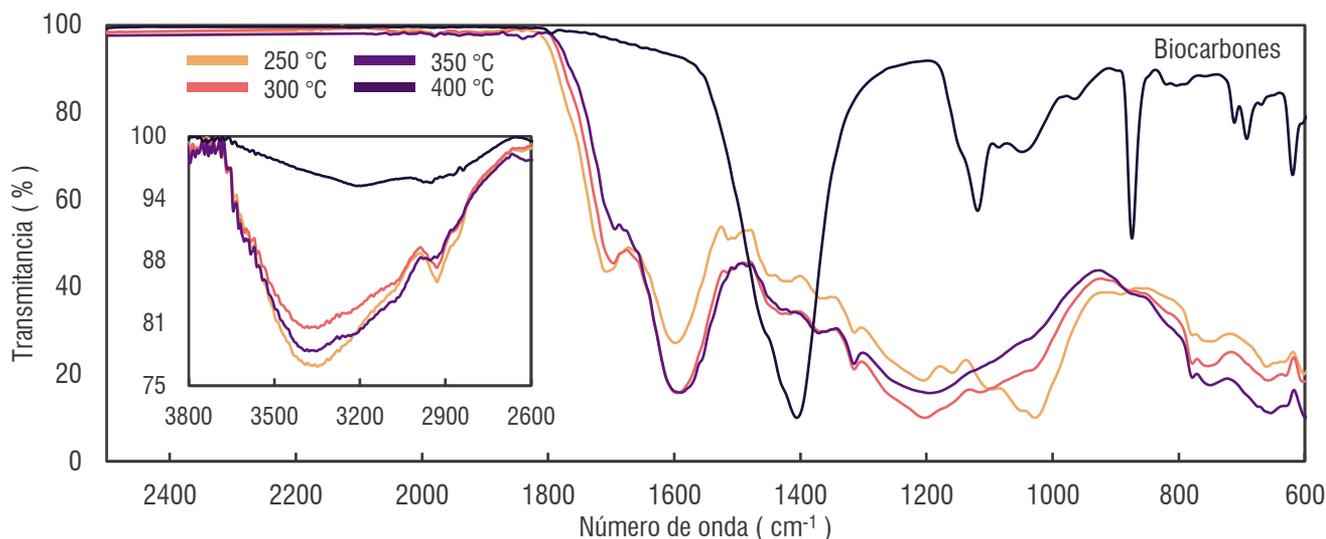


Figura 14. Espectro infrarrojo (ATR) de biocarbones obtenidos del residuo agroindustrial de café a diferentes temperaturas del proceso de carbonización en aire ($n = 32$, tiempo de permanencia 6 h, 10 °C/min).

Tabla 5. Bandas de absorción en FTIR observadas para tres tipos de biocarbón, obtenidos por el proceso de carbonización de residuos agroindustriales de café a tres temperaturas (n = 32). (Domingues et al., 2017) (Keiluweit et al., 2010).

Señal (cm ⁻¹)	Residuo de café	Temperatura de carbonización				Tipo de vibración	Funcionalidad
		250 °C	300 °C	350 °C	400 °C		
3600-3000	Muy fuerte	Fuerte	Fuerte	Débil	Muy débil	O-H est. (H unido) N-H	Alcohol y/o fenol. Amina.
3270-3000	N/A	Débil	Débil	Débil	Muy débil	C-H est. sp ² . N-H	Aromático sustituido. Amina.
3000-2850	Muy fuerte	Fuerte	Fuerte	Débil	Muy débil	C-H est. sp ³ . (sim. y asimétrico.)	Alifático, CH _x .
1800-1670	Débil	Muy fuerte	Muy fuerte	Muy fuerte	N/A	C=O est.	Carbonilo, conjugado.
1670-1500	Fuerte	Muy fuerte	Muy fuerte	Muy fuerte	N/A	C=C	Componentes aromáticos e insaturados conjugados.
1570-1250	N/A	N/A	N/A	N/A	Fuerte	---	Carbonatos.
1317	Débil	Débil	Débil	Débil	N/A	C-O, C-N	Grupos oxigenados y/o nitrogenados.
1238	Débil	Débil	Débil	Débil	N/A	C-O-C est.	C-O-C de esterés en celulosa y hemicelulosa, lignina.
1290-1000	Débil	Fuerte	Fuerte	Fuerte	N/A	C-H, O-H o C-H ₃ flex., C-O est.	Varias.
1028	Fuerte	Fuerte	Débil	Débil	N/A	C-O est., C-O-C est.	Grupos oxigenados en celulosa, hemicelulosa, lignina.
874	N/A	N/A	N/A	N/A	Fuerte	---	Carbonatos.
712	N/A	N/A	N/A	N/A	Fuerte	---	Cenizas, óxidos alcalinos, hidróxidos metálicos.
692	N/A	N/A	N/A	N/A	Fuerte	---	Cenizas, óxidos alcalinos, hidróxidos metálicos.
620	N/A	N/A	N/A	N/A	Fuerte	---	Cenizas, óxidos alcalinos, hidróxidos metálicos.
800-600	Débil	Fuerte	Fuerte	Fuerte	Fuerte	---	Varias.

Tabla 6. Resultados de la caracterización de tres tipos de biocarbón obtenidos por el proceso de carbonización de residuos agroindustriales de café, a tres temperaturas (n = 3).

Biocarbón (°C)	Conversión (%)	Humedad (%)	Volátiles (%)	Cenizas (%)	Carbón fijo (%)	pH (1:10)	C. Eléctrica. (μS/cm)
250 °C	54.61 ± 1.11	1.72 ± 0.08	59.82 ± 1.02	1.46 ± 0.01	58.36 ± 1.01	5.00 ± 0.07	327.6 ± 0.46
300 °C	39.22 ± 1.70	1.17 ± 0.12	43.75 ± 0.82	1.94 ± 0.04	41.80 ± 0.86	6.22 ± 0.03	338.4 ± 0.25
350 °C	16.31 ± 1.21	6.00 ± 0.04	31.74 ± 0.82	2.71 ± 0.05	29.02 ± 0.82	5.78 ± 0.06	430.4 ± 0.38

* C. Eléctrica = Conductividad eléctrica (1:10 en agua).

El porcentaje de conversión presentó una disminución progresiva al incrementar la temperatura de carbonización, esto debido a la menor pérdida relativa de agua, material volátil y grupos funcionales a bajas temperaturas (Zhao et al., 2018) que aumenta a temperaturas más altas, además hay que considerar las reacciones de deshidratación de las estructuras de celulosa y lignina. La caracterización proximal evidenció, en general que la proporción de material volátil es aproximadamente $\geq 30\%$, cenizas $\leq 3\%$ y carbón fijo $\geq 25\%$, resultados que indican de acuerdo con (Rodríguez et al., 2022), que estos biocarbones tienen un alto potencial agronómico. Este comportamiento está caracterizado por un alto contenido de volátiles, que favorecería los procesos de mineralización en suelo y disponibilidad de nutrientes, así como un valor medianamente alto de carbón fijo y bajo de cenizas, el cual le confiere al biocarbón obtenido una alta reactividad sobre su superficie, lo que promueve la adsorción de contaminantes orgánicos e inorgánicos.

El efecto de la temperatura en el valor de pH, de los biocarbones obtenidos, indicó que este último aumentó con la temperatura del proceso, pero no muestra un incremento lineal. Una mayor temperatura de carbonización fomenta la formación de cenizas con materiales alcalinos, y con disminución de la cantidad de grupos funcionales ácidos. Es por esto que se observa un incremento del valor de pH, efecto corroborado por el incremento del valor de cenizas, con una tendencia similar, efecto asociado principalmente, a la presencia de sales originales del residuo, silicatos (Singh et al., 2017) y a la formación de carbonatos y compuestos inorgánicos como óxidos o hidróxidos metálicos de K, Na, Ca y Mg (Zhao et al., 2018). El contenido de cenizas fue relativamente bajo, indicando un bajo contenido mineral en el residuo agroindustrial, y aumentando ligeramente con la temperatura de carbonización, debido a la progresiva concentración de minerales y los residuos de combustión de la materia orgánica (Ahmad et al., 2012). Por otra parte, la conductividad eléctrica se ha utilizado como un indicador de salinidad, principalmente para evaluar su aplicación en suelo y su afectación sobre cultivos sensibles a la salinidad; su valor es proporcional a la cantidad de sales disueltas en suspensión (Rajkovich et al., 2012a). En general los valores encontrados indicaron que a mayor temperatura de carbonización el valor de conductividad eléctrica aumentó, así como se presentó de las cenizas (ver tabla 6).

Los resultados obtenidos, son de especial interés para el proceso de síntesis asistida por ultrasonido donde se emplea el biocarbón como precursor para la obtención de CQDs, porque este dotará a las nanopartículas sintetizadas de grupos funcionales superficiales determinados por la temperatura de preparación. Debido a que los CQDs serán usados en la preparación de los electrocatalizadores, se espera poder evaluar el efecto de la funcionalización superficial sobre el comportamiento del electrodo frente a las reacciones MOR y HER. Adicionalmente, como se verá más adelante, los rendimientos de reacción bajos para los CQDs generan un alto porcentaje de subproducto, que no se recomienda usar nuevamente. Un análisis con FTIR (ver figura 19), permitió evidenciar que tanto el biocarbón de partida como su subproducto no difieren sustancialmente en el tipo de grupos funcionales presentes sobre su superficie, con lo que los valores de los análisis proximales pueden ser utilizados como aproximación a la caracterización de los residuos obtenidos. Como resultado preliminar, se puede concluir, que no se generan residuos no reutilizables en este proceso de síntesis y que el residuo de biocarbón obtenido podría ser incorporado en el suelo como acondicionador potencial de la fertilidad del suelo (clasificación como potencial agronómico), debido a su capacidad de absorción debido a los grupos funcionales que presenta, un valor de pH apropiado (para los biocarbones obtenidos a 300 y 350 °C) para suelos del tipo ácido propios del departamento del Cauca y baja contribución en la salinidad del suelo.

4.1.2 Síntesis asistida por ultrasonido de CQDs a partir de biocarbón.

Con base en los resultados preliminares obtenidos sobre la síntesis de CQDs a partir de residuos agroindustriales de café, trabajo realizado anteriormente en el semillero de investigación en Catálisis, se definieron las condiciones más adecuadas para la síntesis asistida por ultrasonido. Para ello, se evaluaron los efectos del solvente de reacción, el tiempo de síntesis (tratamiento con ultrasonido), la concentración de biocarbón, la síntesis consecutiva (reutilización del biocarbón exfoliado para la obtención de más CQDs) y la remoción del solvente, sobre el rendimiento de reacción en base seca de CQDs. La figura 15 muestra con más detalle los pasos de síntesis esquematizados previamente en la figura 10. El efecto del solvente y el tiempo de síntesis fueron evaluados conjuntamente (ver tabla 7). Cuando se usó agua como medio de reacción, el proceso de síntesis por ultrasonido evidenció un incremento en su rendimiento al aumentar el tiempo de síntesis. Sin embargo, luego de tres horas de reacción este valor no presentó un incremento sustancial práctico, por lo que se estableció 3 h como un tiempo suficiente para obtener un buen rendimiento (ver figura 16a). Adicionalmente se ha reportado que tiempos de reacción mayores a 5 h, usualmente resultan en la formación de nanomateriales y nanopartículas heterogéneos, y el uso de tiempos de síntesis de 1.5–3.0 h son

generalmente requeridos para sintetizar CQDs sin afectar las propiedades aceptables requeridas para la mayoría de aplicaciones (Das et al., 2021).

La variación del valor de pH del medio de reacción (agua donde se realizó la dispersión), no represento ninguna ventaja sobre el proceso y resultado en la nula obtención de CQDs en los dos casos. Por lo tanto, se definió el pH propio del agua empleada (Tipo 1, pH = 6.05, 23.6 °C, m = 95.0 %) como el más útil para la reacción. Adicionalmente el uso de otros solventes no representó una ventaja en el proceso; debido a que no se obtuvo un producto aislado (CQDs) con la metodología empleada. Así mismo, el uso de solventes apolares, como diclorometano, no favoreció el desarrollo de la reacción, además, al igual que el etanol, representa una limitación técnica debido a su mayor volatilidad y toxicidad (para el diclorometano) en el lugar de síntesis, a diferencia del agua. Como consecuencia se determinó que la síntesis de 350CQDs, a partir de biocarbón obtenido a 350 °C usando agua tipo 1, se debería realizar durante 3 h de reacción para obtener el rendimiento de reacción en base seca, más alto. Este resultado fue extrapolado a los demás tipos de biocarbón para la obtención de puntos cuánticos de carbono 250CQDs y 300CQDs, esto debido a la practicidad del método y el no interés práctico de evaluar mejoras basándose en la diferencia de la temperatura de carbonización. Es decir, aunque los biocarbones obtenidos a diferentes temperaturas presentaron algunas diferencias en sus características, estas no eran tan apreciables (ver tabla 6) y no era de interés práctico evaluar mejoras considerando la diferencia de temperatura del tratamiento térmico de carbonización.

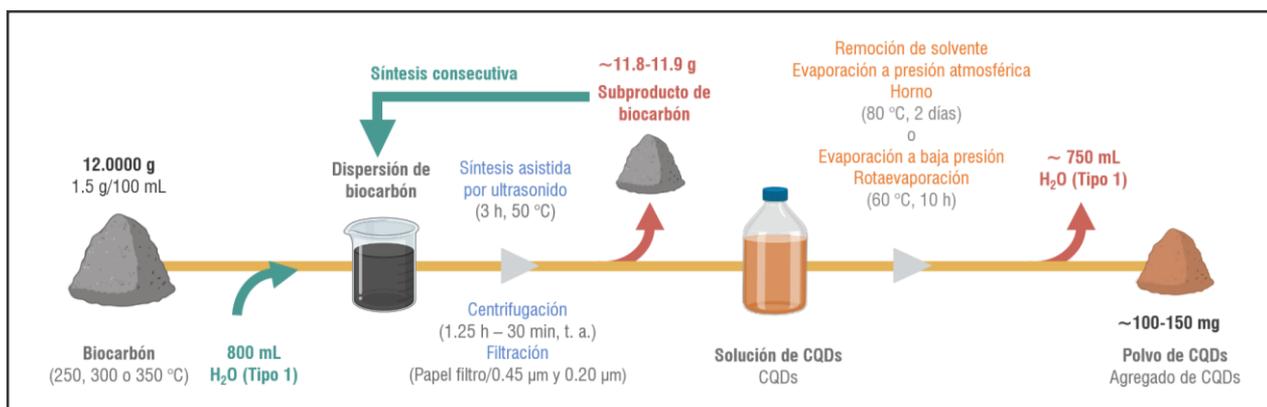


Figura 15. Esquema de balance de masa en la síntesis asistida por ultrasonido de CQDs a partir de residuos de biomasa de café, para tres diferentes temperaturas de carbonización.

Posteriormente, se evaluó el efecto de la concentración del biocarbón en la dispersión debido a que se desconocía el valor de solubilidad de los CQDs en el solvente, y se requería determinar si existía una concentración de sobresaturación que limitara el avance de la reacción. Dicho efecto fue evaluado y los resultados se indican en la tabla 8, donde los resultados evidenciaron que disminuir en una tercera parte la concentración de biocarbón, de 1.5 g de biocarbón/100 mL de agua a 0.5 g de biocarbón/100 mL, no representó ninguna ventaja práctica sobre el rendimiento, y para los tres tipos de biocarbón analizados, el rendimiento más alto se consiguió con la mayor concentración de la dispersión (ver figura 16b). Esto asociado a las características fisicoquímicas de la fase líquida, como consecuencia del cambio de viscosidad, tensión superficial y su influencia sobre el proceso de cavitación acústica. De acuerdo con (Das et al., 2021), la fase líquida con menor viscosidad y tensión superficial promueve el crecimiento de las burbujas producto de una mayor intensidad de la cavitación acústica, hecho que asiste la generación de tamaños de partícula pequeños para los CQDs y mejoran su estabilidad. Adicionalmente a la transferencia de masa, que esta favorecida en solventes de menor viscosidad, el uso de agua promueve que la solubilidad de los CQDs a través de los grupos funcionales superficiales que recubren la nanopartícula (CQDs) favoreciendo su dispersión en la fase líquida.

Tabla 7. Efecto del tiempo de síntesis, solvente y pH, sobre los valores de rendimiento en la síntesis de CQDs a partir de residuos agroindustriales de café (n = 2, biocarbón 350 °C, 1.5 g biocarbón/100 mL solvente).

Solvente (Tipo)	Tiempo (h)	CQDs (mg)	Rend. B. CQDs (%)b.s.	Rend. R. CQDs (%)b.s.
Agua (pH 6)	1h	61.8 ± 4.5	0.548 ± 0.040	0.089 ± 0.007
Agua (pH 6)	2 h	76.3 ± 4.4	0.676 ± 0.039	0.110 ± 0.006
Agua (pH 6)	3 h	147.6 ± 3.5	1.308 ± 0.031	0.213 ± 0.005
Agua (pH 6)	4 h	151.6 ± 4.7	1.343 ± 0.042	0.219 ± 0.007
Agua (pH 2)	3 h	0.0 ± 0.1	---	---
Agua (pH 10)	3 h	0.0 ± 0.1	---	---
EtOH (96 %)	3 h	0.0 ± 0.1	0.0 ± 0.1	0.0 ± 0.1
CH ₂ Cl ₂ (96 %)	3 h	0.0 ± 0.1	---	---

*Rend. B. CQDs = Rendimiento de CQDs basado en la cantidad de biocarbón (g CQDs/g biocarbón). Rend. R. CQDs = Rendimiento de CQDs basado en la cantidad de residuo agroindustrial de café (g CQDs/g residuo). ** bs = Rendimiento reportado en base seca.

Tabla 8. Efecto de la concentración del biocarbón en la suspensión de reacción, sobre los valores de rendimiento en la síntesis de CQDs a partir de residuos agroindustriales de café (n = 2, agua como solvente).

Biocarbón (Tipo)	Biocarbón (g/100 mL)	CQDs (mg)	Rend. B. CQDs (%)b.s.	Rend. R. CQDs (%)b.s.
250 °C	0.50	8.8 ± 4.8	0.075 ± 0.041	0.041 ± 0.022
250 °C	1.50	95.3 ± 4.2	0.808 ± 0.035	0.441 ± 0.019
300 °C	0.50	15.7 ± 4.7	0.132 ± 0.039	0.052 ± 0.015
300 °C	1.50	106.2 ± 3.3	0.895 ± 0.028	0.351 ± 0.011
350 °C	0.50	23.8 ± 3.3	0.211 ± 0.029	0.034 ± 0.005
350 °C	1.50	147.6 ± 3.5	1.308 ± 0.031	0.213 ± 0.005

*Rend. B. CQDs = Rendimiento de CQDs basado en la cantidad de biocarbón (g CQDs/g biocarbón). Rend. R. CQDs = Rendimiento de CQDs basado en la cantidad de residuo agroindustrial de café (g CQDs/g residuo). ** bs = Rendimiento reportado en base seca.

Tabla 9. Efecto del número de ciclos de síntesis consecutiva, sobre los valores de rendimiento en la síntesis de 350CQDs a partir de residuos agroindustriales de café (n = 2, biochar 350 °C, 1.5 g biocarbón/100 mL agua).

Síntesis (Ciclo)	Tiempo total (h)	CQDs (mg)	Rend. B. CQDs (%)b.s.	Rend. R. CQDs (%)b.s.
Ciclo 1	3	147.6 ± 3.5	1.308 ± 0.031	0.213 ± 0.005
Ciclo 2	6	65.3 ± 2.5	0.695 ± 0.027	0.113 ± 0.004
Ciclo 3	9	31.5 ± 3.2	0.418 ± 0.042	0.068 ± 0.007

*Rend. B. CQDs = Rendimiento de CQDs basado en la cantidad de biocarbón (g CQDs/g biocarbón). Rend. R. CQDs = Rendimiento de CQDs basado en la cantidad de residuo agroindustrial de café (g CQDs/g residuo). ** bs = Rendimiento reportado en base seca.

Además de la evaluación y análisis del proceso de síntesis, y considerando el marco conceptual de la química verde, se realizó un proceso denominado como síntesis consecutiva (ver figura 15), donde el subproducto de biocarbón generado fue utilizado nuevamente para obtener los CQDs. Este procedimiento es conceptualmente similar al proceso de re-extracción en los procesos de separación, y tiene como objetivo mejorar el rendimiento de la reacción (o extracción en la analogía) y establecer el número de veces que el subproducto puede ser usado de forma práctica.

La tabla 9, muestra los resultados obtenidos de esta evaluación y, en efecto se hace evidente que el uso consecutivo del subproducto de biocarbón permite la obtención de una mayor cantidad de CQDs, partiendo de una misma cantidad de biocarbón, mejorando el rendimiento de reacción neto de la reacción. Sin embargo, el tiempo total requerido para tres ciclos de este proceso consecutivo fue de 9 h de reacción para conseguir en sumatoria un total de $147.6 + 65.3 + 31.5 = 244.4$ mg de CQDs. Al comparar estos resultados, con una repetición de la síntesis, para un total de $147.6 + 147.6 = 295.2$ mg de CQDs en 6 h, no representa una ventaja significativa en la eficiencia de obtención (ver figura 16c). Además, hay que considerar el tiempo requerido para la preparación de biocarbón y la separación, así como el gasto en consumibles asociado. Se puede concluir que sólo es necesario un ciclo de síntesis para una cierta cantidad de biocarbón y que no es útil reutilizar su subproducto.

Precisa advertir que de esta observación, con los procesos mencionados, se modifica la estructura de las partículas de biocarbón. Aunque este sólido se caracteriza por su alto grado de porosidad y reactividad superficial debido a sus grupos funcionales, su estructura interna es altamente estable, resultado del proceso de carbonización y condensación de estructuras carbonosas observado en el análisis FTIR. Es por ello que, durante el proceso, la reactividad de las fases estructurales superficiales disminuye progresivamente al eliminar (escindir) las capas exteriores e ir exponiendo el núcleo que presenta una mayor organización.

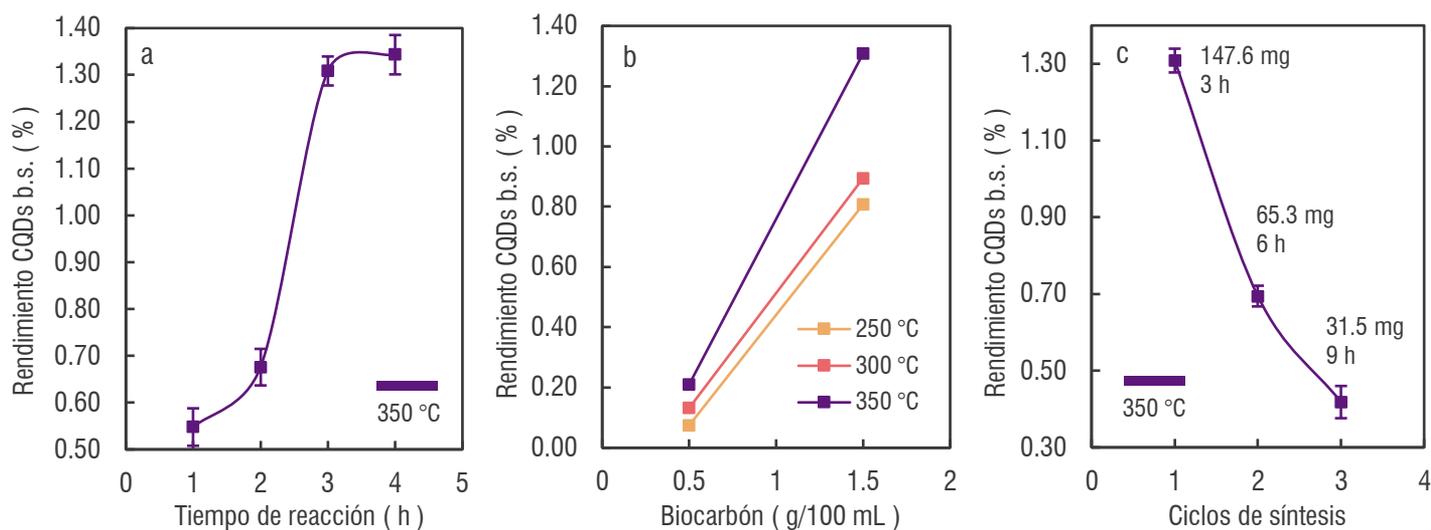


Figura 16. Efecto del (a) tiempo de reacción, (b) la concentración de biocarbón en la suspensión de reacción y (c) el número de ciclos de síntesis consecutiva, sobre los valores de rendimiento en la síntesis por ultrasonido en medio acuoso de CQDs.

En relación a la remoción de solvente de la suspensión de CQDs, se evaluó la evaporación a presión atmosférica y la evaporación a presión reducida, sobre los grupos funcionales observados en el aglomerado de CQDs obtenido (se denominó como aglomerado debido a que por su tamaño no son morfológicamente similares a los CQDs, y deben ser reconstituidos en agua y dispersados por 30 min en ultrasonido). La figura 17, muestra los espectros FTIR para los aglomerados obtenidos por los dos métodos de remoción. Los espectros FTIR presentaron grupos funcionales

significativamente diferentes, para los aglomerados obtenidos removiendo agua a presión reducida, con rotaevaporador, se evidencian señales menos intensas (sin la normalización de transmitancia), una señal de O–H sobre los 3285 cm^{-1} , C=C conjugado a 1566 cm^{-1} , C–N y/o C–O a 1386 cm^{-1} , C–O a 1106 cm^{-1} , y C–O–C a 1031 cm^{-1} , en el rango $1220\text{--}903\text{ cm}^{-1}$ flexiones para C–H, O–H y C–H₃. Cuando el solvente se removió a presión atmosférica en horno, en el espectro FTIR se destaca la aparición de señales como la del estiramiento del C–H a 2940 cm^{-1} , C=C en sistemas conjugados a 1615 cm^{-1} , una banda amplia sobre los 1372 cm^{-1} , asociada al estiramiento C–N; adicionalmente aparecen algunas bandas sobre los 1113 y 1005 cm^{-1} que se pueden asociar a la presencia de grupos funcionales C–OH y C–O–C. Las señales obtenidas son características para la obtención de CQDs, y especialmente para los grupos funcionales superficiales conseguidos con un determinado método de síntesis, como se ha evidenciado en la mayoría de los trabajos reportados y que pueden ser resumidos en (Tian et al., 2021), (Liu et al., 2021), entre otros.

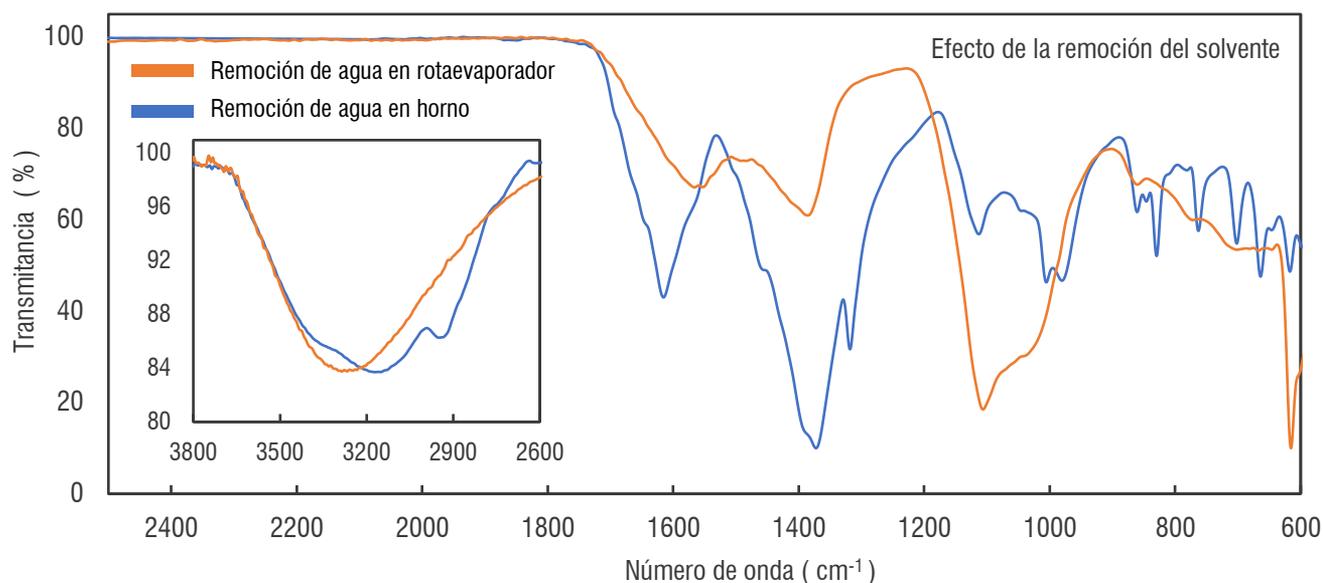


Figura 17. Espectro infrarrojo (ATR) de dos sólidos de aglomerados de CQDs obtenidos por remoción de agua a presión atmosférica y a presión reducida ($n = 32$, biochar $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1.5 g biochar/ 100 mL agua).

Evaluando el método de remoción de solvente, este afectó el tipo de grupos funcionales observados en el aglomerado de CQDs, pero se evidencia la presencia de grupos relacionados con heteroátomos de nitrógeno y oxígeno. Realizando un análisis similar a los previos, se determinó que la remoción del solvente, por evaporación en horno, es el método más adecuado para la producción de CQDs, esto debido a que la suspensión de CQDs solo debe ser colocada en el horno, por un determinado tiempo, y no requiere del monitoreo continuo de una persona como en el caso del manejo del rotaevaporador. Sin embargo, debido a que el tratamiento modifica de forma importante los grupos funcionales superficiales, la elección de método de remoción del solvente se determinará después de la evaluación electroquímica, más adelante.

Cabe aquí recordar, que varios de los análisis anteriores se realizaron de manera preliminar en el Semillero de Investigación en Catálisis y solo se consideró en una de las temperaturas de carbonización ($350\text{ }^{\circ}\text{C}$). Sin embargo, debido a que el objetivo del presente trabajo no es evaluar las variaciones de los parámetros en el proceso de síntesis respecto a la temperatura de carbonización, fue por ello que las condiciones del proceso de síntesis empleando el biocarbón obtenido a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, se extrapolaron a los demás tipos de biocarbón. Estas condiciones se indican en la tabla 10, las cuales describen las condiciones más adecuadas para la preparación de CQDs a través de esta metodología.

Adicionalmente, la tabla 10, resume los requerimientos más importantes para la síntesis, como: solventes, consumibles, tiempo y subproductos generados asociados a esta metodología, datos que se constituyen en un insumo útil para las métricas a considerar en la **Química Verde**. Este es un referente para comparar de forma futura, las diferentes metodologías de síntesis de CQDs utilizadas por el grupo de investigación y poder conceptualizar los aspectos cuantitativos reales de la ejecución de este proceso.

Tabla 10. Condiciones adecuadas de obtención de CQDs a partir de residuos agroindustriales de café.

Parámetro	Condiciones propuestas	Parámetro	Condiciones propuestas
Residuo agroindustrial de café seco	20.7 – 22.6 g, para 250 29.3 – 31.2 g, para 300 67.7 – 70.9 g, para 350	Rendimiento de biocarbón en base seca	54.61 ± 1.11 %, a 250 °C 39.22 ± 1.70 %, a 300 °C 16.31 ± 1.21 %, a 350 °C
Condiciones de carbonización	250, 300 o 350 °C, 6 h, 10 °C/min	Rendimiento CQDs en base seca	0.808 ± 0.035 %, 250CQDs 0.895 ± 0.028 %, 300CQDs 1.308 ± 0.031 %, 350CQDs
Requerimiento de agua	Agua tipo 1, 800 – 900 mL	Cantidad de CQDs obtenida	095.3 ± 4.2 mg, 250CQDs 106.2 ± 3.3 mg, 300CQDs 147.6 ± 3.5 mg, 350CQDs
Tiempo de síntesis por ultrasonido	3 h	Tamaño de CQDs TEM	< 10 nm, para 250CQDs, 300CQDs y 350CQDs
Concentración de biocarbón Dispersión de síntesis	1.5 g/100 mL	$\lambda_{\text{emisión máx.}}$	350 nm, 250CQDs 330 nm, 300CQDs 330 nm, 350CQDs
Número de ciclos de síntesis	1 ciclo	$\lambda_{\text{excitación máx.}}$	440 nm, 250CQDs 430 nm, 300CQDs 410 nm, 350CQDs
Método de remoción de solvente	Evaporación en horno, 80 °C	Requerimiento de filtros (cantidad)	Papel filtro (10), 0.45 μm (8), 0.22 μm (10)
Tiempo total requerido	7.5 – 8.5 h proceso térmico 3.7 – 4.2 h centrifugado	Subproducto de biocarbón producido	11.8 – 11.9 g
	6.7 – 7.7 h filtrado 48 – 58 h remoción de solvente	Subproducto de biocarbón recuperado	11.1 – 11.4 g

4.1.3 Caracterización de CQDs.

La combinación de resultados presentada, evidenció la obtención bajo las condiciones más adecuadas de tres tipos de CQDs diferenciados por la temperatura de carbonización del precursor (**250CQDs**, **300CQDs**, **350CQDs**). La caracterización inicial por FTIR (ver figura 18) evidencia la presencia de las vibraciones de los estiramientos de los enlaces O–H sobre los 3200 cm^{-1} , C=C en el rango 1565-1615 cm^{-1} , C–N y/o C–O a 1372-1387 cm^{-1} y C–O/C–O–C 980-1113 cm^{-1} , destacándose la mayor intensidad en la señal a los 3000 cm^{-1} , en los aglomerados de CQDs conseguidos a temperaturas más bajas 250CQDs y 300CQDs, hecho que se relaciona a la alta capacidad higroscópica observada en las muestras sólidas de los aglomerados y menor pérdida en peso durante el proceso térmico de la preparación de biocarbón respectivo, esto debido a las reacciones que experimenta el residuo agroindustrial a las diferentes condiciones del tratamiento térmico de carbonización, como fue descrito en la sección 2.3.1 y evidenciadas con los cambios en las señales observadas en los espectros FTIR para los diferentes CQDs (ver tabla 5 y figura 18).

En la figura 19, se muestran los espectros FTIR, correspondientes a la evolución del precursor de biocarbón hacia el producto CQDs y su comparación con el subproducto de biocarbón separado durante la centrifugación, y discriminados por la temperatura del tratamiento térmico. En esta figura se encuentra que las señales de los espectros, para el precursor como el subproducto son similares y difieren de los grupos funcionales en las nanopartículas CQDs. Los aglomerados de CQDs, obtenidos a partir del biocarbón bajo las diferentes temperaturas de carbonización, en cada caso presentan una modificación en su espectro FTIR, demostrando que es un producto con identidad diferente a la de su precursor y el subproducto; donde dejan de aparecer señales asociadas a ciertos grupos funcionales característicos del material de partida y aparecen nuevas bandas asociadas a las nanopartículas producto.

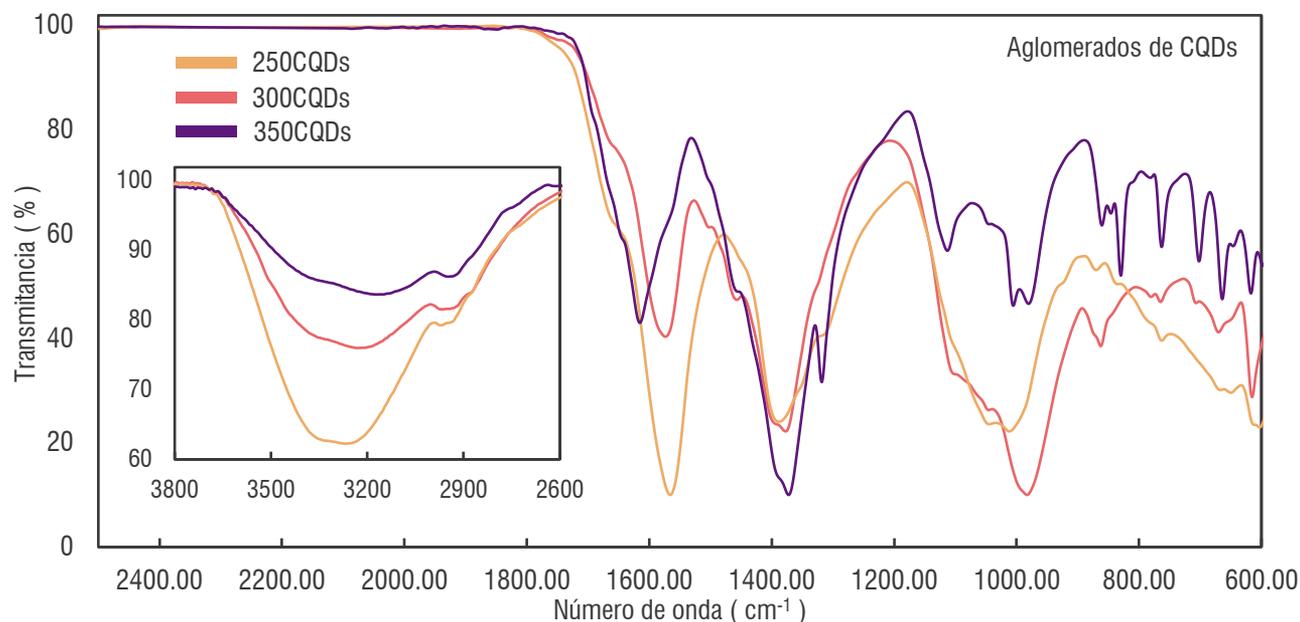


Figura 18. Espectro infrarrojo (ATR) de aglomerados de 250CQDs, 300CQDs y 350CQDs obtenidos por síntesis asistida por ultrasonido. ($n = 32$, remoción de solvente: evaporación a presión atmosférica).

La caracterización por espectroscopia ultravioleta-visible se muestra en la figura 20a, en estos espectros se observó una banda amplia de absorción en el rango medido (200-1000 nm), caracterizada por un incremento exponencial en la absorbancia en la región UV, con un máximo sobre los 230 nm, como ha sido reportado típicamente para la absorción en CQDs. Esta banda es originada debido a las transiciones $\pi-\pi^*$ (230–270 nm) y $n-\pi^*$ (300–330 nm) asociadas a los dominios sp^2 e hibridaciones con heteroátomos en las nanopartículas de CQDs. Como resultado los tres tipos de CQDs presentaron espectros de absorción similares a los reportados en otros trabajos, y que son asociados a este tipo de nanopartículas (Mandal & Das, 2022), no se evidenció una diferencia significativa en la forma de los espectros que pudiera ser asociada como un efecto de la temperatura del tratamiento térmico.

Continuando con la caracterización óptica de los materiales, se midieron los espectros de emisión de los tres tipos de nanopartículas preparadas, los cuales se muestran en la figura 20 (b, c y d). En todos los casos se observó una fluorescencia dependiente de la longitud de onda de excitación, con una señal constituida por una banda ancha que evidenció un desplazamiento progresivo hacia longitudes de onda de emisión mayores conforme la longitud de onda de excitación fue incrementada. Este efecto, está asociado a la presencia de defectos superficiales, grupos funcionales y moléculas adsorbidas, los cuales producen estados energéticos trampa (*trap-states*) que se generan dentro del *bandgap*, donde se pueden atrapar los electrones y/o huecos (*electron and hole pair*) foto-excitados, lo que conlleva a una fluorescencia por recombinación (Mandal & Das, 2022). Este comportamiento, apoya las mediciones de FTIR en demostrar la funcionalización de los materiales preparados.

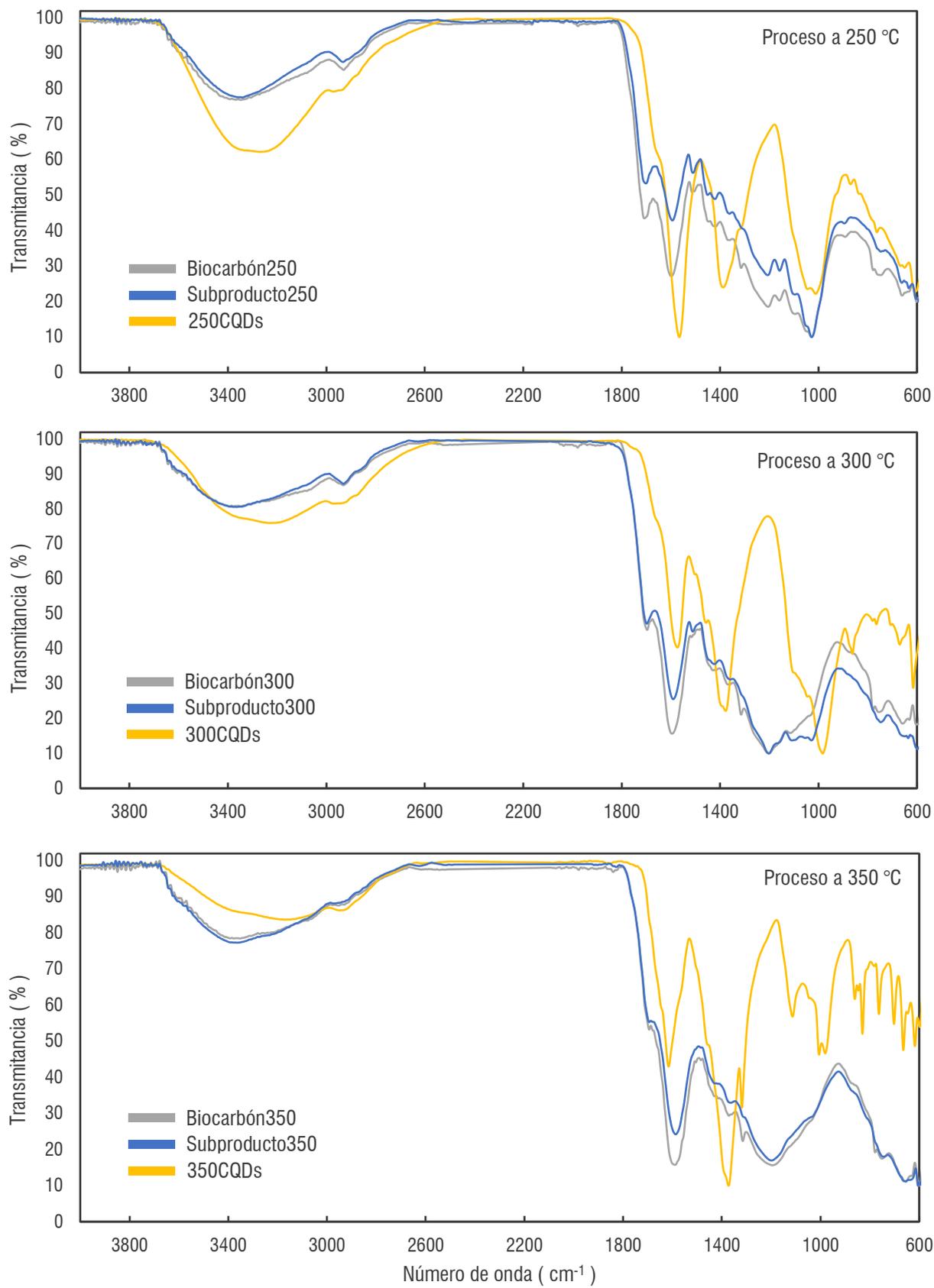


Figura 19. Espectro infrarrojo (ATR) de residuo agroindustrial de café, biocarbón obtenido por carbonización y aglomerados de CQDs codificados por temperatura, (a) 250 °C, (b) 300 °C, (c) 350 °C.

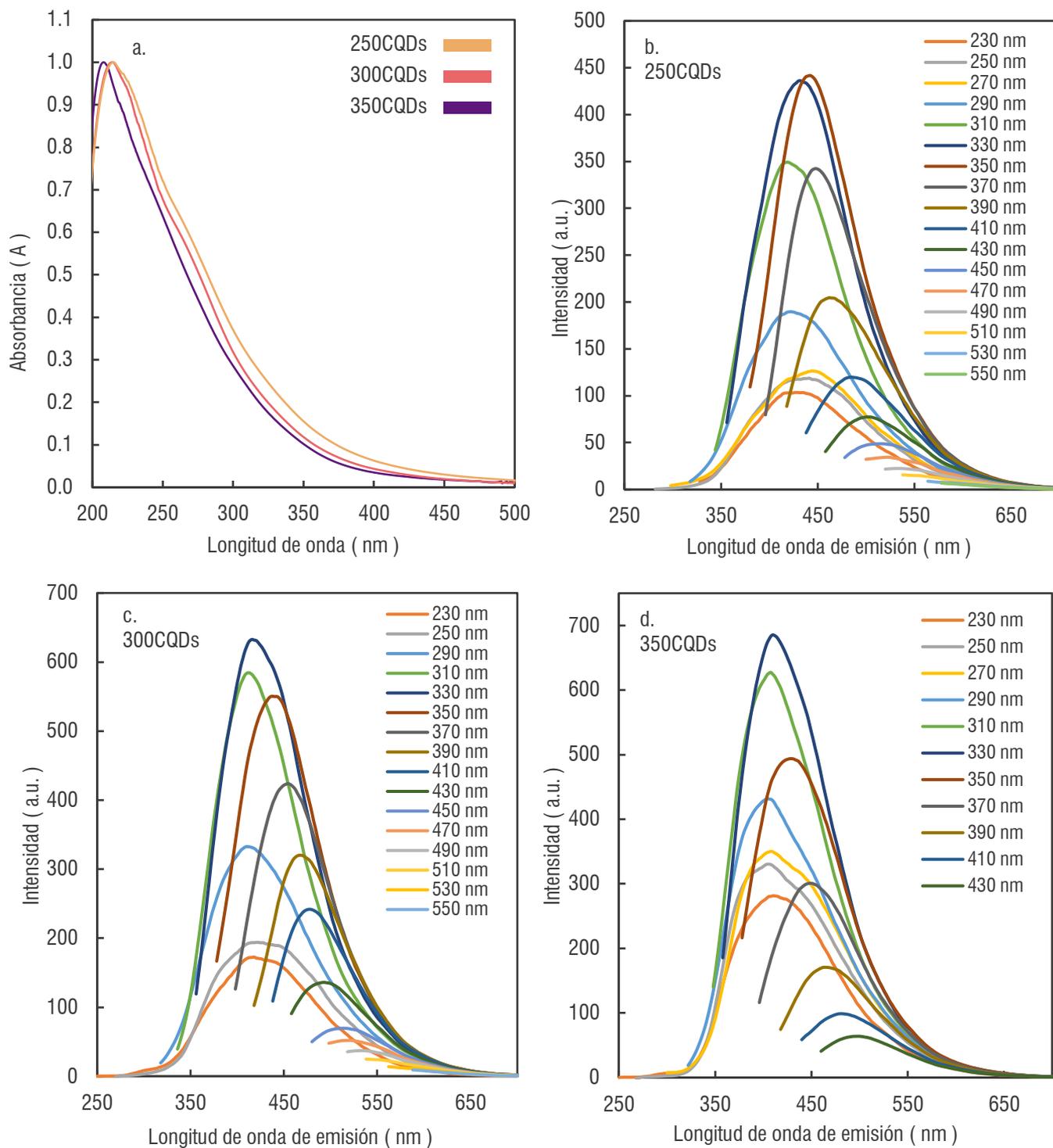


Figura 20. (a) Espectro de absorción ultravioleta–visible normalizado de 250CQDs, 300CQDs y 350CQDs en dispersión acuosa. Espectro de fotoluminiscencia de emisión de (b) 250CQDs, (c) 300CQDs y (d) 350CQDs en dispersión acuosa, a diferentes longitudes de onda de excitación, desde 230 nm a 550 nm.

En correlación con los efectos del confinamiento cuántico, las mediciones de fluorescencia permitieron estimar el tamaño aproximado de los CQDs. (Shan et al., 2019) reportaron las mediciones que, en general, pueden asociarse a este parámetro (diámetro), es así como los CQDs de tamaño pequeño (~1.2 nm) emiten en el rango ultravioleta, los

CQDs de tamaño mediano ($\sim 1.5\text{--}3\text{ nm}$) en el rango visible y los CQDs de tamaño grande ($>3.8\text{ nm}$) emiten en la región del infrarrojo cercano. Así, por ejemplo, el rango de emisión (determinado gráficamente de las curvas de la figura 20b, c y d) de los CQDs preparados fue de 420–520 nm para 250CQDs, 420–520 nm para 300CQDs y 415–500 nm para 350CQDs, revelando que los CQDs obtenidos son fluorescentes en una amplia región de excitación. Adicionalmente, se encontró una onda de excitación máxima de 350 nm para 250CQDs y de 330 nm para 300CQDs y 350CQDs. Finalmente, la región de emisión observada permitió establecer que el tamaño mediano ($\sim 1.5\text{--}3\text{ nm}$) es el predominante para los CQDs obtenidos, los cuales muestran una alta intensidad de fluorescencia en el rango analizado y tienen un alto potencial en su uso óptico como sensibilizadores fluorescentes.

Dada las características de los CQDs, existen estrategias de naturaleza óptica para prever la formación y la fluorescencia cuando se sintetizan CQDs. En este trabajo el uso de un láser rojo comercial (670-650 nm) permitió realizar un control rápido del avance de la reacción y la cantidad de CQDs sintetizados (ver figura 21a y 21b), debido a que en suspensión los CQDs muestran el efecto de dispersión de Rayleigh el cual, en una suspensión sedimentada o filtrada, permite relacionar cualitativamente la intensidad de la luz dispersada (en un cuarto o caja oscura) con la cantidad de CQDs obtenidos (semi-cuantitativamente). A esto se añade que con el uso de una luz ultravioleta comercial (luz negra, 365 nm) o una lámpara de revelado UV para cromatografía de capa fina (ver figura 21c y 21d), se puede observar, con una disposición a 90° de la radiación incidente (color morado, figura 21c), la fluorescencia (color azul-verde, figura 21d) producida por una baja cantidad de CQDs en suspensión. Estas dos estrategias permiten el seguimiento del proceso de manera cualitativa y preliminar, antes de realizar una medición precisa por espectroscopia (UV-VIS o FL), reduciendo los costos y tiempos en la metodología.

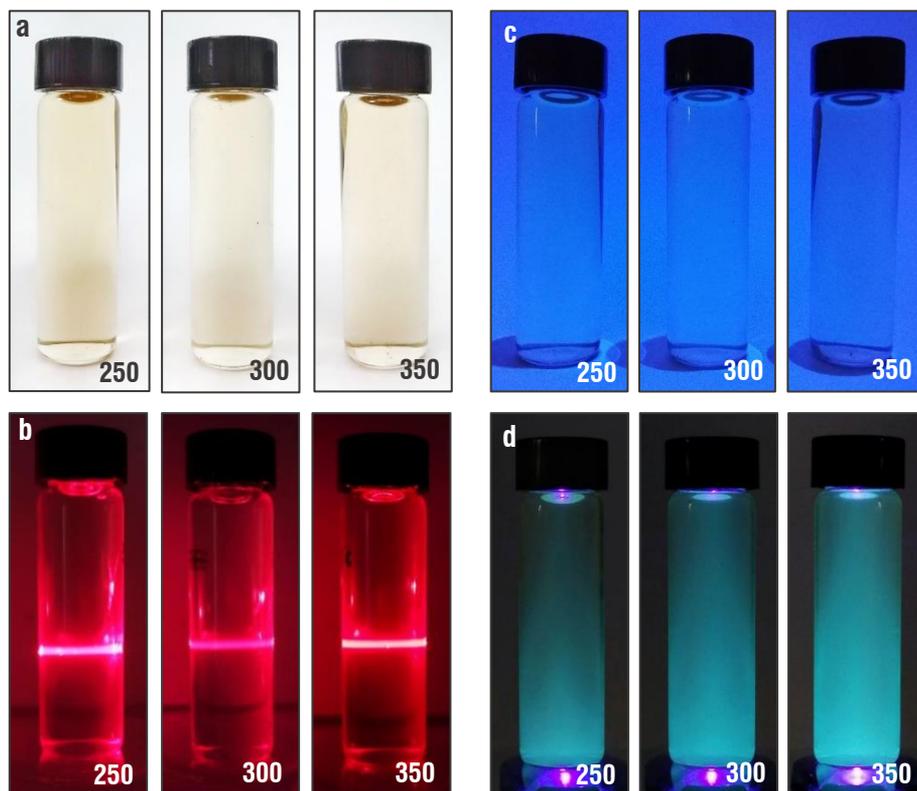


Figura 21. Fotografías ópticas de la suspensión acuosa de 250CQDs, 300CQDs y 350CQDs bajo (a) iluminación solar natural, (b) prueba de dispersión Rayleigh con láser rojo (670-650 nm) comercial, (c) lámpara UV 365 nm a 180° y (d) a 90° de la radiación incidente.

Como resultado de la caracterización realizada, se concluye que, con la metodología propuesta, es posible obtener CQDs a partir de la síntesis asistida por ultrasonido del biocarbón obtenido de los residuos agroindustriales de café mediante la carbonización a tres diferentes temperaturas. Estas nanopartículas presentan una alta funcionalización superficial (evidenciada por FTIR y FL), con un tamaño <10 nm en promedio (por FL) y se caracterizan por tener propiedades ópticas potenciales para diferentes aplicaciones (UV-VIS y FL).

4.2 Preparación de electrocatalizadores del tipo Pt/CQDs/GCE.

Una vez obtenidos y caracterizados los puntos cuánticos de carbono, estos fueron usados en la preparación de electrocatalizadores basados en platino. El proceso comenzó con la obtención de una suspensión acuosa de CQDs, la cual se utilizó para la electrodeposición por voltamperometría cíclica (CV) de CQDs sobre el electrodo GCE como fue indicado en la figura 11 (ver sección 3.2) conformándose el electrodo CQDs/GCE. Luego, la electrodeposición por CV de platino sobre el electrodo anterior permitió la obtención de los electrodos compuestos del tipo Pt/CQDs/GCE. Los experimentos realizados, se orientaron en determinar el efecto de diferentes variables del proceso sobre el electrocatalizador obtenido, tales como: el tipo de CQDs (250CQDs, 300CQDs y 350CQDs), el método de remoción del solvente (en horno o a presión reducida) y la reconstitución de los conglomerados de CQDs. Los resultados obtenidos fueron utilizados para determinar las condiciones adecuadas de preparación de los electrocatalizadores.

4.2.1 Electrodeposición de CQDs.

Las curvas CV para la electrodeposición de CQDs sobre GCE se muestran en la figura 22a, destacándose que dentro del rango de potencial evaluado (escogido a partir de la ventana de potencial del electrodo GCE en KCl 0.1 M) se observó un incremento de la corriente catódica a potenciales menores a -0.8 V, valor asociado a la reducción de hidrógeno sobre el electrodo. Adicionalmente se evidenciaron, un pico anódico (I) pequeño entre -0.40 y -0.10 V, en el barrido directo, y un pico catódico amplio (II) entre -0.50 y -0.20 V, en el barrido indirecto, los cuales incrementaron su corriente de pico tras cada barrido del proceso electroquímico.

Los picos observados describen reacciones redox de los CQDs sobre el electrodo (confirmado por las curvas CV obtenidas por el incremento de la concentración de CQDs en suspensión). Estas reacciones que fueron reportadas por (Javan et al., 2019), para nanopartículas similares y que los investigadores mencionados relacionaron con los grupos funcionales oxigenados presentes en estos materiales; fueron evidenciadas en las suspensiones de CQDs obtenidos en este trabajo (ver figura 22a). La diferencia en el valor de corriente de pico, de estos dos procesos, indica que los grupos funcionales de las nanopartículas eran muy estables para ser reducidos completamente en el barrido indirecto CV, bajo estas condiciones (Javan et al., 2019), con lo que la oxidación reversible no fue completa. Este hecho fue observado con un menor valor de corriente sobre el pico (I) respecto al pico catódico (II). Y como consecuencia, tras varios barridos CV, el efecto global observado fue de una electrodeposición de CQDs sobre la superficie del electrodo GCE.

La primera diferencia en este proceso se encontró en la etapa de remoción del solvente de los CQDs, ya sea por el método del horno a presión atmosférica o por el método de rotaevaporación a presión reducida, seguido de la reconstitución (re-suspensión acuosa) del nanomaterial para su electrodeposición. La observación cualitativa realizada por un período de 1 mes, reveló que la estabilidad de la suspensión de CQDs en KCl, usada en la electrodeposición, es mayor para la suspensión de CQDs sin remoción de solvente (CQDs en medio de reacción), seguida por la suspensión de CQDs reconstituida por el método de rotaevaporación, que evidenció formación de material particulado después de 1 mes de observación, y, por último, la menos estable fue la suspensión de CQDs reconstituidos por el método de horno, que mostró la precipitación de parte de los nanomateriales después de la conformación de la suspensión (mezcla de aglomerados y conglomerados) y requirió el uso de ultrasonido para su re-suspensión antes de cada electrodeposición (cada 2 o 4 horas). Este fenómeno, se asoció, al cambio en los grupos funcionales superficiales de los CQDs observado en los espectros FTIR como resultado del cambio en el método de remoción del solvente. Por lo tanto, el método de remoción por horno alteró de forma importante la funcionalización

de las nanopartículas, modificando su estado de aglomeración y haciendo más difícil su reconstitución posterior, que fue incompleta por la posible formación de conglomerados; este método de remoción transformó de forma irreversible en las condiciones evaluadas los CQDs y modificó la electrodeposición sobre el electrodo GCE.

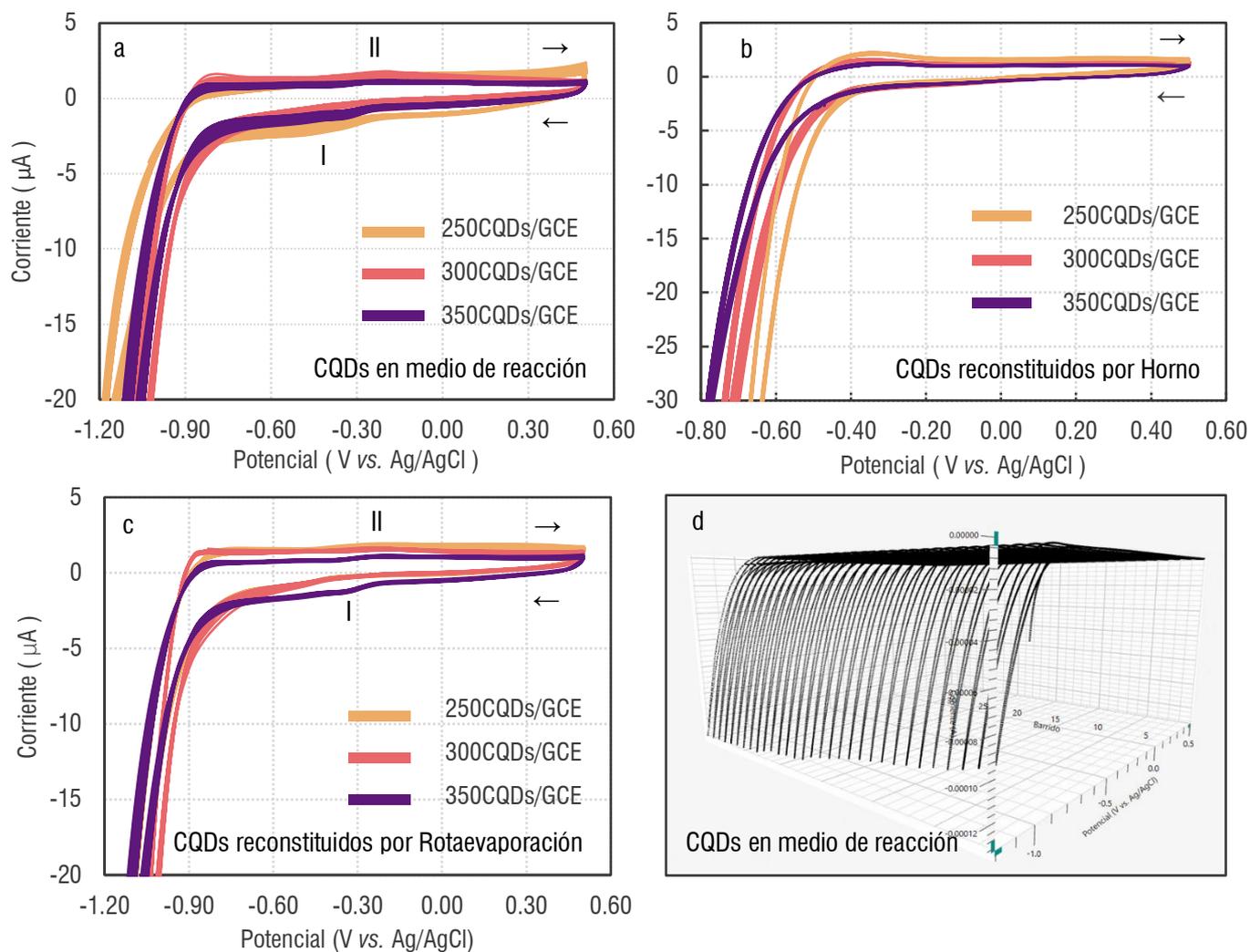


Figura 22. Curvas CV representativas, registradas durante la electrodeposición de CQDs sobre GCE a 25 mV/s. A partir de una suspensión de (a) CQDs en el medio de reacción a 1.0 mg/mL y de CQDs reconstituidos 1.0 mg/mL con remoción de solvente por (b) el método de horno, (c) el método de rotaevaporación (d) como función del número de barridos.

La electrodeposición de los CQDs, en el medio de reacción, también se monitoreo registrando los valores de corriente a un potencial representativo determinado (-1.20 V vs. Ag/AgCl). Específicamente, en el régimen de potencial de una reacción electroquímica observada en el CV, como lo es la reducción de hidrógeno, a través de los barridos secuenciales realizados. La disminución en el valor de corriente en el barrido directo (I_F) y el barrido indirecto (I_B), como función del número de barridos (ver figura 22d), se podría asociar a la reducción progresiva de las nanopartículas, lo que modificaría, secuencialmente, la superficie del electrodo GCE, incrementando el valor de corriente catódica observada para cada ciclo y por lo tanto indicando un cambio en el comportamiento electroquímico relacionado con la transferencia de carga sobre el electrodo en preparación CQDs/GCE.

Finalmente, este proceso electroquímico no presentó una diferencia importante asociada al tipo de CQDs empleado, por lo que la temperatura del tratamiento térmico del biocarbón en la síntesis de estas nanopartículas no tuvo un efecto observable en esta etapa. Adicionalmente, se estableció que las condiciones de electrodeposición de CQDs permitieron la fijación de las nanopartículas carbonosas del tipo CQDs sobre la superficie del electrodo soporte de GCE, modificando de manera efectiva su comportamiento electroquímico a través de los barridos secuenciales CV durante la electrodeposición.

4.2.2 Electrodeposición de Pt.

Una vez realizada la electrodeposición del soporte carbonoso basado en CQDs, se procedió con la electrodeposición de platino para preparar el electrodo compuesto y evaluar su función como electrocatalizador. A través de la aplicación del proceso electroquímico CV, sobre el electrodo soportado CQDs/GCE y no soportado GCE, se determinó la función de las nanopartículas carbonosas en la reducción de platino sobre el electrodo y su efecto en el desempeño de los electrodos preparados en las reacciones electroquímicas donde fueron evaluados. Durante la electrodeposición de Pt sobre los sistemas CQDs/GCE (ver figura 23a-c) se evidenció un pico anódico sobre los -0.80 V, asociado a la adsorción de hidrógeno (I), que aumento su corriente anódica proporcionalmente al número de ciclos de CV, también se observó un incremento secuencial de la corriente catódica cercana al límite inferior del barrido a -1.20 V, correspondiente a la reducción de hidrógeno (II). A esto se añade un pico anódico ancho entre los -0.40 y -0.10 V (III), relacionado con la formación de óxido de platino el cual es resultado de un proceso reversible con la reducción del óxido en el pico catódico (IV), en el rango de potencial entre -0.40 y 0.10 V y un pico catódico (VI) sobre -0.07 y -0.50 V asociado a la evolución de hidrógeno (Stoychev et al., 2001).

El proceso de reducción de platino sobre el electrodo sin soporte carbonoso GCE (ver figura 23d-f), mostro un gran cambio en la curva CV representativa durante la electrodeposición. **En primer lugar**, las mediciones de corriente en la voltamperometría cíclica fueron en general mucho menores sobre el electrodo GCE respecto a las medidas obtenidas sobre el sistema CQDs/GCE (comparación con figura 23a). Si se toma como referencia de ejemplo el límite inferior de la curva, se encuentra que la corriente catódica más intensa registrada para el sistema Pt/GCE, con aproximadamente -0.35 mA, mientras que para el electrodo Pt/CQDs/GCE fue de -0.70 mA. Algo similar sucedió con el pico (I) asociado a la adsorción de hidrógeno, encontrándose una corriente anódica máxima de aproximadamente 0.25 mA, para el electrodo con soporte Pt/CQDs/GCE, y de 0.03 mA para el electrodo no soportado Pt/GCE.

En segundo lugar, se obtuvo un valor de corriente diferente en el límite inferior de la curva CV para el primer barrido, para el electrodo CQDs/GCE (figura 23a) de -0.23 mA y de -0.10 mA para el GCE (figura 23d), indicando que en el estado inicial del electrodo en la solución 0.2 mM $K_2[PtCl_6]$ y 0.1 M KCl, la presencia de CQDs en el electrodo resulto en una menor transferencia de carga inicial, es decir un menor valor de corriente inicial medido respecto al electrodo GCE, este resultado indica que se obtuvo una superficie de electrodo diferente con la electrodeposición de los CQDs, sobre el electrodo GCE, modificando su transferencia de carga respecto al electrodo sin soporte de nanopartículas.

En tercer lugar, (ver figura 23c y 23f) los picos (III) y (IV) en la curva CV sobre el electrodo GCE mostraron valores de corriente más bajos que sobre el electrodo CQDs/GCE, para el mismo sistema, lo que evidencia que el proceso electroquímico ocurrió de manera diferente sobre el electrodo soportado. Este comportamiento se reiteró con el aumento proporcional en las mediciones de corriente, en la curva CV, que son progresivas en el electrodo CQDs/GCE, y, por el contrario, el electrodo sin soporte GCE no mostro un avance secuencial con el número de barridos.

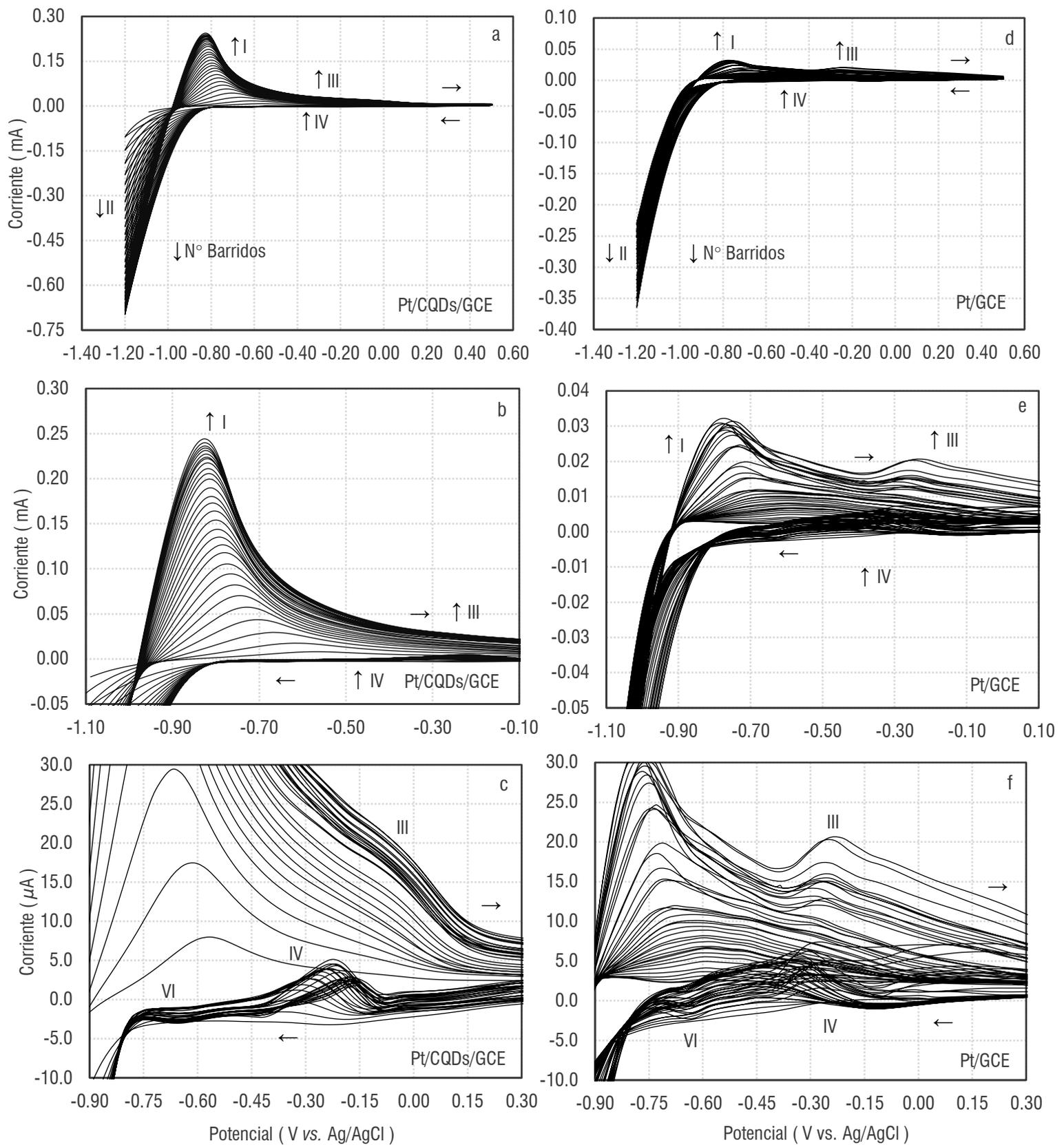


Figura 23. Curvas CV representativas y aumento sobre picos principales, registradas durante la electrodeposición de Pt ($0.2 \text{ mM K}_2[\text{PtCl}_6]$ y 0.1 M KCl) sobre (a, b y c) CQDs/GCE y (d, e y f) GCE a 50 mV/s .

De acuerdo con (Stoychev et al., 2001), la electrodeposición de Pt(IV) en su forma $K_2[PtCl_6]$ a Pt(0) implica un proceso de cuatro electrones, constituido por uno [Pt(IV) \rightarrow Pt(0)] o dos pasos [Pt(IV) \rightarrow Pt(II) \rightarrow Pt(0)], donde el incremento progresivo del valor de corriente de los picos observados en las curvas CV relacionado con el número de barridos de la electrodeposición CV, estaban asociados con la reducción y acumulación efectiva de platino sobre la superficie de los electrodos, indicando un aumento progresivo de la cantidad de platino sobre la superficie del electrodo. Adicionalmente, el menor aumento de los valores de corriente de los picos (III) y (IV) del electrodo CQDs/GCE, estaría relacionado con la menor formación neta de óxido de platino sobre su superficie, teniendo un mayor grado de estabilidad respecto a la deposición sobre GCE sin soporte; resultado que se podría relacionar con un posible crecimiento de nanopartículas de Pt, promovido por los soportes carbonosos CQDs.

Como lo indica en su trabajo (Sha et al., 2019), es posible que la presencia de los CQDs modifique la distribución y el estado de oxidación del platino electrodepositado sobre la superficie del electrodo heteroestructurado. Por lo tanto, en este escenario, la presencia de grupos funcionales en los CQDs, promoverían que, durante la electrodeposición, los iones de Pt en suspensión utilicen los grupos funcionales sobre el electrodo CQDs/GCE para ligarse a la superficie del mismo o como centros de nucleación de Pt, formándose un electrodo del tipo Pt/CQDs/GCE, con una carga de platino dispersa y con bajo grado de aglomeración. Por ello, es probable que exista un cambio estructural promovido por la presencia de CQDs, que ocasione un comportamiento electroquímico diferente en los electrodos Pt/CQDs/GCE y por tanto modifique el desempeño en estos sistemas respecto a Pt/GCE.

4.3 Evaluación electroquímica de electrocatalizadores en la reacción MOR.

Una vez preparados los electrodos heteroestructurados del tipo Pt/CQDs/GCE, su actividad en la reacción de oxidación de metanol (MOR) fue evaluada a través de la técnica electroquímica de voltamperometría cíclica (CV), esto permitió determinar el efecto de la presencia de CQDs, así como de los métodos de obtención de las nanopartículas carbonosas y el método de preparación del electrodo heteroestructurado, sobre algunos de los parámetros de desempeño en el sistema MOR (ver sección 2.6.1).

Con la presencia de los CQDs sintetizados, la actividad de los electrodos compuestos Pt/CQDs/GCE presentaron un aumento sustancial respecto a los electrodos no soportados Pt/GCE, como se muestra en la figura 24a y 24b, donde las curvas CV para el electrodo con nanopartículas de CQDs (en medio de reacción) mostraron un mayor valor en la corriente anódica medida para los dos picos (I_F e I_B) de la reacción MOR respecto al electrodo sin CQDs. Y debido a que la electrodeposición de CQDs y Pt sobre el electrodo GCE son controladas a través de la metodología experimental electroquímica, se puede concluir que los cambios observados se originaron por la presencia y tipos de los CQDs empleados. Este cambio, mostro una dependencia con el tipo de nanopartícula (temperatura de tratamiento térmico) empleada, así de la figura 24b se observa que el aumento en la temperatura del tratamiento para la obtención de CQDs resultó en una menor actividad del electrocatalizador compuesto, en la curva CV de la reacción MOR. De esta misma figura, se evidencia que la actividad del electrocatalizador Pt/350QDs30/GCE mostro la actividad más alta basada en el pico directo, seguido de Pt30/300CQDs30/GCE y la actividad más baja conseguida con el electrodo Pt30/250CQDs30/GCE. De esta manera, la tabla 11, resume los valores promedio de las alturas de pico directo e indirecto, obtenidos para los diferentes electrocatalizadores y electrodos de comparación, donde se destaca la mejora obtenida por los electrodos preparados con base en las nanopartículas 350CQDs, que mostraron una mejora de 3.441 (Pt30/350CQDs30/GCE), 4.296 (Pt70/350CQDs30/GCE) y 5.145 (Pt150/350CQDs30/GCE), veces en la respuesta de corriente en el mejor de los casos.

Esta observación, se puede justificar basándose en la modificación en los grupos funcionales superficiales de los CQDs debido a la temperatura de carbonización para la obtención del biocarbón, y como se observó en los espectros FTIR de la figura 18, estos grupos son diferentes en los tres tipos CQDs. Esto puede explicarse en base a que a mayor temperatura del tratamiento (350 °C), el biocarbón obtenido, ha perdido una mayor cantidad de productos volátiles y las reacciones térmicas que experimenta son diferentes a las que ocurren en el biocarbón obtenido a una baja temperatura (250 °C). Con lo que, para un biocarbón250 el número de grupos funcionales que se conserva es mayor respecto a un biocarbón350, y un biocarbón300. Como resultado, los CQDs obtenidos en la síntesis asistida por ultrasonido de estos materiales, presentan una superficie funcionalizada diferente en la nanopartícula obtenida, dotando al electrocatalizador al final del proceso, de una actividad en la reacción MOR diferente. Adicionalmente, es posible inferir de este análisis que los grupos funcionales en los CQDs deben participar activamente en el estado de transición de la reacción, hecho que daría una explicación a la diferente respuesta de corriente en la curva CV para los electrocatalizadores analizados.

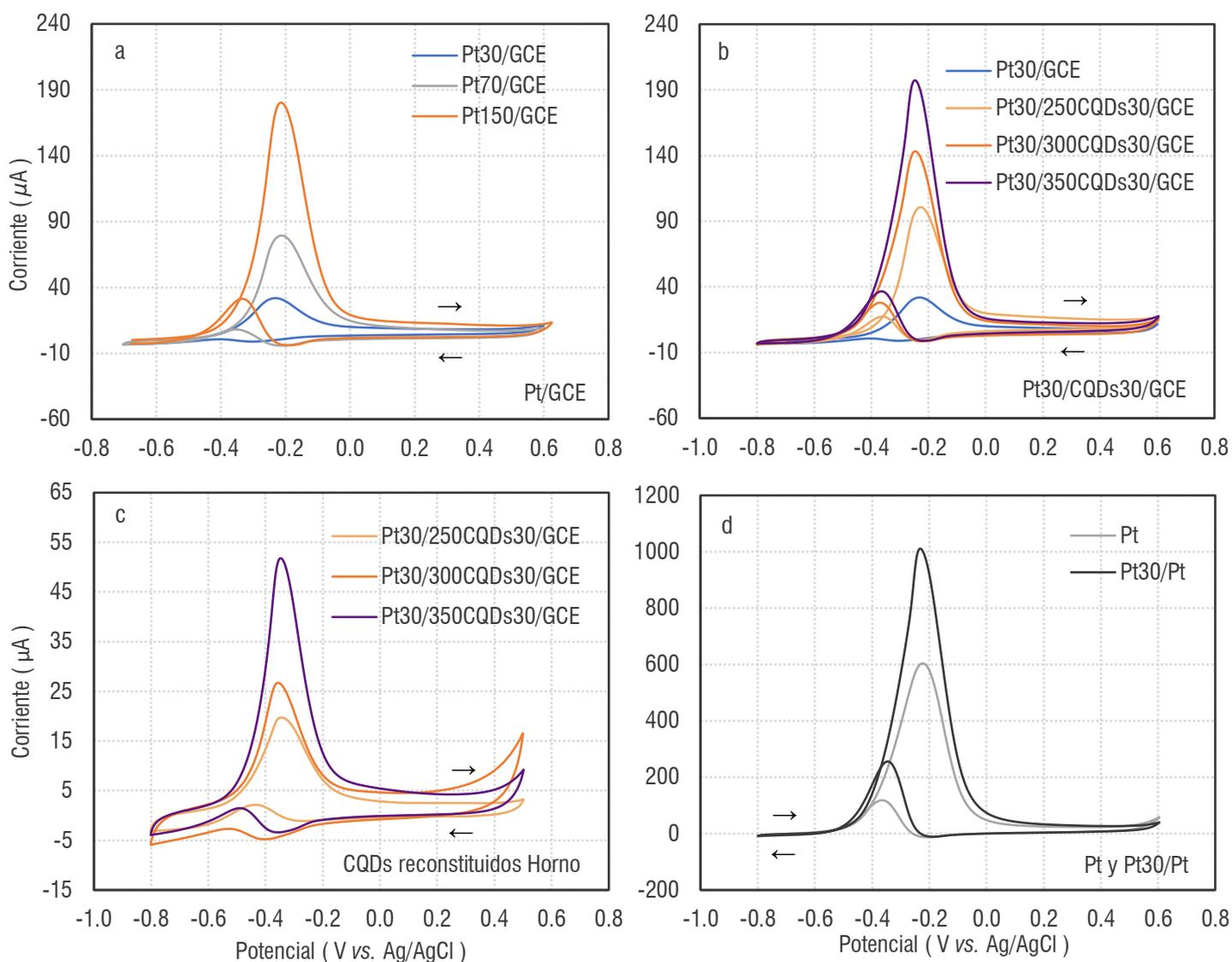


Figura 24. Curvas CV representativas para MOR sobre electrodos del tipo (a) Pt/GCE, (b) Pt30/CQDs30/GCE basados en CQDs en medio de reacción, (c) Pt30/CQDs/GCE empleando los CQDs reconstituidos y (d) Pt y Pt30/Pt en 0.50 M CH_3OH y 0.50 M KOH a 50 mV/s.

La relación de la actividad del electrodo en la reacción, con el método de síntesis de los CQDs, se hizo evidente, cuando se compararon las curvas CV de la reacción para electrodo fabricado con los CQDs cuyo método de remoción de solvente fue por horno a presión atmosférica y los CQDs en el medio de reacción, es decir sin la remoción de solvente. Las curvas medidas, evidenciaron que la actividad fue menor para los electrocatalizadores preparados a partir de los CQDs reconstituidos (figura 24c), con respecto a los electrocatalizadores preparados a partir de los CQDs en el medio de reacción (figura 24b) e incluso sin el uso de soporte (figura 24a). En el primer caso, los valores de los picos para las curvas CV de los electrodos Pt30/CQDs/GCE empleando CQDs reconstituidos mostraron valores menores a los 40 μA , evidenciando un detrimento sustancial respecto a los 74.28 μA obtenidos con el electrodo sin soporte Pt70/GCE.

Esta comparación, indicó que, la remoción del solvente por el método de horno promueve cambios irreversibles en los grupos funcionales superficiales de los CQDs hacían especies más oxidadas, promovido por la temperatura de remoción del solvente, (ver figura 17, sección 4.1.2), este efecto podría ser sopesado si se usa el método de remoción por rotaevaporación, el cual al llevarse a cabo a temperaturas bajas de calentamiento, alteraría en menor medida los aglomerados de CQDs obtenidos, pero como se evidenció en la metodología de electrodeposición, no garantiza una reconstitución total en suspensión acuosa, la última de las cuales mantendría la naturaleza de los grupos funcionales obtenidos tras la síntesis de CQDs. Como resultado, el uso de este método de remoción de solvente provocó una disminución sustancial en la actividad MOR de los electrodos Pt/CQDs/GCE conformados por este tipo de CQDs reconstituidos. Esto llevo a considerar que el mecanismo de reacción para MOR puede estar relacionado estrechamente con la funcionalización superficial de los CQDs y su estabilidad a lo largo del proceso de obtención, particularmente enfocado a la mayor presencia de grupos funcionales de alto grado de oxidación, resultado de la temperatura del tratamiento térmico para su obtención. Estos resultados, permitieron concluir que los CQDs en el medio de reacción, es decir los CQDs en suspensión obtenidos tras el proceso de síntesis y purificación, representan la suspensión de electrodeposición más adecuada, para la preparación de los electrocatalizadores del tipo Pt/CQDs/GCE para el sistema MOR, y por lo tanto el proceso de remoción de solvente no es necesario.

Adicionalmente, la figura 24d muestra las curvas CV de la oxidación de metanol para el electrodo de Pt y el electrodo basado en la electrodeposición CV de Pt sobre un electrodo de Pt (Pt30/Pt). En este caso, el efecto evaluado fue el valor de corriente resultado del cambio estructural en la superficie del electrodo de Pt propiciado con la electrodeposición por CV de iones de Pt para obtener el electrodo Pt30/Pt (988.26 μA), respecto al electrodo Pt30/GCE (26.51 μA), el electrodo Pt30/350CQDs30/GCE (136.40 μA) y el electrodo de Pt sin electrodeposición alguna (587.51 μA). Esta respuesta de la actividad en el sistema MOR, indicó que la modificación superficial sobre el electrodo de Pt para preparar Pt30/Pt incremento la actividad del electrodo de Pt en $988.26 \mu\text{A}/587.51 \mu\text{A} = 1.682$ veces en la reacción MOR, siendo uno de los valores de mejora más bajo conseguidos respecto a las demás comparaciones (Ver tabla 11). Este resultado, permite concluir, que es posible que la estructura generada por la electrodeposición CV de Pt sobre la superficie del electrodo tenga un papel importante en la mejora en la actividad electroquímica de los electrocatalizadores sobre esta reacción, debido principalmente al cambio en el área electroactiva del metal sobre la superficie del electrodo y que, probablemente, esto estaría relacionado con el mecanismo de reacción de la reacción MOR sobre este tipo de electrodos.

4.3.1 Efecto de la cantidad de Pt sobre los electrocatalizadores en la reacción MOR.

En cuanto a la cantidad de platino depositado sobre el electrodo CQDs/GCE, esta fue controlada con el número de barridos (30, 70 y 150 barridos) de electrodeposición CV. Los electrodos compuestos, con diferentes cantidades de platino, fueron obtenidos utilizando los tres tipos de CQDs; 250CQDs, 300CQDs y 350CQDs. El efecto neto de este proceso fue evaluado a través de las mediciones de corriente para los dos picos anódicos observados en la curva MOR.

Como se observa en la figura 25a-c, los valores de corriente de los picos directo e indirecto en la curva CV de los electrodos compuestos Pt/CQDs/GCE aumentaron progresivamente con el incremento en la cantidad de Pt electrodepositada. Este comportamiento puso en evidencia la dependencia de la actividad electroquímica de los electrodos con la naturaleza de los CQDs empleados como soporte para su preparación. En la figura 26, se puede observar que al comparar el comportamiento entre electrodos Pt/CQDs/GCE similares (igual número de barridos de electrodeposición), estos presentaron diferentes valores de corriente, favorecidos por la presencia del soporte carbonoso cuando se compara con los electrodos sin soporte Pt/GCE. En cada caso, el incremento en la corriente de los dos picos (I_F e I_b) en la reacción MOR (ver figura 26) correspondieron a la mayor cantidad de platino electrodepositada, y las mediciones del potencial de inicio (E_{inicio}) para (I_F), no evidenciaron un cambio sustancial en su valor (rango de variación de ± 0.05 V), hecho que indicó que no hubo un cambio sustancial en el potencial de inicio de las reacciones de oxidación para los electrodos analizados que pudiera ser asociado al número de barridos de Pt o al tipo de CQDs empleados.

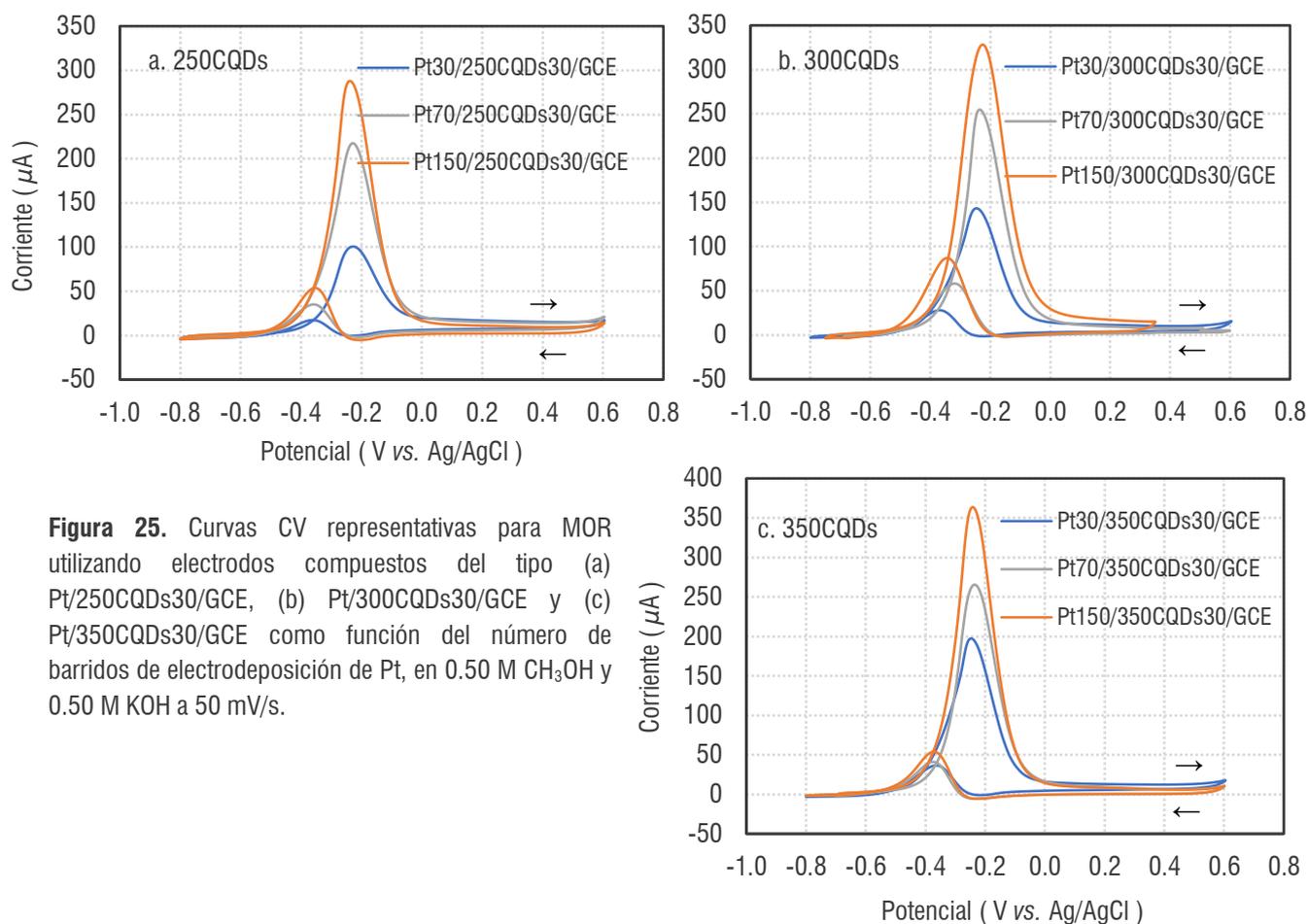


Figura 25. Curvas CV representativas para MOR utilizando electrodos compuestos del tipo (a) Pt/250CQDs30/GCE, (b) Pt/300CQDs30/GCE y (c) Pt/350CQDs30/GCE como función del número de barridos de electrodeposición de Pt, en 0.50 M CH_3OH y 0.50 M KOH a 50 mV/s.

De esta manera, si comparamos los valores promedio de los cocientes de corriente (I_F/I_B), obtenidos de las curvas CV, para los electrodos analizados a los potenciales promedio $E_F = -0.2344$ V y $E_B = -0.3494$ V, como función del número de barridos de electrodeposición de Pt (ver figura 27), es posible determinar el cambio en la tolerancia de cada electrodo compuesto a las especies carbonosas intermediarias acumuladas sobre la superficie del electrodo (ver sección 2.6.1), con el cambio en la cantidad de metal. Tal que un cociente alto indicaría una alta tolerancia, debido a que la altura del pico I_F relacionado con la oxidación principal de metanol es mucho mayor al pico I_B , asociado a la oxidación de especies intermediarias en la reacción y un cociente bajo indica una mayor cantidad de especies intermediarias generadas; mayor altura del pico I_B .

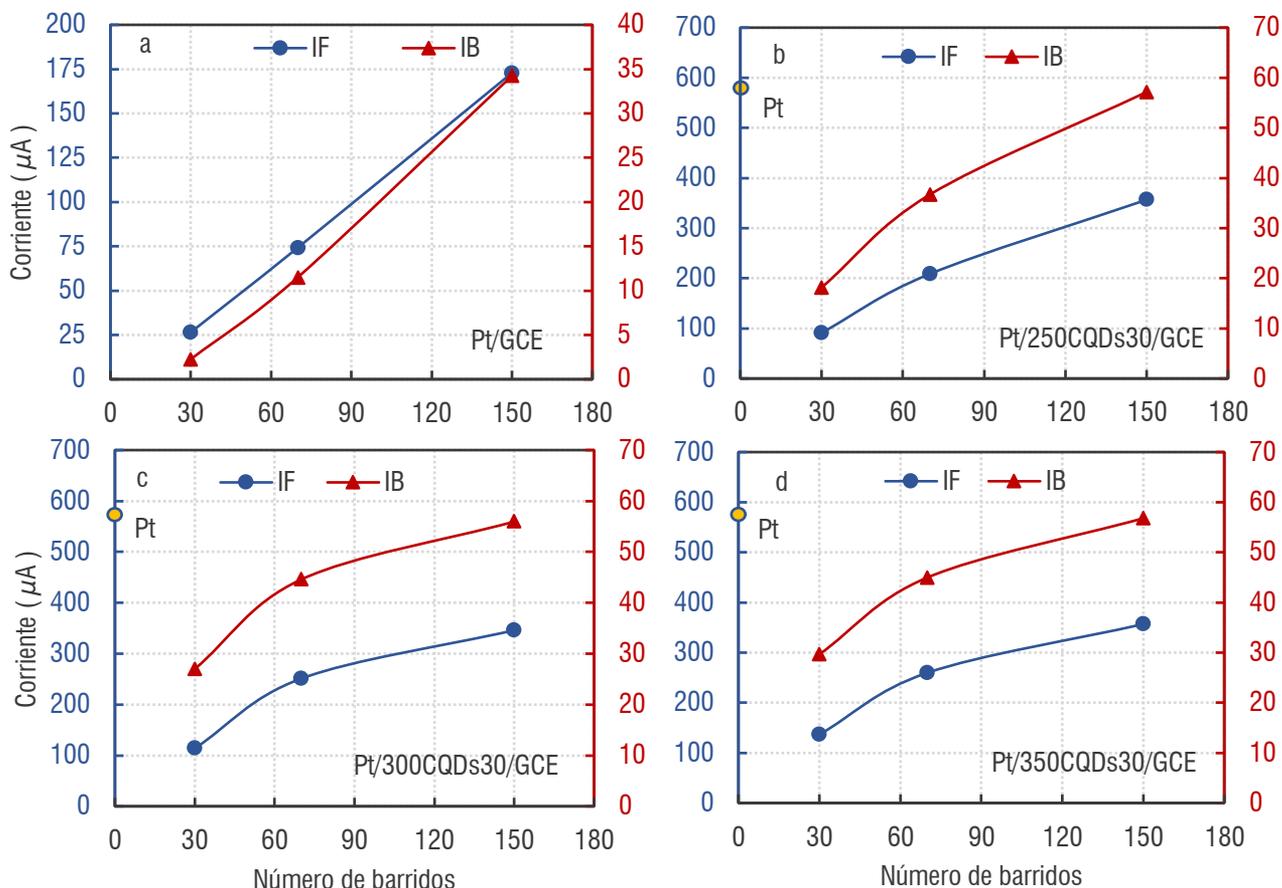


Figura 26. Mediciones de corriente para el pico directo (I_F – azul) y pico indirecto (I_B –) en las curvas CV para MOR, para los electrodos analizados (a) Pt/GCE, (b) Pt/250CQDs30/GCE, (c) Pt/300CQDs30/GCE y (d) Pt/350CQDs30/GCE como función del número de barridos de electrodeposición de Pt, evaluados en 0.50 M CH_3OH y 0.50 M KOH a 50 mV/s.

De la figura 27 se observa, que la tolerancia al envenenamiento de los electrodos Pt/CQDs/GCE durante la reacción MOR, mejora progresivamente (aumento en el valor del cociente) con el aumento de la cantidad de Pt electrodepositada sobre su superficie CQDs/GCE (controlada por el número de barridos para la CV), la curva superpuesta sobre los valores medidos (30, 70 y 150 barridos), permite predecir que la evolución relativa de la tolerancia presentará un comportamiento asintótico (solamente en el rango evaluado), con un posible valor máximo de tolerancia alcanzado a un valor mayor a 150 barridos de electrodeposición de Pt. Este resultado se puede justificar, considerando que para una cantidad electrodepositada fija de nanopartículas de CQDs sobre el electrodo GCE, la mayor cantidad de Pt resulta en una modificación de la superficie del electrodo, basada en la electrodeposición sobre el soporte carbonoso de CQDs, que posiblemente modifica la distribución del Pt depositado, su morfología y por tanto

su actividad electrocatalítica, si se compara con los electrodos que no usan soporte, como Pt/GCE, Pt o Pt30/Pt. Lo contrario ocurre sobre el electrodo Pt/GCE (figura 27b), donde se observa que inicialmente para Pt30/GCE se tiene una tolerancia alta (11.724), y que disminuye con un comportamiento aproximadamente exponencial y asintótico pasando por Pt70/GCE (6.455) hasta llegar a su valor más bajo con Pt150/GCE (5.048). Estos datos (ver tabla 11), indican que la electrodeposición de Pt sobre el electrodo GCE producen inicialmente una mejora sobre la tolerancia al envenenamiento en la reacción MOR respecto al electrodo de Pt, sin embargo, la ausencia del soporte carbonoso ocasiona que con el aumento en la cantidad de Pt, este se vaya acumulando progresivamente sobre la superficie del electrodo GCE, y posiblemente formando capas organizadas, por tanto menos activas para la reacción electroquímica, promoviendo que la superficie del electrodo Pt/GCE se parezca, cada vez más, a la del metal puro. Este resultado se relaciona directamente con la menor actividad de estos electrodos Pt/GCE con bajas cantidades depositadas de Pt (curva I_F en rojo, figura 27b) y que aumenta progresivamente con el número de barridos de electrodeposición CV.

Dada las características de funcionalización de la superficie de los CQDs, tal como lo indicó el análisis FTIR (ver figura 18), es posible que los electrodos Pt/CQDs/GCE donde son usados presenten comportamientos electroquímicos diferentes, hecho que indicaría que la modificación de la superficie del electrodo en el electrocatalizador podría generar un mecanismo de interacción diferente con el analito de reacción respecto al platino, lo que pondría en evidencia una participación del soporte de CQDs en la oxidación del metanol (concretamente en el estado de transición), como ha sido reportado por varios autores (Sha et al., 2019), (Pan et al., 2018) y (Javan et al., 2019). Este fenómeno, y el comportamiento asintótico observado en el rango de barridos de Pt evaluado, indican que la acumulación progresiva de Pt, influye sobre la actividad del electrocatalizador puesto que a menor número de barridos, se consigue una mejor distribución superficial del metal, mientras que a mayor número de barridos, se promueve la formación de capas que cada vez más se asemejarían al sólido uniforme (electrodo de Pt). Por lo que, debe existir una carga de Pt límite que permita conseguir los mejores valores de tolerancia para la reacción MOR para una cantidad fija de CQDs y después de este valor, comenzaría una posible disminución en este valor, debido a la mayor saturación superficial de Pt sobre el electrodo compuesto cuando la cantidad de Pt ha aumentado sustancialmente.

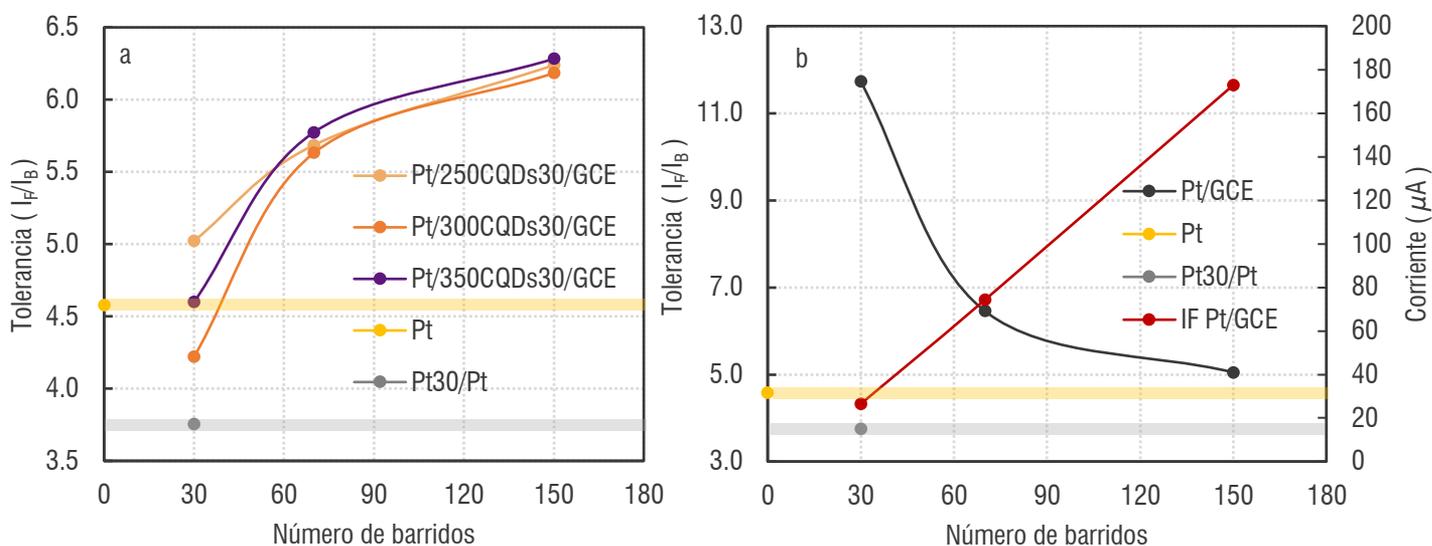


Figura 27. Valores del cociente I_F/I_B sobre electrodos analizados, (a) Pt/CQDs30/GCE empleando CQDs en medio de reacción y (b) Pt/GCE respecto a las mediciones I_F para el mismo electrodo, como función del número de barridos de electrodeposición de Pt, evaluados en el sistema MOR con 0.50 M CH_3OH y 0.50 M KOH a 50 mV/s.

Como conclusión de esta etapa de la investigación se puede decir que controlando el número de barridos de electrodeposición de Pt sobre el electrodo CQDs/GCE se puede modificar la actividad del electrodo (valor de corriente de los picos) así como también la efectividad en la remoción de las especies que envenenan la superficie del electrodo (cociente de valores de corriente) en la reacción MOR. Se obtuvo una mejor tolerancia (respecto a Pt) al realizar el mayor número de barridos de Pt, para los tres tipos de electrodos Pt150/250CQDs30/GCE ($I_F/I_B = 6.239$), Pt150/300CQDs30/GCE ($I_F/I_B = 6.240$), y Pt150/350CQDs30/GCE ($I_F/I_B = 6.282$), con una mejora relativa respecto al cociente $I_F/I_B = 4.578$ para el electrodo de Pt, de 1.363, 1.363 y 1.372 veces, respectivamente (ver tabla 11). Destaca aquí, que la mejora actividad de los electrocatalizadores Pt150/CQDs30/GCE respecto a los electrodos de Pt y Pt/GCE, representa debido a su composición en una mejora sustancial en la preparación de los diferentes electrocatalizadores, puesto que se utiliza una solución 2 mM de $K_2[PtCl_6]$ en 0.1 M KCl para la electrodeposición de Pt y como consecuencia la cantidad depositada en el electrodo es muchas veces menor, respecto a la encontrada en la superficie del electrodo de Pt, y como resultado reduce en varios ordenes de magnitud el costo total del electrocatalizador propuesto respecto a un electrodo de Pt comercial.

Adicionalmente, se encontró que, durante el proceso de síntesis de los CQDs, la remoción de solvente afectó la naturaleza y funcionalización de los CQDs obtenidos, características que influyeron en la actividad del electrocatalizador preparado. El método de remoción por horno, fue el que más afectó la naturaleza de los CQDs obtenidos y por lo tanto de su actividad electrocatalítica como soporte en los electrocatalizadores preparados, disminuyendo drásticamente su actividad, tal como se evidencio en las curvas CV del sistema MOR. Se propone a las suspensiones de CQDs, en el medio de reacción acuoso, como el producto final de la metodología de síntesis descrita en la sección 4.1.2, siendo este el producto obtenido de la síntesis asistida por ultrasonido a partir de biocarbón. Para efectos de control, su concentración final puede ser estimada por el rendimiento de la reacción y controlada a través de la etapa de eliminación del solvente de la suspensión hasta que las mediciones de absorbancia en el ultravioleta, en correlación con una curva de calibración a partir de los CQDs obtenidos por remoción de solvente a baja presión y temperatura ($<45\text{ }^\circ\text{C}$), coincidan con la concentración requerida para su evaluación en la electrodeposición u otra aplicación.

Como resultado, la metodología propuesta permitió determinar las condiciones para conformar electrodos compuestos, del tipo Pt/CQDs/GCE, con actividad y tolerancia controlables para el sistema MOR, propiedad útil de acuerdo con el tipo de electrocatalizador requerido. Además, se pudo preparar un electrodo con una alta actividad y simultáneamente con una favorable tolerancia al envenenamiento, respecto a los electrodos de comparación de Pt/GCE y Pt. La tabla 11, expone la comparación de los parámetros electroquímicos obtenidos para los electrocatalizadores analizados y su comparación con electrocatalizadores similares reportados.

En este punto, el contraste entre los resultados obtenidos y los reportados por otros autores, debe ser realizado minuciosamente para poder encontrar condiciones iguales o equivalentes, debido a que existen varios factores dentro de cada metodología que influyen directamente sobre los parámetros electroquímicos a comparar. Se debe considerar, que la comparación más adecuada se obtendría con la búsqueda de la obtención de CQDs obtenidos a partir de residuos agroindustriales de café, con un método de síntesis basado en el tratamiento térmico en mufla y seguido por exfoliación asistida por ultrasonido, y con el uso de la suspensión de CQDs para su posterior electrodeposición, la fijación de las nanopartículas sobre el electrodo debe haber sido realizada por electrodeposición y no por otros métodos como el drop-casting (Pan et al., 2018), al igual que la deposición de platino, finalmente sólo se pueden comparar evaluaciones de la reacción MOR en medio alcalino y a 50 mV/s. Debido a que en la mayoría de los casos, no se cumplen con todas las condiciones de comparación, se escogieron las referencias que permitieran contrastar

de la manera más representativa, el efecto del uso de soporte de QDs y los parámetros electroquímicos más importantes.

Tabla 11. Comparación de algunos parámetros electroquímicos promedio para la reacción MOR sobre electrocatalizadores preparados (n = 2) en este trabajo con otros trabajos reportados.

Electrodo	E _F	E _{inicio} (V vs. Ag/AgCl)	E _B	I _F (μA)	Mejora ^a Actividad	I _B (μA)	I _F /I _B (μA/μA)	Mejora ^b Tolerancia	Ref.
Pt	-0.2210	-0.6238	-0.3670	587.51	1.000	128.33	4.578	1.000	Este trabajo
Pt30/Pt	-0.2310	-0.5684	-0.3468	988.26	1.682	263.15	3.756	0.820	Este trabajo
Pt30/GCE	-0.2351	-0.5768	-0.4113	26.51	1.000	2.26	11.724	1.000	Este trabajo
Pt70/GCE	-0.2148	-0.5622	-0.3507	74.28	2.802	11.51	6.455	0.551	Este trabajo
Pt150/GCE	-0.2361	-0.5036	-0.3519	172.92	6.523	34.26	5.048	0.431	Este trabajo
Pt30/250CQDs30/GCE	-0.2310	-0.5885	-0.3619	91.22	3.441	18.16	5.023	1.097*	Este trabajo
Pt70/250CQDs30/GCE	-0.2260	-0.6439	-0.3569	208.73	2.810	36.71	5.685	1.242*	Este trabajo
Pt150/250CQDs30/GCE	-0.2251	-0.7121	-0.4704	356.67	2.063	57.17	6.239	1.363*	Este trabajo
Pt30/300CQDs30/GCE	-0.2425	-0.6024	-0.4402	113.9	4.296	26.99	4.220	0.922*	Este trabajo
Pt70/300CQDs30/GCE	-0.2214	-0.6055	-0.4311	251.04	3.380	44.58	5.631	1.230*	Este trabajo
Pt150/300CQDs30/GCE	-0.2751	-0.6219	-0.3947	345.94	2.000	55.94	6.184	1.351*	Este trabajo
Pt30/350CQDs30/GCE	-0.2461	-0.6439	-0.3670	136.4	5.145	29.65	4.600	1.005*	Este trabajo
Pt70/350CQDs30/GCE	-0.2361	-0.5633	-0.3728	259.67	3.496	44.97	5.774	1.261*	Este trabajo
Pt150/350CQDs30/GCE	-0.2410	-0.5926	-0.3704	356.76	2.063	56.79	6.282	1.372*	Este trabajo
Pd/RCQDs/GCE	-0.16	-0.45	-	32.6 ^c	-	-	~2.09	-	Javan et al., 2019
Pd/GCE	-0.20	-0.55	-	6.4 ^c	-	-	-	-	Javan et al., 2019
NiCu/RCQDs/GCE	0.72	0.31	-	90.41 ^c	-	-	1.29	-	Javan et al., 2021
Ni/RCQDs/GCE	0.56	0.36	-	30.77 ^c	-	-	0.85	-	Javan et al., 2021
Ni/GCE	0.66	0.46	-	10.38	-	-	0.99	-	Javan et al., 2021
Au@N-CQDs@Pd	-0.198	-0.502	-	25.08 ^c	-	-	6.19	-	Luo et al., 2020
Pt/G	-	-0.438	-	9.6 ^c	-	-	~5.33	-	Zhang et al., 2011
PtAu/G	-	-0.492	-	11.7 ^c	-	-	~1.90	-	Zhang et al., 2011
PtPd/G	-	-0.495	-	17.9 ^c	-	-	~2.86	-	Zhang et al., 2011
PtPtAu/G	-	-0.510	-	27.1 ^c	-	-	~2.88	-	Zhang et al., 2011
Pt5/CQDsdrop-casted/GCE ^d	-	-	-	2.78 ^c	-	0.774	3.59	-	Sha et al., 2019
Pt10/CQDsdrop-casted/GCE ^d	-	-	-	6.08 ^c	-	1.09	5.58	-	Sha et al., 2019
Pt15/CQDsdrop-casted/GCE ^d	-	-	-	9.09 ^c	-	2.34	3.88	-	Sha et al., 2019
Pt10/GCE ^d	-	-	-	1.15 ^c	-	0.421	2.73	-	Sha et al., 2019
Pt/CQDsdrop-casted/GCE ^d	-	-	-	0.88 ^e	-	0.98	0.90	-	Pan et al., 2018
Pt/CQDsdrop-casted/GCE ^d	-	-	-	1.06 ^e	-	1.35	0.79	-	Pan et al., 2018

(a) Calculada como = (I_F)_{electrodo analizado} / (I_F)_{electrodo de comparación}. (b) Calculada como = (I_F/I_B)_{electrodo analizado} / (I_F/I_B)_{comparación}. (c) [I_F] = mA/cm² y (d) En medio ácido. (e) [I_F] = mA/cm² Pt *Se tomo el Pt como electrodo de comparación.

4.4 Evaluación electroquímica de electrocatalizadores en la reacción HER.

Adicionalmente, al sistema de reacción de oxidación de metanol MOR, los electrocatalizadores preparados por la electrodeposición CV de CQDs y Pt. Fueron evaluados en la reacción de evolución de hidrógeno HER, ya que como se describió con anterioridad en la sección 2.5, este trabajo, hace un énfasis sobre las reacciones MOR y HER. Esto debido a que el interés se enfoca, en la utilización del metanol (para MOR) en la producción de energía a través de la celda de combustible de metanol, y la generación de hidrógeno a través de la reacción HER, para la obtención del combustible principal en las celdas de combustible de hidrógeno. Esto llevo a evaluar, a través de la técnica electroquímica de voltamperometría de barrido lineal (LSV), el desempeño de los electrodos conformados en este trabajo para determinar el efecto de la presencia de CQDs, el método de síntesis de los CQDs y el método de preparación del electrodo compuesto sobre algunos de los parámetros de desempeño en la reacción HER (ver sección 2.7), especialmente sobre el potencial de inicio E_{inicio} .

En este punto, al igual que para la reacción MOR, el análisis del efecto del método de remoción de solvente en la preparación de los CQDs (ver figura 28a, Pt30/350CQDs/r30/GCE) en horno, indico que el uso de los CQDs reconstituidos, no producía un desplazamiento sustancial en el sobrepotencial de inicio respecto al electrodo de comparación Pt30/GCE (ver figura 29a), el método de purificación produce un cambio irreversible sobre las nanopartículas carbonosas, que no favorece a la actividad electrocatalítica de los electrodos compuestos donde son usadas cuando se evalúan en la reacción HER. Por lo que, para la preparación de los electrocatalizadores enfocados en esta reacción se concluye que los CQDs deben usarse en suspensión acuosa directamente en el medio de reacción purificado y el método de remoción no es necesario.

Las mediciones de las curvas LSV (figura 28a-c) mostraron que la presencia de los CQDs en los electrodos analizados propiciaba una mejora en el sobrepotencial de evolución de hidrógeno, en la solución ácida, respecto al electrodo sin soporte carbonoso Pt/GCE. Para los tres tipos de CQDs empleados, 250CQDs, 300CQDs y 350CQDs respectivamente se evidenció un desplazamiento progresivo hacia valores positivos, del sobrepotencial de inicio aplicado para la reacción HER, indicando que se requería una menor energía para la realización de la reacción HER sobre la superficie del electrodo compuesto. Si se compara el valor de potencial requerido para un valor fijo de corriente (por ejemplo de -0.10 mA), se hace evidente (ver figura 28a) que los electrocatalizadores que usan los CQDs obtenidos con las más altas temperaturas del tratamiento térmico muestran la mejor actividad electrocatalítica, resultado que se puede justificar por las mismas razones que se expusieron en el análisis realizado para la reacción MOR y cuyo argumento principal reside en el tipo de grupos funcionales que recubren cada tipo de CQDs, donde los grupo funcionales más oxidados en los CQDs obtenidos a 350 °C produjeron el cambio en el sobrepotencial más favorable para el desarrollo de la reacción HER.

La comparación del desempeño de cada uno de los 9 electrocatalizadores respecto a los 6 electrodos de comparación no soportados Pt30/GCE, Pt70/GCE y Pt150/GCE (ver figura 29), indicó que debido a la presencia del soporte de CQDs, la actividad del Pt depositado cambió sustancialmente debido a una posible mejor distribución del metal sobre la superficie del electrodo, lo que se puede relacionar posiblemente con una mayor área electroactiva debido a la presencia del soporte carbonoso, que promueve una mayor actividad superficial del Pt electrodepositado por la técnica CV, la cual mostró una dependencia con el tipo de CQDs empleado.

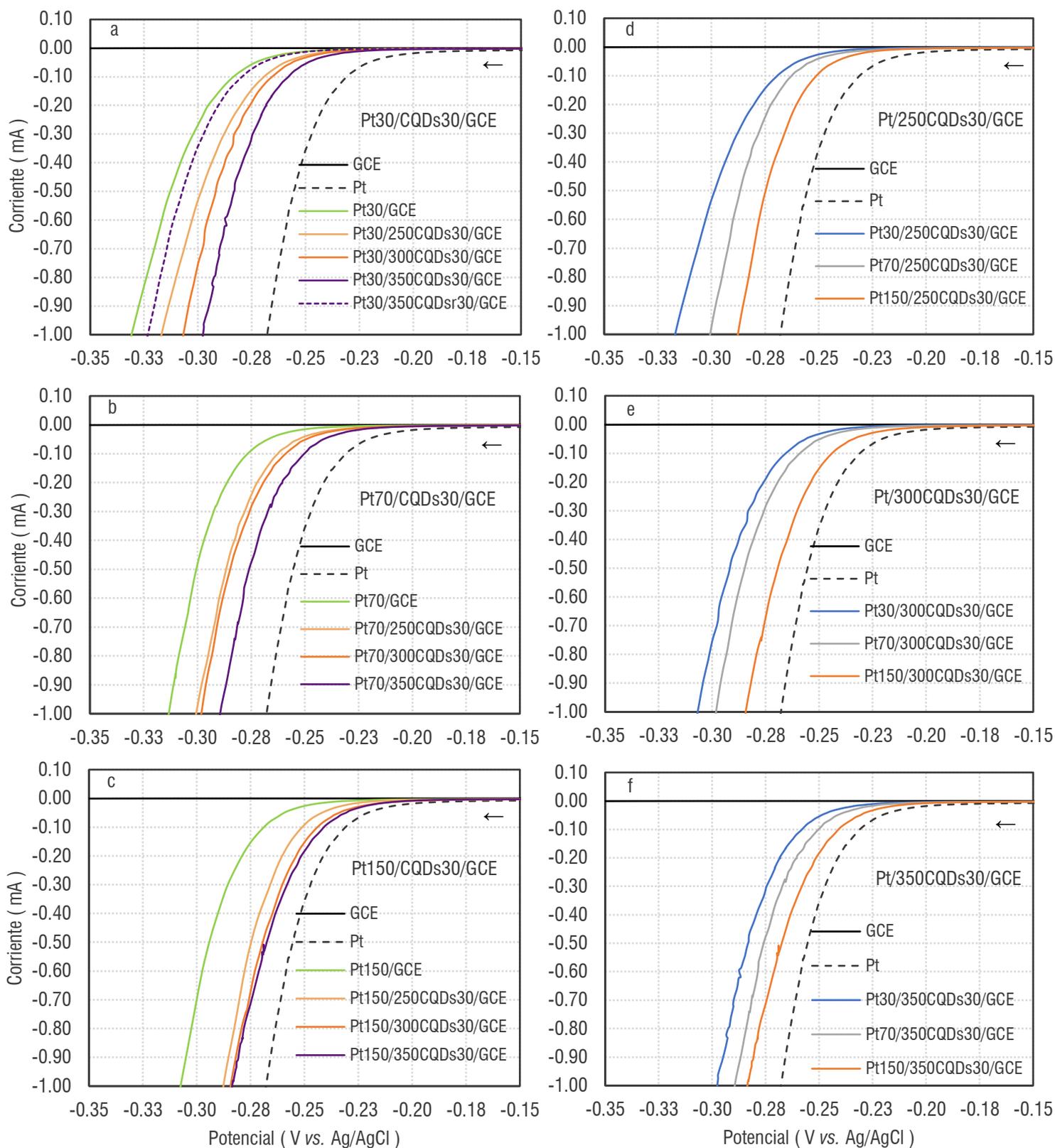


Figura 28. Curvas LSV representativas para HER, sobre electrodos analizados (a) Pt30/CQDs30/GCE, (b) Pt70/CQDs30/GCE, (c) Pt150/CQDs30/GCE, (d) Pt/250CQDs30/GCE, (e) Pt/300CQDs30/GCE y (f) Pt/350CQDs30/GCE, a partir de CQDs en medio de reacción, en 0.50 M H₂SO₄ y 0.1 M KCl a 5 mV/s.

4.4.1 Efecto del número de ciclos de electrodeposición de Pt sobre los electrocatalizadores en la reacción HER.

Se observaron cambios en el valor de potencial medido a -0.10 mA, cuando se modificó el número de barridos de electrodeposición de Pt (ver figura 29b); encontrándose que a mayor cantidad de Pt depositada se producía un desplazamiento hacia valores positivos de este sobre potencial, observación evidenciada con mayor claridad sobre el potencial de comparación a -0.10 mA (ver tabla 12). En esta figura, se hace claro que el Pt/350CQDs30/GCE mostró el mejor sobrepotencial de reacción de los tres electrocatalizadores preparados, y para las tres cantidades de Pt analizadas. Este sobrepotencial, también mostró una dependencia con la cantidad de Pt electrodepositada, esto se puede explicar, considerando que la estructura del Pt, se modifica con el incremento en la cantidad de barridos CV y a diferencia de la reacción MOR, en el rango de barridos evaluados no mostró un comportamiento asintótico en el valor de potencial. Esto indica que la influencia del soporte de CQDs tienen un efecto sinérgico que puede soportar una mayor cantidad de Pt sin comenzar a evidenciar un comportamiento similar al de una acumulación excesiva de Pt sobre la superficie del electrodo, haciéndolo más semejante a la del electrodo de Pt por lo que la energía necesaria para llevar a cabo la reacción electroquímica iría adquiriendo un valor más parecido y correspondiente al electrodo de comparación de Pt.

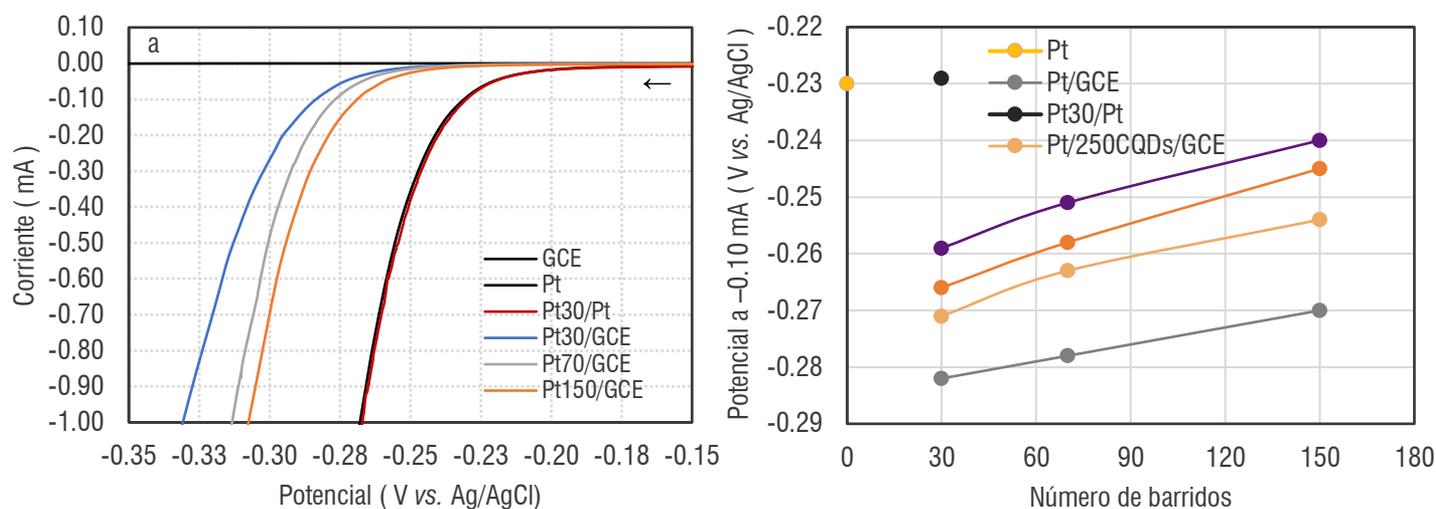


Figura 29. (a) Curvas LSV representativas para HER, sobre electrodos analizados de GCE, Pt, Pt30/Pt y Pt/GCE. Mediciones de potencial a -0.10 mA sobre curvas LSV sobre electrodos compuestos preparados Pt/CQDs30/GCE a partir de CQDs en medio de reacción como función del número de barridos de electrodeposición de Pt, en 0.50 M H_2SO_4 y 0.1 M KCl a 5 mV/s.

Como conclusión de esta etapa de la investigación se puede decir que controlando el número de barridos de electrodeposición de Pt sobre el electrodo CQDs/GCE se pudo controlar la actividad del electrodo (valor de sobrepotencial a -0.10 mA) en la reacción HER. El mejor sobrepotencial de reacción se alcanzó al realizar el mayor número de barridos de Pt (150 barridos) para los tres tipos de electrodos Pt150/250CQDs30/GCE ($E_{-0.100mA} = -0.254$ V), Pt150/300CQDs30/GCE ($E_{-0.10mA} = -0.245$ V), y Pt150/350CQDs30/GCE ($E_{-0.10mA} = -0.240$ V), con una mejora relativa respecto al electrodo de comparación Pt150/GCE ($E_{-0.100mA} = -0.270$ V) de $((-0.270 + 0.254) / -0.270) \times 100 = 5.93$ % en el sobrepotencial a 10 mA para Pt150/250CQDs30/GCE, 9.26 % para Pt150/300CQDs30/GCE y de 11.11 % para el electrocatalizador Pt150/350CQDs30/GCE.

Como resultado, la metodología propuesta permitió determinar las condiciones para conformar electrodos compuestos, del tipo Pt/CQDs/GCE, con un sobrepotencial de reacción controlable para el sistema HER, propiedad útil de acuerdo con el tipo de electrocatalizador requerido. Además, se pudo preparar un electrodo con una alta

actividad, respecto a los electrodos de comparación de Pt/GCE y Pt. La tabla 12, expone la comparación de los parámetros electroquímicos obtenidos para los electrocatalizadores analizados y su comparación con electrocatalizadores similares reportados.

Tabla 12. Comparación de sobrepotencial a -0.10 mA para la reacción HER sobre electrocatalizadores preparados en este trabajo, con otros trabajos reportados ($n = 3$).

Electrodo	E (-0.10 mA) (V vs. Ag/AgCl)	Mejora ^a (%)	Referencia
Pt	-0.230	0.00	Este trabajo
Pt30/Pt	-0.229	0.43	Este trabajo
Pt30/GCE	-0.282	0.00	Este trabajo
Pt70/GCE	-0.278	1.42	Este trabajo
Pt150/GCE	-0.270	4.26	Este trabajo
Pt30/250CQDs30/GCE	-0.271	3.90	Este trabajo
Pt70/250CQDs30/GCE	-0.263	5.40	Este trabajo
Pt150/250CQDs30/GCE	-0.254	5.93	Este trabajo
Pt30/300CQDs30/GCE	-0.266	5.67	Este trabajo
Pt70/300CQDs30/GCE	-0.258	7.19	Este trabajo
Pt150/300CQDs30/GCE	-0.245	9.26	Este trabajo
Pt30/350CQDs30/GCE	-0.259	8.16	Este trabajo
Pt70/350CQDs30/GCE	-0.251	9.71	Este trabajo
Pt150/350CQDs30/GCE	-0.240	11.11	Este trabajo
Pd/RCQDs/GCE	0.252 ^b	–	Javan et al., 2019
Pd/GCE	0.162 ^b	–	Javan et al., 2019
NiCu/GCE	-0.310 ^c	–	Javan et al., 2020
NiCu/RCQDs/GCE	-0.200 ^c	–	Javan et al., 2020
PtNi/rGO/GCE	-0.092 ^c	–	Javan et al., 2020
Pt/C	-0.1990	–	Xiao et al., 2020
Pt/CQDs/Grafito-C-400	-0.1991	–	Xiao et al., 2020
Pt/CQDs/Grafito	-0.1990	–	Xiao et al., 2020

(a) Calculada como $((E_{Pt-n/GCE} - E_{Pt-n/CQDs/GCE}) / E_{Pt-n/CQDs/GCE}) \times 100$, con n el número de ciclos. (b) E_{inicio} . (c) V vs. RHE.

Como resultado de la evaluación de los electrocatalizadores en las reacciones MOR y HER, la tabla 13, resume las condiciones más importantes para la preparación de los electrocatalizadores basados en puntos cuánticos de carbono y platino, mediante la electrodeposición por voltamperometría cíclica, indicándose solventes, y condiciones electroquímicas de preparación y tiempo asociado a esta metodología, datos que se constituyen en un insumo útil para las métricas a considerar en la **Química Verde**. Este es un referente para comparar de forma futura, las diferentes metodologías de preparación de electrocatalizadores similares utilizadas por el grupo de investigación y poder conceptualizar los aspectos cuantitativos reales de la ejecución de este proceso.

Tabla 13. Condiciones adecuadas de preparación de electrocatalizadores Pt/CQDs/GCE basados en CQDs y Pt.

Condiciones de electrodeposición de CQDs		Condiciones de electrodeposición de Pt	
Parámetro	Condiciones propuestas	Parámetro	Condiciones propuestas
Suspensión de CQDs	1.0 mg/mL, para 250CQDs 1.0 mg/mL, para 300CQDs 1.0 mg/mL, para 350CQDs	Requerimiento de agua de lavado de celda	40.0 mL
Electrodeposición de CQDs	-1.2 a 0.5 V vs. Ag/AgCl 25 mV/s 30 barridos	Electrodeposición de Pt	-1.0 a 0.5 V vs. Ag/AgCl 50 mV/s 30, 50 y 150 barridos
Requerimiento de agua y KCl	Agua tipo 1, 25.00 mL 0.1 M KCl/H ₂ O	Requerimiento de agua y K ₂ [PtCl ₆]	Agua tipo 1, 25.00 mL 2 mM K ₂ [PtCl ₆]/0.1 M KCl
Tiempo total requerido para electrodeposición de CQDs	4088.7 s, para 30 barridos	Tiempo total requerido para electrodeposición de Pt	1802.7 s, para 30 barridos 4203.6 s, para 70 barridos 9005.3 s, para 150 barridos

Capítulo 5. Conclusiones

Se estableció una ruta de síntesis de nanopartículas de tres tipos puntos cuánticos de carbono (CQDs), utilizando procesos de carbonización y exfoliación asistida por ultrasonido en medio acuoso. Los ensayos realizados permitieron definir las condiciones más adecuadas para la obtención de CQDs, considerando la naturaleza del solvente, tiempo de tratamiento con ultrasonido, concentración de biocarbón, método de remoción de solvente, tiempo total requerido y parámetros preliminares para la evaluación de la Química Verde, con el objetivo de mejorar los rendimientos de obtención de CQDs. Encontrándose que para una cantidad de entre 20.7–70.9 g del residuo agroindustrial de café seco, el tratamiento térmico a 250 °C, 300 °C y 350 °C con una rampa de 10 °C/min, con un tiempo de permanencia de 6 h permite la obtención de tres tipos de biocarbón biocarbón250, biocarbón300 y biocarbón350, los cuales pueden ser utilizados en la síntesis por exfoliación asistida por ultrasonido con una concentración de 1.5 g/100 mL durante 3 h, por un ciclo de síntesis; para obtener tres tipos de nanopartículas rotuladas como 250CQDs, 300CQDs y 350CQDs en suspensión acuosa y con un rendimiento en base seca a partir del biocarbón de, $0.895 \pm 0.028 \%$ y $1.308 \pm 0.031 \%$, respectivamente.

Se determinaron las condiciones para estructurar 9 electrocatalizadores del tipo Pt/CQDs/GCE, basados en tres tipos de CQDs (250CQDs, 300CQDs y 350CQDs) y 3 diferentes cantidades de platino controladas por el número de barridos, utilizando la técnica electroquímica de voltamperometría cíclica en medio acuoso. Se realizó el seguimiento del proceso de electrodeposición a partir de las curvas de voltamperometría cíclica tanto para la electrodeposición de los CQDs sobre el electrodo GCE como de la electrodeposición de Pt sobre los electrodos CQDs/GCE y GCE. Se evaluó el efecto de la presencia y tipo de soporte sobre el proceso electroquímico, lo que permitió determinar las condiciones más adecuadas de preparación de los electrocatalizadores basándose en la evaluación sobre las reacciones MOR y HER. Encontrándose se puede utilizar un rango de -1.2 a 0.5 V vs. Ag/AgCl, a 25 mV/s y 30 barridos para la electrodeposición de CQDs sobre un electrodo GCE, mientras que para la electrodeposición de Pt fue efectivo el rango -1.0 a 0.5 V vs. Ag/AgCl, a 50 mV/s y 30, 70 y 150 barridos para la electrodeposición de Pt sobre un electrodo con soporte CQDs/GCE o no soportado del tipo GCE.

Se evaluó el desempeño electroquímico de los diferentes electrocatalizadores conformados mediante técnicas electroquímicas, sobre el sistema de reacción de oxidación de metanol (MOR) y la reacción de evolución de hidrógeno HER. El efecto de la cantidad de Pt, el tipo de nanopartícula carbonosa y el método de preparación de los CQDs, fueron determinados a partir de las mediciones de los principales parámetros de seguimiento para cada una de las reacciones. Se encontró que para los 9 electrocatalizadores, la presencia de los CQDs produjo una mejora en el desempeño de estos sobre las dos reacciones de evaluación, y sus propiedades pudieron ser controladas de acuerdo con las condiciones de preparación del electrocatalizador.

Para la reacción MOR, todos los electrocatalizadores Pt/CQDs/GCE propuestos evidenciaron una mejora en la actividad y la tolerancia respecto al electrodo de comparación Pt/GCE, esta mejora dependió principalmente del tipo de CQDs empleado como soporte y la cantidad de platino empleada. Cuantitativamente, el electrodo conformado con mejor tolerancia al envenenamiento mostró una mejora de 1.372 veces para el electrodo Pt150/350CQDs30/GCE, seguido de los electrodos Pt150/300CQDs30/GCE y Pt150/250CQDs30/GCE, los dos con una mejora de 1.363 veces sobre el electrodo de comparación Pt/GCE, mientras que en la actividad de los electrocatalizadores se obtuvo una mejora máxima de 5.145 veces para Pt30/250CQDs30/GCE, 4.296 para Pt30/300CQDs30/GCE y 3.441 veces para Pt30/350CQDs30/GCE respecto a los electrodos sin soporte carbonoso Pt/GCE en cada caso.

Para la reacción HER, todos los electrocatalizadores Pt/CQDs/GCE propuestos evidenciaron una mejora en el sobrepotencial evaluado a -0.10 mA, respecto al electrodo de comparación Pt/GCE, esta mejora dependió principalmente del tipo de CQDs empleado y la cantidad de platino empleada. Cuantitativamente, los electrodos que mostraron una mejora en el valor de sobrepotencial fueron los preparados utilizando las nanopartículas 350CQDs, evidenciando los valores más altos de mejoras con un 8.16 % para Pt30/350CQDs30/GCE, 9.71 % para Pt70/350CQDs30/GCE y 11.11 % en Pt150/350CQDs30/GCE.

Referencias

- Ahmad, M., Lee, S. S., Dou, X., Mohan, D., Sung, J. K., Yang, J. E., & Ok, Y. S. (2012). Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. *Bioresource Technology*, *118*, 536–544. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.05.042>
- Alivisatos, A. P. (1996). Jp9535506.Pdf. *J. Phys. Chem.*, *3654*(95), 13226–13239.
- ASTM International. (2007). Standard test method for chemical analysis of wood charcoal. *ASTM International*, *D1762-84*, 1–2. <https://doi.org/10.1520/D1762-84R07>
- Atabaev, T. S. (2018). Doped carbon dots for sensing and bioimaging applications: A minireview. *Nanomaterials*, *8*(5). <https://doi.org/10.3390/nano8050342>
- Basu, P. (2013). Chp. 04: Torrefaction. In *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812992-0/00004-2>
- Bhattacharya, A., Chatterjee, S., Prajapati, R., & Mukherjee, T. K. (2015). Size-dependent penetration of carbon dots inside the ferritin nanocages: Evidence for the quantum confinement effect in carbon dots. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *17*(19), 12833–12840. <https://doi.org/10.1039/c5cp00543d>
- Bockris, J. O., & Potter, E. C. (1952). The Mechanism of the Cathodic Hydrogen Evolution Reaction. *Journal of The Electrochemical Society*, *99*(4), 169. <https://doi.org/10.1149/1.2779692>
- Bunazawa, H., & Yamazaki, Y. (2009). Ultrasonic synthesis and evaluation of non-platinum catalysts for alkaline direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, *190*(2), 210–215. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.01.077>
- Chen, Z., Qing, H., Zhou, K., Sun, D., & Wu, R. (2020). Metal-organic framework-derived nanocomposites for electrocatalytic hydrogen evolution reaction. *Progress in Materials Science*, *108*(November 2019), 100618. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100618>
- Collazos-Romo, A.-L. (2011). Proceso de certificación de la unidad productiva la sultana de la Universidad del Cauca, municipio de Timbío. In *Universidad del Cauca* (p. 89). [http://repositorio.unicauca.edu.co:8080/bitstream/handle/123456789/760/PROCESO DE CERTIFICACIÓN DE LA UNIDAD PRODUCTIVA LA SULTANA DE LA UNIVERSIDAD DEL CAUCA%2C MUNICIPIO DE TIMBIO.pdf?sequence=1&isAllowed=y](http://repositorio.unicauca.edu.co:8080/bitstream/handle/123456789/760/PROCESO%20DE%20CERTIFICACION%20DE%20LA%20UNIDAD%20PRODUCTIVA%20LA%20SULTANA%20DE%20LA%20UNIVERSIDAD%20DEL%20CAUCA%20MUNICIPIO%20DE%20TIMBIO.pdf?sequence=1&isAllowed=y)
- Das, P., Bhattacharyya, S. K., Banerji, P., & Das, N. C. (2021a). Acoustic cavitation assisted synthesis and characterization of photoluminescent carbon quantum dots for biological applications and their future prospective. *Nano-Structures and Nano-Objects*, *25*, 100641. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2020.100641>
- Debe, M. K. (2012). Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells. *Nature*, *486*(7401), 43–51. <https://doi.org/10.1038/nature11115>
- Dillon, R., Srinivasan, S., Aricò, A. S., & Antonucci, V. (2004). International activities in DMFC R&D: Status of technologies and potential applications. *Journal of Power Sources*, *127*(1–2), 112–126.

<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.09.032>

- Domingues, R. R., Trugilho, P. F., Silva, C. A., De Melo, I. C. N. A., Melo, L. C. A., Magriotis, Z. M., & Sánchez-Monedero, M. A. (2017). Properties of biochar derived from wood and high-nutrient biomasses with the aim of agronomic and environmental benefits. *PLoS ONE*, *12*(5), 1–19. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0176884>
- Duan, H., Wang, D., & Li, Y. (2015). Green chemistry for nanoparticle synthesis. *Chemical Society Reviews*, *44*(16), 5778–5792. <https://doi.org/10.1039/c4cs00363b>
- Fan, L., Tu, Z., & Chan, S. H. (2021). Recent development of hydrogen and fuel cell technologies: A review. *Energy Reports*, *7*, 8421–8446. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2021.08.003>
- Fletcher, S. (2009). Tafel slopes from first principles. *Journal of Solid State Electrochemistry*, *13*(4), 537–549. <https://doi.org/10.1007/s10008-008-0670-8>
- Gmünder, S., Toro, C., Rojas Acosta, J. M., Rodríguez-Valencia, N., Restrepo, G., Barrera, J., Humbert, S., Rojas, D., Puerto, M., Gaitán, A., Suppen, N., & López-Hernández, F. (2020). Huella Ambiental del Café en Colombia. In *Documento guía* (Versión 1.). <https://doi.org/10.38141/cenbook-0007>
- Hernández-Escalante, H., Prada-Ordúz, J., Lesmes-Zapata, H. J., Ruíz-Cardona, M. C., & Ortega-Duarte, M. (2005). *Atlas del Potencial Eenergético de la Biomasa Residual en Colombia*. UPME, IDEAM, Colciencias, UIS. <http://bdigital.upme.gov.co/handle/001/1058>
- Hoang, V. C., Dave, K., & Gomes, V. G. (2019). Carbon quantum dot-based composites for energy storage and electrocatalysis: Mechanism, applications and future prospects. *Nano Energy*, *66*(September). <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.104093>
- Holstein, W. L., & Rosenfeld, H. D. (2005). In-situ X-ray absorption spectroscopy study of Pt and Ru chemistry during methanol electrooxidation. *Journal of Physical Chemistry B*, *109*(6), 2176–2186. <https://doi.org/10.1021/jp048955h>
- Javan, H., Asghari, E., & Ashassi-Sorkhabi, H. (2019). Fabrication and electrochemical kinetics studies of reduced carbon quantum dots- supported palladium nanoparticles as bifunctional catalysts in methanol oxidation and hydrogen evolution reactions. *Synthetic Metals*, *254*(June), 153–163. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2019.06.006>
- Javan, H., Asghari, E., Ashassi-Sorkhabi, H., & Moradi-Haghighi, M. (2020). Nickel nanoparticles decorated on carbon quantum dots as a novel non-platinum catalyst for methanol oxidation; a green, low-cost, electrochemically-synthesized electrocatalyst. *Chemical Engineering Science*, *217*, 115534. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.115534>
- Javan, H., Asghari, E., & Ashassi-Sorkhabi, H. (2021). Design of new anodic bimetallic nanocatalyst composed of Ni–Cu supported by reduced carbon quantum dots for the methanol oxidation reaction. *Diamond and Related Materials*, *115*(February), 108348. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108348>
- Joghee, P., Malik, J. N., Pylypenko, S., & O’Hayre, R. (2015). A review on direct methanol fuel cells–In the perspective of energy and sustainability. In *MRS Energy & Sustainability* (Vol. 2, Issue 1). <https://doi.org/10.1557/mre.2015.4>
- Jung, G. Bin, Tu, C. H., Chi, P. H., Su, A., Weng, F. B., Lin, Y. T., Chiang, Y. C., Lee, C. Y., & Yan, W. M. (2009). Investigations of flow field designs in direct methanol fuel cell. *Journal of Solid State Electrochemistry*, *13*(9), 1455–1465. <https://doi.org/10.1007/s10008-008-0722-0>
- Kamaroddin, M. F. A., Sabli, N., & Abdullah, T. A. T. (2018). Hydrogen Production by Membrane Water Splitting Technologies. *Advances In Hydrogen Generation Technologies*. <https://doi.org/10.5772/intechopen.76727>
- Kang, C., Huang, Y., Yang, H., Yan, X. F., & Chen, Z. P. (2020). *A Review of Carbon Dots Produced from Biomass Wastes*. 1–24.
- Keiluweit, M., Nico, P. S., Johnson, M. G., & KLEBER, M. (2010). Dynamic Molecular Structure of Plant Biomass-

- derived Black Carbon(Biochar)- Supporting Information -. *Environ. Sci. Technol.*, 44(4), 1247–1253. 10.1021/es9031419
- Li, W., Liu, Y., Wang, B., Song, H., Liu, Z., Lu, S., & Yang, B. (2019). Kilogram-scale synthesis of carbon quantum dots for hydrogen evolution, sensing and bioimaging. *Chinese Chemical Letters*, 30(12), 2323–2327. <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2019.06.040>
- Li, W., Wei, Z., Wang, B., Liu, Y., Song, H., Tang, Z., Yang, B., & Lu, S. (2020). Carbon quantum dots enhanced the activity for the hydrogen evolution reaction in ruthenium-based electrocatalysts. *Materials Chemistry Frontiers*, 4(1), 277–284. <https://doi.org/10.1039/c9qm00618d>
- Liu, Y., Huang, H., Cao, W., Mao, B., Liu, Y., & Kang, Z. (2020). Advances in carbon dots: From the perspective of traditional quantum dots. *Materials Chemistry Frontiers*, 4(6), 1586–1613. <https://doi.org/10.1039/d0qm00090f>
- Luo, C., Yang, J., Li, J., He, S., Meng, B., Shao, T., Zhang, Q., Zhang, D., & Zhou, X. (2020). Green synthesis of Au@N-CQDs@Pd core-shell nanoparticles for enhanced methanol electrooxidation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 873, 114423. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114423>
- Mandal, S., & Das, P. (2022a). Are carbon dots worth the tremendous attention it is getting: Challenges and opportunities. *Applied Materials Today*, 26, 101331. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2021.101331>
- McNicol, B. D., Rand, D. A. J., & Williams, K. R. (1999). Direct methanol-air fuel cells for road transportation. *Journal of Power Sources*, 83(1–2), 15–31. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00244-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00244-X)
- McNicol, B. D., Rand, D. A. J., & Williams, K. R. (2001). Fuel cells for road transportation purposes — yes or no? *Journal of Power Sources*, 100(1–2), 47–59. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00882-5](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00882-5)
- Morales-Guio, C. G., Stern, L. A., & Hu, X. (2014). Nanostructured hydrotreating catalysts for electrochemical hydrogen evolution. *Chemical Society Reviews*, 43(18), 6555–6569. <https://doi.org/10.1039/c3cs60468c>
- Namdari, P., Negahdari, B., & Eatemadi, A. (2017). Synthesis, properties and biomedical applications of carbon-based quantum dots: An updated review. *Biomedicine and Pharmacotherapy*, 87(88), 209–222. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2016.12.108>
- Nielsen, S. (2010). *Food Analysis* (S. S. Nielsen (ed.); 4th Edition). Springer US. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1478-1>
- Okajima, K., Nabekura, K., Kondoh, T., & Sudoh, M. (2005). Degradation Evaluation of Gas-Diffusion Electrodes for Oxygen-Depolarization in Chlor-Alkali Membrane Cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(8), D117. <https://doi.org/10.1149/1.1938006>
- Pan, D., Li, X., & Zhang, A. (2018). Platinum assisted by carbon quantum dots for methanol electro-oxidation. *Applied Surface Science*, 427, 715–723. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.09.060>
- Ramos, Luisa., Ramírez, E., Miranda, C. (2022). Aprovechamiento de la cascarilla de café para la elaboración de un Catalizador Ecológico y su aplicación en la Reacción de Acetilación del Glicerol. Trabajo de grado, Programa de Química. Universidad del Cauca
- Radhakrishnan, T., & Sandhyarani, N. (2017). Three dimensional assembly of electrocatalytic platinum nanostructures on reduced graphene oxide – An electrochemical approach for high performance catalyst for methanol oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(10), 7014–7022. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.12.132>
- Rajkovich, S., Enders, A., Hanley, K., Hyland, C., Zimmerman, A. R., & Lehmann, J. (2012a). Corn growth and nitrogen nutrition after additions of biochars with varying properties to a temperate soil. *Biology and Fertility of Soils*, 48(3), 271–284. <https://doi.org/10.1007/s00374-011-0624-7>
- Rajkovich, S., Enders, A., Hanley, K., Hyland, C., Zimmerman, A. R., & Lehmann, J. (2012b). Corn growth and nitrogen nutrition after additions of biochars with varying properties to a temperate soil. *Biology and Fertility of Soils*, 48(3), 271–284. <https://doi.org/10.1007/s00374-011-0624-7>

- Rodriguez, J. A., Lustosa Filho, J. F., Melo, L. C. A., de Assis, I. R., & de Oliveira, T. S. (2022). Classifying the potential of biochars from agricultural and industrial waste for the recovery of Fe and Mg mining tailings. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 161(July 2021). <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105383>
- Rodríguez Valencia, N., & Zambrano Franco, D. (2010). Los subproductos del café: fuente de energía renovable. *Avances Técnicos Cenicafe*, 3, 8. <http://biblioteca.cenicafe.org/bitstream/10778/351/1/avt0393.pdf>
- Rogers, B., Pennathur, S., & Adams, J. (2011). *Nanotechnology Understanding Small systems* (CRC Press (ed.); 2nd ed.). Taylor and Francis Group.
- Sha, R., Solomon Jones, S., & Badhulika, S. (2019). Controlled synthesis of platinum nanoflowers supported on carbon quantum dots as a highly effective catalyst for methanol electro-oxidation. *Surface and Coatings Technology*, 360(October 2018), 400–408. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.12.127>
- Shaik, S. A., Sengupta, S., Varma, R. S., Gawande, M. B., & Goswami, A. (2021). Syntheses of N-Doped Carbon Quantum Dots (NCQDs) from Bioderived Precursors: A Timely Update. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 9(1), 3–49. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c04727>
- Singh, B., Dolk, M. M., Shen, Q., & Camps-Arbestain, M. (2017). Biochar pH, electrical conductivity and liming potential. *Biochar: A Guide to Analytical Methods*, June 2018, 23–38. <https://ebooks.publish.csiro.au/content/ISBN/9781486305100>
- Sousa, H. B. A., Martins, C. S. M., & Prior, J. A. V. (2021). You don't learn that in school: An updated practical guide to carbon quantum dots. *Nanomaterials*, 11(3), 1–88. <https://doi.org/10.3390/nano11030611>
- Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S. B. T., & Ruoff, R. S. (2007). Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 45(7), 1558–1565. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.034>
- Stoychev, D., Papoutsis, A., Kelaidopoulou, A., Kokkinidis, G., & Milchev, A. (2001). Electrodeposition of platinum on metallic and nonmetallic substrates - Selection of experimental conditions. *Materials Chemistry and Physics*, 72(3), 360–365. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(01\)00337-6](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(01)00337-6)
- Suresh, S. (2013). Semiconductor Nanomaterials, Methods and Applications: A Review. *Nanoscience and Nanotechnology*, 3(3), 62–74. <https://doi.org/10.5923/j.nn.20130303.06>
- Tian, L., Li, Z., Wang, P., Zhai, X., Wang, X., & Li, T. (2021). Carbon quantum dots for advanced electrocatalysis. *Journal of Energy Chemistry*, 55, 279–294. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.06.057>
- Tong, Y., Yan, X., Liang, J., & Dou, S. X. (2021). Metal-Based Electrocatalysts for Methanol Electro-Oxidation: Progress, Opportunities, and Challenges. *Small*, 17(9). <https://doi.org/10.1002/smll.201904126>
- Tu, W., Sun, Y., Wu, D., Wang, H., Huang, H., Shao, M., Liu, Y., & Kang, Z. (2019). Cobalt oxyhydroxide and carbon dots modified by platinum as superior electrocatalyst for methanol oxidation. *Materials Chemistry and Physics*, 225(September 2018), 64–71. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.12.066>
- Varma, R. S. (2016). Greener and sustainable trends in synthesis of organics and nanomaterials. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 4(11), 5866–5878. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01623>
- Xu, X., Ray, R., Gu, Y., Ploehn, H. J., Gearheart, L., Raker, K., & Scrivens, W. A. (2004). Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments. *Journal of the American Chemical Society*, 126(40), 12736–12737. <https://doi.org/10.1021/ja040082h>
- Xiao, H., Zhang, J., Zhao, M., Ma, J., Li, Y., Hu, T., Zheng, Z., Jia, J., & Wu, H. (2020). Electric field-assisted synthesis of Pt, carbon quantum dots-co-loaded graphene hybrid for hydrogen evolution reaction. *Journal of Power Sources*, 451(November 2019). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.227770>
- Zhang, L., Xiao, J., Wang, H., & Shao, M. (2017). Carbon-Based Electrocatalysts for Hydrogen and Oxygen Evolution Reactions. *ACS Catalysis*, 7(11), 7855–7865. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b02718>
- Zhao, B., O'Connor, D., Zhang, J., Peng, T., Shen, Z., Tsang, D. C. W., & Hou, D. (2018). Effect of pyrolysis

temperature, heating rate, and residence time on rapeseed stem derived biochar. *Journal of Cleaner Production*, 174, 977–987. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.013>

Zhuo, S., Shao, M., & Lee, S. (2012). Upconversion and downconversion fluorescent graphene quantum dots: ultrasonic preparation and photocatalysis. *ACS Nano* 2012. 28:(6) 2, 1059–1064. <https://doi.org/10.1021/nn2040395>

Anexos

A1. Sección experimental

A1-1 Mediciones de análisis termogravimétrico (TGA).

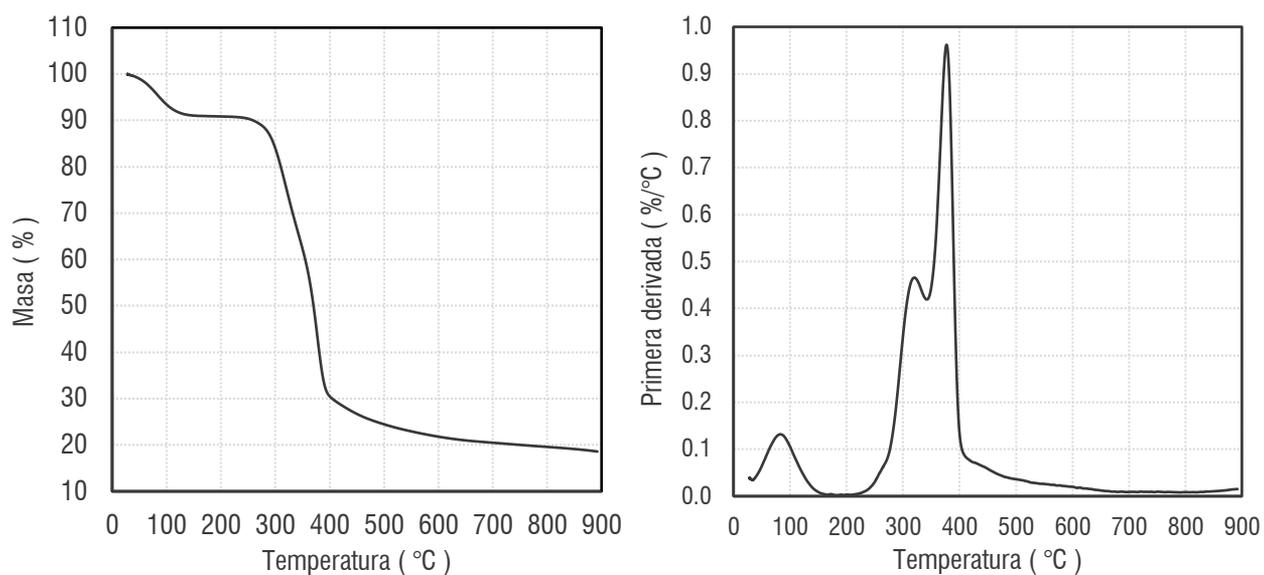


Figura A1-1. (a) Termograma de residuo agroindustrial de café y (b) primera derivada del termograma obtenido, medidos en un rango de temperatura de 25–900 °C a 20 °C/min en atmósfera de nitrógeno (Ramos et al., 2022).