



UNIVERSIDAD DE QUINTANA ROO
DIVISIÓN DE CIENCIAS E INGENIERÍA

TÍTULO

**SÍNTESIS VERDE DE NANOPARTÍCULAS DE PT A PARTIR DE
EXTRACTOS DE BROSIMUM ALICASTRUM (ÁRBOL DE RAMÓN)
PARA APLICACIONES EN GENERACIÓN DE ENERGÍA**

TESIS

**PARA OBTENER EL GRADO DE
INGENIERO EN SISTEMAS DE ENERGÍA**

PRESENTA

JOSÉ ENRIQUE CILIA CHALE

DIRECTORA DE TESIS

DRA. BEATRIZ ESCOBAR MORALES

ASESORES

DR. GLISERIO ROMELI BARBOSA POOL
DR. JAIME SILVERIO ORTEGÓN AGUILAR
DR. JOSÉ HERNÁNDEZ RODRÍGUEZ
DR. JAVIER VÁZQUEZ CASTILLO



**UNIVERSIDAD DE
QUINTANA ROO**
**CONTROL ESCOLAR
TITULACIONES**



CHETUMAL QUINTANA ROO, MÉXICO, ABRIL DE 2019



UNIVERSIDAD DE QUINTANA ROO
DIVISIÓN DE CIENCIAS E INGENIERÍA

TRABAJO DE TESIS TITULADO
"SÍNTESIS VERDE DE NANOPARTÍCULAS DE PT A PARTIR DE EXTRACTOS DE
BROSIMUM ALICASTRUM (ÁRBOL DE RAMÓN) PARA APLICACIONES EN
GENERACIÓN DE ENERGÍA"

ELABORADO POR
JOSÉ ENRIQUE CILIA CHALE

BAJO SUPERVISIÓN DEL COMITÉ DE ASESORÍA Y APROBADO COMO REQUISITO PARCIAL
PARA OBTENER EL GRADO DE:
INGENIERO EN SISTEMAS DE ENERGÍA

COMITÉ DE TESIS

DIRECTORA:

DRA. BEATRIZ ESGOBAR MORALES

ASESOR:

DR. GLISERIO ROMELI BARBOSA POOL

ASESOR:

DR. JAIME SILVERIO ORTEGÓN AGUILAR

ASESOR:

DR. JOSÉ HERNÁNDEZ RODRÍGUEZ

ASESOR:

DR. JAVIER VÁZQUEZ CASTILLO



**UNIVERSIDAD DE
QUINTANA ROO
CONTROL ESCOLAR
TITULACIONES**



CHETUMAL QUINTANA ROO, MÉXICO, ABRIL DE 2019

INDICE

RESUMEN	4
INTRODUCCIÓN	5
OBJETIVOS.....	7
OBJETIVO GENERAL	7
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	7
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES.....	8
1. Biomasa.....	8
1.1 Residuos aprovechables para la generación de energía en la península de Yucatán	9
1.1.1 <i>Brosimum alicastrum</i>	11
1.2 Métodos de extracción	12
1.2.1 Maceración.....	13
1.2.2 Aplicación de los extractos	14
1.3 Estado del arte de las NPs de Pt por síntesis verde.....	15
1.4 Soportes de carbono.....	20
1.5 <i>B. alicastrum</i> como precursor de soportes de carbono	25
1.6 Importancia del platino en celdas de combustible tipo PEM.	26
CAPÍTULO 2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	28
2.1 Espectroscopia ultravioleta-visible (uv-vis).....	28
2.2 Difracción de rayos x	30
2.3 Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).....	32
2.4 Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	34
2.5 Caracterización electroquímica.....	35
2.5.1 Voltamperometría cíclica.....	35
CAPÍTULO 3 EXPERIMENTACIÓN Y RESULTADOS	38
3.1 Preparación del extracto y síntesis de NPs Pt	38
3.2 UV-Vis.....	40
3.3 Difracción de Rayos X	42
3.4 TEM	44
3.5 FT-IR.....	45
3.6 Voltamperometría cíclica	48
CONCLUSIONES	52
BIBLIOGRAFÍA	53

RESUMEN

La síntesis verde de nanopartículas utilizando extracto de plantas y sus diversas aplicaciones en la generación de energía ha aumentado significativamente su investigación en la era moderna. Entre los metales nobles, las nanopartículas de platino (NPs Pt) son de gran importancia debido a su propiedad catalítica y menor toxicidad. Uno de los objetivos de este trabajo es sintetizar NPs Pt utilizando extractos acuosos del árbol de ramón (*B. alicastrum*) como agente reductor, posteriormente soportar las NPs Pt sobre: 1) carbón vulcan funcionalizado y 2) en muestras de carbón obtenidas del mismo *B. alicastrum*. Los resultados de los análisis realizados mediante Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) mostraron que los grupos funcionales diversificados, como los carbohidratos y las proteínas presentes en el extracto de *B. alicastrum* son responsables de la reducción de los iones de la sal de platino (PtCl_4) a NPs Pt. Las NPs Pt se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX) donde su naturaleza cristalina mostró los picos (111), (200) y (220) correspondientes al Pt, resaltando la forma cubica con tamaño de cristal de aproximadamente de 6.5 a 10 nm, esta medición fue realizada mediante análisis de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) para observar el tamaño, forma y distribución de las NPs Pt. Cabe señalar, que este estudio tuvo como principal objetivo determinar la aplicación práctica de las NPs Pt metálicas en la generación de energía, realizándose voltamperometría cíclica de las muestras para determinar su actividad electroquímica y su futura aplicación en una celda de combustible tipo PEM.

INTRODUCCIÓN

La bioenergía es el resultado del uso de los combustibles de la biomasa para fines energéticos. Los productos secundarios en estado sólido, líquido y gaseoso son a menudo utilizados como portadores de energía y más tarde empleados para proveer calor, bioelectricidad o nuevamente como biocombustibles. Los biocombustibles se refieren específicamente a los combustibles obtenidos de la biomasa y que se usan en el sector de transporte también pueden ser utilizados para calefacción o en generadores de electricidad. Las especies anuales y perennes que son cultivadas específicamente para la producción de materiales energéticos en forma sólida, líquida o gaseosa son denominadas “plantaciones energéticas” [1]. Las plantaciones energéticas son importantes para las estrategias energéticas de largo plazo en el sentido de que pueden diseminarse lo suficiente, modificando considerablemente el patrón de suministro de energía a nivel mundial. Las especies de plantas que pueden ser usadas como plantaciones energéticas y posteriormente ser utilizadas con fines bioenergéticos son tan diversas que pueden crecer en cualquier parte del mundo [2]. Especies de bosques de madera tales como: el sauce, el balso, eucalipto, ramón entre otros son ampliamente usados como plantaciones energéticas [3]. La naturaleza produce la mayor parte de biomasa cada año por el proceso de fotosíntesis, de la cual el 75% pueden asignarse a carbohidratos [2]. Gran parte del aprovechamiento de dichos carbohidratos son empleados y utilizados en la nanotecnología para su aplicación en el sector energético.

La nanotecnología es la aplicación de la ciencia para controlar la materia a niveles nanométricos, el uso de la nanotecnología en el sector energético, tiene relación con la mejora de los sistemas de producción y almacenamiento de energía, en especial en energías limpias y renovables [4]. La manipulación de las condiciones de síntesis permite el control racional del tamaño y la forma de las nanopartículas (NPs) y provee los medios para adaptar las propiedades de los materiales a una aplicación específica [5]. Estas nanopartículas presentan propiedades muy

interesantes a escala macroscópica; entre ellas la conductividad eléctrica, las propiedades magnéticas, ópticas y de catálisis, propiedades que las hacen candidatas a innumerables aplicaciones en todos los campos de la tecnología [6].

Los procesos de síntesis han permitido el control preciso sobre los parámetros estructurales que gobiernan la formación de las NPs lo que ha permitido adaptar las propiedades de estos átomos a un uso específico. La síntesis y el ensamblado modular de NPs permiten explotar sus propiedades únicas, lo que puede llevar a nuevas aplicaciones en catálisis, electrónica, fotónica, magnetismo entre otros [7].

El uso de extractos de plantas proporciona una ruta biológicamente inspirada para la síntesis de NPs, que han recibido un gran interés en todo el mundo. La obtención biológica de NPs se denomina también como “síntesis verde”, donde es factible realizar la síntesis de NPs a partir del uso de biomasa de microorganismos, plantas o sus extractos y también mediante la participación de proteínas, azúcares, fenoles y otras enzimas. De esta forma la síntesis biológica representa una alternativa limpia, presumiblemente no tóxica, amigable con el medio ambiente y que además su uso en algunas ocasiones iguala o sobrepasa las expectativas de las NPs sintetizadas por métodos físicos y químicos, en cuanto a costo y calidad [8].

En este trabajo de tesis se contemplan 3 capítulos, de los cuales, el capítulo 1 hace referencia a la biomasa utilizada para los extractos, incluye la revisión bibliográfica actualizada de la síntesis verde de NPs Pt obtenidas con diferentes tipos de biomasa y distintas rutas de síntesis. En el capítulo 2 se describen las principales técnicas de caracterización implementadas en el proyecto, separadas en análisis de los extractos y estudios de las NPs Pt soportadas sobre carbones de *B. alicastrum*. Finalmente, el capítulo 3 muestra los resultados más relevantes de las caracterizaciones fisicoquímicas y electroquímicas realizadas a los materiales obtenidos, así como una discusión de los desempeños obtenidos.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar nanopartículas de Pt a partir de extractos obtenidos del *Brosimum alicastrum* y soportarlas sobre carbón para estudiar su actividad electroquímica.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Síntesis verde de nanopartículas de Pt utilizando extractos obtenidos de *B. alicastrum* como agente reductor.
- Soporte de las nanopartículas de Pt sobre carbón vulcan y sobre carbón obtenido del *B. alicastrum*.
- Caracterización fisicoquímica de los materiales sintetizados mediante la técnica de difracción de rayos X, FTIR y UV- vis.
- Caracterización morfológica mediante TEM para determinar el tamaño de las nanopartículas obtenidas de Pt mediante el extracto del *B. alicastrum* como agente reductor.
- Caracterización electroquímica de los materiales sintetizados utilizando voltamperometría cíclica.

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

1. Biomasa

La biomasa es aquella materia orgánica de origen vegetal o animal, incluyendo los residuos y desechos orgánicos, capaz de ser aprovechada energéticamente. Las plantas transforman la energía del sol en energía química a través de la fotosíntesis, y parte de esta energía queda almacenada en forma de materia orgánica [1]. La biomasa es una de las energías renovables que por sus ventajas ambientales y sociales se adapta mejor a un sistema sustentable de producción de energía; da impulso al crecimiento de la economía regional y local, al desarrollo científico, tecnológico e industrial [9]. La biomasa está compuesta por un sin fin de elementos, microorganismos y demás que constituyen un espacio geográfico y que actúan de diversas maneras afectándolo tanto positiva como negativamente.

Los recursos de biomasa se pueden clasificar en general en las siguientes categorías [10]:

- Cultivos y residuos agrícolas;
- Cultivos energéticos dedicados (especies herbáceas y arbóreas);
- Productos y residuos forestales;
- Residuos y subproductos de plantas de procesamiento de alimentos, piensos, fibra, madera y materiales [aserrín de serrerías, licor negro (un subproducto de la fabricación de papel), suero de queso (un subproducto de los procesos de fabricación de queso) y estiércol animal];
- Residuos y desechos post-consumo, como grasas, aceites, desechos de madera de construcción y demolición y otros desechos de madera urbana, desechos sólidos municipales y aguas residuales, y gases de vertedero.

En la figura 1 se observa el proceso de generación de la biomasa a partir de distintos residuos.

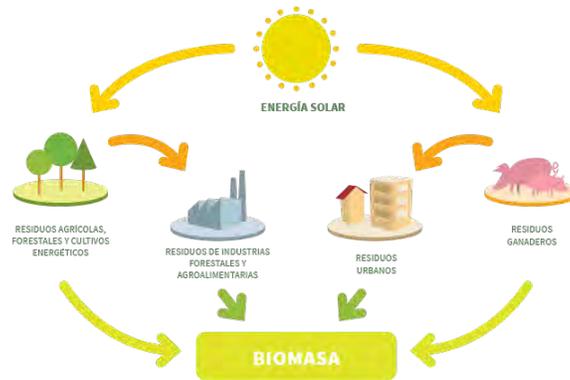


Figura 1 Proceso de generación de la biomasa [11].

Existen usos competitivos para los recursos de biomasa debido a su valor económico y ambiental. La biomasa puede usarse para generar energía, calor, vapor y para producir combustibles de transporte. Tiene que ser transformada en una forma más conveniente para su transporte y utilización, como carbón vegetal, biocombustible, generación de calor o electricidad [12].

La biomasa para su uso como energía es obtenida, por lo general, de las industrias de primera y segunda transformación de los productos agrícolas y forestales, de los residuos de explotaciones ganaderas, de los restos de aprovechamientos forestales, de los residuos de los cultivos y también de cultivos implantados y explotados con el único objetivo de la obtención de biomasa. A estos últimos se les denomina cultivos energéticos, pero no dejan de ser cultivos forestales o agrícolas. La ventaja fundamental de los cultivos es la predictibilidad de su disposición y la concentración espacial de la biomasa, asegurando el suministro [13].

1.1 Residuos aprovechables para la generación de energía en la península de Yucatán

Los bosques secos tropicales (TDF, tropical dry forest) son el tipo de cobertura terrestre más extensa en los trópicos y uno de los ecosistemas terrestres más diversos. Más de la mitad de los bosques secos tropicales se encuentran en el continente americano, teniendo México el 38% de los TDF en el continente. Sin

embargo, los TDF son también uno de los ecosistemas más amenazados en el mundo como consecuencia de las actividades humanas [14]. En particular, los TDF de la Península de Yucatán se han alterado a través del tiempo no solo por disturbios naturales como huracanes e incendios forestales, sino también, por intervenciones humanas por parte de agricultores, por uso doméstico y la conversión de bosques en pastizales [15]. Todos estos procesos de cambio en los TDF ocasionados por los disturbios de la naturaleza y por las actividades humanas generan residuos forestales, los cuales pueden ser aprovechables para la generación de energía mediante la biomasa como se mencionó anteriormente. Un punto muy importante es que la vegetación en el bosque se regenera naturalmente a partir de la deforestación o del abandono de las tierras de cultivo [14].

La mayor parte del territorio mexicano se encuentra en la zona tropical norte, con una gran diversidad de tipos de bosques que van desde caducifolios a perennes basados principalmente en la disponibilidad de humedad. Es probable que las respuestas de estos bosques al cambio climático sean muy diferentes [16]. Por ejemplo, las condiciones climáticas e hidrogeológicas en la Península de Yucatán son muy diferentes del resto del país [17].

En el año 2005 se realizó un estudio de suelo en un bosque semicaducifolio seco tropical en la Península de Yucatán en México, en el cual se utilizaron distintos modelos para visualizar la distribución espacial del bosque. Se trata de un bosque de unos 350 km², que se compone principalmente de tierras boscosas (93,9%) con tierras de cultivo dispersas (alrededor del 5,35%) y zonas urbanas (alrededor del 0,75%) [5]. En la figura 2 se puede observar la forestación en el bosque seco tropical estudiado.

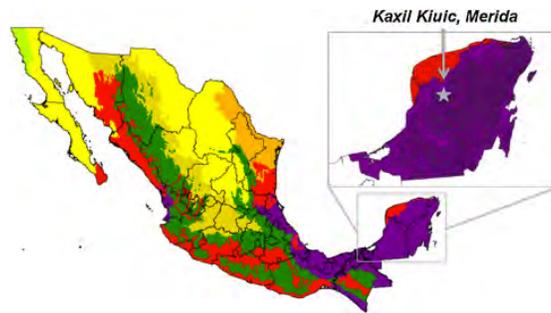


Figura 2 Bosque Kaxil Kiuic en la Península de Yucatán, México [18].

De dicho estudio se concluyó que en una gran parte de la península de Yucatán se puede obtener una gran cantidad de biomasa, esto abre el abanico de posibilidades de generación de energía por biomasa, considerada alta en la península de Yucatán. Además, los TDF de México cubren una amplia área y están muy amenazados por el cambio climático que otros ecosistemas tropicales. En consecuencia, es importante considerar las respuestas de la dinámica del carbono en los TDF [15].

1.1.1 *Brosimum alicastrum*

El árbol de ramón (*Brosimum alicastrum*) se extiende a lo largo de los estados costeros del Golfo de México y del Océano Pacífico. Es muy poco conocido su papel ecológico, sus usos tradicionales, su potencial como base de alimentación pecuaria y humana, su capacidad proveedora de biocombustibles e inclusive para la generación de energía. El ramón requiere alrededor de cinco años para empezar a producir semillas en condiciones naturales, y una vez que llega a esta etapa produce en promedio entre 95 y 100 kilogramos por año; sin embargo, en 2014 alcanzó un total de 145.6 kilogramos de semilla por árbol. El patrón de producción indica que no se producen solamente en una ocasión, sino que se producen en dos épocas del año que se ven favorecidas por las condiciones climáticas, aun sin que las poblaciones tengan un manejo específico para conservarlos, es decir, no están sometidas a manejos de fertilización o problemas de riego [19].

La región del estado de Yucatán se conoce como tierra poco fértil debido a que prácticamente no hay suelo y las plantaciones no prosperan; sin embargo, el ramón aprendió a crecer y reproducirse, de manera que sus raíces rompen laja o piedra y es común observarlo sembrado en los traspacios de las casas mayas en Yucatán. La biomasa en peso fresco de un árbol de ramón equivale a 230 kilogramos. Al sembrar una plantación de 400 árboles en una hectárea, puede levantarse un total de 92 toneladas de follaje por año. Adquirir una hectárea del árbol ramón tiene un costo de 40 mil pesos que, divididos entre 92 toneladas, dan un total de 435 pesos la tonelada de biomasa fresca del follaje del ramón [20]. De acuerdo con las investigaciones realizadas, una plantación de esta magnitud sería suficiente para alimentar a todo el país o, por lo menos, al sector pecuario [19].

1.2 Métodos de extracción

El procedimiento de extracción es un paso primario en la identificación y/o cuantificación del proceso de compuestos químicos [21] ya que la solubilidad depende de la temperatura y debe ser controlada. Por otro lado, los procesos con temperatura tienen la ventaja de ser mucho más rápidos, no obstante, requieren de mayores cantidades de energía y equipo más sofisticado para su operación y control de la temperatura, ya que es el parámetro determinante para la extracción adecuada de los componentes deseados, debido a que algunos de estos componentes pueden presentar propiedades termo-sensibles [22].

De acuerdo con las características fisicoquímicas que presentan los diferentes componentes que conforman al material vegetal de interés, o a la utilización que se pretenda hacer del extracto, existen distintos tipos de procesos que se puedan realizar a la biomasa. Estos procesos pueden tener características dinámicas diferentes según sus fases. Si las dos fases se renuevan continuamente durante el desarrollo del mismo, se denomina proceso continuo; si sólo una de sus fases se renueva, se denomina semicontinuo; o bien en el caso en que el proceso finaliza cuando una de las fases se agota, se denomina proceso discontinuo [23].

Los diferentes procesos extractivos que pueden ser utilizados de acuerdo con las características de los constituyentes a extraer, se presentan en la figura 3.

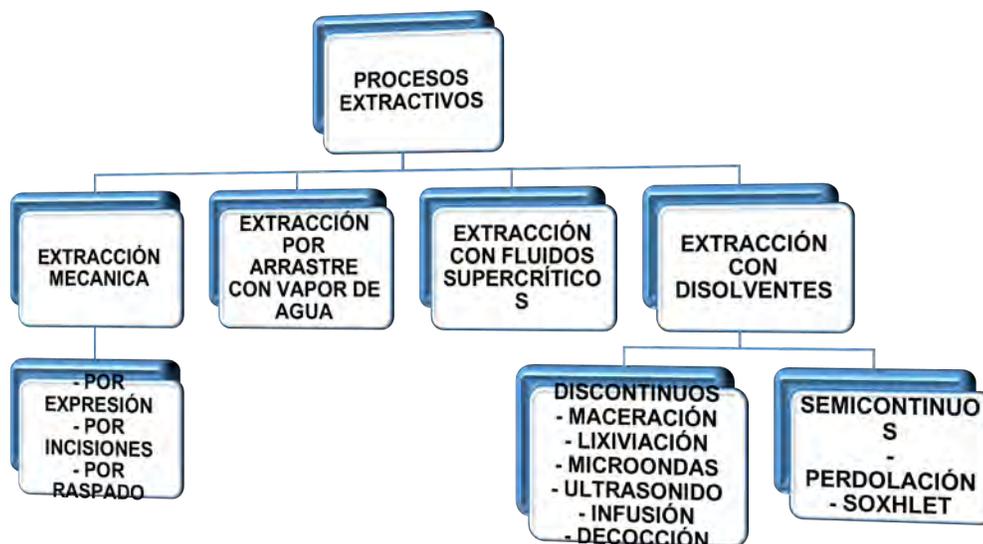


Figura 3 Procesos extractivos [24].

Considerando que existen un gran número de métodos extractivos, esta sección se enfocará en los procesos que pueden ser utilizados para la síntesis biológica de NPs, el cual es la extracción con disolventes mediante maceración.

1.2.1 Maceración

La extracción por maceración es un procedimiento sólido-líquido en el que se coloca el material vegetal que contiene compuestos solubles, desecado o fresco, molido o en pequeños trozos en un recipiente adecuado con tapa. Se agrega suficiente cantidad de disolvente o mezcla de disolventes, hasta cubrir totalmente el material vegetal. Se deja en reposo a temperatura ambiente o en un sitio tibio de 30 a 40 °C durante el tiempo indicado que podría ser de 2 a 7 días dependiendo de la cantidad del material vegetal, hasta que el material soluble se disuelva. Se agita con

frecuencia o bien se deja en un equipo con agitación continua durante el tiempo de maceración. Luego se filtra para retirar los residuos. La operación se puede repetir con el mismo o con diferente disolvente [23, 24]. En la figura 4 se muestra el recipiente con el material vegetal y recubierto con el solvente en un equipo de agitación a una temperatura de 29 °C.



Figura 4 Maceración de muestras de B. alicastrum.

1.2.2 Aplicación de los extractos

Los extractos son preparaciones concentradas de consistencia líquida, semisólida y plástica o sólida, que se obtienen generalmente a partir de partes del material vegetal por acción de soluciones extractivas. Esta acción puede ser o no hasta el agotamiento mediante la utilización de disolventes apropiados, que luego se evaporan parcial o totalmente, ajustando el residuo a tipos determinados para cada preparación [25].

La preparación de los extractos comprende dos operaciones principales: la obtención del líquido extractivo y su concentración. Obtenida la solución extractiva, que se realiza por percolación, maceración u otro proceso extractivo, se procede a la concentración hasta la consistencia indicada en cada caso, evitando la acción prolongada de calor. En general deberá preferirse la eliminación del disolvente por

destilación a presión reducida, empleando temperaturas no mayores a 45 – 60°C [24].

En algunos casos es necesario remover o extraer previamente componentes indeseables de los extractos crudos y concentrar los principios de interés. Por su consistencia, los extractos se clasifican en [26]:

- Extractos fluidos: cuando son líquidos, generalmente contienen alcohol (20-60%). Se preparan por maceración, percolación y posteriormente evaporación.
- Extractos semisólidos: cuando son sólidos pero plásticos, pudiendo moldearse entre los dedos y adoptar diferentes formas.
- Extractos secos o en polvo: cuando son sólidos y en polvo fino o granuloso.

1.3 Estado del arte de las NPs de Pt por síntesis verde

La naturaleza tiene una fuente abundante de concentrados sin refinar de las masas de diversas especies de flora y fauna tales como plantas terrestres y marinas, seres vivos acuáticos, microbios y demás, que tienen diferentes composiciones de complejos sintéticos que pueden usarse como agentes inofensivos reductores y de cobertura en lugar de productos químicos peligrosos durante los procesos de síntesis [27].

Entre varios nanomateriales, la aplicación de NPs metálicas ha atraído mucha atención en la última década por su alta actividad química. En general, éstas pueden prepararse y estabilizarse mediante métodos químicos, físicos y biológicos. Este tipo de partículas exhiben propiedades ópticas, térmicas, químicas y físicas inusuales que se deben a una alta proporción de átomos con superficie de alta energía en comparación con el sólido en escala macro. Las nanopartículas tienen aplicaciones en gran variedad de campos. Concretamente, las metálicas tienen aplicaciones posibles en diversas áreas, tales como electrónica, cosméticos, revestimientos, envases, fotocatalisis, nanosensores ópticos y biológicos,

electrodos de nanomateriales y en la catálisis de reacciones oxidación reducción (redox). En este último, destaca la búsqueda de mejorar la obtención de nanopartículas de platino (NPs Pt) por su alto funcionamiento como catalizador [27].

Hoy en día se han ilustrado numerosas rutas de síntesis; sin embargo, la mayoría de las NPs se han desarrollado en base a los métodos físicos y químicos. Entre las estrategias tradicionales, la mayoría de los reactivos reductores y estabilizantes utilizados para la síntesis de NPs Pt no son técnicas ambientalmente favorables. La síntesis biológica es ventajosa sobre otros dos métodos (físicos y químicos) como económica, respetuosa con el medio ambiente, y no hay necesidad de usar productos químicos tóxicos [28].

Desde hace mucho tiempo, las plantas han ilustrado la capacidad de absorber y degradar iones metálicos inorgánicos de su entorno cercano [29]. Ahora es bien sabido que muchas entidades orgánicas presentes en tejidos vegetales, capaces de funcionar para reducir significativamente la contaminación ambiental, pueden recuperar metales de desechos industriales. Además, las combinaciones de moléculas detectadas en los extractos de plantas pueden actuar como agentes estabilizadores y reductores a través de la síntesis de NPs [28].

La producción de NPs por reducción de sales metálicas a través de extractos de plantas es una actividad de la atmósfera ambiental comparativamente fácil. El proceso de trabajo es muy simple; el extracto vegetal y la solución de sal metálica se mezclan bien a temperatura ambiente. La reacción se completa en pocos minutos. Tan pronto como las soluciones precursoras se combinan, la reducción bioquímica de la sal comienza instantáneamente y la fabricación de las nanopartículas se muestra generalmente por un cambio en el color de la solución de reacción. La figura 5 muestra el proceso de obtención de las NPs metálicas con el uso de extractos vegetales.



Figura 5 Síntesis verde utilizando extractos de plantas [27].

Venu y colaboradores (2017), desarrollaron un novedoso método para la síntesis verde de NPs Pt a partir de la miel obteniendo partículas esféricas y de aproximadamente 2 nm de diámetro. Se utilizaron extractos acuosos a 100 °C. En la figura 6 se muestran las NPs Pt obtenidas de este trabajo [30].

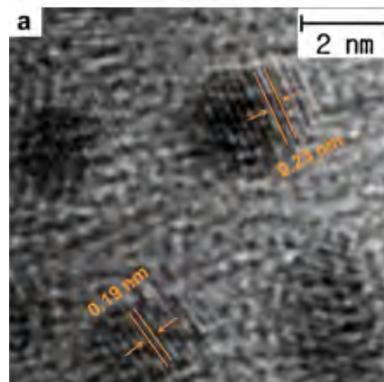


Figura 6 Imagen HRTEM de NPs Pt sintetizadas a partir de la miel con un tamaño aproximado de 2 nm [30].

Un trabajo realizado por Thirumurugan y colaboradores (2016), fue el desarrollo de síntesis verde de NPs Pt y su caracterización utilizando extractos de árbol de neem. Las NPs Pt se formaron en diferentes tamaños, que van desde esferas pequeñas polidispersas hasta esferas grandes. Las partículas están en el rango de 5-50 nm de tamaño. En la figura 7 se muestran los distintos rangos de tamaño de NPs Pt obtenidas en este trabajo [31].

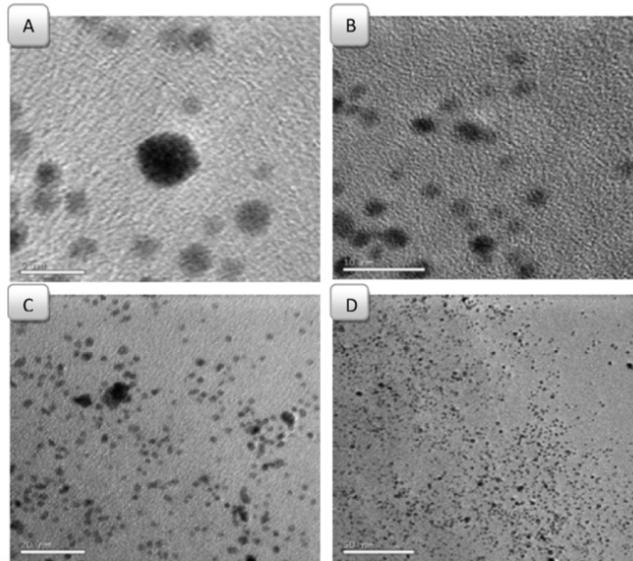


Figura 7 Imagen TEM de NPs Pt sintetizadas por extracto de neem con diversos rangos de tamaños (A - 5 nm, B - 10 nm, C - 20 nm y D - 50 nm) [31].

Najlaa S. Al-Radadi (2018) desarrolló un método para la síntesis verde de NPs Pt a partir de semillas de Ajwa provenientes de Arabia, obteniendo partículas esféricas de distinto tamaño debido a diferentes concentraciones de extracto. En la figura 8 se muestran los distintos tamaños de partículas esféricas obtenidas [32].

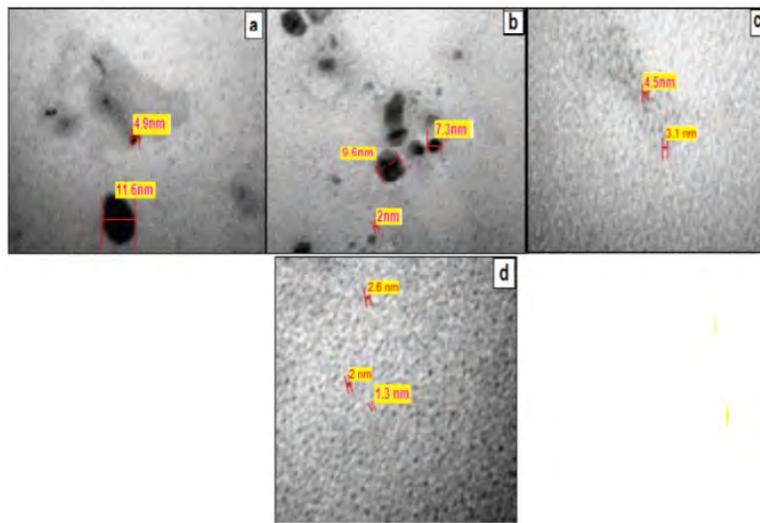


Figura 8 Imagen TEM de NPs Pt a diferentes concentraciones de extracto de Ajwa (a) 2 ml (b) 3 ml (c) 4 ml (d) 5 ml [32].

Hayrunnisa Nadaroglu y colaboradores (2016) desarrollaron un método para la síntesis verde de NPs Pt mediante extractos de yema de huevo de codorniz obteniendo partículas con forma esférica. Se usaron extractos a temperatura ambiente. En la figura 9 se muestran las NPs Pt de entre 7 y 50 nm obtenidas en este trabajo [33].

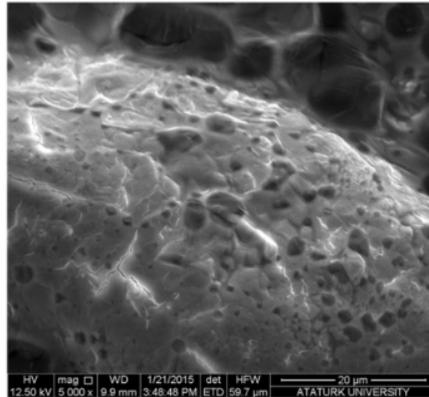


Figura 9 Imagen SEM que muestra NPs Pt bien dispersas identificadas en los intervalos de tamaño de 7-50 nm [33].

Un trabajo realizado por Birgütay Şahin y colaboradores (2018) fue la obtención de NPs Pt mediante síntesis verde a partir del extracto de granada. Las partículas tienen una forma esférica, y el tamaño de partícula está bien distribuido con un tamaño de partícula promedio de 20,12 nm. En la figura 10 se muestran las NPs obtenidas en este trabajo junto al histograma con los tamaños de partículas [34].

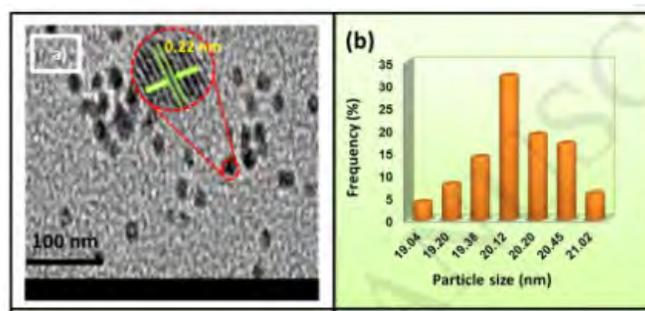


Figura 10 Imagen representativa de HRTEM, (b) histograma de tamaño de partícula de la síntesis verde de NPs Pt a partir del extracto de granada [34].

En la tabla 1 se resume la búsqueda del estado del arte realizada en las temáticas de síntesis de NPs Pt utilizando diferentes extractos obtenidos de la biomasa.

Tabla 1 Revisión bibliográfica sobre la síntesis verde de NPs Pt a partir de extractos de plantas [35-39].

NPs	MORFOLOGÍA	TAMAÑO	EXTRACTO
Pt	Esférica	3.74 nm	<i>Hyacinthus</i>
Pt	Variable	30 nm	<i>Fumariae herba</i>
Pt	Variable	10 - 40 nm	<i>Pinus eldarica</i>
Pt	Esférica	0.8 – 2.4 nm	<i>Platycladi Cacumen</i>
Pt	Esférica	4 – 12 nm	<i>Maytenus royleanus</i>

De los estudios reportados utilizando extractos vegetales para la obtención de NPs Pt, se ha encontrado que tradicionalmente las NPs Pt son utilizadas para catalizadores de platino soportados por carbono para celdas de combustibles tipo PEM, por otro lado, se encontró que las NPs Pt también son usadas para fines medicinales, tratamiento para células cancerígenas, antioxidantes, sensores, purificadores de agua, entre otros.

1.4 Soportes de carbono

Tradicionalmente, el carbón es el material que se usa como soporte de Pt o aleaciones de Pt debido a sus propiedades significativas que pueden contribuir al excelente rendimiento de la celda de combustible [40]. Los principales requerimientos que hacen factibles estos soportes son: alta área superficial, buena conductividad eléctrica, porosidad adecuada que permita el flujo de las especies químicas y alta estabilidad en ambientes corrosivos lo que facilita la dispersión de las NPs Pt y aumenta la actividad electroquímica. Entre los materiales basados en carbono que han sido empleados como soportes están los nanotubos de carbono, grafenos, carbones mesoporosos ordenados, entre otros [41].

Los carbones mesoporosos ordenados (CMO) son ampliamente utilizados en los campos de separación, purificación, adsorción y celdas de combustible. Las diversas formas mesoporosas y el tamaño de poro, la estructura de poros y la propiedad de los CMO permiten que se apliquen como adsorbentes eficaces [42]. Otra característica que hace de los CMO un soporte factible es su bajo costo de producción ya que la síntesis de la plantilla (SBA-15) no implica un proceso caro [43]. Un ejemplo sobre el uso de los CMO fue desarrollado por Yingxin Liu y colaboradores; ellos utilizaron los CMO como un soporte eficaz para las NPs Pt, con partículas de 1.7 a 4.4 nm con el fin de observar el rendimiento que tendrá en PEMFC. En la figura 11 se muestran las NPs dispersas en el CMO.

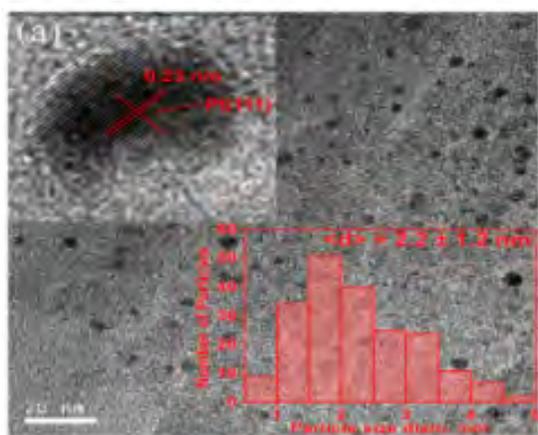


Figura 11 Imagen TEM del catalizador basado en Pt [44].

Rupa y colaboradores (2018) hicieron uso de carbono derivado de la semilla de jackfruit como soporte para catalizadores. Obtuvieron una red eléctricamente conductora adornada con nanopartículas de Pt de aproximadamente 4 nm como un electrocatalizador eficiente para la RRO. La prueba de durabilidad después de 5,000 ciclos demostró la estabilidad del soporte de carbono donde anclaba las NPs Pt de forma homogénea sobre los sitios de superficie activa. En la figura 12 se muestran las NPs soportadas sobre el carbón con tamaños de alrededor de 3-4 nm y área superficial del carbón de $431.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

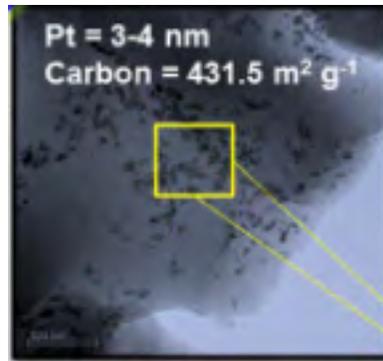


Figura 12 Imagen TEM de las NPs Pt soportadas en carbón [40].

Prithi y colaboradores (2018) desarrollaron un electrocatalizador de Pt soportado con carbono mesoporoso dopado con nitrógeno (NMC) para la RRO en celdas de combustible de membrana de intercambio protónico. El material soporte de carbono promueve la dispersión de Pt con un tamaño de partícula de 2 a 8 nm. En la figura 13 se muestran las NPs Pt dispersas en sus distintos tamaños en NMC y el histograma de la distribución del tamaño de partícula de Pt en Pt/NMC-1.

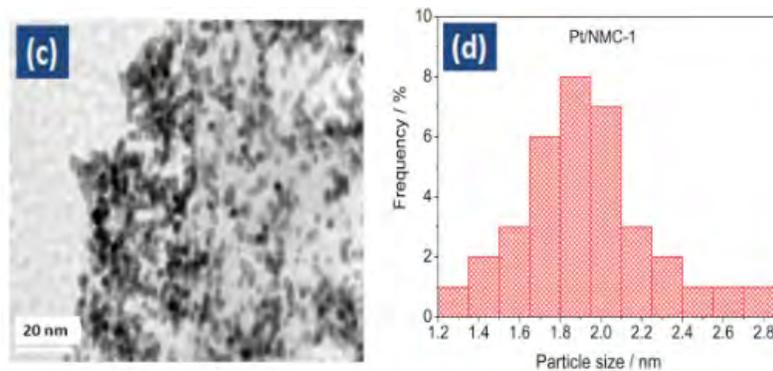


Figura 13 Imagen TEM de las NPs Pt dispersas en NMC; Histograma de distribución del tamaño de partícula [45].

Bruno y colaboradores (2015) desarrollaron un catalizador de Pt con soporte de carbono que se empleó como catalizador de cátodo en una celda de combustible de metanol directo donde se obtuvo un aumento del 30% en la densidad de potencia cuando se comparó con el Pt sobre carbón de Vulcan, en las mismas condiciones. La caracterización de la superficie realizada mediante TEM y DRX en polvo mostró

una distribución homogénea y una alta dispersión de las partículas metálicas en el soporte mesoporoso.

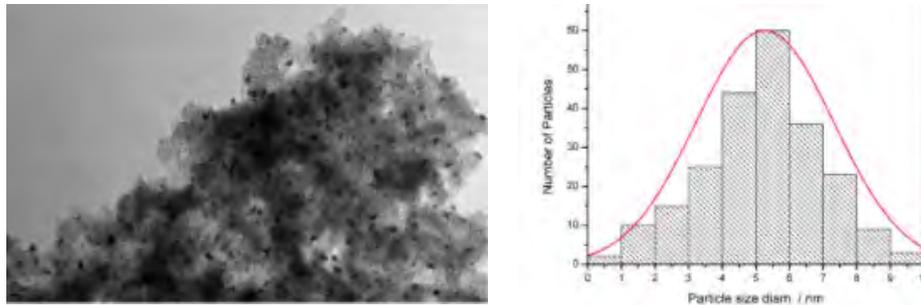


Figura 14 Imagen TEM de NPs Pt / CMO con diferentes aumentos y distribución de tamaño de partículas con el histograma correspondiente [46].

Zhou y colaboradores (2018) desarrollaron una novedosa técnica para soportar NPs Pt en CMO para ser usado como un catalizador de RRO altamente eficiente para su aplicación en celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC). Con un tamaño de cristal fino de aproximadamente 1.3 a 2.3 nm. En la figura 15 se muestra la distribución de las NPs Pt sobre el catalizador de carbono.

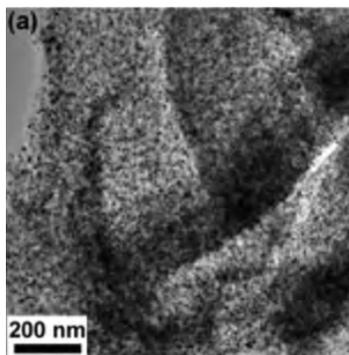


Figura 15 Imagen TEM del catalizador de Pt / OMC [47].

Bharti y Cheruvally desarrollaron catalizadores de Pt con distintos soportes de carbono para PEMFC, entre ellos CMO. El estudio muestra que los diferentes soportes de carbono no afectan significativamente el tamaño de partícula de Pt durante la síntesis, pudiendo así, comparar el rendimiento en la FC para cada caso.

En la figura 16 se muestra la distribución de las NPs Pt que se encuentran soportadas en carbon black Pt/CB.

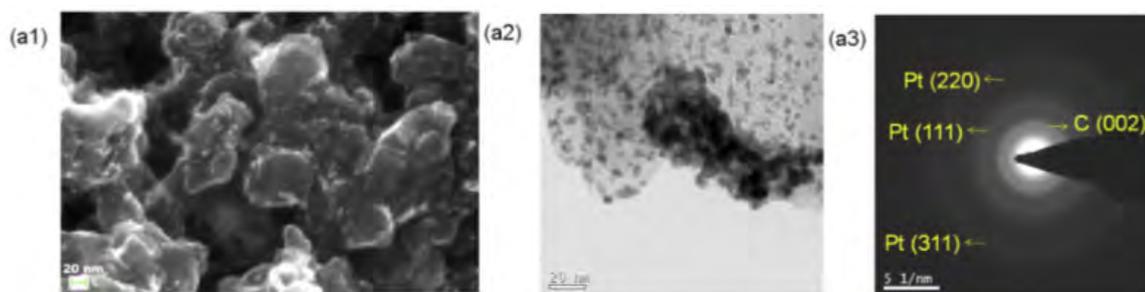


Figura 16 Imágenes FESEM, imágenes HRTEM y patrones SAED de Pt / CB (a1, a2 y a3) [48].

En la tabla 2 se resume la búsqueda del estado del arte realizada sobre los CMO para sus distintas aplicaciones y condiciones empleadas.

Tabla 2 Revisión bibliográfica sobre los CMO obtenidos de la biomasa, condiciones de preparación y su aplicación [49-52].

Biomasa	Condiciones de preparación mediante pirólisis	Aplicación
Orange peel	600 °C durante 1 hr	Soporte de catalizador de cátodo
Ginkgo leaves	800 °C durante 2 hr	Supercapacitores
Jack fruit seed powder	700 °C durante 1 hr	Soporte de catalizador de cátodo
Allium cepa	900 °C durante 2 hr	Soporte de catalizador de cátodo

Los estudios han sido enfocados a buscar la distribución del Pt sobre el carbón para estudiar su actividad catalítica, algunos incluyen distintos procesos de síntesis verde para la obtención de NPs, así como, distintos soportes de carbón. Reportando la distinta distribución que ocurre sobre el soporte de carbón debido su variación de tamaño y forma de cristal de Pt.

1.5 *B. alicastrum* como precursor de soportes de carbono

Una buena oportunidad para la utilización de desechos provenientes de la biomasa es la fabricación de soportes de carbón con propiedades aprovechables en el área de la generación de energía debido a que es barato, abunda en la naturaleza y es fácilmente disponible. Es decir, a partir del aprovechamiento de este recurso es posible realizar la síntesis y caracterización de nuevos materiales micro-mesoporosos a base de carbón. Actualmente, las biomásas ricas en lignina son las que más se emplean debido a sus altos rendimientos y grandes áreas superficiales [53]. Debido a su abundancia, disponibilidad y a su característica perenne, se plantea en este trabajo de investigación la utilización de los residuos (semillas y testas) del árbol de *Brosimum alicastrum* [54], cuya producción en promedio es de 95.5 kilogramos de semilla por año [53]. Siendo, además, uno de los recursos abundantes en la Península de Yucatán y considerado como una fuente de alimentación muy completa porque provee a los seres humanos de una fuente importante de aminoácidos y complementa los carentes de la dieta basada en maíz, típica en México. En el periodo clásico (250-900 d.C.) fue el alimento más importante de los mayas [55]. Su consumo produce importantes cantidades de desecho en procesos semi industriales (del tronco y de la semilla) que pueden ser utilizados como materia prima para la investigación y generación de electrocatalizadores libres de metal para la ORR [56]. En la figura 17 se muestran las diversas partes que constituyen al *B. alicastrum*.



Figura 17 Figura Árbol, corteza, hojas, flores y madera del ramón [57].

Esta especie de árbol es tolerante a la sequía y en el norte de la Península de Yucatán es uno de los principales alimentos para el ganado en épocas secas [9]. Su semilla es utilizada para hacer una variedad de “café” al tostarla. La madera también es aprovechable en la industria del papel y en la construcción de muebles [58]. Es un árbol perennifolio de 20 a 30 metros, pudiendo alcanzar los 45 metros de altura. En la figura 1.4 se observa la distribución de esta especie por el Golfo de México desde Tamaulipas y San Luis Potosí hasta Yucatán y Quintana Roo; por el Pacífico desde Sinaloa a Chiapas [56].

1.6 Importancia del platino en celdas de combustible tipo PEM.

La mayor parte de los residuos procedentes de biomasa suelen tener como finalidad su valorización energética mediante diversos procesos éste es el caso de la fabricación de carbonos mesoporosos para su aplicación como soportes para catalizadores de Pt en celdas de combustible de membrana de intercambio protónico PEMFC. El carbono se usa como soporte porque posee una buena conductividad eléctrica y una gran área de superficie, lo que facilita la dispersión de las nanopartículas de platino y aumenta la actividad electroquímica.

De acuerdo a las investigaciones realizadas, una de las tecnologías más prometedoras que será utilizada en un futuro cercano, son las celdas de combustible de intercambio protónico (PEMFC, Proton Exchange Membrane Fuel Cell). Las PEMFC son dispositivos que producen energía eléctrica a partir de la oxidación del H_2 y la reducción del O_2 , en presencia de un electrocatalizador (Pt), con una eficiencia teórica mayor al 80% y una emisión nula de contaminantes [59].

El desarrollo en el electrolizador de Pt con celdas de combustible ha sido enorme durante este período de tiempo, con un aumento significativo en la utilización a pesar de una disminución en la carga de platino. El electrocatalizador es uno de los componentes fundamentales en las celdas de combustible, a la fecha el mejor electrocatalizador para las reacciones electroquímicas que ocurren en la pila de

combustible es el platino (Pt). Sin embargo, aunque la reacción electroquímica entre el H_2 y el O_2 , es termodinámicamente favorable, la cinética de la reacción de reducción de oxígeno (RRO) es lenta y compleja comparada con la oxidación del H_2 [54].

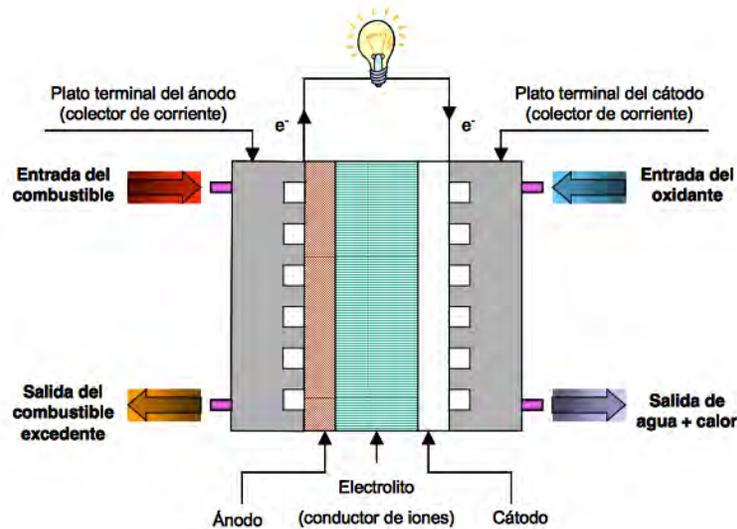


Figura 18 Esquema general de una celda de combustible [60].

Los electrodos contienen una mezcla de Nafión y de platino (o aleaciones de Pt) disperso en carbono nanoparticulado (Vulcan). La capa catalítica es muy delgada (aproximadamente $5 \mu m$) y típicamente se prepara con un contenido de metal que varía entre 0.05 a $0.12 \text{ mg de Pt/cm}^2$ [54], sobre la superficie de la membrana de Nafión de esta manera, se maximiza la utilización del catalizador y se facilita el transporte de los reactivos (H_2 , y O_2) y agua. Niveles adecuados de hidratación, tanto en la capa catalítica como en la membrana, son indispensables para el transporte de los iones H^+ . Las reacciones electroquímicas se producen en la superficie de las partículas de Pt, con un diámetro aproximadamente de 4 a 10 nm , con el objetivo de tener una mayor área. El carbono en la capa proporciona soporte al Pt, conductividad electrónica y suficiente porosidad para facilitar el transporte de masa de los reactivos, además de actuar como fijador del catalizador en la capa, y de permitir el íntimo contacto de la capa con la membrana.

CAPÍTULO 2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

2.1 Espectroscopia ultravioleta-visible (uv-vis)

La espectroscopia UV-Vis se basa en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética (en el rango de longitudes de onda del ultravioleta y visible) que puede absorber o transmitir una muestra en función de la cantidad de sustancia presente. Todas las técnicas de absorción suponen que cuando una radiación incide sobre una muestra se produce una absorción parcial de esta radiación, lo que hace que se produzca una transición entre los niveles energéticos de la sustancia: átomo, molécula o ion, pasando esta al estado excitado, el resto de radiación es transmitida. Así analizando una u otra podemos relacionar la cantidad de especie activa presente en la muestra [61]. Un gráfico o representación de la respuesta del sistema de la longitud de onda o frecuencia se denomina espectro. Dicha longitud de onda se encuentra entre 400 y 700 nm como se muestra en la siguiente figura. En esta región del espectro electromagnético, las moléculas se someten a transiciones electrónicas [62].

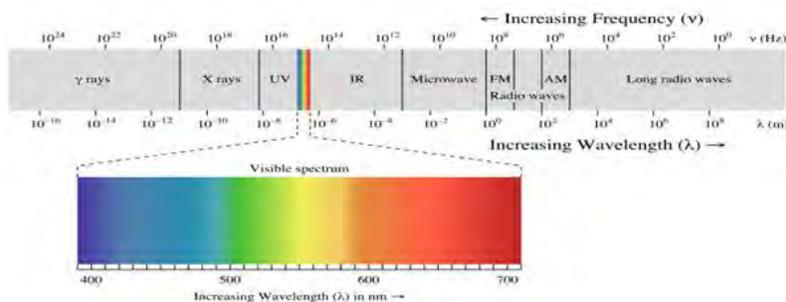


Figura 19 Espectro electromagnético [62].

Los compuestos orgánicos, especialmente aquellos con un alto grado de conjugación, también absorben luz en las regiones del espectro electromagnético visible o ultravioleta. Los disolventes para estas determinaciones son a menudo el agua para los compuestos solubles en agua, o el etanol para compuestos orgánicos solubles. Los disolventes orgánicos pueden tener una significativa absorción de UV, por lo que no todos los disolventes son adecuados

para su uso en espectrometría UV. El etanol absorbe muy débilmente en la mayoría de longitudes de onda. La polaridad y el pH del disolvente pueden afectar la absorción del espectro de un compuesto orgánico [62].

En la figura 20 se observa el espectro Uv Vis de NPs Pt sintetizadas a partir de extractos de *P. gymnospora* utilizando como precursor una sal de H_2PtCl_6 .

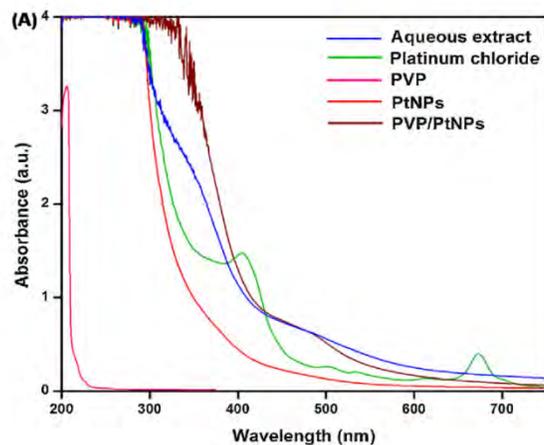


Figura 20 Absorbancia UV-vis de NPs Pt a partir del extracto de *P. gymnospora* [28].

Esta caracterización fue realizada mediante un equipo Agilent Technologies modelo Cary 60 como se muestra en la figura 20.



Figura 21 Equipo utilizado para la caracterización de UV-visible

2.2 Difracción de rayos x

El método de polvo cristalino permite obtener una lista de espaciados e intensidades (datos de difracción) de una forma rápida y sencilla. La muestra de mineral para análisis difractométrico se prepara reduciéndola a polvo fino y se extiende sobre un portamuestras. El resultado de la pulverización es la obtención de un número muy elevado de pequeños cristales, los cuales pueden reflejar los rayos X. El difractómetro de rayos X es el instrumento que permite la identificación de las estructuras cristalinas. La técnica de Difracción de Rayos X o DRX es un método utilizado principalmente para detectar la presencia de distintas fases cristalinas en una muestra y otros rasgos microestructurales.

La técnica consiste en bombardear la muestra a estudiar con un haz de rayos X de longitud de onda λ , variando el ángulo de incidencia de los rayos en la muestra, θ [63]. En la figura 21 se muestra el difractograma de NPs Pt obtenidas de un trabajo realizado por Najlaa S (2018).

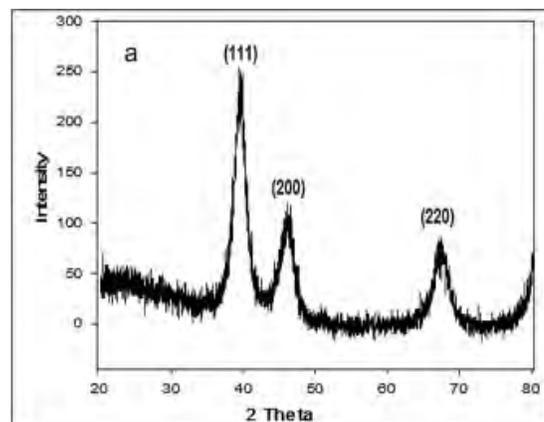


Figura 22 Patrón de difracción de rayos X de NPs Pt preparado con extracto de Ajwa acuoso [32].

El tamaño de un cristal está definido como el tamaño del dominio coherente donde se lleva a cabo la difracción de rayos-X, es decir, el volumen de material en donde es posible aplicar rigurosamente la operación de simetría de traslación en el sólido cristalino, donde cada dominio tiene diferente orientación. El tamaño de cristal

generalmente se determina empleando la ecuación de Debye-Scherrer, en el cual se debe tener en cuenta que el ensanchamiento del pico de difracción es originado por el tamaño del cristal de la muestra y por la óptica del instrumento de rayos-X. Si la red cristalina está libre de deformación y los cristales predominan de manera general en la muestra entonces se puede estimar el tamaño promedio de cristal empleando la fórmula de Scherrer [64]:

$$\beta = \frac{k \cdot \lambda}{FWHM(S) \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

Dónde:

β es el tamaño promedio de cristal.

K es el factor de forma del cristal y su valor es de 1.0

λ es la Longitud de onda de la radiación utilizada (λ_{Cu}).

θ es la posición del pico de difracción.

FWHM (S) es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra.

Para calcular el tamaño de cristal se debe escoger un pico de difracción resuelto y hay que asegurarse de que el valor de FWHM (S) esté convertido a radianes para que el tamaño de cristal tome las unidades de la longitud de onda del ánodo utilizado [64]. Esto puede realizarse mediante el apoyo del software Diffrac.Measurement utilizado en el equipo donde se llevó a cabo la caracterización (figura 23).

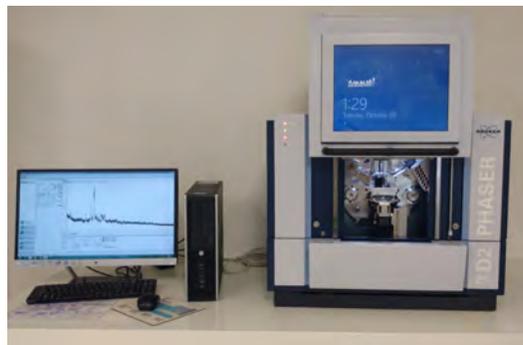


Figura 23 Equipo utilizado para la difracción de rayos X y cálculo del tamaño de cristal.

2.3 Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

Esta técnica permite observar el resultado de la interacción entre la radiación infrarroja y la muestra analizada. a radiación infrarroja produce transiciones entre niveles vibraciones de una molécula. Los enlaces entre los átomos de una molécula no son rígidos, sino que vibran en torno a una posición de equilibrio y la radiación infrarroja es capaz de llevar estos enlaces a niveles de energía vibracional superiores.

El espectro de infrarrojo es un dibujo compuesto por bandas o picos, en donde en el eje de las abscisas (o de las X) están representados todos los valores del intervalo de longitud de onda del infrarrojo medio, ya sea en número de onda (cm^{-1}) o de longitud de onda (nanómetros). Mientras que en el eje de las ordenadas (o de las Y) están representados los valores de la intensidad de absorción o transmisión. La región del espectro situada entre 4000 y 1400 cm^{-1} , es de gran utilidad para la identificación de la mayoría de los grupos funcionales presentes en las moléculas orgánicas.

En una molécula un grupo funcional es una unión atómica con una determinada forma, que presentan una estructura y propiedades fisicoquímicas determinadas que caracterizan a los compuestos que los contienen [64]. En la figura 23 se muestra la respuesta típica de esta técnica.

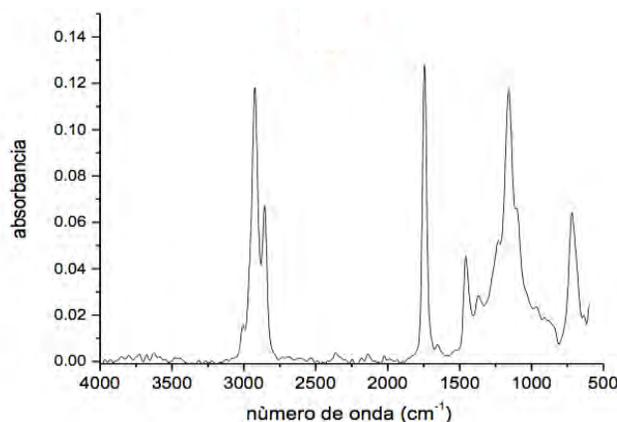


Figura 24 Absorbancia contra longitud de onda (cm^{-1}) [65].

En un espectro de infrarrojos se representa la frecuencia (en número de onda) frente al porcentaje de luz transmitida (transmitancia). El porcentaje de transmitancia se define como el cociente entre la intensidad de la luz transmitida a través de la muestra, I_M , y la intensidad de la luz del haz de referencia I_R multiplicado por 100.

$$\% \text{Transmitancia} = \frac{I_M}{I_R} \times 100 \quad (2)$$

En la figura 24 se muestra la respuesta típica de esta técnica después de haber tratado los datos con el porcentaje para transmitancia.

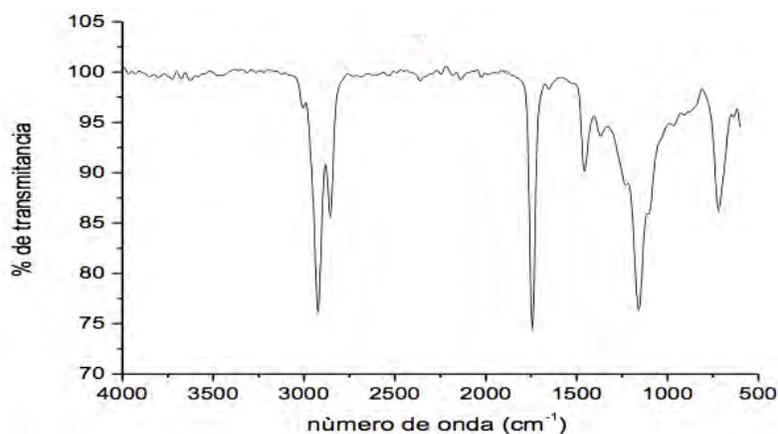


Figura 25 Transmitancia % contra longitud de onda (cm^{-1}) [65].

Esta caracterización fue realizada mediante un equipo Tensor II marca Bruker con software OPUS versión 7.5 Build (figura 26).

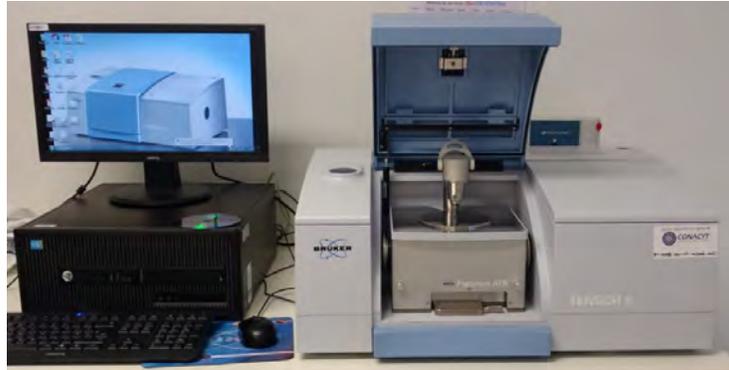


Figura 26 Equipo utilizado para la caracterización FTIR.

2.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica es una poderosa herramienta que permite la caracterización de materiales utilizando para ello un haz de electrones de alta energía que interactúa con la muestra. Puede mostrar desde la forma de un cristal hasta el ordenamiento de los átomos en una muestra. Se obtiene información estructural específica de la muestra según las pérdidas específicas de los diferentes electrones del haz. El conjunto de electrones que atraviesan la muestra son proyectados sobre una pantalla fluorescente formando una imagen visible o sobre una placa fotográfica registrando una imagen latente.

Se puede evaluar detalladamente las estructuras físicas y biológicas proporcionando varios aumentos sobre la muestra [66].

Un TEM de dos lentes puede llegar a aumentar la imagen alrededor de 1000 veces. El poder de resolución podría llegar hasta 5 nm siempre y cuando se consiguieran aumentos de 50,000, lo que es posible utilizando un vidrio de aumento sobre la imagen fluorescente en el microscopio, o un incremento fotográfico de la imagen registrada en la película. La posibilidad de combinar la difracción de electrones con los distintos modos de formación de la imagen hace del microscopio de transmisión una de las mejores herramientas en el estudio de la red cristalina y sus defectos [67].

En la figura 26 se muestran las imágenes TEM de un trabajo realizado por Sadeeq

Ullah (2017) donde se observan NPs Pt sintetizadas a partir de extractos de *Maytenus royleanus*.

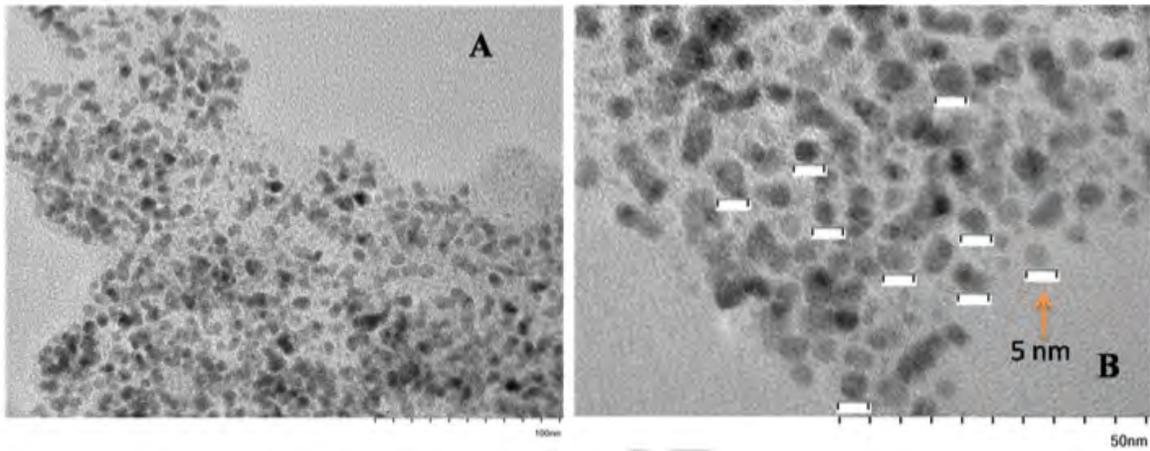


Figura 27 Imágenes de TEM de nanopartículas de platino mediante síntesis verde con diferentes aumentos [67].

2.5 Caracterización electroquímica

2.5.1 Voltamperometría cíclica

Esta técnica fue empleada para determinar el área efectiva de la fase activa (Pt) que tiene algún efecto electrocatalítico. La determinación de este parámetro se hace mediante la técnica conocida como Voltametría Cíclica (VC), la cual consiste en realizar un barrido de voltaje dentro de una ventana de potencial previamente establecida. En el caso específico de la reacción anódica de la celda de combustible tipo PEM, la reacción de interés es la oxidación de hidrógeno esta reacción ocurre de 0.02V a 3V con respecto a un electrodo de referencia de hidrógeno sobre la superficie del Pt. El proceso involucra la electrólisis de una o más especies electroactivas, el cual comprende: reacción de la especie electroactiva en el electrodo y mecanismo de transferencia de masa. Estos últimos pueden ser por migración (movimiento de especies por diferencia de carga), convección (movimiento de la materia por cambios físicos) y difusión (movimiento de las especies por gradiente de concentración).

La simulación de los procesos que ocurren en una PEMFC se lleva a cabo en una celda electroquímica en donde al variar las condiciones de operación se evalúa su desempeño. Este dispositivo experimental tiene dos o tres electrodos. La figura 28 muestra una celda electroquímica convencional de tres electrodos utilizada para simular a nivel laboratorio las reacciones de una celda tipo PEM [67].

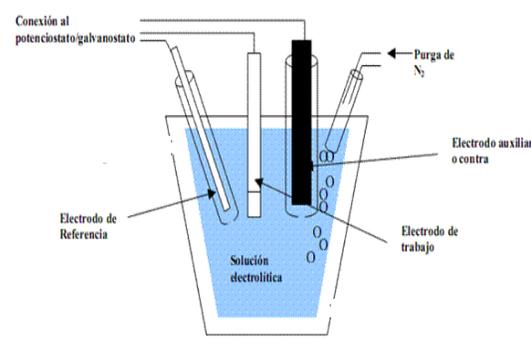


Figura 28 Celda de tres electrodos

Las partes y consideraciones a tomar en cuenta en una celda de tres electrodos son:

- Un electrodo de trabajo en el que la reacción de interés (anódica o catódica) ocurre. Se fabrican generalmente con metales conductores, por ejemplo, mercurio, platino, oro y algunas formas de carbón (grafito, incluso polvos de grafito compactado y carbón vítreo). La elección adecuada, así como la calidad del electrodo de trabajo es fundamental para obtener resultados confiables.
- Un electrodo de referencia (electrodo idealmente polarizable) que proporciona un potencial de referencia “fijo” lo que permite que el potencial del electrodo de trabajo pueda ser medido. Existen varios electrodos de este tipo y su elección depende del electrolito y soporte utilizado. Los electrodos de referencia comúnmente son: calomel, cloruro de plata, etc.
- Un electrodo auxiliar o contra-electrodo que es el tercer electrodo presente en una celda electroquímica. Usualmente consiste de una pieza (alambre o malla)

de platino o grafito que tiene una mayor área que el electrodo de trabajo porque con una mayor área se garantiza que no exista limitación por el flujo de electrones en el circuito total. La contaminación del sistema por productos de la reacción en el contra-electrodo se previene manteniéndolo en un compartimiento separado.

- d) Los electrodos de trabajo, de referencia y auxiliar se colocan muy cerca entre sí y generalmente el electrodo de trabajo se coloca al centro de la celda. Es importante mencionar que la punta del electrodo de referencia debe estar cerca de la superficie del electrodo de trabajo con el propósito de minimizar la contribución de la caída óhmica iR_u (i = corriente, R_u = resistencia no compensada) al aplicar un potencial. Además, se utiliza un puente Lugin para acercar el electrodo de referencia al electrodo de trabajo.
- e) Gas inerte que se utiliza para desplazar al oxígeno electroactivo para evitar la interferencia de oxígeno disuelto presente en la disolución en las mediciones electroquímicas; por esto, la celda tiene una entrada y una salida para este gas. Uno de los gases más utilizados por su bajo costo es el nitrógeno.
- f) El volumen de la celda que puede variar entre 100 y 250 ml, sin embargo, pueden fabricarse del volumen requerido.
- g) La concentración del electrolito debe ser mayor a 0.5M. Una concentración alta es indispensable para minimizar el número de transporte del ion electroactivo por migración. El electrolito debe tener una alta pureza y debe ser completamente dissociable en el disolvente.

En un sistema de tres electrodos como el descrito anteriormente, la corriente fluye a través del contra-electrodo, lo que permite que el potencial del electrodo de trabajo no se altere durante las mediciones de potencial.

CAPÍTULO 3 EXPERIMENTACIÓN Y RESULTADOS

3.1 Preparación del extracto y síntesis de NPs Pt

Para la preparación del extracto se mezcló 5 g de *B. alicastrum* en 100 ml de agua desionizada ($18.2 \mu\Omega\cdot\text{cm}$) en ebullición durante 10 minutos en agitación constante. La solución resultante se filtró al vacío, utilizando papel filtro No. 1 marca Whatman.

Para la síntesis de las NPs Pt, se utilizaron 10 ml de extracto acuoso de *B. alicastrum* con 100 ml de solución 1 mM de PtCl_4 (Sigma Aldrich). Ambas, fueron mezcladas y se observó que después de 5 min de agitación y temperatura constante de 60°C , la mezcla de reacción comenzó a cambiar de color amarillo a marrón. Este cambio de color indica una reducción y formación de NPs Pt.

La reacción se realizó durante 1 hora a temperatura ambiente, posteriormente la mezcla fue puesta a temperatura de ebullición para evaporar todo el disolvente. Consecutivamente, al material resultante se le realizó un tratamiento térmico en un horno tubular (Thermo Scientific modelo Lindberg Blue M.) a una temperatura de 400°C durante dos horas bajo un flujo de N_2 a 50 ml/min, con una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Antes del tratamiento, se colocó el material en el tubo de cuarzo y se purgó con N_2 (50 ml/min) a temperatura ambiente para remover restos de O_2 . Posterior al tratamiento térmico, la muestra obtenida se lavó con 1L de agua desionizada y se secó a una temperatura de 80°C durante 24 horas. En la figura 28 se muestra el proceso de elaboración de las NPs Pt, que incluye el molido del *B. alicastrum* hasta obtener un polvo, la maceración, filtrado, la adición del PtCl_4 y finalmente la muestra lista para el tratamiento térmico.

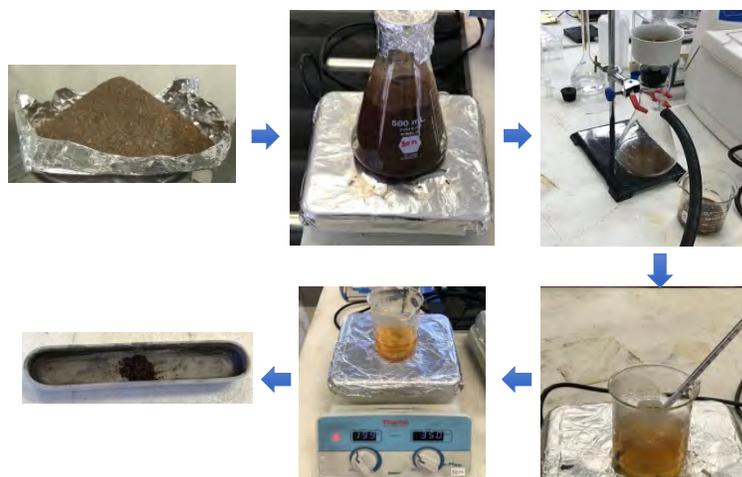


Figura 29 Proceso completo de la obtención de las NPs Pt.

De las muestras resultantes en cada proceso, se realizó la caracterización por medio de las técnicas de espectrofotometría Uv-visible y DRX para analizar el proceso en la obtención de las NPs Pt.

Por otro lado, las NPs Pt sintetizadas, con el fin de evaluar su desempeño en un sistema electroquímico, fueron soportadas utilizando dos tipos de carbón: carbón vulcan funcionalizado y carbón elaborado por medio de *B. alicastrum*. Para su preparación, se realizó el mismo procedimiento anterior, sólo que, utilizando la relación de 20% Pt y 80% carbón como se muestra en el esquema de la figura 29.

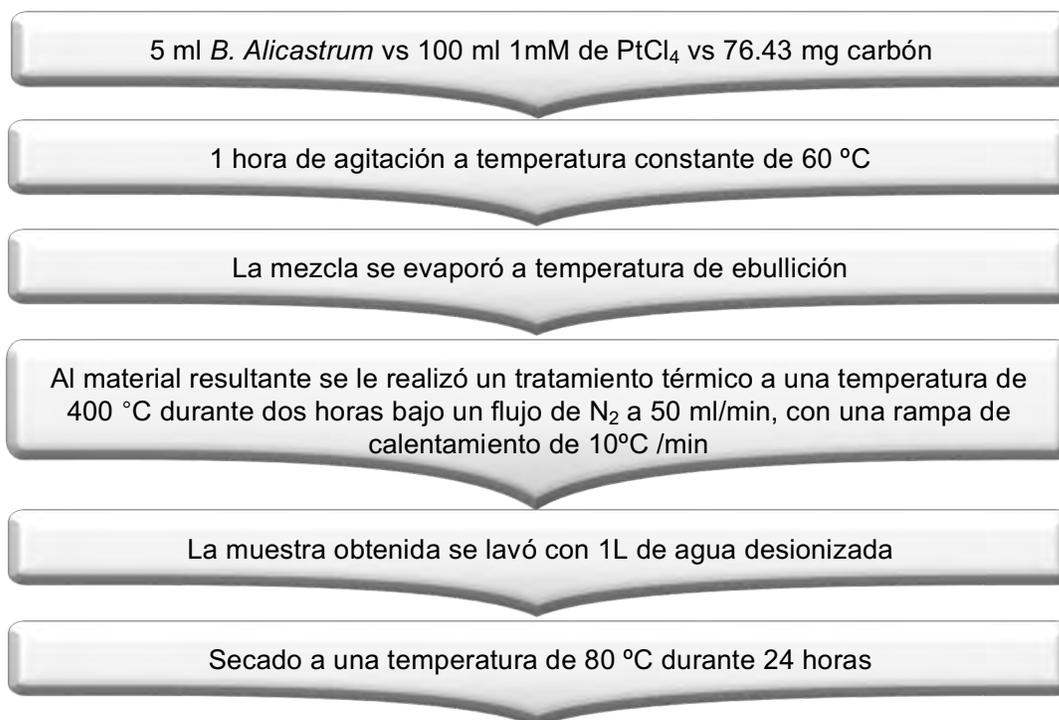


Figura 30 Esquema del proceso completo para la síntesis de NPsPt soportadas en carbón.

Las muestras soportadas en carbón vulcan funcionalizado y en carbón del *B. alicastrum* son referenciadas como VNPsPt y BANPsPt, respectivamente. Las dos muestras son analizadas con las mismas técnicas de caracterización físico química de la muestra sin soportar.

3.2 UV-Vis

Se realizaron diferentes disoluciones del extracto, de la solución 1 mM de PtCl₄ y de la reacción del extracto con la solución 1 mM, como se muestra en la tabla 3. Las disoluciones fueron caracterizadas por la técnica de espectroscopia (UV-Vis) con el equipo Agilent Technologies modelo Cary 60 con el objetivo de monitorear el proceso de reducción del PtCl₄ y determinar la formación de las NPs.

Tabla 3. Disoluciones para espectroscopia UV-Vis

Material	Disolución
Extracto	1-10
Solución 1mM PtCl₄	1-20
Extracto + Solución 1mM PtCl₄	1-50
	1-100

La espectroscopia UV-vis fue realizada para confirmar la formación de NPs Pt midiendo el pico de absorción máximo y evaluando las oscilaciones colectivas de los electrones de la banda de conducción en respuesta a las ondas electromagnéticas. El espectro de absorción en el rango UV-Vis de las soluciones de PtCl₄ disuelto en agua se muestran en la figura 28, con el objetivo de monitorear el proceso de reducción de la sal precursora. El espectro del PtCl₄ (PtCl₄ 1-10) muestra una absorción creciente cuando se le agrega el extracto, esto debido al cambio de color en la solución como resultado de la reducción del PtCl₄. En el espectro del extracto (extract 1-100) se observa una banda alrededor de los 260 nm la cual desaparece al agregar la sal precursora, por lo cual no se muestra ningún pico característico en su espectro de absorción, indicando la completa reducción de los iones de Pt a átomos metálicos [30]. El color de la solución torno de amarillo pálido a café oscuro después de adicionar el extracto sugiriendo la formación de partículas en estado nanométrico.

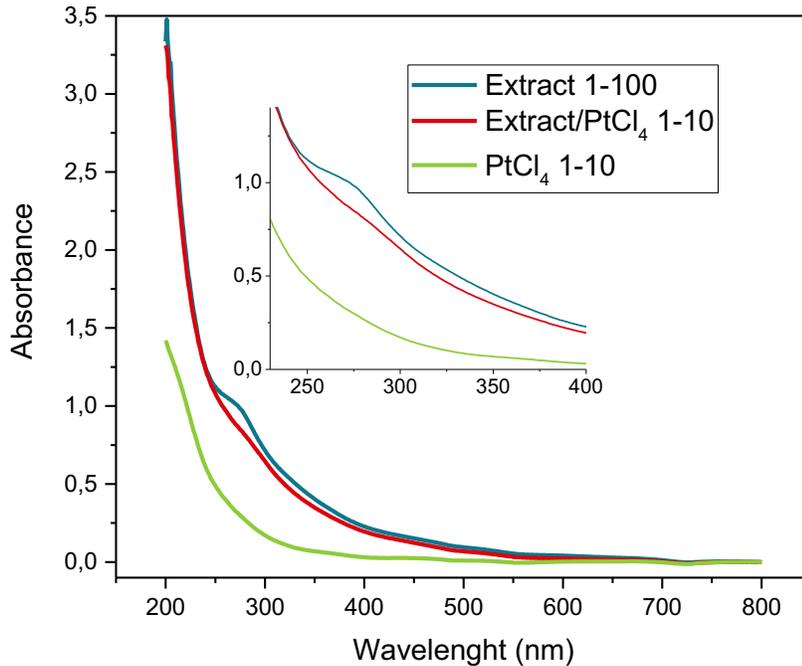


Figura 31 Espectro UV-Visible de muestra Extract (dilución acuosa con relación 1:100 de extracto de *B. Alicastrum*), Extract/PtCl₄ (dilución acuosa con relación 1:10 de NPs Pt sintetizados con extracto de *B. A.*) y PtCl₄ (dilución acuosa con relación 1-10 de la sal).

La formación de nanopartículas metálicas por reducción de los iones metálicos acuosos durante la interacción con el extracto *B. alicastrum* fue seguida fácilmente por espectroscopía UV-vis. Cuando se realizó el análisis UV-vis para NPs Pt sintetizadas, se observó la banda de absorción máxima a 260 nm. La posición de absorción para las NPs Pt depende de varios factores, como la temperatura, el método sintético, el tamaño y la forma de las NPs. La intensidad y la nitidez del pico sugieren que las NPs formadas estaban bien dispersas y estables, sin agregación y alto rendimiento [62].

3.3 Difracción de Rayos X

Los polvos obtenidos de la preparación de las NPs Pt, VNPs Pt y BANPs Pt fueron analizados por el equipo Bruker D2 Phaser usando un ánodo de CuK α ($\lambda = 1.54184$ Å) para obtener el espectro de difracción de los materiales sintetizados. El barrido

de 2θ fue realizado en los ángulos de 10° a 80° , con una velocidad de $0.0^\circ/\text{seg}$. Las fases o estructura cristalinas presentes por DRX se determinaron de acuerdo a los parámetros establecidos por los PDF (por su abreviación en inglés, Pattern Diffraction File) de cada material. El tamaño de grano promedio existente en las muestras fue estimado por el software Diffrac.Measurement, el cual, se encuentra disponible en el equipo.

En la figura 31 se muestra los difractogramas obtenidos, se puede observar que los tres difractogramas tienen picos coincidentes en los ángulos de reflexión con los planos (111), (200) y (220) del platino (PDF 00-004-0802).

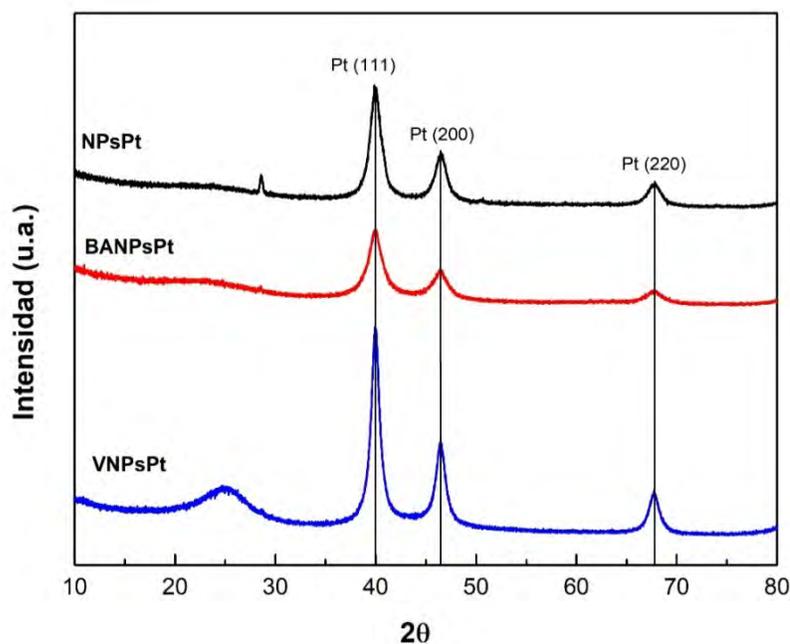


Figura 32 Patrón de DRX del VNPsPt, BANPsPt y NPsPt sintetizadas por medio del extracto de B. Alicastrum.

Se observa en los difractogramas algunas variaciones en la anchura e intensidad de los picos presentes en todas las muestras. Esto indica una variación en el tamaño del cristal en cada muestra. Por lo que se procede al cálculo del tamaño de cristal.

Se calculó el tamaño de cristal de platino de cada muestra utilizando la ecuación de Scherrer a partir de la anchura a media altura (FWHM), los cuales se muestran en la tabla 4.

Tabla 4 Relación de los diferentes tamaños de cristal de platino en cada muestra.

Muestra	Tamaño de cristal
NPsPt	5.5 – 8.1 nm
BANPsPt	6.5 – 7.3 nm
VNPsPt	9 – 10 nm

Se observa que la muestra NPsPt obtuvo el menor tamaño de cristal a comparación de la VNPsPt que obtuvo el de mayor tamaño. De acuerdo a la literatura un tamaño de cristal de aproximadamente 10 nm o menor tendrá una mejor dispersión sobre el soporte de carbón y al tener una buena dispersión prometen un buen comportamiento electroquímico.

3.4 TEM

El tamaño de las nanopartículas también se confirmó utilizando el análisis TEM de las muestras NPs Pt (correspondientes únicamente al extracto y la sal de PtCl_4) como se observa en la figura 33. En la figura 33 (c) se observan nanopartículas muy pequeñas y uniformes con un tamaño aproximado de 5nm con forma esférica. Lo que nos indica que, por el tamaño y la forma, promete tener una mejor dispersión sobre los soportes de carbón para que en los siguientes estudios se pretenda obtener buenos resultados. El tamaño del cristal podría tener una variación en su tamaño y forma, debido a la temperatura, soporte e incluso el tiempo que se emplee para la síntesis de NPs.

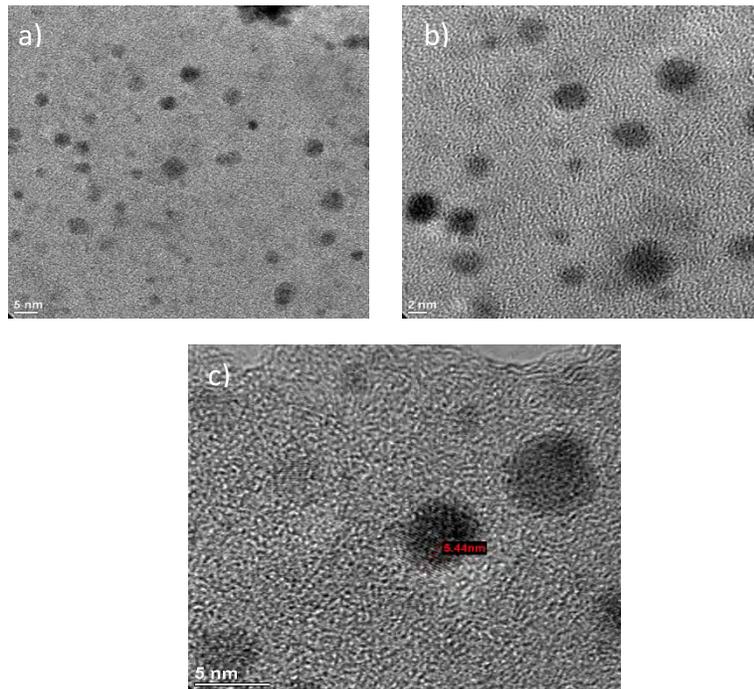


Figura 33 Imágenes de TEM de la muestra de NPs Pt sintetizadas mediante extracto de *B. alicastrum*.

Se puede observar la presencia de NPs Pt monodispersadas, cristalinas y de forma esférica bastante buenas. De lo que podemos comprobar que la obtención de nanopartículas mediante extractos del *B. alicastrum* es bastante prometedor para usarse como agente reductor en la síntesis de NPs.

3.5 FT-IR

Los polvos obtenidos de la preparación de las NPs Pt, VNPs Pt y BANPs Pt fueron caracterizadas en un equipo Tensor II marca Bruker con ayuda del software OPUS versión 7.5 Build, utilizando una resolución de 4 cm^{-1} en un rango de longitud de onda de $500\text{ a }4000\text{ cm}^{-1}$, para obtener el espectro infrarrojo de los materiales sintetizados. Este análisis fue realizado con el objetivo de observar los principales grupos funcionales presentes en las muestras para determinar la reducción del PtCl_4 .

y la obtención de las NPs procedentes del Pt. En las siguientes figuras se presentan las diferentes muestras analizadas mediante esta técnica.

Puede observarse que en la figura 34 a) se encuentran los grupos funcionales que contiene la muestra obtenida del extracto de *B. alicastrum*. Por otro lado en la figura 34 b) se observa que hubo una reducción en los grupos funcionales del extracto los cuales cumplen con el propósito de actuar como agente reductor para el PtCl_4 y así obtener las NPs Pt.

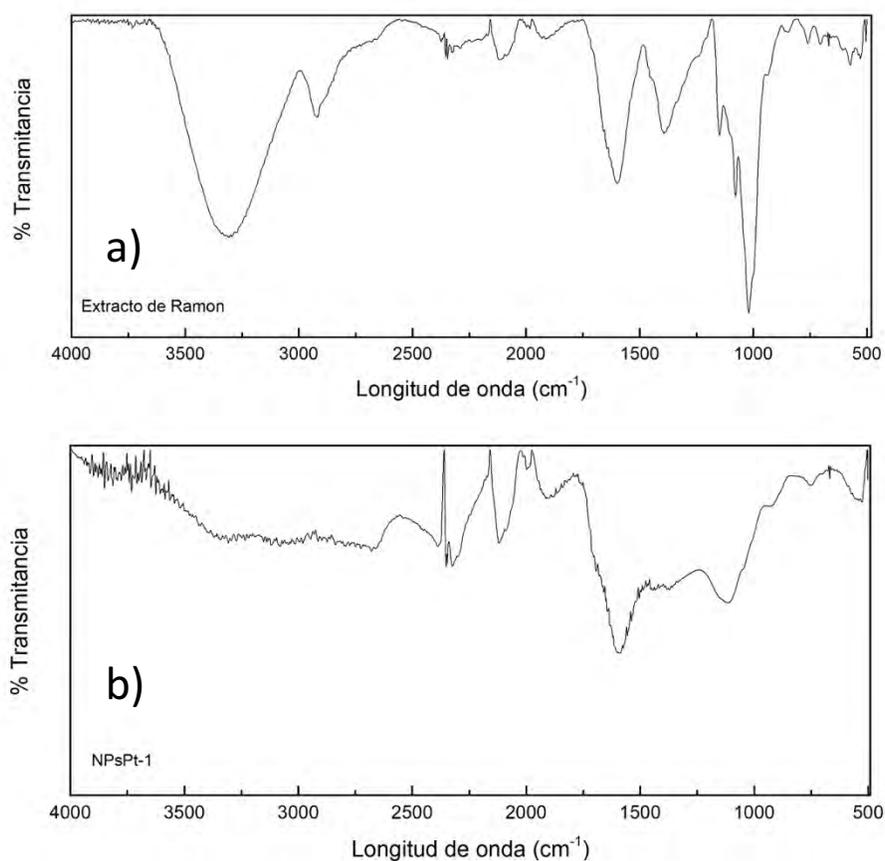


Figura 34 Espectro infrarrojo de las muestras; a) Extracto *B. Alicastrum*, b) NPsPt-1.

La banda ubicada en la región 1008 cm^{-1} en ambas muestras está asociada con los enlaces C-O, C-N del grupo carbonilo, donde claramente se observa una reducción en el grupo funcional. También se observa la banda de la región 3300 cm^{-1} en la

figura 30a) perteneciente al enlace N-H t del grupo aminos, donde puede apreciarse de igual manera la reducción de este grupo.

Se puede observar en la figura 35 de las muestras con soporte de carbón, que tienen cierta similitud en sus grupos funcionales. Esto es debido a que la mayor parte del compuesto es carbón, sin embargo existen ciertos grupos funcionales presentes en las muestras analizadas.

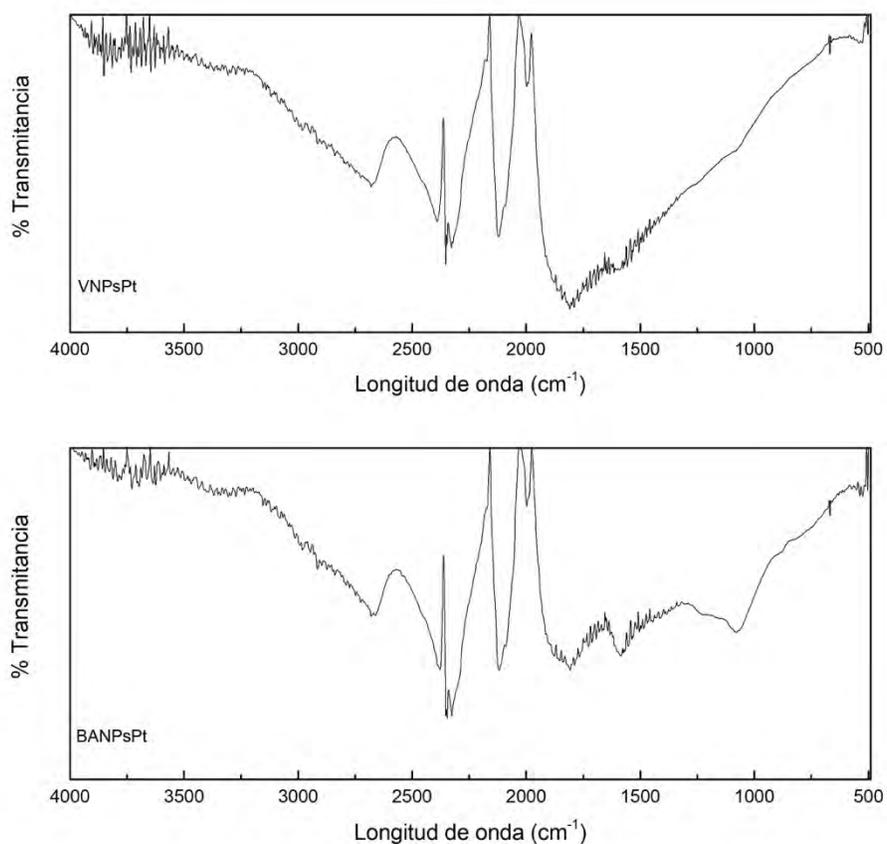


Figura 35 Espectro infrarrojo de las muestras VNPt y BANPt.

En la tabla se resumen los principales grupos funcionales con su respectiva longitud de onda de las diferentes mediciones realizadas a las muestras caracterizadas.

Tabla 5 Frecuencias de absorción de FTIR y su relación con los grupos funcionales encontrados en las muestras sintetizadas.

Muestra	Banda (cm ⁻¹)	Grupo funcional
Extracto de ramon	1008	C-O, C-N, Carbonilo
	1350	R-NO ₂ v, nitro
	1520	R-NO ₂ v _s , nitro
	3300	R-NH-R, Animas
NPsPt	1008	C-O, C-N, Carbonilo
	1550	R-NO ₂ , nitro
	2100	-C=C-H, Alquinos
	2250	-C=C-H, Alquinos
VNPsPt	1780	C-H, Alquenos
	2100	-C=C-H, Alquinos
	2260	-C=C-, Alquinos
BANPsPt	1780	C-H, Alquenos
	2100	-C=C-H, Alquinos
	2260	-C=C-, Alquinos

3.6 Voltamperometría cíclica

Para determinar si las NPsPt sintetizados reúnen las características en su aplicación a una celda de combustible tipo PEM fue realizada la caracterización electroquímica. Se depositó la muestra VNPsPt en un electrodo de trabajo de carbón vítreo, para ser evaluada en un sistema electroquímico convencional de tres electrodos. El electrodo con la muestra fue sometido a un análisis mediante la técnica de voltamperometría cíclica para la activación de la superficie y determinación de la actividad electrocatalítica en los potenciales correspondientes a los de una celda de combustible. Para su evaluación fue necesario preparar una tinta, con 20 mg del VNPsPt en 30 µl de Nafion® (5 wt % Aldrich) y 1ml de etanol en agitación ultrasónica durante 30 minutos, hasta obtener una tinta homogénea.

Preparada la tinta catalítica del VNPsPt, se depositó con una micropipeta 60 μ l sobre el carbón vítreo previamente pulido.

Para la caracterización electroquímica del electrodo contenido en VNPsP se instaló un sistema, conformado por una celda de vidrio convencional con doble pared conectado a un sistema de recirculación de agua para controlar la temperatura. El sistema electroquímico consistió en una celda convencional de tres electrodos usando una malla de platino como contra electrodo y al calomel (sat'd) como electrodo de referencia (SCE), el cual tiene un potencial de 0.244 V vs ENH (Electrodo Normal de Hidrógeno) y como electrolito se utilizó una solución de H_2SO_4 (MARCA) a 0.5 M. Los tres electrodos de la celda fueron conectados al equipo potenciostato/galvanostato (VSP- Biologic), que es el dispositivo electrónico para controlar el potencial aplicado a la celda y ejecutar la VC por medio del software EC-Lab® instalado en una computadora y conectado al potenciostato.

En la figura 36 se muestra la celda de tres electrodos ya conectado a potenciostato/galvanostato empleado para la VC.



Figura 36 Celda de 3 electrodos utilizado para la voltamperometría cíclica.

Para llevar a cabo la voltamperometría cíclica (VC), se eligió la ventana de potencial de 1.2V a 0V contra el ENH con una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} durante de 3 ciclos. Previo a las mediciones se realizó un tratamiento de activación en la misma ventana de potencial a una velocidad de 50 mVs^{-1} durante 40 ciclos. El electrolito de H_2SO_4 [0.5 M] se saturó con gas de nitrógeno y se mantuvo abierto el flujo durante la prueba electroquímica. Con fines comparativos en la actividad catalítica del Pt con diferentes soportes, se realizó el mismo procedimiento de preparación y depósito, así como, las pruebas en la muestra BANPsPt.

En la figura 37 y 38 se observa los voltamperogramas obtenidos de las muestras VNPsPt y BANPsPt, respectivamente. Se observa que la muestra VNPsPt, el comportamiento electroquímico es similar al de Pt. En los potenciales de 0 a 0.2 V se visualizan los picos característicos de adsorción y desorción del hidrógeno en un material de platino, mientras que, a partir de 0.2 a 0.4 V, no hay picos atribuidos al inicio de una reacción a esos potenciales. Es hasta después de 0.4 V en la parte anódica y catódica que se ve una panza, interacción del carbón. Por otro lado, en los potenciales de 0.8 a 0.6 en la parte catódica se visualiza el pico característico de la RRO.

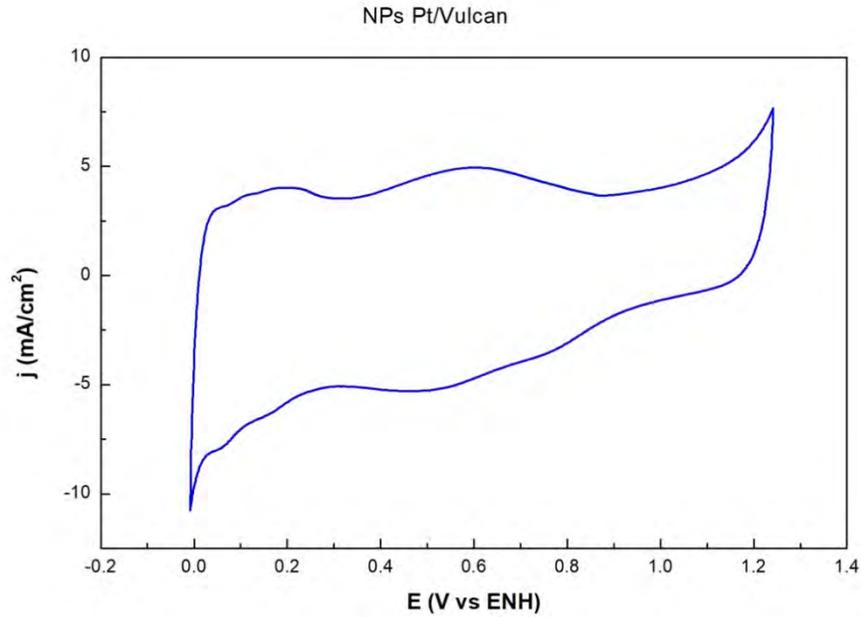


Figura 37 Voltamperograma cíclico de las NPs de Pt soportadas con Vulcan en H_2SO_4 0.5 M a una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} .

Es evidente que soportar las NPs Pt, origina cambios en la interacción del material, mismo que se puede ver al soportar con BANPsPt; las características del comportamiento electroquímico del Pt se ven afectadas por el soporte, figura 37.

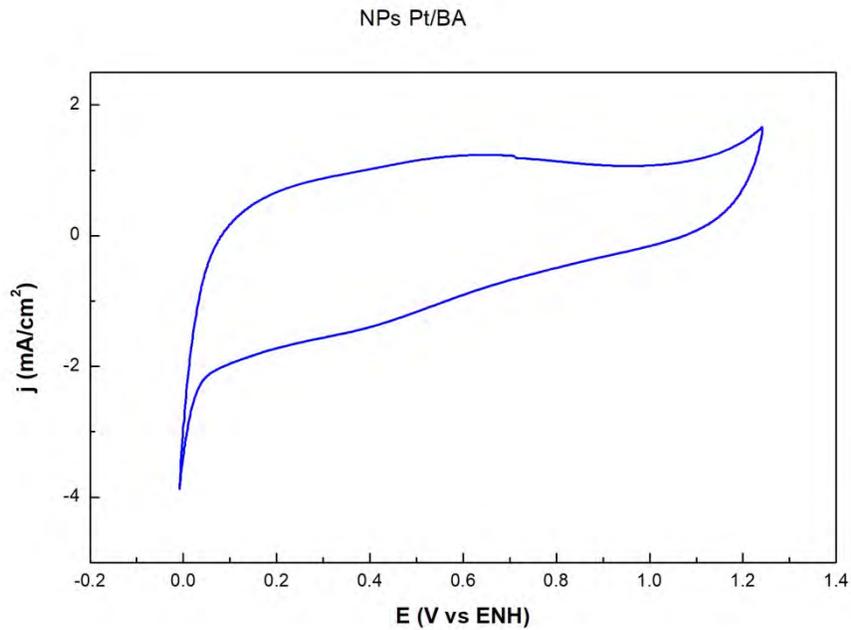


Figura 38 Voltamograma cíclico de las NPs de Pt soportadas con el carbón obtenido del *B. Alicastrum* en H_2SO_4 0.5 M a una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} .

CONCLUSIONES

Las NPs Pt se sintetizaron utilizando extractos del *B. alicastrum*, los extractos se preparan con biomasa procedente de esta especie, lo que demuestra una síntesis verde entre muy pocos informes sobre estas NPs. Este estudio demuestra que los extractos de árbol de ramón tienen la capacidad de reducir los iones de platino (PtCl_4) a NPs Pt y tienen ventajas sobre otros extractos, ya que este árbol está fácilmente disponible en toda la península de Yucatán. Este proceso de reducción hace que sea un método más fácil y económicamente viable para la síntesis de NPs Pt. Las aplicaciones catalíticas o bien para generación de energía son posibles.

Las NPs sintetizadas tienen propiedades adsorbentes, obteniéndose buenos resultados en las caracterizaciones realizadas con el soporte que incluye la totalidad de estas NPs. De las caracterizaciones realizadas puede observarse la reducción del PtCl_4 tanto en las imágenes obtenidas del UV-vis y del FT-IR donde se observa que los grupos funcionales que contiene el árbol de ramón se reducen junto con los iones del PtCl_4 dejando así las NPs Pt. En las imágenes de rayos X y TEM se pudo observar la obtención de NPs Pt y el tamaño de cristal lo que promete tener una buena actividad catalítica.

Observando los resultados y comparándolos con la literatura, se observa que el material es reproducible para su aplicación en generación de energía, debido a su buena actividad catalítica y su buena respuesta en la caracterización electroquímica.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Demirbas A. "Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals". *Energy Conversion and Management* Vol. 42, pp. 57-78, 2010.
- [2] Satu, Helynen, "Bioenergy policy in Finland", *Energy for sustainable Development*, vol. 7, pp. 23-57, 2004.
- [3] TD Pennington , J. Sarukhán, "Árboles tropicales de México: Manual para la identificación de las principales especies", UNAM, pp. 29 – 50, 2005.
- [4] Lu, K., "Nanoparticulate materials: synthesis, characterization, and processing", John Wiley & Sons, 2012.
- [5] Kim, Y.-G., Oh, S. k., y Crooks, R. M., "Chemistry of Materials", vol. 16, pp. 167-172, 2004.
- [6] Grieve, K., Mulvaney, P., y Grieser, F., "Synthesis and electronic properties of semiconductor nanoparticles/quantum dots". *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, vol. 5, pp. 168-172, 2000.
- [7] P. Cury, K. Satyanarayana, y F. Wypych, "Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities", *Materials Research*, vol. 12, pp. 1-39, 2009.
- [8] Masala, O., Seshadri, R. "Synthesis Routes for Large Volumes of Nanoparticles". *Annu. Rev. Mater. Res.*, Vol. 34, pp. 41-81, 2004.
- [9] AK Jorgenson , A. Alekseyko , V. Giedraitis, "Consumo de energía, bienestar humano y desarrollo económico en las naciones de Europa Central y Oriental: una historia aleccionadora sobre la sostenibilidad", *Energy Policy* , vol. 66, pp. 419 – 427, 2014.
- [10] NREL. "Assessment of biomass resources in Liberia". Technical Report NREL/TP-6A2-44808, 2009.
- [11] Coordinación de Energías Renovables. "Energías Renovables 2008 - Energía Biomasa". PDF Book, pp. 4-7, 2008.
- [12] Moreira J, "New and newable sources of energy", LAMNET México, Book, pp.16-28, 2013.

- [13] Rui JIANG, Tong-tong WANG, Jin SHAO, Sheng GUO, Wei ZHU, Ya-jun YU, Shao-lin CHEN, Ryusuke HATANO, “Modeling the biomass of energy crops: Descriptions, strengths and prospective”, *Journal of Integrative Agriculture*, Vol. 16, Issue 6, 2017, pp. 1197-1210.ppppp
- [14] Eduardo Pérez, Fabián Fernández, Darnes Vilariño, Luis Manuel Montaña-Zetina, Luis Alfonso Maldonado-López, “Renewable energy sources for electricity generation in Mexico: A review, In *Renewable and Sustainable Energy Reviews*”, vol. 78, pp. 597-613, 2017.
- [15] Hernandez-Stefanoni J.L., Dupuy, J.M., Tun-Dzul, F., May-Pat, F. “Influence of landscape structure and stand age on species density and biomass of a tropical dry forest across spatial scales”. *Landsc. Ecol.* pp. 355–370, 2010.
- [16] SENER. *Prospectiva del Sector Eléctrico 2015-2029*. Consultado en Noviembre de 2017.
- [17] MA Cairns , I. Olmsted , J. Granados , J. Argaez, “Composición y biomasa aérea de un bosque semi-perennifolio seco en la Península de Yucatán en México” *Por. Ecol. Manag.*, pp. 125 – 132, 2003.
- [18] Z. Dai, K.D. Johnson, R.A. Birdsey, J.L. Hernandez-Stefanoni “Assessing the effect of climate change on carbon sequestration in a Mexican dry forest in the Yucatan Peninsula” *Research Art.* Vol. 24, pp. 46-56, 2015.
- [19] Marytere Narváez, “Árbol ramón: aliado contra el hambre y el cambio climático”, *Agencia Informativa Conacyt*, Mérida, Yucatán, 2016.
- [20] Lydie Dussol, Michelle Elliott, Dominique Michelet, Philippe Nondédéo, “Ancient Maya silviculture of breadnut (*Brosimum alicastrum* Sw.) and sapodilla (*Manilkara zapota* (L.) P. Royen) at Naachtun (Guatemala): A reconstruction based on charcoal analysis” vol. 457, pp. 29 – 42, 2017.
- [21] Duran, N., Marcato,P., Alves, O., Souza, G., Esposito, E. “Mechanistic aspects of biosynthesis of silver nanoparticles by several *Fusarium oxysporum* strains *Nanobiotechnology*”. *Journal of Nanobiotechnology*, Vol. 3, pp. 1-7, 2005.

- [22] Cong-Cong XU, Bing WANG, Yi-Qiong PU, Jian-Sheng TAO, Tong ZHANG, "Advances in extraction and analysis of phenolic compounds from plant materials", In Chinese Journal of Natural Medicines, vol. 15, pp. 721-731, 2017.
- [23] E. Dobislaw, "Formulario de licorería: métodos industriales para la fabricación de bebidas alcohólicas", Book, pp. 45-46, 2004.
URL: <https://books.google.com.mx/books?id=9CqTdOlyB-kC>
- [24] Ferraro G. E., Martino V. S., Bandoni A. L., Nadinic J. L., "Fitocosmética: Fitoingredientes y otros productos naturales", Book, 2016.
URL: <https://books.google.com.mx/books?id=9uBDDAAAQBAJ>
- [25] Rivas Morales C., Oranday Cárdenas M. A., Verde Star M. J., "Investigación en plantas de importancia médica", Book, 2016.
URL: <https://books.google.com.mx/books?id=8kgcDQAAQBAJ>
- [26] Donayre Torres J., Esquivel Soto E., Gutierrez Xicotencatl L., Esquivel Guadarrama R., "Biochemistry and Molecular Biology of Plants", American Society of Plant Physiologists, vol. 77, pp. 343-350, 2000.
- [27] Sajjad Shamaila, Ahmed Khan Leghari Sajjad, "Advancements in nanoparticle fabrication by hazard free eco-friendly green routes", Review, September 2016, pp. 150-199.
- [28] V. Sri Ramkumar, A. Pugazhendhi, S. Prakash, N.K. Ahila, G. Vinoj, "Synthesis of platinum nanoparticles using seaweed Padina gymnospora and their catalytic activity as PVP/PtNPs nanocomposite towards biological applications, Biomedicine & Pharmacotherapy", Vol.92, August 2017, pp. 479-490.
- [29] N. Kulkarni, U. Muddapur, "Biosynthesis of metal nanoparticles: a review", Reserch Art. J. Nanotechnol, 2014, pp. 6.
- [30] R. Venu, T.S. Ramulu, "Bio-directed synthesis of platinum nanoparticles using aqueous honey solutions and their catalytic applications", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 384, Issues 1–3, 2011, pp. 733-738.

- [31] A. Thirumurugan, P. Aswitha, Kiruthika, "Green synthesis of platinum nanoparticles using *Azadirachta indica* – An eco-friendly approach". *Materials Letters*, Vol.170, 2016, pp. 175–178.
- [32] Najlaa S. Al-Radadi, "Green synthesis of platinum nanoparticles using Saudi's Dates extract and their usage on the cancer cell treatment", *Arabian Journal of Chemistry*, 2018.
- [33] Hayrunnisa Nadaroglu, Azize Alayli Gungor, "Green synthesis and characterisation of platinum nanoparticles using quail egg yolk", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 172, 2017, pp. 43-47.
- [34] Birgütay Şahin, Ayşenur Aygün, "Cytotoxic effects of platinum nanoparticles obtained from pomegranate extract by the green synthesis method on the MCF-7 cell line", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Vol. 163, 2018, pp. 119-124.
- [35] Anyik John Leo, Oluwatobi S. Oluwafemi, "Plant-mediated synthesis of platinum nanoparticles using water hyacinth as an efficient biomatrix source – An eco-friendly development", *Materials Letters*, Vol. 196, 2017, pp. 141-144
- [36] Renata Dobrucka, "Biofabrication of platinum nanoparticles using *Fumariae herba* extract and their catalytic properties", *Saudi Journal of Biological Sciences*, 2016.
- [37] Siavash Irvani and Behzad Zolfaghari, "Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using *Pinus eldarica* Bark Extract," *BioMed Research International*, Vol. 2013, pp. 1-6, 2013.
- [38] Bingyun Zheng, Tao Kong, Xiaolian Jing, Tareque Odoom-Wubah, Xianxue Li, Daohua Sun, Fenfen Lu, Yanmei Zheng, Jiale Huang, Qingbiao Li, "Plant-mediated synthesis of platinum nanoparticles and its bioreductive mechanism", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 396, 2013, pp. 138-145.
- [39] Sadeeq Ullah, Aftab Ahmad, Aoke Wang, Muslim Raza, Amin Ullah Jan, Kamran Tahir, Aziz Ur Rahman, Yuan Qipeng, "Bio-fabrication of

catalytic platinum nanoparticles and their in vitro efficacy against lungs cancer cells line (A549)", *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, Vol. 173, 2017, pp. 368-375.

- [40] P. Rupa Kasturi, A. Arunchander, D. Kalpana, R. Kalai Selvan, "Bio-derived carbon as an efficient supporting electrocatalyst for the oxygen reduction reaction", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 124, 2018, pp. 305-311.
- [41] Yingxin Liu, Xiaojie Yang, Haiyan Liu, Yuhua Ye, Zuojun Wei, "Nitrogen-doped mesoporous carbon supported Pt nanoparticles as a highly efficient catalyst for decarboxylation of saturated and unsaturated fatty acids to alkanes", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 218, 2017, pp. 679-689.
- [42] Shuaiba Samad, Kee Shyuan Loh, Wai Yin Wong. "Carbon and non-carbon support materials for platinum-based catalysts in fuel cells", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 43, Issue 16, 2018, Pages 7823-7854.
- [43] N. Mohammadi, H. Khani, V.K. Gupta, E.Amerreh, S. Agarwal "Adsorption process of methyl orange dye onto mesoporous carbon material-kinetic and thermodynamic studies", *J. Colloid Interface Sci.*, 362, 2011, pp. 457-462.
- [44] Jifen Liang, Xiaoming Zhang, Lingyan Jing, Hengquan Yang, "N-doped ordered mesoporous carbon as a multifunctional support of ultrafine Pt nanoparticles for hydrogenation of nitroarenes", *Chinese Journal of Catalysis*, Vol. 38, Issue 7, 2017, pp. 1252-1260.
- [45] J.A. Prithi, N. Rajalakshmi, G. Ranga Rao. "Nitrogen doped mesoporous carbon supported Pt electrocatalyst for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 43, Issue 9, 2018, pp. 4716-4725.
- [46] Mariano M. Bruno, Federico A. Viva, M. Agustina Petruccelli, Horacio R. Corti, "Platinum supported on mesoporous carbon as cathode catalyst for direct methanol fuel cells". *Journal of Power Sources*, Vol. 278, 2015, pp. 458-463.

- [47] Yazhou Zhou, Chengzhou Zhu, Guohai Yang, Dan Du, Xiaonong Cheng, Juan Yang, Yuehe Lin, "Embedding platinum-based nanoparticles within ordered mesoporous carbon using supercritical carbon dioxide technique as a highly efficient oxygen reduction electrocatalyst", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 741, 2018, pp. 580-589.
- [48] Abha Bharti, Gouri Cheruvally, "Influence of various carbon nano-forms as supports for Pt catalyst on proton exchange membrane fuel cell performance", *Journal of Power Sources*, Vol. 360, 2017, pp. 196-205.
- [49] M. Dhelipan, A. Arunchander, A.K. Sahu, D. Kalpana, Activated carbon from orange peels as supercapacitor electrode and catalyst support for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cell, *Journal of Saudi Chemical Society*, Vol. 21, 2017, pp. 487–494.
- [50] Xinqiang Zhu, Shuai Yu, Keting Xu, Yan Zhang, Lumin Zhang, Gaobo Lou, Yatao Wu, Enhui Zhu, Hao Chen, Zhehong Shen, Binfu Bao, Shenyuan Fu, "Sustainable activated carbons from dead ginkgo leaves for supercapacitor electrode active materials", *Chemical Engineering Science*, Vol. 181, 2018, pp. 36-45.
- [51] P. Rupa Kasturi, A. Arunchander, D. Kalpana, R. Kalai Selvan, "Bio-derived carbon as an efficient supporting electrocatalyst for the oxygen reduction reaction", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 124, 2019, pp. 308-310.
- [52] Priyanka Debnath, Arghadip Mondal, Amita Hajra, Chittaranjan Das, Naba Kumar Mondal, "Cytogenetic effects of silver and gold nanoparticles on *Allium cepa* roots", *Journal of Genetic Engineering and Biotechnology*, 2018.
- [53] Hernández-González, O., Vergara-Yoisura, S. y L.-S.A. (2014) Studies on the productivity of *Brosimum alicastrum* a tropical tree used for animal feed in the Yucatan Peninsula. *Bothalia J.*, 44.
- [54] Meiners M., Sanchez Garduño C., D.B.S. (2009) El ramón: fruto de nuestra cultura y raíz para la conservación. *Biodiversitas*, 87.
- [55] Neotropica., F. (1972) *Brosimum Alicastrum* Sw. subsp. *alicastrum*

C.C. Berg. pp. 170–171.

- [56] Berg, C.C. and De, R. (1972) Ficha B alicastrum CONABIO, México.
- [57] Pennington, T.D., y J.S. (2005) Árboles tropicales de México. Fondo de Cultura Económica, México.
- [58] Rodríguez Jiménez, J.J. (2008) Hacia un uso sostenible de los recursos naturales. Universidad Internacional de Andalucía, Sevilla.
- [59] Serhiy Cherevko, Nadiia Kulyk, Karl J.J. Mayrhofer, “Durability of platinum-based fuel cell electrocatalysts: Dissolution of bulk and nanoscale platinum”, *Nano Energy*, Vol. 29, 2016, pp. 275-298.
- [60] Andrea Baricci, Matteo Bonanomi, Haoran Yu, Laure Guetaz, Radenka Maric, Andrea Casalegno, “Modelling analysis of low platinum polymer fuel cell degradation under voltage cycling: Gradient catalyst layers with improved durability”, *Journal of Power Sources*, Vol. 405, 2018, pp. 89-100.
- [61] Gejo George, Runcy Wilson, Jithin Joy, “Chapter 3 – Ultraviolet Spectroscopy: A Facile Approach for the Characterization of Nanomaterials, Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization”, Elsevier, 2017, pp. 55-72.
- [62] Fernando Tobalina, “Espectroscopía UV-Vis para el análisis de muestras líquidas y sólidas”, Agilent Technologies, 2013.
- [63] S. Vives, E. Gaffet, C. Meunier “X-ray Diffraction Line Profile Analysis of Iron Ball Milled Powders”, *Materials Science and Engineering A366*, 2004, pp. 229-238.
- [64] Ma. Luisa Ramón García, “Determinación del tamaño de cristal utilizando el software Jade 6.5”, Centro de Investigación en Energía, UNAM, 2011.
- [65] Carbonaro, M.; Maselli, P.; Dore, P.; Nucara, A. Application of Fourier transform infrared spectroscopy to legume seed flour analysis. *Food Chemistry*, Vol. 108, 2008, pp. 361-368.
- [66] Teresa M. Piqué, Analía Vázquez, “Uso de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (ftir) en el uso de la hidratación del cemento”, Vol. 3, No. 2, 2012, pp. 62-72.

- [67] Mondragón-Cortez P., Arriola-Guevara E., Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)-Reflexión Total Atenuada (ATR): Principios y Aplicaciones en la Biotecnología. Editorial Amate, Guadalajara, Jalisco, 2016.
- [68] V. Climent, J.M. Feliu, Cyclic Voltammetry, Editor(s): Klaus Wandelt, Encyclopedia of Interfacial Chemistry, Elsevier, 2018, pp. 48-74.