



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

Unidad Mérida

DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA

**“Obtención de óxido de grafeno a partir de diferentes especies de
Sargassum. Estudio de su potencial aplicación en la remoción de
iones Pb^{2+} en aguas residuales”**

TESIS

Que presenta

Raúl Tomás Pareja Rodríguez

Para obtener el grado de

Maestro en Ciencias

en

Fisicoquímica

Directores de Tesis:

Dr. Geonel Rodríguez Gattorno

Dra. Rocio Martínez Flores

Mérida, Yucatán, México

Agosto de 2020

Créditos Institucionales

Al Centro de Investigación y Estudios Avanzados (CINVESTAV) Unidad Mérida, por concederme la oportunidad de realizar este postgrado.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el financiamiento económico concedido por medio de la beca 942154 en el período 2018-2020 para la obtención de la maestría.

Al Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales, Cinvestav-IPN; financiado por los proyectos FOMIX-Yucatán 2008-108160, CONACYT LAB-2009-01-123913, 292692, 294643, 188345 y 204822.

Se agradece a la Dra. Patricia Quintana por el acceso a LANNBIO, al M.C. Daniel Aguilar Treviño por la obtención de los difractogramas y al Ing. Emilio Corona por mantenimiento correctivo del difractómetro D-8 Advance.

A MC. Dora Huerta, MC José Bante, Ing. Willian Cauich y Dr. José Luis Chelis por el apoyo en la realización de las técnicas de caracterización.

A Jessica Romo Alvarado y Víctor Ceja Moreno del Departamento de Recursos del Mar por el apoyo brindado durante las determinaciones cuantitativas de plomo.

Resumen

“Sargazo” es el nombre coloquial que se le da en México a un conjunto de macroalgas marinas, las cuales tienen importantes funciones ecológicas. En los últimos años, han arribado determinadas especies del género *Sargassum* (*fluitans*, *natans*, *natans VIII*) a las costas del caribe mexicano en grandes cantidades, lo cual representa un grave problema ambiental, económico y social. Su recolección y búsqueda de valor agregado como recurso biótico se ha convertido en actualmente en un reto para México y muchos países que presentan este fenómeno. Por otra parte, desde el descubrimiento del grafeno en 2004, la síntesis del grafeno, óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (rGO) han atraído la atención de la comunidad científica debido a sus extraordinarias propiedades y múltiples aplicaciones. Investigaciones recientes han logrado sintetizar exitosamente GO a partir de diferentes fuentes de biomasa. Sin embargo, el mayor desafío que se presenta en este contexto es el desarrollo de metodologías viables que incluyan el aprovechamiento de residuos biomásicos, manteniendo las propiedades excepcionales del grafeno y sus derivados. En el presente trabajo se lograron definir los parámetros para la obtención de GO mediante una metodología simple y potencialmente escalable utilizando diferentes especies de *Sargassum* como material de partida. La caracterización fisicoquímica del material carbonáceo obtenido después de un tratamiento térmico controlado indica la formación de estructuras organizadas tipo óxido de grafeno que hemos denominado como GOS (siglas en inglés: Graphene Oxide from Sargassum), por su procedencia. Adicionalmente, se estudió la eficiencia del GOS en la remoción de iones Pb^{2+} en disoluciones acuosas de concentraciones 100, 500 y 1000 $mg \cdot L^{-1}$ de cloruro de plomo (II) ($PbCl_2$). El estudio adsorción de elementos metálicos tóxicos sobre el GOS, indica una exitosa remoción de iones Pb^{2+} con una alta eficiencia.

Summary

Sargassum is a set of macroscopic marine algae with important ecological functions. In recent years, certain Sargassum species (*fluitans*, *natans*, *natans VIII*) have arrived on the coasts of the Mexican Caribbean in large quantities, which represents a serious environmental, economic and social problem. Its collection and search for added value to this biotic resource has become in recent years a challenge for Mexico and many countries dealing with this phenomenon. Furthermore, since the discovery of graphene in 2004, the synthesis of graphene (Gr), graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO) have attracted the attention of the scientific community due to its extraordinary properties and diverse applications. Recent research has successfully synthesized GO from different biomass sources. However, the greatest challenge, in this context, is the development of viable methodologies that include the use of biomass residues maintaining the exceptional properties of graphene and its derivatives. In this work, it was possible to define the parameters for obtaining GO through a simple and highly scalable methodology using different species of sargassum as starting material. The physicochemical characterization of the carbonaceous material obtained after controlled heat treatment indicates the formation of organized graphene oxide-like structures, which is referred hereafter as Graphene Oxide from Sargassum (GOS), because of its origin. Additionally, the efficiency of GOS in the removal of Pb^{2+} ions in aqueous solutions of concentrations 100, 500, and 1000 $mg \cdot L^{-1}$ of lead (II) chloride ($PbCl_2$) was studied. The study of adsorption of toxic metallic elements on the GOS indicates a successful removal of Pb^{2+} ions with high efficiency.

Contenido

I. Introducción	9
II. Objetivos.....	11
III. Antecedentes	12
3.1. Características generales del sargazo	12
3.1.1. México bajo la “amenaza” del sargazo.....	12
3.2. Materiales carbonáceos	15
3.2.1. Carbono amorfo.....	16
3.2.2. Grafito	16
3.2.3. Grafeno.....	17
3.2.4. Óxido de grafito y óxido de grafeno.....	19
3.3. Obtención de materiales carbonáceos a partir de biomasa	21
3.4. La contaminación por plomo	23
3.4.1. Contaminación por plomo en México.	24
IV. Desarrollo Experimental.....	25
4.1. Recolección y tratamiento del sargazo	26
4.2. Análisis elemental	26
4.3. Análisis termogravimétrico (TGA)	27
4.4. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	27
4.5. Tratamiento térmico del sargazo	28
4.6. Caracterización estructural y morfológica	29
4.6.1. Espectroscopia Raman	29
4.6.2. Espectroscopia Infrarroja a transformada de Fourier	29
4.6.3. Espectroscopia UV-Vis	30
4.6.4. Difracción de Rayos X (DRX)	30
4.6.5. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y energía dispersiva de rayos X (EDS).....	31
4.6.6. Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	31
4.6.7. Determinación del Área superficial.....	32
4.7. Remoción de iones plomo	32
V. Resultados y Discusión.....	35
5.1. Análisis químico de las especies de sargazo	35
5.2. Análisis termogravimétrico	36
5.3. Estudio Termodinámico del tratamiento térmico en aire	40

5.4.	Caracterización estructural y morfológica	44
5.5.	Aplicación del GOS en la remoción de iones Pb^{2+}	55
VI.	Conclusiones	63
VII.	Recomendaciones.....	65
VIII.	Referencias Bibliográficas	66

Índice de Tablas

Tabla 1. Resumen del análisis de la literatura con las principales variables de obtención de materiales carbonáceos a partir de biomasa y mediante tratamiento térmico.....	22
Tabla 2. Fuentes industriales de contaminación por plomo.....	23
Tabla 3. Límites máximos permisibles de plomo en aguas potable y de uso agrícola, según la norma mexicana NOM-127-SSA1-1994.....	24
Tabla 4. Posición de bandas tipo grafeno y la relación I_D/I_G para los residuos carbonáceos obtenidos mediante TT en atmósfera de N_2	41
Tabla 5. Energía involucrada en los procesos de transformación durante el TT de cada especie de sargazo.....	43
Tabla 6. Comparación entre los espectros Raman del GOS y otros materiales carbonáceos.....	46
Tabla 7. Contenido atómico de cada una de las especies detectadas en las muestras mediante el análisis XPS y la relación C/O.....	52
Tabla 8. Comparación entre las propiedades texturales del GOS y otros materiales.....	56
Tabla 9. Eficacia del GOS en la remoción de iones plomo.....	58
Tabla 10. Análisis cuantitativo de la superficie del GOS antes y después de la interacción con el plomo.....	58

Índice de Figuras

Fig. 1. Cobertura promedio mensual de sargazo en el mar Caribe y en el Océano Atlántico central.....	5
Fig. 2. Especies de sargazo presentes en las arribazones al caribe mexicano a) <i>S. fluitans</i> , b) <i>S. Natans</i> y c) <i>S. natans</i> V.....	5
Fig. 3. Acumulación de sargazos en una playa de Quintana Roo. Foto por: Dr. Daniel Robledo y colaboradores Investigador CINVESTAV, Unidad Mérida.....	6
Fig. 4. Estructura de las modificaciones alotrópicas del carbono. a) carbono amorfo, b) grafito y c) diamante.....	7
Fig. 5. Interacciones entre las láminas de grafito.....	9
Fig. 6. Deslocalización electrónica en una lámina de grafeno.....	10
Fig. 7. Apilamiento de láminas de grafeno formando grafito.....	10
Fig. 8. Obtención y estructura del óxido de grafito.....	11
Fig. 9. Proceso de obtención de materiales carbonáceos a partir de biomasa vegetal.....	14

Fig. 10. Proceso General para la obtención y caracterización de materiales carbonáceos a partir de especies de sargazo.....	17
Fig. 11. Recolección del sargazo. Foto por: Foto por: Dr. Daniel Robledo y colaboradores Investigador CINVESTAV, Unidad Mérida.....	18
Fig. 12. Sistema de Análisis Térmico TA-Instruments. a) termobalanza HR-MTGA y b) calorímetro-MDSC.....	19
Fig. 13. Rampa de calentamiento para optimizar el tratamiento térmico.....	20
Fig. 14. Procedimiento experimental para estudiar la interacción plomo-material.....	25
Fig. 15. Composición química de las especies de sargazo.....	27
Fig. 16. Estructura molecular de los principales carbohidratos presentes en las especies de sargazo. a) celulosa, b) alginatos c) fucoidanos y d) manitol	28
Fig. 17. Curva termogravimétrica de cada especie de sargazo en atmósfera controladas a) aire y b) nitrógeno.....	29
Fig. 18. Espectros Raman de los residuos obtenidos en atmósfera: a) aire y b) nitrógeno.....	31
Fig. 19. Perfil de calorimetría diferencial de barrido para la especie <i>Sargassum sp.</i>	33
Fig. 20. Representación esquemática del proceso de optimización del TT; en atmósfera de aire, utilizando como material de partida la especie <i>Sargassum sp.</i>	35
Fig. 21. Espectro Raman del GOS obtenido después del TT optimizado.....	36
Fig. 22. Espectro de transmitancia en el IR, característico de una muestra de GOS.....	37
Fig. 23. Espectro UV-Vis de la dispersión acuosa del GOS.....	38
Fig. 24. Patrón de difracción de rayos X del GOS con zona a bajos ángulos ampliada.....	39
Fig. 25. Imagen SEM para cada parte del <i>S.sp</i> : a) talo, b) lámina, c) vesícula.....	40
Fig. 26. Amplificación de la observación en SEM de la lámina.....	41
Fig. 27. Imagen SEM de la superficie del GOS.....	41
Fig. 28. Análisis cuantitativo de la superficie del GOS por espectrometría de dispersión de energía de rayos X.....	42
Fig. 29. Espectro XPS de las muestras <i>Sargassum sp</i> , GOS obtenido mediante TT en atmosfera inerte (GOS atm N ₂) y del GOS obtenido mediante TT en atmósfera de aire (GOS atm aire).....	43
Fig. 30. Espectro XPS de alta resolución del pico C1s para las muestras a) <i>S. sp</i> , b) GOS atm N ₂ y c) GOS atm aire.....	45
Fig. 31. Espectro XPS de alta resolución del pico O1s para las muestras <i>S. sp</i> , GOS atm N ₂ y GOS atm aire.....	46
Fig. 32. Isoterma de adsorción-desorción del N ₂ y distribución del tamaño de poros del	46

GOS.....	
Fig. 33. Análisis cualitativo de presencia de iones Pb^{2+} luego de la interacción con el GOS.....	48
Fig. 34. Imagen del mapeo químico por EDS de los elementos presentes en el GOS después de la interacción con iones Pb^{2+} (1000 $mg \cdot L^{-1}$).....	50
Fig. 35. Formación de hojuelas en la superficie del GOS luego de la interacción con los iones Pb^{2+} a elevadas concentraciones.....	50
Fig. 36. Análisis por DRX del material resultante de la interacción GOS- Pb^{2+} a) 500 y b) 1000 $mg \cdot L^{-1}$	51
Fig. 37. Comparación de los espectros FTIR después de la interacción del GOS los iones Pb^{2+}	52
Fig. 38. Comparación de los espectros Raman luego de la interacción del GOS con los iones Pb^{2+}	53
Fig. 39. Diagrama de distribución logarítmico de las especies presentes durante la interacción GOS- Pb^{2+}	54

I. Introducción

“Sargazo” es el nombre coloquial que se le da en México a un conjunto de macroalgas marinas, entre las que se encuentran diferentes especies del género *Sargassum*, el cual puede crecer varios metros formando extensas poblaciones de especies bentónicas (fijas al sustrato) o pelágicas (especies flotantes). Cuando el *Sargassum* se acumula en la playa se desintegra produciendo ácido sulfhídrico (H_2S) que emite un intenso olor fétido y puede alcanzar niveles altamente tóxicos para muchos organismos¹. En los últimos años, han arribado en dimensiones inusitadas diferentes especies de este género (*S. fluitans*, *S. natans*, y *S. natans VIII*) al estado de Quintana Roo, representando un grave problema ambiental, económico y de salud pública². Sin embargo, esta extensa población de “sargazo” representa un recurso renovable que pudiera ser explotado, a través de diversas tecnologías, a favor de la economía regional y nacional. Estas macroalgas presentan un contenido de carbono relativamente alto, en forma de carbohidratos y otras biomoléculas. Por tal motivo en la actualidad múltiples grupos de investigación han reportado el uso de algas como fuente renovable para la obtención de materiales base-carbono mediante diversos tratamientos térmicos (TT)³⁻¹⁰. Por otra parte, la síntesis de materiales avanzados de carbono ha tenido un significativo progreso en el desarrollo de ~~metodologías~~ metodologías amigables con el medio ambiente para la obtención de fibras de carbono, nanotubos de carbono, fullerenos y grafeno entre otros, dichos materiales cuentan con una amplia gama de aplicaciones tales como; producción de materiales compuestos, celdas solares, pilas recargables, electrodos, fabricación de partes de aviones, artículos de seguridad, tratamiento de enfermedades, sistemas de desalinización y tratamiento de aguas residuales¹¹⁻¹². Entre los diferentes derivados del grafeno destaca el óxido de grafeno (GO), el cual se caracteriza por poseer grupos funcionales (hidroxilo, epoxi, carbonilo, carboxilo) en su estructura, formando defectos puntuales, la presencia de estos grupos le confiere al GO carácter hidrofílico, reactividad química superior al grafeno además de proporcionar sitios activos donde pueden adsorberse iones¹³⁻¹⁶. Una vía alterna a los métodos convencionales (térmicos y químicos) para la obtención de grafeno a partir de grafito, es mediante el aprovechamiento de diversos residuos biomásicos tales como: bagazo de caña, estiércol, hojas de eucalipto, madera y determinadas especies de *Sargassum*^{8, 17-18}. Estudios recientes han logrado mejorar las propiedades de los materiales carbonáceos, obtenidos a partir de materiales biomásicos, a través de procesos químicos de funcionalización. Dichos

materiales han sido utilizados en la remoción de contaminantes en aire, aguas potables y residuales además se han empleado como electrocatalizadores para provocar las reacciones de electrólisis del agua^{3, 8, 10, 19-21}. En el presente proyecto de investigación se presenta un estudio de la estabilidad térmica y caracterización fisicoquímica de tres especies de sargazo. Lo anterior, con el objetivo de diseñar y optimizar una metodología simple para obtención de compuestos carbonáceos derivados de grafeno, obteniendo como resultado la síntesis del GOS mediante un TT de baja temperatura y en atmósfera de aire, a partir de diferentes especies de “sargazo”. Después de la interacción con el GOS con iones Pb^{2+} en disoluciones acuosas se determinó cuantitativamente la capacidad de adsorción del material, obteniendo ~ 99.8 % de eficiencia. El aprovechamiento de materiales biomásicos para el desarrollo de materiales avanzados de carbono, de alto valor agregado, y con aplicaciones medioambientales representa una alternativa especialmente atractiva para acelerar la economía circular y sustentable en México.

II. Objetivos

Establecer una metodología simple para la obtención de óxido de grafeno a partir de diferentes especies de *Sargassum* mediante tratamiento térmico. La implementación de esta técnica permitirá disponer de materiales avanzados de carbono para su aplicación en la remoción de iones Pb^{2+} contaminantes en aguas residuales.

Objetivos particulares:

- Determinar las características fisicoquímicas de las especies de *Sargassum*.
- Evaluar la estabilidad térmica de las especies mediante técnicas de análisis térmico.
- Establecer las condiciones óptimas del tratamiento térmico, en términos de temperatura y tiempo de residencia bajo atmósfera de aire, que promuevan la formación de óxido de grafeno.
- Caracterizar el material carbonáceo obtenido después del tratamiento térmico.
- Estudiar la adsorción de iones plomo sobre el material carbonáceo.

III. Antecedentes

3.1. Características generales del sargazo

Sargassum es un género de macroalgas marinas que pertenecen a la clase Phaeophyceae (algas pardas) en el orden de las Fucales. Este género posee una de las mayores complejidades morfológicas presentando un talo o cuerpo del alga en forma arbórea extensamente ramificado. Además, posee numerosas láminas en forma de hoja. En la base de cada hoja se desarrollan vesículas esféricas o aerocistos que contienen aire u otros gases que favorecen su flotación²². Este género se distribuye ampliamente en los mares, desde zonas templadas hasta zonas tropicales, contribuyendo significativamente a la biomasa de muchas costas. En estas macroalgas las características morfológicas, así como su composición química dependen directamente de las condiciones ambientales y estacionales de cada región. Además, estos organismos son un componente importante de la diversidad vegetal marina en zonas tropicales y subtropicales, constituyen el hábitat de una gran cantidad de especies como peces, artrópodos, moluscos y equinodermos. Las diferentes especies de *Sargassum* se encuentran constituidas principalmente por biopolímeros (~20 %) tales como: celulosa, hemicelulosa, lignina, alginatos y fucooidanos, estos materiales forman estructuras de sostén como las paredes celulares y además proporcionan una significativa cantidad de carbono (en forma de carbohidratos), lo cual hace que las especies de *Sargassum* sean consideradas como una fuente natural y renovable para la obtención de materiales carbonáceos a través de tratamientos pirolíticos²³.

3.1.1. México bajo la “amenaza” del “sargazo”

Las arribazones de “sargazo” a las costas de México y otros países caribeños, es producto del cambio climático que ocurre en la tierra, convirtiéndose en una seria amenaza económica, social y ambiental para la región del caribe. Desde el verano del 2013 se han reportado llegadas de cantidades muy grandes de “sargazo” a las costas del caribe mexicano, continuando de forma intermitente durante los siguientes meses hasta que a finales del 2014 y durante 2015, esta situación se volvió prácticamente constante². En la figura 1 se presenta el promedio mensual del “sargazo” que ha arribado a las costas de mexicanas en los últimos años, claramente se puede observar el gran incremento de la cantidad de sargazo que se registró en el año 2018. Es importante destacar que las arribazones son fenómenos

intermitentes provocadas por diversos factores medioambientales como vientos, mareas, contaminación de ríos, etc²⁴.

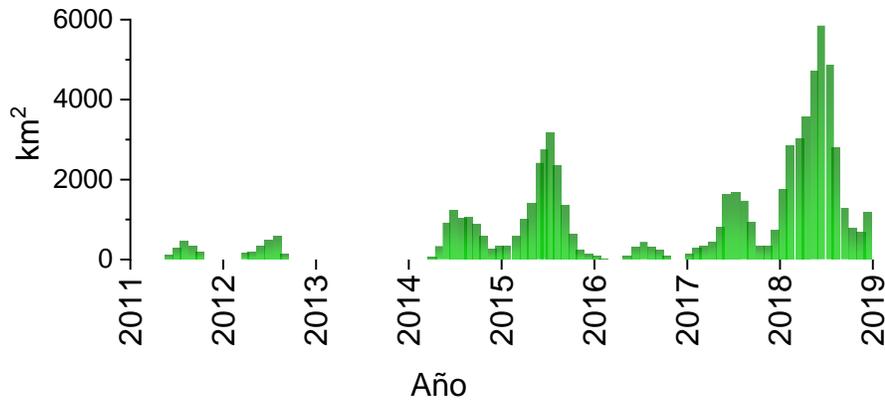


Fig. 1. Cobertura promedio mensual de “sargazo” en el mar Caribe y en el Océano Atlántico central. *Adaptado de referencia: 25.*

Reportes recientes han estimado que la biomasa flotante que podría llegar a acumularse frente a las costas de América del Sur y distribuirse por el Caribe se aproxima a los 20 millones de toneladas métricas²⁵. En la figura 2 se muestran las especies *Sargassum fluitans*, *Sargassum natans* y un nuevo morfo tipo previamente reportado como *Sargassum natans VIII (S. sp)* (pendiente de confirmar su identidad por métodos de biología molecular)²⁶. Estas especies representan el componente mayoritario de las arribazones de “sargazo” en los últimos años (aproximadamente 80 %), el resto lo componen otras especies de macroalgas y pastos marinos (contenido menor al 20 %)²⁶.

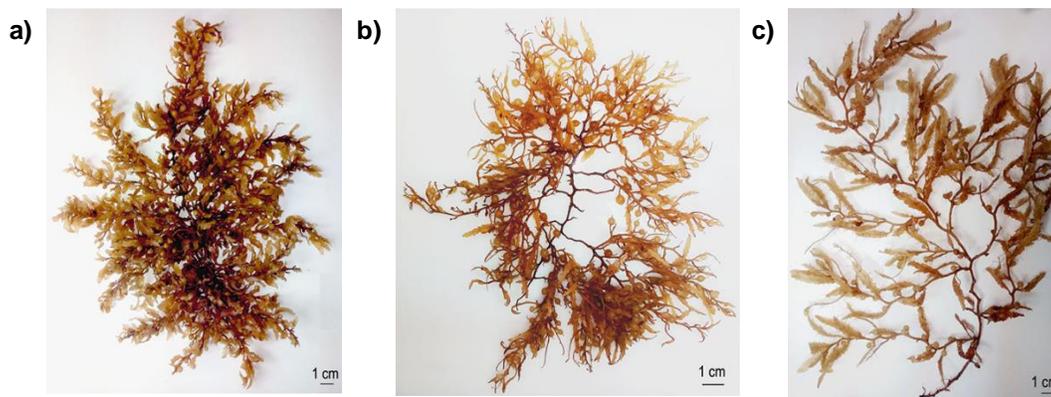


Fig. 2. Fotografías de las especies de sargazo presentes en las arribazones al caribe mexicano a) *Sargssum fluitans*, b) *Sargassum natans* y c) *Sargassum natans VIII (S. sp)*. Imágenes

proporcionadas por el Dr. Daniel Robledo y colaboradores. Departamento de Recursos del Mar, CINVESTAV, Unidad Mérida.

Cuando se concentran grandes cantidades de “sargazo” en la costa, como se muestra en la figura 3, puede provocar daños importantes a los ecosistemas costeros debido a que alteran el proceso de fotosíntesis de las plantas autóctonas de la zona. Asimismo, favorece el incremento de las concentraciones de elementos como fósforo y nitrógeno, provoca la erosión de playas, la muerte de los arrecifes coralinos, reemplazamiento del pasto marino, afecta a las poblaciones de peces, tortugas y otros organismos además que ocasionan graves daños a las comunidades costeras y al sector turístico².



Fig. 3. Fotografía de la acumulación de “sargazo” en una playa de Quintana Roo. Imagen por: Dr. Daniel Robledo y colaboradores. Investigador CINVESTAV, Unidad Mérida.

De tal manera que, estas arribazones masivas representan un reto tanto para los gobiernos locales y estatales, así como para la comunidad científica en general, pero también representa una gran área de oportunidad para el desarrollo de nuevas estrategias enfocadas la adaptación, atención y mitigación de estas arribazones. En este sentido, el sector industrial y académico ha logrado desarrollar proyectos de investigación utilizando como materia de partida biomasa de sargazo, obteniendo como resultado: la producción de fertilizantes, extracción de metabolitos secundarios para uso farmacéutico, obtención de alginatos, producción de biodiesel,

producción de compuestos derivados como biomateriales y compuestos carbonáceos^{1-2, 5, 8, 27-29}.

3.2. Materiales carbonáceos

El carbono (del latín, *carbo*, 'carbón') con símbolo químico C, número atómico $Z = 6$ ($1s^2 2s^2 2p^2$) y masa atómica relativa de 12.01 es un no metal tetravalente perteneciente al grupo 14 de la tabla periódica, ampliamente distribuido en la corteza terrestre en estado simple (carbón y diamante), de compuestos inorgánico (CO_2 y CaCO_3) y de una amplia variedad de compuestos orgánicos (biomasa, petróleo y derivados). La configuración electrónica del átomo de carbono le permite unirse a otros átomos a través de distintos enlaces formando una gran variedad de estructuras alotrópicas. En la Fig. 4 se muestran las principales modificaciones alotrópicas del carbono; carbono amorfo, grafito y diamante. Frecuentemente, la estructura y las propiedades del carbono pueden ser controladas mediante tratamientos térmicos especiales, en donde la temperatura y la presión de trabajo determinan las propiedades fisicoquímicas finales de cada una de las estructuras^{18, 30}.

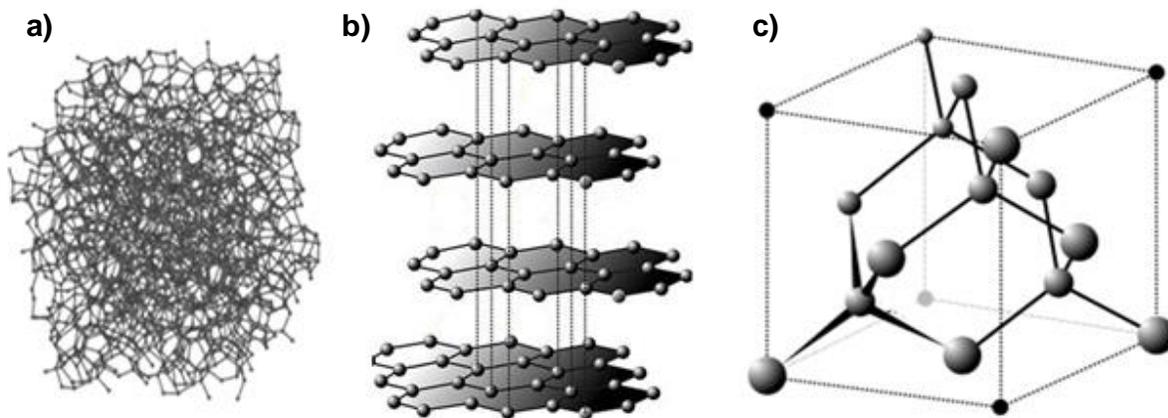


Fig. 4. Principales alotropos del carbono. a) carbono amorfo, b) grafito y c) diamante.

Los materiales carbonáceos se clasifican de acuerdo con su estructura en materiales grafíticos y no grafíticos. Los materiales grafíticos son aquellos que presentan una estructura periódica en forma de red cristalina tridimensional semejante al grafito (Fig. 4b), mientras que los materiales no grafíticos poseen un bajo grado de cristalinidad y no forman patrones regulares de largo alcance³¹⁻³².

3.2.1. Carbono amorfo

El carbono amorfo (Fig. 4a) es el nombre usado para referirse a materiales como coque, carbón vegetal, hollín, carbono vítreo, fibras de carbono, carbón activado, entre otros³³. Tienen la particularidad de no poseer una estructura cristalina, se puede organizar en estructuras de corto alcance, pero no hay patrones de largo alcance de las posiciones atómicas³³. Presenta una mayor proporción de átomos con hibridación sp^2 respecto a los átomos con hibridación sp^3 en su estructura, la cual consiste en una serie de planos agrupados, con orientaciones aleatorias en el espacio, producto de los carbonos con hibridación sp^3 con geometría tetraédrica que establecen heterogeneidad en el conjunto³⁴. A escala macroscópica, el carbono amorfo no tiene una estructura definida, puesto que consiste en pequeños cristales irregulares, sin embargo, a escala nanométrica se puede observar que se integra por átomos de carbono colocados regularmente³⁵. Tiene enlaces π con desviaciones en el espaciado interatómico y variación en el ángulo de enlace. Este material es un producto de la descomposición y oxidación de compuestos orgánicos por ello presenta numerosos defectos en su estructura. Sus propiedades físicas y químicas están relacionadas con su organización molecular, el contenido de hidrógeno presente y con su microestructura³⁴. En general, presenta elevada estabilidad y alta dureza mecánica, de resistencia al calor y resistencia al desgaste. Además, se caracteriza porque posee elevada transparencia óptica, bajo coeficiente de fricción, y resistencia a varios agentes corrosivos, es sensible a los efectos de la irradiación, presenta elevada estabilidad electroquímica y es un mal conductor de la corriente eléctrica. Sus principales aplicaciones son como pigmento negro, en colorantes, otros materiales como neumáticos, como material desodorizante y filtrante para agua y gases en máscaras.

3.2.2. Grafito

Entre los alótropos del carbono el más utilizado actualmente es el grafito, un material de color negro con brillo metálico, refractario y se exfolia con mucha facilidad y conduce la corriente eléctrica. Aunque el grafito, como el diamante, están formados exclusivamente por átomos de carbono, el primero es blando y opaco, mientras que el segundo es el mineral más duro y no es conductor de la corriente. Estas marcadas diferencias en sus propiedades físicas se deben a las diferentes redes cristalinas sobre las que se disponen los átomos de carbono en el espacio 3D; en el grafito los átomos ocupan los vértices de prismas de base hexagonal (Fig. 4b); y en el diamante (Fig. 4c), la red cristalina está hecha de tetraedros regulares cuyos vértices son

átomos de carbono^{30, 33}. En el grafito, (Fig. 5) los átomos de carbono presentan hibridación sp^2 , forma tres enlaces covalentes contenidos en un mismo plano, formando ángulos entre sí de 120° , un orbital π perpendicular a este plano queda libre, esto favorece la deslocalización electrónica y, por lo tanto, este material se comporta como un conductor electrónico.

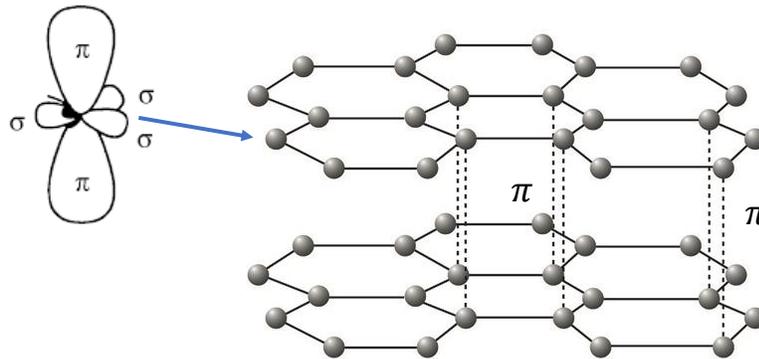


Fig. 5. Ilustración esquemática de las interacciones entre las láminas de grafito.

Los enlaces covalentes entre átomos de carbono de la misma capa (plano basal) son muy fuertes pero las fuerzas de Van der Waals y las interacciones entre electrones π que mantienen unidas los planos basales son mucho más débiles, por ello la fragilidad de este material³⁰. El hecho de estar estructurado en forma laminar hace que sea un material con marcadas propiedades anisotrópicas; algunas de sus propiedades varían considerablemente cuando se miden en la dirección de los planos basales o perpendicularmente a estos. Las principales aplicaciones del grafito en la actualidad son: fabricación de lápices, lubricantes sólidos, fabricación de electrodos, moderador en reactores nucleares³⁰.

3.2.3. Grafeno

Por mucho tiempo la comunidad científica pensó que era imposible obtener una estructura puramente bidimensional formada exclusivamente por átomos de carbono. En el año 2004, el grupo de Andre-Geim, de la Universidad de Manchester, y de Kostya-Novoselov, del Instituto de Tecnología Microelectrónica en Chernogolovka Rusia, consiguieron aislarlo a temperatura ambiente y reportaron por primera vez la fabricación del grafeno en la revista *Science*³⁶⁻³⁷. Este descubrimiento les valió el Premio Nobel de Física en 2010 “por sus novedosos experimentos con el grafeno en dos dimensiones”³⁷⁻³⁸.

El grafeno es un material bidimensional (2D) compuesto por una red de átomos de carbono con hibridación sp^2 , ángulos de enlace de 120° y geometría plana^{16, 30, 39}. Los átomos de carbono contienen cuatro electrones en la capa de valencia en el estado hibridado tres de esos electrones se ubican en los orbitales híbridos sp^2 y forman la estructura de enlaces covalentes simples. El electrón restante se ubica en un orbital atómico tipo p perpendicular al plano de los orbitales híbridos, el solapamiento lateral de dichos orbitales da lugar a la formación de orbitales π deslocalizados y esta combinación de orbitales atómicos genera un orbital molecular deslocalizado entre todos los átomos de carbono enlazados³⁰. En la Fig. 6 se muestra la deslocalización de los electrones π en el grafeno y el apilamiento de las láminas de grafeno.

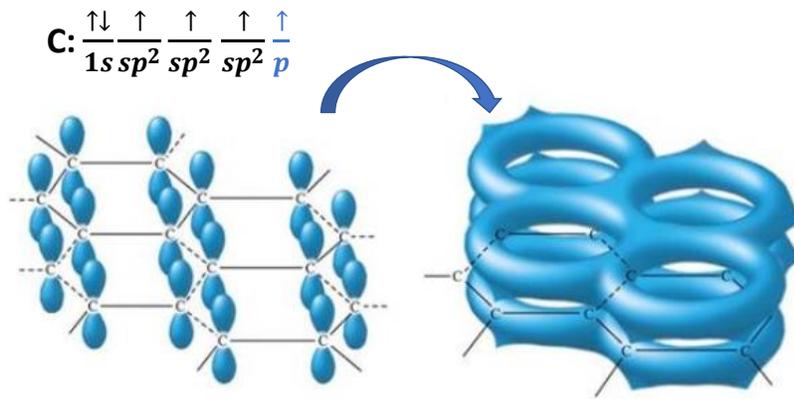


Fig. 6. Representación gráfica de la deslocalización electrónica en una lámina de grafeno.

Los métodos de obtención de grafeno más utilizados son; exfoliación mecánica, deposición química de vapor (CVD, por sus siglas en inglés) y exfoliación en fase líquida (LPE, por sus siglas en inglés)⁴⁰. Generalmente, los métodos en los que se produce grafeno de alta calidad no permiten una producción elevada a un precio razonable sin embargo, una buena parte de las aplicaciones del grafeno y sus derivados no requiere una perfecta organización estructural¹⁹. En este punto, es importante remarcar que el grafito (Fig. 7) es un material que está formado por láminas de grafeno superpuestas⁴¹.

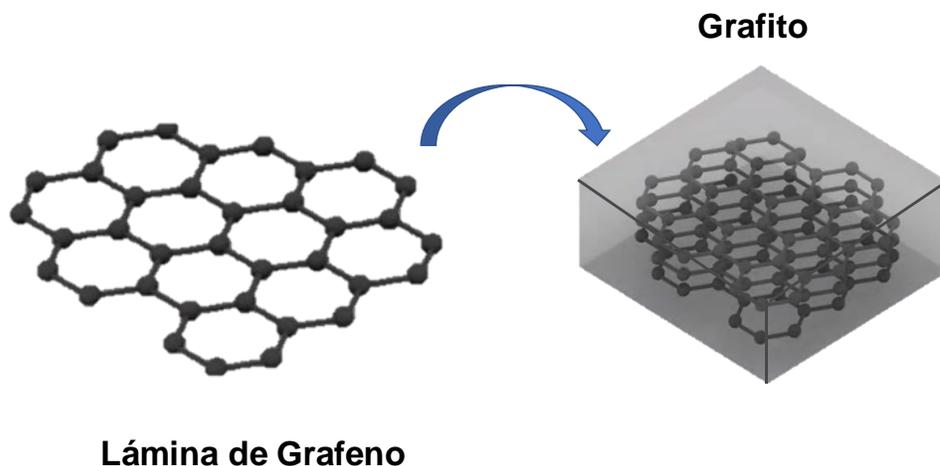


Fig. 7. Apilamiento de láminas de grafeno para la formación grafito.

Los materiales base grafeno han sido objeto de estudio de múltiples grupos de investigación debido a sus excelentes propiedades mecánicas (alta flexibilidad y módulo de Young de 1 TPa lo que permite que soporte tensiones muy elevadas antes de romperse), ópticas (material prácticamente transparente) y electrónicas (movilidad electrónica de $2.5 \cdot 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ y bajo efecto Joule) estas destacadas propiedades le confieren una amplia gama de aplicaciones en áreas de ciencia y tecnología, tales como: baterías de grafeno, electrónica, microprocesadores, tratamiento de aguas residuales, desalinización de agua, entre otras aplicaciones^{9, 11, 16, 19-20, 32, 42}.

3.2.4. Óxido de grafito y óxido de grafeno

El óxido de grafeno (GO) es una red semi-aromática de átomos de carbono funcionalizado con grupos oxigenados. Su estructura es semejante al grafito, pero su distancia interplanar se incrementa de ~ 0.34 a 0.7 nm ^{18, 43}. En la estructura bidimensional del GO (Fig. 8) existen una gran cantidad de grupos funcionales [hidroxilo (-OH), carbonilo (-C=O), epoxi (-COC-), carboxilo (-COOH)] enlazados con los átomos de carbono formando defectos en la estructura por lo que las propiedades de estos dos materiales son muy diferentes^{16, 18}.

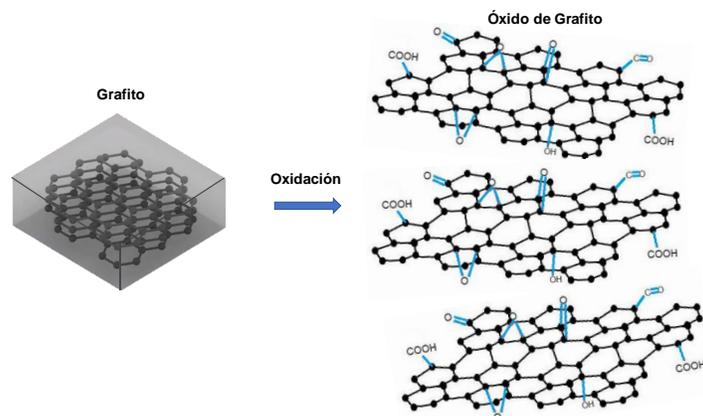


Fig. 8. Descripción esquemática de la obtención del óxido de grafito y su estructura con grupos oxigenados.

La presencia de estos grupos funcionales polares aumenta el carácter hidrofílico de las láminas de óxido de grafito y provocan que las interacciones de Van der Waals entre las láminas se debiliten, de tal forma que permiten que las moléculas de agua y otros disolventes polares se intercalen en la estructura laminar, y esto permite que con la acción de energía externa como ultrasonidos se produzca la exfoliación del GO. Por tal motivo, una técnica sencilla para obtener láminas de GO es introduciendo óxido de grafito en un baño ultrasónico. Sin embargo, es muy difícil separar experimentalmente una sola lámina, por lo que en la bibliografía se emplea el término GO para referirse a materiales de pocas láminas apiladas que se encuentren funcionalizadas con los grupos funcionales previamente mencionados¹⁸. Al ser un material en dos dimensiones el GO también posee interesantes propiedades y aplicaciones como las que se describen a continuación: sensores, informática de alto rendimiento, industria alimentaria, y química de materiales⁴².

Por otra parte, el óxido de grafeno reducido (rGO), consiste en capas de GO con un bajo contenido de grupos funcionales. La reducción del GO se consigue mediante reacciones de reducción, con reactivos como hidracina (N_2H_4) o borohidruro de sodio ($NaBH_4$) además de métodos electroquímicos y solvotermales. Estos métodos logran eliminar gran parte de los grupos funcionales en la superficie del GO y restablecen la geometría plana típica del grafeno, cambiando radicalmente sus propiedades químico-físicas⁴⁴. El hecho de eliminar gran parte de los grupos funcionales disminuye las propiedades hidrofílicas, pero en contraparte aumenta la conductividad eléctrica debido a que los electrones pueden moverse más libremente en toda

la estructura. La inserción de determinados heteroátomos (N y S fundamentalmente) y nanopartículas en los materiales carbonáceos provoca importantes cambios en las propiedades químico-físicas del material. El dopado con estos elementos produce cambios en la geometría de la red y en la estructura electrónica de los planos grafíticos. Esto favorece el mejoramiento de propiedades catalíticas, eléctricas, generación de vacancias y sitios activos de la red debido a los valores cercanos de electronegatividades de estos elementos y las distancias de enlace C-S y C-N es muy similares al valor de la distancia C-C^{5, 8-9, 45}.

3.3. Obtención de materiales carbonáceos a partir de biomasa

El problema principal que impide la explotación masiva de los materiales base-grafeno, es que la producción de grandes cantidades es limitada y muy costosa debido a que, en la mayor parte de los casos, se requiere técnicas complejas y reactivos de alta pureza. Por esta razón, el desarrollo de nuevos materiales grafénicos a partir de productos naturales con alto contenido de carbono representa una novedosa vía que permitiría la obtención de materiales avanzados de carbono con potenciales aplicaciones en la ciencia moderna. Hoy en día, la metodología más común para la obtención de materiales carbonáceos a partir de fuentes de biomasa vegetal es mediante tratamientos térmicos y funcionalización química con el objetivo de mejorar sus propiedades químico-físicas^{8, 46}. En la Tabla 1 se presenta un resumen con las características principales de estudios previos en los cuales se ha logrado obtener materiales carbonáceos utilizando fuentes naturales como material de partida. Como se puede observar en la mayor parte de los trabajos, el proceso térmico se realiza bajo una atmosfera de N₂. También, han implementado un proceso extra de funcionalización con el objetivo de modificar las propiedades finales de los materiales carbonáceos. Lo anterior, en términos de costos y factibilidad de escalamiento a nivel industria, podría limitar significativamente la aplicación de los procesos desarrollados.

Tabla 1. Resumen del análisis de la literatura con las principales variables de obtención de materiales carbonáceos a partir de biomasa y mediante tratamiento térmico.

Fuente Natural	*Método de Obtención	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	*Funcionalización	*Material Sintetizado	Aplicación	Ref Año
<i>Sargassum Spp</i>	TT en N ₂	700	120	Hidrazina (N ₂ H ₄)	GO (SDO)	Electrocatalisis	⁸ 2019

<i>Sargassum Spp</i>	TT en N ₂	700	90	Hidrazina (N ₂ H ₄)	GO (SKPH)	Electrocatalisis	⁵ 2017
<i>Sargassum tenerrimum</i>	TT en N ₂	900	30	Np: Fe ₃ O ₄ /Fe, Sn/SnO/SnO ₂ ZnO/Zn	GO	Remoción de iones fluoruro	⁶ 2017
<i>Theobroma cacao</i>	TT en N ₂	200	1200	ZnCl ₂	GO	Remoción de Amoxicilina	⁴⁷ 2017
<i>Sargassum tenerrimum</i>	TT en N ₂	900	30	Np: Fe ₃ O ₄ /Fe	GO	Electrocatalisis	⁴⁸ 2017
<i>Amaranthus caudatus L</i>	TT en N ₂	900	120	--	GO	Electrocatalisis	⁴⁹ 2014
<i>Polygonum orientale</i>	TT	450	60	--	Carbón activado (PLAC)	Remoción de iones plomo	⁵⁰ 2010
<i>Havea brasiliensis</i>	TT	600	120	--	Carbón activado	Remoción de iones plomo	⁵¹ 2006

*Descripción de las abreviaciones; TT=tratamiento térmico, Np=nanopartículas, GO=óxido de grafeno, rGO=óxido de grafeno reducido.

En la figura 9 se presenta una ilustración gráfica de las principales etapas en las que se divide el proceso obtención de materiales carbonáceos a partir de productos de origen vegetal. Los materiales obtenidos por esta vía generalmente tienen alto contenido de carbono amorfo, bajas porosidades y áreas superficiales por lo que es necesario someterlos a tratamientos adicionales de activación por diferentes vías químico-físicas además de doparlos con diferentes sustancias para mejorar sus propiedades y posibilidades de aplicación^{5, 8-9, 50, 52}

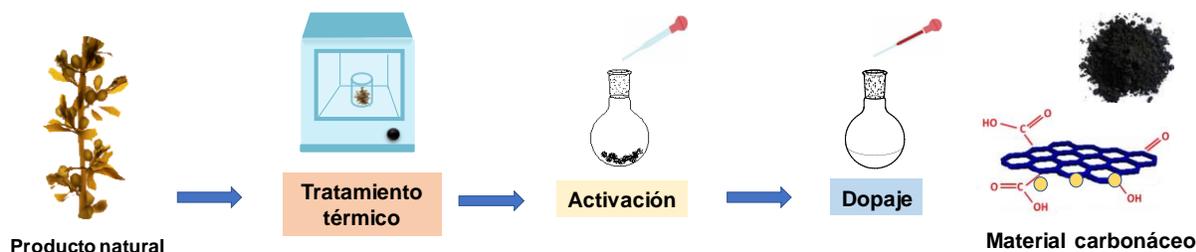


Fig. 9. Representación gráfica del proceso de obtención de materiales carbonáceos a partir de biomasa vegetal.

Teniendo en cuenta todo lo anterior, en nuestro trabajo nos propusimos explorar el estudio de la obtención de residuos carbonáceos a partir del “sargazo” que arriba a costas mexicanas. Cuando se revisa con detalles todos los estudios realizados en este tema, es muy notoria la

necesidad de abordar investigaciones que respondan muchas de las interrogantes que surgen de las propias propuestas iniciales. Por ejemplo, en ningún trabajo se enfocan en las diferencias que pueden aportar las diferentes especies en los resultados y mucho menos en la influencia de sus partes componentes; tampoco se valora el grado de ordenamiento estructural de los materiales con los parámetros de obtención.

3.4. La contaminación por plomo

El plomo (Pb) es un metal perteneciente al grupo 14 de la tabla periódica, tiene la capacidad de formar muchos óxidos, sales y compuestos organometálicos por lo cual puede dispersarse con facilidad en el medio ambiente³⁰. La mayor fuente de plomo en el medio ambiente se encuentra en la atmósfera, pero este contaminante puede llegar al cauce de fuentes hídricas debido al vertimiento de aguas residuales de las principales fuentes industriales que lo emiten al medio ambiente, la concentración de este contaminante en los residuales industriales se muestra en la tabla 2¹⁰.

Tabla 2. Fuentes industriales de contaminación por plomo.

Fuente industrial	Concentración de plomo (mg·L ⁻¹) *
Refinerías de petróleo	65.1-80.5
Fábricas de producción de baterías	5.0-15.0
Manufactura de pinturas	5.4-5.6

(* Según: Agencia de protección medioambiental de Estados Unidos [USEPA])

El plomo es un metal pesado y tóxico [se enlaza con los grupos sulfhidrilos (-SH) de las proteínas, específicamente cisteína, provocando su desnaturalización] lo cual puede afectar a los seres humanos con enfermedades como: anemia, infertilidad, daños al sistema nervioso central, afectaciones a la conducta⁵³. También, genera perturbaciones en el fitoplancton y con ello provoca grandes afectaciones en las cadenas alimenticias marinas, además de provocar la muerte a muchos animales superiores de paros respiratorios⁵⁴. La organización mundial de la salud (OMS) ha incluido al plomo dentro de una lista de diez productos químicos causantes de graves problemas de salud pública que exigen la intervención de los Estados Miembros para proteger la salud de la población⁵⁵.

3.4.1. Contaminación por plomo en México.

En México, existen reportes de la presencia de metales pesados en ríos, lagos, cultivos, suelos y aire de zonas urbanas, así como en ecosistemas costeros y marinos, donde se ha detectado la acumulación de metales tóxicos en tejidos de peces y moluscos. Los vertimientos industriales y el manejo inadecuado de residuales tóxicos son las principales causas de esta situación, los estados más afectados por este tipo de contaminación son: San Luis Potosí, Zacatecas, Guerrero, Chihuahua y Sonora en los cuales existen datos que alertan sobre miles de toneladas de residuales industriales peligrosos los cuales representan un grave peligro para el medio ambiente⁵⁶. En la tabla 3 se muestran los límites máximos permisibles para el plomo establecidos según la Norma Oficial Mexicana: NOM-127-SSA1-1994 (Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización)⁵⁷.

Tabla 3. Límites máximos permisibles de plomo en aguas potable y de uso agrícola, según la norma mexicana NOM-127-SSA1-1994.

Descripción	Concentración de Plomo (mg·L ⁻¹)
Aguas de consumo humano	0.2
Aguas uso Agrícola	0.5

Se puede observar mediante la comparación de las Tablas 2 y 3 que las concentraciones de plomo de las fuentes emisoras sobrepasan en gran medida los límites máximos del contaminante según las normas establecidas, lo cual es un grave problema, que enfrentan los gobiernos y los pobladores de las zonas contaminadas.

La obtención de materiales carbonáceos con propiedades adecuadas (porosidad y funcionalización) a partir de fuentes naturales, mediante metodologías amigables con el medio ambiente resultan una alternativa especialmente atractiva para remover elementos metálicos tóxicos en aguas residuales.

IV. Desarrollo Experimental

En este capítulo se describe el proceso experimental para la obtención, caracterización y aplicación práctica de compuestos carbonáceos derivados del tratamiento térmico controlado de especies de *Sargassum*. La figura 10 muestra un diagrama de flujo referente a las etapas experimentales del trabajo.

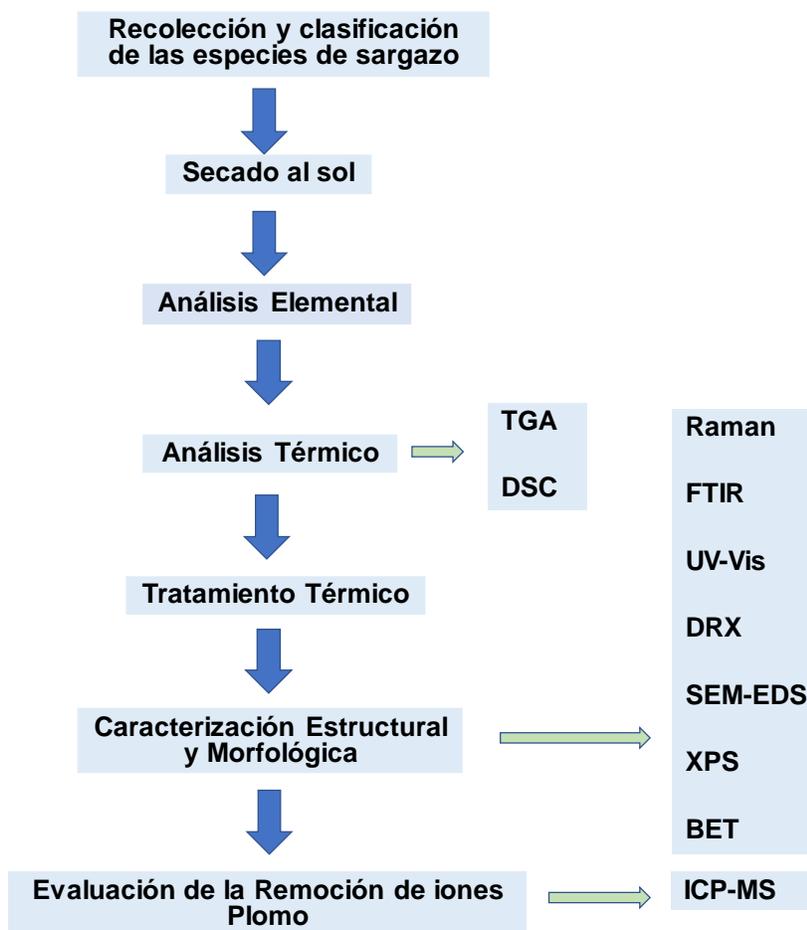


Fig. 10. Diagrama de flujo del proceso experimental para la obtención y caracterización de materiales carbonáceos a partir de diferentes especies de sargazo.

El punto de partida en la metodología es la recolección y clasificación de las especies de *Sargassum*, lo anterior con la finalidad de relacionar el comportamiento/propiedades finales de los materiales carbonáceos con cada una de ellas. El siguiente paso es el secado al sol, donde se pretende eliminar el exceso de humedad de las muestras. También, se podría utilizar el proceso de secado mediante un horno, pero una de las principales directrices del presente

proyecto es establecer una metodología simple y de bajo costo, por tal motivo se resolvió utilizar el secado al sol. Mediante el análisis elemental se obtendrá el contenido de los elementos que constituyen a cada una de las especies de sargazo. A continuación, con la información obtenida del análisis térmico se establecerán las variables para el posterior TT y su respectiva optimización. La etapa de caracterización de los materiales carbonáceos obtenidos después del TT, es de gran interés, debido a que nos brindará la información necesaria para describir los cambios que sufrirán las muestras derivado de los procesos térmicos a los cuales serán sometidos. Finalmente, se evaluará la eficiencia del material carbonáceo para remover iones Pb^{2+} en disoluciones acuosas de concentraciones 100, 500 y 1000 $mg \cdot L^{-1}$ de cloruro de plomo (II) ($PbCl_2$).

4.1. Recolección y tratamiento del sargazo

En la figura 11 se muestra el proceso de recolección de tres especies de *Sargassum*: *S. fluitans*, *S. natans* y *S. natans VIII* (*S. sp*) que llegaron en mayo de 2019 a las costas del estado de Quintana Roo, en el caribe mexicano.



Fig. 11. Fotografía del proceso de recolección del sargazo. Imagen por: Dr. Daniel Robledo y colaboradores, Investigador CINVESTAV, Unidad Mérida.

Las muestras se lavaron y secaron durante 2 h al sol, posteriormente se almacenaron en recipientes herméticos para evitar la contaminación.

4.2. Análisis elemental.

El análisis elemental se realiza con el objetivo de conocer la composición cuantitativa de elementos como: carbono, oxígeno y otros presentes en cada especie de sargazo, se combustiona la muestra en exceso de oxígeno y se colocan varias trampas para recoger los

productos de combustión: dióxido de carbono (CO_2), agua (H_2O), y monóxido de nitrógeno (NO)⁵⁸. Las masas de los productos de la combustión se usan para calcular la composición de la muestra en estudio a partir de la aplicación de leyes estequiométricas. Fue realizado el análisis elemental mediante la combustión de 10 mg de material vegetal seco en el equipo Autoanalizador Flash EA-1112 Series NC (Thermo Fisher Scientific).

4.3. Análisis termogravimétrico (TGA)

Los equipos de análisis termogravimétrico registran continuamente la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada (inerte u oxidante) en función de la temperatura o del tiempo, al ir aumentando la temperatura del sistema se obtiene información sobre procesos físicos como: desorción, evaporación y sublimación, además de reacciones químicas de descomposición y oxidación. El TGA se realizó con el objetivo de explorar el comportamiento de las especies respecto a la temperatura y comparar la influencia de la atmósfera en el rendimiento del tratamiento térmico para cada especie analizada. La evaluación termogravimétrica se realizó por separado en atmósfera de nitrógeno y atmósfera de aire, en el equipo Discovery de TA-Instruments (Fig. 12a) bajo un flujo de cada gas igual a $25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ con una rampa de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ desde temperatura ambiente hasta $650 \text{ }^\circ\text{C}$.

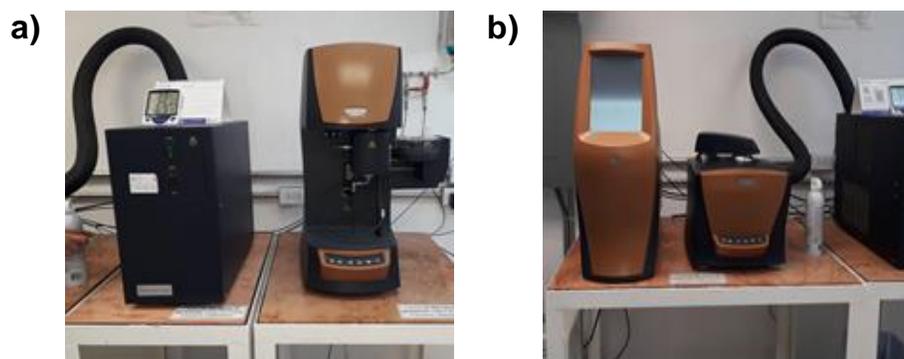


Fig. 12. Sistema de Análisis Térmico de TA-Instruments. a) termobalanza HR-MTGA y b) calorímetro MDSC.

4.4. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La técnica DSC se basa en la medición de la diferencia de temperatura entre una muestra y un material de referencia, bajo un calentamiento controlado por lo que se pueden diferenciar los procesos endotérmicos y exotérmicos.

Si hay cambios en la línea base de la curva es porque se producen cambios en la capacidad calorífica del material producto de transiciones de fases (fusión, vaporización, sublimación o transformaciones alotrópicas)⁵⁹. También, se pueden realizar determinaciones por separado, de calores reversibles (asociados a cambios físicos) y de calores irreversibles generalmente asociados a reacciones químicas, esto es muy importante para el estudio de tratamientos térmicos de materiales ya que permite conocer la naturaleza de los procesos que ocurren durante el calentamiento del material. Con el objetivo de obtener un material económicamente factible y facilitar el escalamiento de su producción se realizó un estudio de la energía involucrada en el TT de cada especie de sargazo, en atmósfera de aire, mediante el uso de esta técnica. Este experimento fue realizado empleando el módulo DSC del sistema de TA-Instruments (Fig. 12b) programando una rampa de calentamiento igual a $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ y un flujo de aire igual a $25\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, desde temperatura ambiente hasta $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. La entalpía para las reacciones involucradas en la de descomposición de cada especie se determinó utilizando el software TRIOS-TA Instruments (versión 5.1.0).

4.5. Tratamiento térmico de las especies de *Sargassum*

Una vez seleccionada la especie y temperatura a la cual termina el proceso de oxidación de los compuestos orgánicos menos volátiles (la cual fue determinada analizando la primera derivada de la curva del TGA) se aplicó un nuevo TT en una mufla de rampa Thermo Scientific, Los detalles de la rampa de calentamiento se muestran en la Fig. 13.

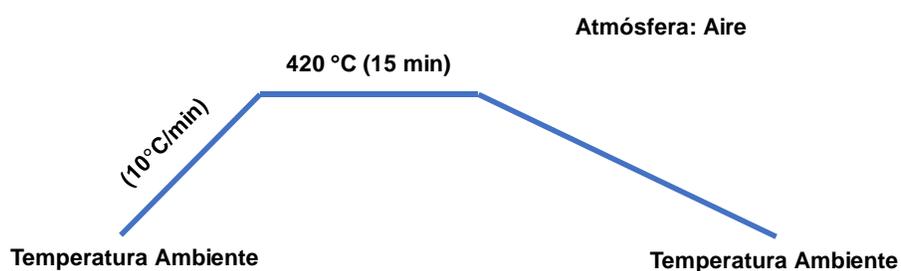


Fig. 13. Rampa de calentamiento para optimizar el Tratamiento Térmico.

Se sometieron a tratamiento alrededor de un gramo (pesados en una balanza analítica) del sargazo seleccionado, siguiendo el esquema de la figura 13, el material obtenido se dejó enfriar a temperatura ambiente y fue reservado para posteriores experimentos de caracterización.

4.6. Caracterización estructural y morfológica

4.6.1. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica de caracterización estructural que se basa en la dispersión inelástica de la radiación electromagnética cuando incide sobre un material. Para que la molécula exhiba el efecto Raman es necesario un cambio en la polarizabilidad molecular, para que ocurra la deformación de la nube de electrones con respecto a la coordenada vibracional⁶⁰⁻⁶². Esta técnica es frecuentemente utilizada para caracterizar materiales carbonáceos como el grafeno y sus derivados, debido a que se efectúa la medición directamente sobre la muestra sin ningún tipo de soporte especial y tampoco requiere algún pretratamiento. Se pueden detectar la presencia de átomos de carbono con hibridación sp^3 mediante un pico de primer orden sobre los 1350 cm^{-1} , denominado pico D. El pico G, que aparece en los 1575 cm^{-1} , es característico de carbonos con hibridación sp^2 , mostrando una señal conocida como banda G y está asignada a fonones de simetría E_{2g} ^{8, 62}. A corrimientos de 2690 cm^{-1} aparece la banda 2D que caracteriza el grado de apilamiento de las capas de grafeno en el material^{8, 15, 18}. La relación entre las intensidades de las bandas D y G (I_D/I_G) (sp^3/sp^2) permite comparar el orden estructural entre diferentes muestras de materiales carbonáceos. Un material gráfitico sin defectos estructurales tendría una relación muy baja, prácticamente 0; mientras que un GO presenta una relación cercana a 1 ya que la oxidación genera defectos estructurales que hace que aumente la intensidad de la banda D^{8, 15, 18}. Esta técnica se usó para determinar la estructura de los materiales derivados del GO que se obtuvieron después del TT de cada especie de *Sargassum*. Fue empleado un equipo Alpha 300 WITEC utilizando un láser de neón operando con una $\lambda = 480\text{ nm}$.

4.6.2. Espectroscopia Infrarroja a transformada de Fourier

La espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) muestra diferentes picos en la parte infrarroja del espectro electromagnético, que confirman la presencia de diferentes grupos funcionales. La frecuencia de cada señal es función de la masa relativa de los átomos y la constante de fuerza de los enlaces. Esto hace posible asignar frecuencias a grupos funcionales específicos. La intensidad de una banda en el IR puede asumirse como proporcional al momento dipolar del enlace cuya excitación vibracional la originan⁶⁰. La espectroscopia FTIR es una de las herramientas fundamentales para determinar la presencia de determinados grupos funcionales en un material carbonáceo mediante la comparación de la

posición e intensidad de las señales obtenidas con las reportadas en la literatura especializada^{18, 43, 45, 63}. Los espectros FTIR se registraron en un espectrómetro 630 Agilent Cary FT-IR empleando la técnica de reflexión total atenuada (ATR).

4.6.3. Espectroscopia UV-Vis

En la región ultravioleta (UV) se producen transiciones que involucran a los electrones de la capa de valencia, los cuales son los más débilmente retenidos por el conjunto de núcleos atómicos que componen las moléculas y cuyos estados pueden ser descritos empleando la teoría de orbitales moleculares. Estas transiciones electrónicas se presentan en forma de bandas con modificaciones simultáneas en los niveles de energía vibracionales y rotacionales⁶⁰. El grafeno y sus derivados presentan las bandas típicas de los compuestos orgánicos. En este sentido, las bandas que usualmente se utilizan como referencia son las transiciones $\pi-\pi^*$, muy intensas, las cuales aparecen si existen insaturaciones en las moléculas, de ser estas conjugadas aparecen en la zona del UV cercano (200-400 nm), a medida que disminuye la conjugación estas bandas aparecen a longitudes de onda menores^{15, 60}. Los espectros de absorción electrónica en el UV-Vis fueron medidos en un equipo marca Agilent Instruments en un rango de longitudes de onda entre 200-800 nm con el objetivo de verificar la existencia de transiciones interbandas tipo $\pi-\pi^*$ producto a dobles enlaces conjugados.

4.6.4. Difracción de Rayos X (DRX)

Los rayos X (RX) son radiaciones electromagnéticas con longitudes de onda del orden de 10^{-10} m. Los cristales gracias a su estructura periódica dispersan elásticamente los haces de RX en ciertas direcciones y los amplifican por el fenómeno de interferencia constructiva originando un patrón de difracción para cada sistema cristalino, para observar la interferencia constructiva se debe cumplir la ley de Bragg⁶³. La técnica de DRX es muy útil para caracterizar materiales derivados de GO debido a que existen dos señales características en las posiciones de $2\theta = 11^\circ$, 24° y 43° las cuales corresponden a los planos: (001), (002) y (100) típicas de materiales carbonáceos derivados del óxido de grafeno. La estructura cristalina del material carbonáceo obtenido se analizó utilizando un difractómetro Bruker D-8 Advance con radiación Cu- K_α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, operando a 40 kV y 30 mA). El tiempo y tamaño de paso fueron de 0.5 s 0.02° (2θ), respectivamente.

4.6.5. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y energía dispersiva de rayos X (EDS)

El empleo de la técnica SEM permite el estudio a escala micrométrica y nanométrica de los materiales, además de que es posible obtener datos químico-físicos de la superficie de estas muestras. En esta técnica la superficie a examinar o el microvolumen a analizar se irradian con un haz de electrones de alta energía finamente enfocado que puede barrer un tramo a través de la superficie de la muestra para formar las imágenes⁶⁴. El SEM es una herramienta de gran utilidad en el estudio de materiales carbonáceos debido a que puede adquirir información sobre la morfología de la superficie y composición química en zonas puntuales^{59, 63, 65}. El estudio de la morfología del material carbonáceo obtenido se realizó mediante SEM en un equipo JEOL JSM-7600, y se llevó a cabo un análisis cuantitativo utilizando la técnica de espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) la cual proporciona una caracterización cualitativa y semicuantitativa de interfases y superficies de materiales. El análisis semicuantitativo es posible debido a que la energía de cada rayo X es característica de cada elemento presente, entonces se puede obtener información analítica cualitativa y cuantitativa de sectores de la superficie. Durante la etapa de preparación las muestras fueron metalizadas con oro, mediante un proceso de *sputtering*, con el objetivo de volverlas conductoras y así observar las imágenes de su superficie, además se colocaron en portamuestras de aluminio para evitar interferencias durante el análisis semicuantitativo.

4.6.6. Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X es una técnica muy aplicada en el estudio de materiales, consiste en la excitación de los niveles más internos de los átomos mediante un haz de rayos-X, provocando la emisión de fotoelectrones que proporcionan información sobre la energía de cada nivel y, por tanto, sobre la naturaleza del átomo emisor⁶⁴. Se registra la diferencia de energía del fotón incidente ($h\nu$) y la energía cinética del electrón fotoemitido (E_k) para conocer la energía de enlace (E_B) del átomo emisor, característica de cada elemento químico. Esta técnica de análisis cuantitativo superficial (capaz de penetrar entre 20-30 Å en el material) se clasifica como no destructiva, debido a que los rayos X incidentes normalmente no degradan las superficies de las muestras⁶⁴. En el estudio de materiales carbonáceos la técnica es capaz de revelar el tipo de enlace químico de los átomos de carbono en diferentes entornos químicos mediante los datos de energías de enlace^{43, 45}. La muestra del *S.sp* luego del TT en N₂ además del GOS fueron caracterizados mediante XPS utilizando un

equipo K-Alpha-Surface Analysis de la marca Thermo Scientific. Los análisis se realizaron empleando la línea $K\alpha$ del aluminio monocromado a 40 W y tamaño de spot de los rayos X de 400 μm . En el proceso de erosión se usaron iones de argón (Ar) a 3 kV en un área de aproximadamente 1 x 2 mm.

4.6.7. Determinación del Área superficial

La dependencia entre la cantidad de sustancia adsorbida y la presión del gas, a temperatura constante, se representa gráficamente por curvas conocidas como: isothermas de adsorción las cuales son muy útiles para caracterizar materiales carbonáceos porosos que son de los más utilizados para la remoción de contaminantes⁶⁶. La superficie específica (S_{BET}) se define como el área que ocuparía la proyección del recubrimiento de poros de un gramo de sólido. El modelo en el cual se basa la teoría es el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) siendo el más utilizado como procedimiento estándar para la determinación del área superficial de materiales porosos⁶⁶. El fundamento del método BET consiste en que, conocida la cantidad de gas adsorbido necesario para formar una monocapa y el área que ocupa una de las moléculas adsorbidas, es posible estimar el área superficial del sólido⁶⁶. De la isoterma de adsorción-desorción del nitrógeno (N_2) se puede también calcular el volumen total de los poros mediante la medición del volumen de nitrógeno adsorbido a su presión de saturación^{5, 8, 50, 66}. Las mediciones de área superficial y tamaño de poros fueron realizadas en un sortómetro marca BEL JAPAN que permite realizar análisis automatizado de superficie específica, volumen y distribución de tamaño de poro usando diferentes modelos. Antes de cada medición la muestra es desgasificada y se eliminaron las impurezas en la superficie y poros del material calentando (200 °C) por 24 horas al vacío a ($7.65 \cdot 10^{-5}$ Pa); las mediciones se realizaron con N_2 a 77 K (-196 °C). El cálculo del área superficial realizado por el equipo se hizo utilizando el método BET.

4.7. Remoción de iones plomo

En una prueba de concepto para valorar la capacidad para remover iones Pb^{2+} el material carbonáceo obtenido después del TT fue empleado para estudiar su interacción con disoluciones acuosas de concentraciones 100, 500 y 1000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de cloruro de plomo (II) (PbCl_2) [Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$]. Las disoluciones fueron preparadas con agua desionizada mediante un sistema purificador Labconco™ WaterPro PS, modelo 9000520; con una pureza

de agua desionizada de Tipo I, método de purificación: filtración de carbono y desionización y con un caudal de 1.8 litros por minuto. La representación gráfica del procedimiento experimental para la adsorción de los iones Pb^{2+} sobre la superficie del material se muestra en la figura 14. Inicialmente, se pesaron 100 mg del adsorbente y se mezclaron con 25 mL de cada una de las disoluciones de plomo previamente preparadas. Inmediatamente, se sometieron a una agitación constante a 300 rpm durante 1 h. Posteriormente, se centrifugó cada muestra a 4000 rpm durante 10 min, utilizando un centrífuga Thermo Scientific. En seguida del proceso de centrifugación, del sobrenadante de la mezcla se recolectaron 10 mL de cada mezcla para aplicarles el proceso de digestión mediante ácido nítrico (HNO_3 , grado análisis traza), previamente purificado mediante un destilador de ácidos modelo DST-1000 marca Savillex. La digestión se llevó a cabo en un horno de microondas modelo MARS 6 de la marca CEM. Una vez digeridas las muestras se aforaron a 25 mL y se analizaron mediante: ICP-MS Mod. iCAP Q marca Thermo Scientific utilizando para la identificación del ion: Pb208s.

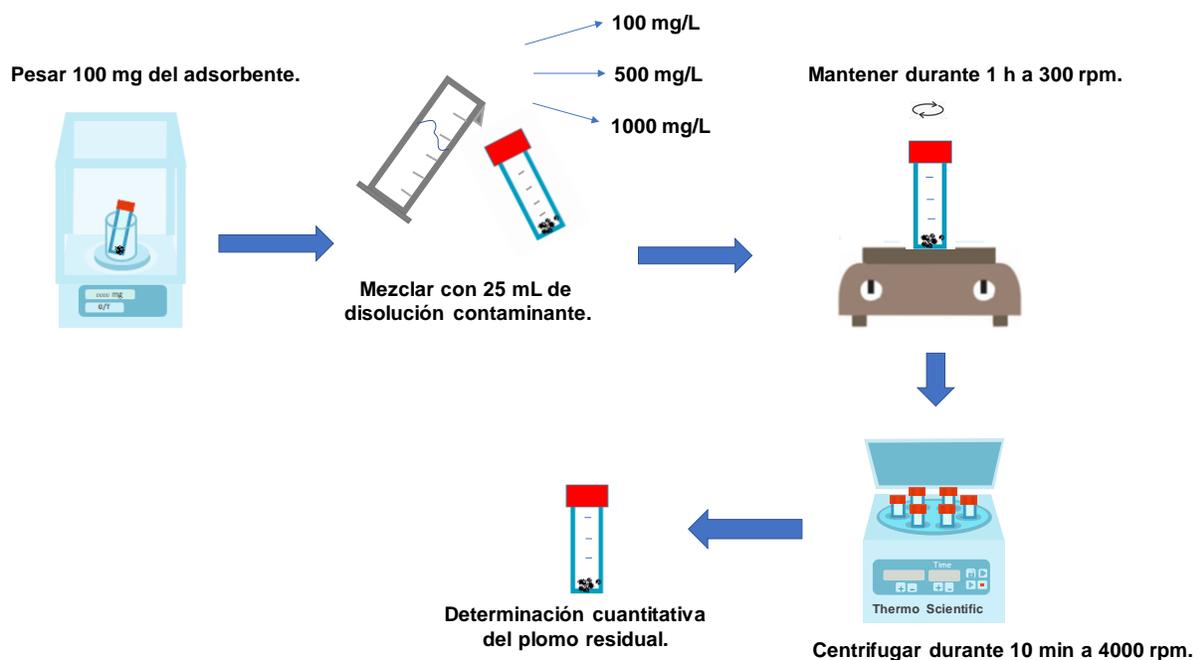


Fig. 14. Diagrama del procedimiento experimental realizado para estudiar la adsorción de los iones Pb^{2+} sobre la superficie del material.

El análisis cuantitativo de plomo fue realizado mediante la técnica de ICP-MS la cual proporciona información cuantitativa multielemental en el orden de $[ng \cdot L^{-1} - mg \cdot L^{-1}]$ en una gran variedad de muestras, es ampliamente usada en ciencia de materiales, geología, estudios

ambientales y biotecnología⁶⁴. El plasma de acoplamiento inductivo (ICP) es una fuente de ionización a presión atmosférica que junto a un espectrómetro de masas (MS) a vacío, constituye el equipo de ICP-MS. La muestra líquida es vaporizada e ionizada gracias a un plasma de argón (Ar). Los iones una vez formados pasan al espectrómetro de masas donde son separados mediante un analizador y detectados con detectores específicos para cada elemento⁶⁴. Para caracterizar la capacidad de adsorción de un material se emplean fundamentalmente dos magnitudes: la capacidad de adsorción (q_e) [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$] que se calcula mediante la ecuación 1, esta representa la cantidad de adsorbato por gramo de adsorbente que soporta el material.

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e) \cdot V}{W} \quad (\text{Ec.1})$$

Donde:

- c_0 y c_e [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$] representan las concentraciones antes y después de la interacción con el material adsorbente.
- V [L] volumen de la disolución del adsorbato.
- W [g] masa del adsorbente.

La eficiencia de remoción de un adsorbato (η) contaminante representa el % de este que queda en disolución luego de interactuar con el adsorbente, esta magnitud sirve como una medida de la calidad del material para este proceso y se calcula usando la ecuación 2.

$$\eta = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \cdot 100 \quad (\text{Ec.2})$$

Para estudiar el proceso de adsorción de iones en la superficie del material se emplearon técnicas de caracterización como: FTIR, Raman, DRX y técnicas de microscopía con el objetivo de analizar los cambios en la superficie luego del proceso de interacción.

V. Resultados y Discusión

5.1. Análisis químico de las especies de *Sargassum*

Fue realizado el análisis elemental de cada especie de sargazo antes del TT, los resultados expresados como % en masa se muestran en el gráfico de la figura 15.

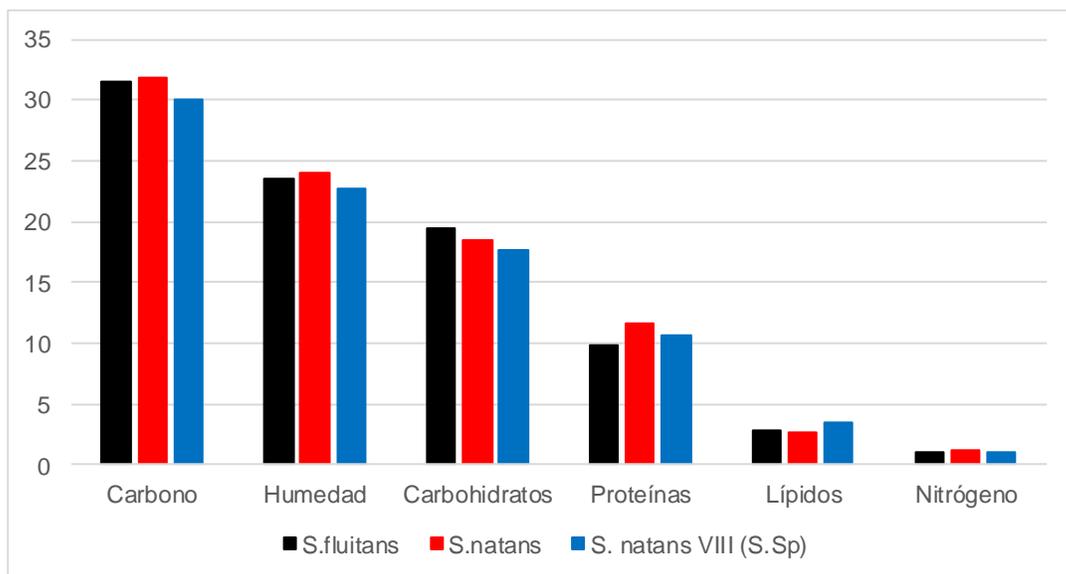


Fig. 15. Composición química de las especies de *Sargassum*

El componente que se encuentra en mayor proporción en las tres especies de *Sargassum* que arriban a las costas mexicanas es el carbono, ocupando aproximadamente el 30 % de la masa de cada alga, el cual se encuentra en forma de carbohidratos como por ejemplo la *celulosa* (Fig. 16a) formada por la unión de moléculas de β -D-glucosa mediante enlaces β -1,4-O-glicosídico, cuya función es formar parte de tejidos de sostén⁶⁷⁻⁶⁸. Otros carbohidratos presentes son los *alginatos* (Fig. 16b) que son polisacáridos aniónicos glicosídicos constituido por los monosacáridos derivados de los ácidos: 1,4- β -D-manurónico y 1,4- α -L-gulurónico además de *fucoïdanos* (Fig. 16c) los cuales son polisacáridos formados principalmente por unidades de L-fucosa sulfatadas⁶⁹⁻⁷⁰. La función principal de estas biomoléculas, que se encuentra fundamentalmente en las paredes celulares, es la formación de estructuras de sostén y para evitar la desecación⁷⁰. Las reservas de energía de estas especies están constituidas fundamentalmente por el monosacárido *manitol* (Fig. 16d)⁷⁰.

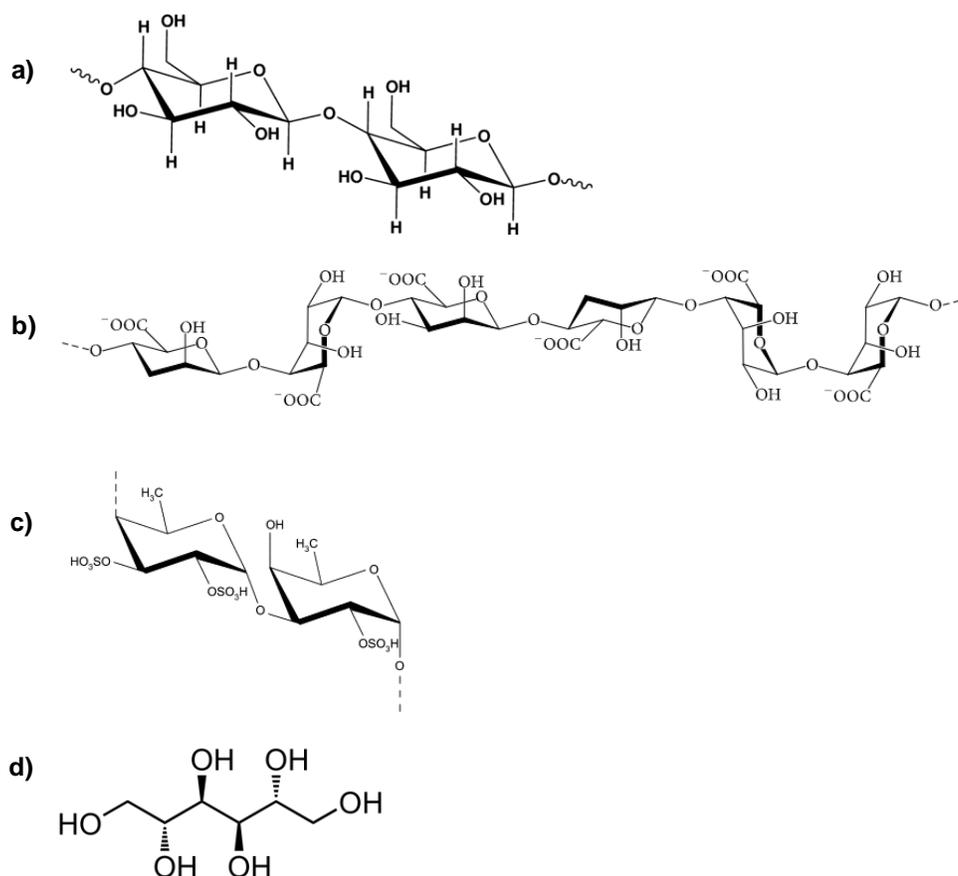


Fig. 16. Estructura molecular de los principales carbohidratos presentes en las especies de *Sargassum*. a) celulosa, b) alginatos c) fucoidanos y d) manitol.

Otras biomoléculas identificadas en las especies estudiadas son los compuestos fenólicos, encargados de absorber la radiación ultravioleta y actuar como productos de defensa ante patógenos, pigmentos como Clorofilas a y c, encargadas del proceso de fotosíntesis y carotenoides que funcionan como antioxidantes y participantes en el proceso de transferencia de energía²⁶.

5.2. Análisis termogravimétrico

La diferencia fundamental entre un TT en atmósfera de aire y un TT en atmósfera de nitrógeno es la secuencia singular de las reacciones fisicoquímicas que ocurren en cada muestra, las cuales se encuentran en función de la temperatura del TT y de la estructura molecular del material de partida.

En una atmósfera de aire se oxidan los compuestos presentes en el alga originalmente y además de los productos de descomposición formados, por lo tanto, se espera una menor

cantidad de residuo de material carbonáceo al final del proceso en comparación con el TT en atmosfera de nitrógeno. Este comportamiento se puede observar claramente en la figura 17, donde se muestra el perfil termogravimétrico de cada especie en atmósfera de aire y nitrógeno bajo condiciones idénticas de velocidad de calentamiento. Mediante el análisis detallado del gráfico se puede apreciar, que en el intervalo de temperaturas entre 50-150 °C ocurre la evaporación de los compuestos orgánicos más volátiles presentes en cada especie y del H₂O adsorbida que quedó después del proceso de secado ⁵.

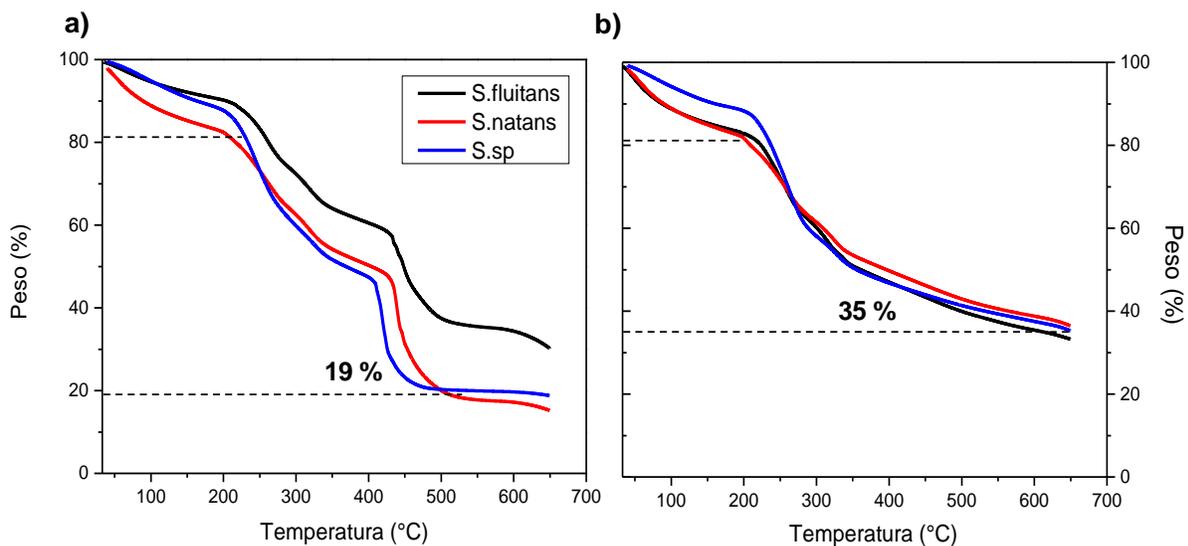


Fig. 17. Curvas termogravimétricas para cada especie de *Sargassum* en atmósfera controladas; a) en aire (21% O₂) y b) en nitrógeno (100% N₂).

En el rango de 150-250 °C ocurre la descomposición de la materia orgánica (fundamentalmente alginatos, fucoidanos y compuestos fenólicos). Esto da lugar a residuos complejos que terminan combustionando de forma incompleta en el intervalo de 250-550 °C. En esta etapa también ocurre la descomposición de la celulosa y se verifican diversas reacciones de oxidación y pirolisis en paralelo, lo cual justifica la mayor pérdida de masa en comparación con los procesos anteriores. A partir de 550 °C terminan los procesos de oxidación quedando fundamentalmente residuos de carbono amorfo y cenizas (sales). Las curvas termogravimétricas revelan que el residuo carbonoso a 650 °C es mayor para la especie *S. fluitans* (~30%), mientras que las especies *S. natans* y *S. sp* obtuvieron ~ 15% y 19 % respectivamente.

En atmósfera inerte de nitrógeno se puede apreciar cambios significativos respecto a los resultados del TT en atmósfera de aire debido a que bajo estas condiciones no ocurren las reacciones de combustión de los compuestos orgánicos presentes en el alga debido al efecto de la atmósfera de N₂. En el intervalo de temperatura entre 50-150 °C se tienen pérdidas de masa similares al tratamiento en aire ~15% debido a la volatilización de los compuestos orgánicos mencionados y el H₂O que quedó luego del secado⁵. Posteriormente, se puede distinguir un cambio de masa producto de la pirolisis de los compuestos orgánicos en el rango de temperaturas de 200-500 °C, en el cual, la pérdida de masa es menor que en atmósfera de aire. En esta atmósfera inerte la cantidad de residuo carbonáceo, que se obtuvo al final del proceso térmico, para las algas *S. fluitans*, *S. natans* y *S. sp* fue de ~33%, 37% y 35%, respectivamente. El comportamiento descrito anteriormente coincide con los resultados del análisis químico de las muestras (ver Fig. 18) donde se puede observar que la especie *S. natans*, también registra la mayor cantidad de carbono ~ 32%. Un punto importante para destacar es el hecho de que la especie *S. fluitans* registra valores de residuos carbonáceos muy cercanos en ambos procesos térmicos; TT en atmósfera de aire (~30%) y TT en atmósfera de N₂ (~33%). Lo anterior sugiere que esta especie presenta una mayor estabilidad térmica totalmente independiente de la atmósfera del TT aplicado. Además, se puede asociar que, aun y cuando las tres especies pertenecen al mismo género de macroalgas, existen importantes diferencias en los comportamientos ante la exposición de un ciclo térmico debido principalmente a la complejidad química y diferencias estructurales que existen entre las especies.

La biomasa en sus procesos de descomposición puede seguir caminos topotáticos y epitáticos que guardan relación a la estructura inicial (tejidos, fibras, etc)⁷¹. Por lo tanto, los productos de descomposición bajo un tratamiento térmico podrán tener orden local o extendido dependiendo de las condiciones fisicoquímicas de los procesos involucrados. Por otra parte, la espectroscopia Raman permite obtener información acerca de la naturaleza química y estructural de los residuos carbonáceos. En la figura 18 se muestran los espectros Raman de las muestras de las especies de *Sargassum* tratadas térmicamente al aire y en nitrógeno.

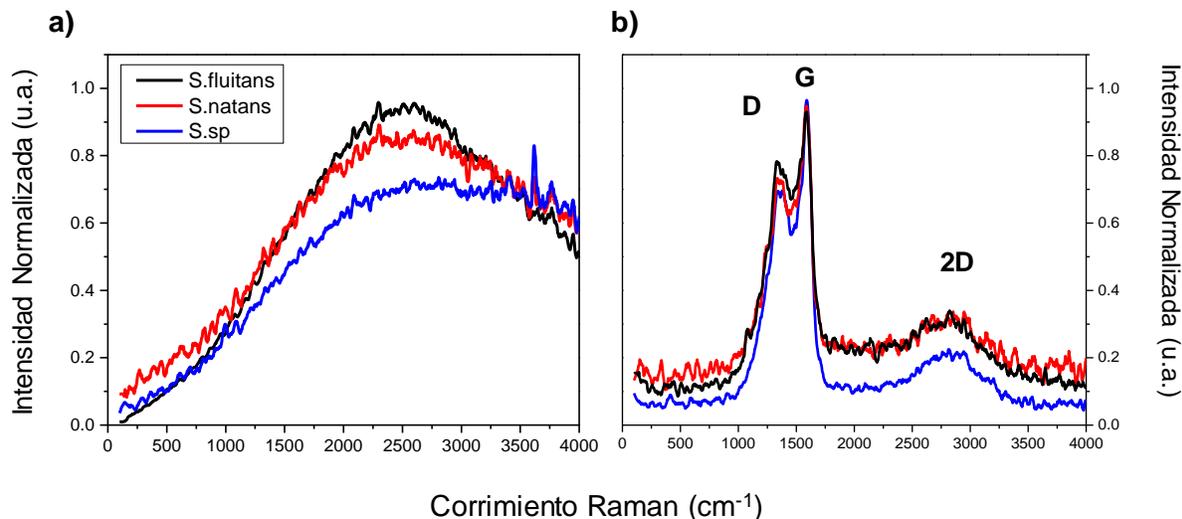


Fig. 18. Espectros Raman de los residuos obtenidos en atmósfera controlada: a) aire y b) nitrógeno.

Los resultados indican, que en el TT en atmosfera de aire (Fig. 18a) no fue posible detectar las bandas D y G lo cual sugiere que el TT, bajo estas condiciones no promueve el orden local, la formación de estructuras de carbono con hibridación sp^2 y sp^3 . En contraste, en el espectro obtenido para las muestras expuestas al ciclo térmico en atmósfera de N_2 (Fig. 18b), se pueden detectar las bandas características del grafeno y sus derivados (D y G).

En la tabla 4 se presentan los datos asignación y ubicación de cada una de las bandas que se detectó para cada especie. Igualmente, se reporta la relación I_D/I_G el cual es un indicador ampliamente utilizado para determinar la organización estructural de materiales de carbono¹⁸. La posición de bandas D, G y 2D para cada una de las especies presentan desplazamientos, respecto a los valores reportados en la literatura, principalmente la banda 2D. Aquí, es esencial recalcar la procedencia natural del material carbonáceo obtenido, el cual a diferencia del grafeno y sus derivados sintetizados a partir de grafito (de alta pureza)^{15, 18, 72} se constituye por estructuras moleculares (Fig.19) mucho más complejas. No obstante, los valores obtenidos para la relación I_D/I_G revelan que los materiales carbonáceos sintetizados, en atmósfera de N_2 , corresponden a estructuras tipo grafeno. El menor valor de la relación I_D/I_G , corresponde a la especie *Sargassum sp*, en consecuencia, es la macroalga que presenta una mayor organización estructural definida por un orden estructural típico de una estructura tipo óxido de grafeno.

Tabla 4. Posición de bandas tipo grafeno y la relación I_D/I_G para los residuos carbonáceos obtenidos mediante TT en atmósfera de N_2 .

Material/ Especie	Banda D (cm^{-1})	Banda G (cm^{-1})	Banda 2D (cm^{-1})	I_D/I_G
GO ^{18, 44}	1350	1575	2690	--
<i>S.fluitans</i>	1345	1576	2834	0.82
<i>S.natans</i>	1336	1585	2825	0.78
<i>S.sp</i>	1352	1592	2804	0.70

En conclusión, la diferencia fundamental entre los TT en aire y N_2 radica en la ocurrencia o no de reacciones de oxidación de los compuestos orgánicos presentes en las algas, que a su vez **determinan la organización estructural y cantidad de los residuos carbonáceos que obtienen al finalizar cada uno de los ciclos térmicos**. En el TT bajo atmósfera de N_2 se obtiene una mayor cantidad de residuos carbonáceos y con una organización superior, sin embargo, esta metodología requiere de un flujo constante de este gas, lo cual incrementa los costos del proceso y dificulta su posterior escalamiento.

5.3. Estudio Termodinámico del tratamiento térmico en aire

Con el objetivo de obtener una caracterización integral de las diferentes algas y analizar la posibilidad de obtener estructuras tipo óxido de grafeno bajo un TT en atmósfera de aire, de bajo costo, adicionalmente se realizó un análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) a cada especie de *Sargassum* en atmósfera de aire para determinar la energía involucrada en cada proceso durante el TT; el estudio se realizó utilizando los mismos parámetros del ciclo térmico del análisis en TGA. Lo anterior, fue realizado mediante el cálculo de la variación de entalpía, además de conocer detalles sobre la reversibilidad o irreversibilidad de estos fenómenos químico-físicos. En la figura 19 se muestra el perfil de DSC para la especie *Sargassum sp*, la cual fue la que mostró mejor organización estructural durante el TT en atmósfera inerte (condiciones óptimas).

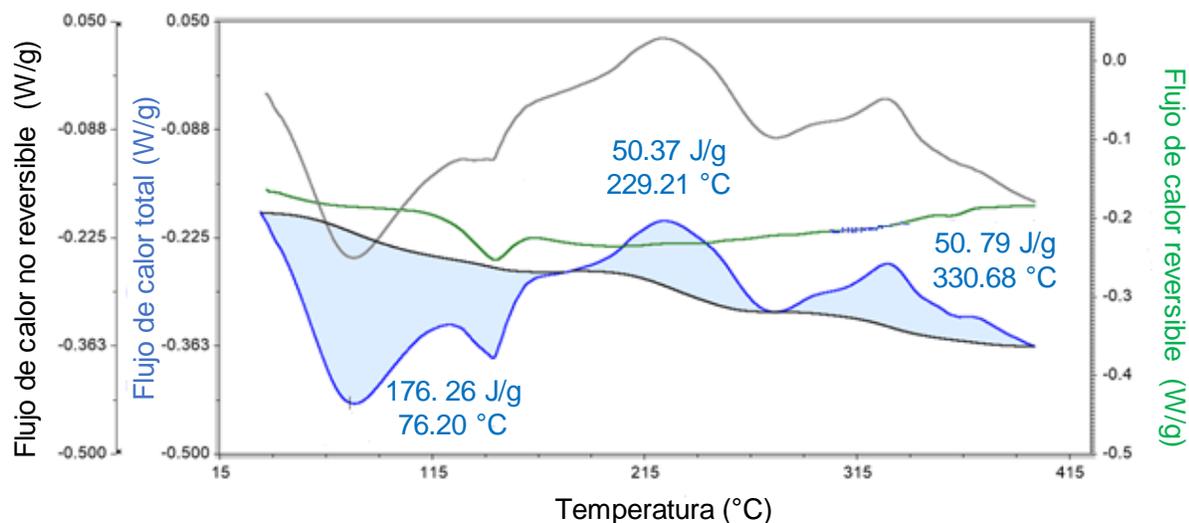


Fig. 19. Perfil de calorimetría diferencial de barrido para la especie *Sargassum sp.*

En el gráfico se pueden distinguir principalmente diferentes tipos de fenómenos: químico-físicos los procesos de deshidratación y volatilización además de las reacciones de oxidación de la materia orgánica. El primer fenómeno que se aprecia son los procesos de deshidratación y evaporación de compuestos volátiles que se observan entre 50 °C y 150 °C, los cuales absorben energía en forma de calor ($\Delta H > 0$) y se clasifican además como procesos irreversibles, se manifiestan también equilibrios de desorción – adsorción de ahí que aparezca un pico de calor reversible aproximadamente a 140 °C. Estos fenómenos son de vital importancia durante el proceso porque son la base para las reacciones de oxidación posteriores, las cuales se producen en el intervalo de 220-340 °C, estos son procesos exotérmicos ($\Delta H < 0$), responsables de formar grupos funcionales en la superficie del material luego del tratamiento. La evaluación mediante la técnica DSC, también se efectuó a las especies *S. fluitans* y *S. natans*, bajo las mismas condiciones, los perfiles DSC para estas especies se pueden ver en el Anexo 1. En la tabla 5 se muestran el valor total de entalpía, así como el ΔH de las etapas, deshidratación y oxidación, presentes en el proceso térmico. Los valores de energía reportados para cada etapa se calcularon mediante la suma de las entalpías de los procesos reversibles e irreversibles, como se muestra en la ecuación 3.

$$\Delta H_T = \sum \Delta H_{rev} + \sum \Delta H_{irrev} \quad (\text{Ec. 3})$$

Tabla 5. Energía involucrada en los procesos de transformación durante el TT de cada especie de sargazo.

Especie	Flujo de calor (J/g)		
	Deshidratación/ Volatilización	Oxidación	Total
<i>S.fluitans</i>	290	-387	-103
<i>S.natans</i>	380	-229.7	+150.3
<i>S.sp</i>	178.1	-101	+77

Los resultados nos ilustran cómo hay biomásas que intrínsecamente tienen bajo contenido energético, y que el calor latente asociado a los procesos de sus transformaciones constituye la mayor contribución al calor total. Las especies *S. natans* y *S. sp* no serían económicamente viables en procesos de producción de “biocarbón”⁷³, los valores que se presentan en la tabla nos indican que durante el proceso de deshidratación la especie que consume menor energía es *S. sp* (178.1 J/g), mientras que la muestra con la reacción más exotérmica es *S. fluitans* (-387 J/g). La especie con el mejor balance energético es *S. fluitans*, sus procesos exotérmicos cubren la demanda energética de los endotérmicos, Sin embargo, la etapa de deshidratación representa la cantidad mínima de energía necesaria para promover la posterior reacción de oxidación. Por otra parte, el análisis de la reversibilidad o irreversibilidad de las reacciones determina que, en general, la mayor parte de los procesos que ocurren son irreversibles, lo cual es lógico si se tiene en cuenta que se realiza un TT cuyo objetivo es la carbonización del sargazo. Finalmente es importante señalar que en nuestro propósito no pretendemos aprovechar todo el calor de combustión para buscar un balance energético con la deshidratación, la idea es maximizar el control sobre la naturaleza de los residuos carbonáceos. Tampoco se ha podido valorar en este trabajo la naturaleza de los productos de descomposición que en dependencia de sus características pueden almacenar parte de la energía del sistema de la misma forma que un biocombustible.

Con lo anterior, se determinó que la especie óptima para obtener residuos carbonáceos es *Sargassum sp*, primordialmente porque reporta el menor consumo de energía en el proceso de deshidratación. Otro parámetro secundario fue el valor obtenido de la relación I_D/I_G (0.70) mediante espectroscopia Raman, este valor indica que la muestra de *Sargassum sp* manifiesta un mayor grado organización estructural. Sí bien es cierto, que el valor I_D/I_G obtenido por esta

especie se obtuvo bajo el TT de N₂, lo anterior sugiere que probablemente se pueda obtener estructuras tipo óxido de grafeno si se logran detener las reacciones de oxidación de la especie *Sargassum sp.* En la figura 20 se muestra la curva TGA para el *Sargassum sp.* y su primera derivada. Esta derivada indica la razón de cambio de la pérdida de peso en la muestra respecto a la temperatura y el pico indica la mayor tasa de transformación o pérdida de peso a una temperatura determinada, además, en la misma se muestra (ver fotografía insertada) el aspecto físico del material carbonáceo obtenido al final del TGA, realizado hasta 650 °C. Para la etapa de optimización de TT se resolvió aplicar un ciclo térmico a 420 °C durante 15 min en atmosfera de aire, utilizando como material de partida la especie *Sargassum sp.*

La principal ventaja de utilizar la atmósfera de aire es que es mucho más factible para su escalamiento a nivel industrial, comparado con el TT en atmósfera inerte la cual requiere un equipamiento de mayor complejidad.

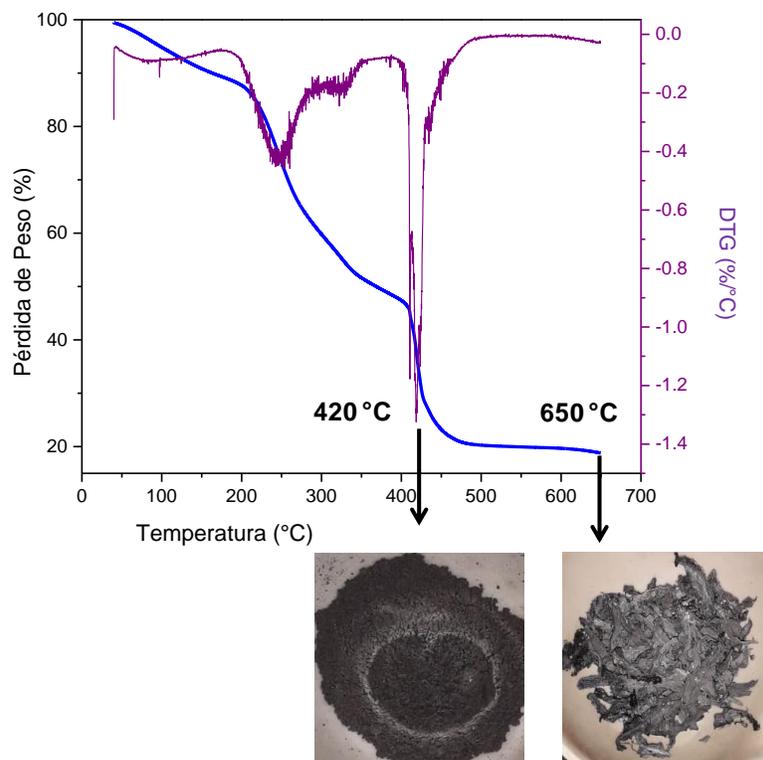


Fig. 20. Representación esquemática del proceso de optimización del TT; en atmósfera de aire, utilizando como material de partida la especie *Sargassum sp.* Recuadro; fotografías del material obtenido a 420 y 650 °C.

En la figura 20 se puede observar el material carbonáceo obtenido, después de someter a la muestra de *Sargassum sp* al TT optimizado a 420 °C, el residuo presenta color negro mejor definido que el material a 650 °C. Dicho material fue reservado para los posteriores estudios de caracterización morfológica y estructural. Cuantitativamente, se obtuvieron 311 mg de material carbonáceo correspondiente un rendimiento del 30 % aproximadamente. Este rendimiento es muy cercano al valor del residuo carbonáceo (35 %) obtenido en la curva termogravimétrica, de la misma especie de *Sargassum*, en atmósfera de N₂. El punto anterior, sugiere que muy probablemente las reacciones de oxidación fueron detenidas.

5.4. Caracterización estructural y morfológica del material carbonáceo obtenido a partir de *Sargassum sp*.

Para determinar la estructura y morfología del material obtenido, nuevamente se combinaron diferentes técnicas de caracterización y se compararon los resultados obtenidos con los reportados en la literatura.

En la Figura 21 se muestra el espectro Raman de la muestra de *Sargassum sp* sometido al TT seleccionado (420 °C y 15 min). Por la presencia de orden a nivel local se decidió llamar a este material carbonáceo como: óxido de grafeno de sargazo (GOS) por sus siglas en inglés.

La aparición de la banda D indica la formación de zonas donde existen átomos de carbonos con hibridación sp³ y se puede interpretar como grupos funcionales que se obtienen producto de las reacciones de oxidación.

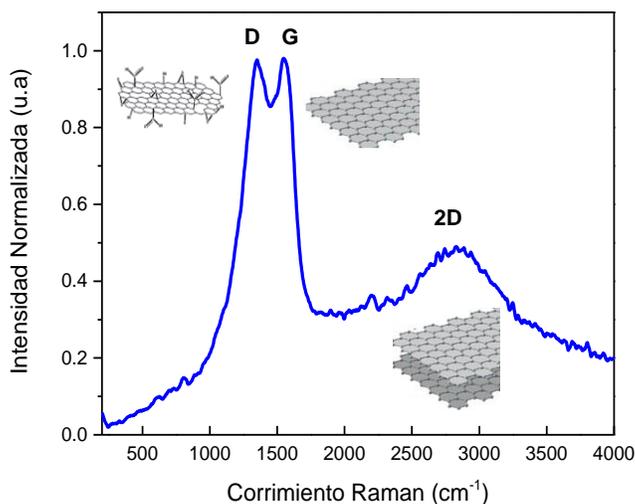


Fig. 21. Espectro Raman del GOS obtenido después del TT optimizado.

Por otra parte, también se aprecia la banda G la cual es característica de los átomos de carbono con hibridación sp^2 y geometría plana. Esto es debido a que no llega a oxidarse por completo estas zonas del material. La amplitud de la banda 2D indica el apilamiento de capas de grafeno, debido a la formación de carbono amorfo y cenizas lo cual tiene sentido, porque se está combustionando un producto natural en atmósfera oxidante. Una comparación entre las posiciones de las bandas Raman características del óxido de grafeno reducido (rGO) y el óxido de grafeno (GO) con el GOS se muestra en la tabla 6.

Tabla 6. Comparación entre los espectros Raman del GOS y otros materiales carbonáceos.

Material	Banda D (cm^{-1})	Banda G (cm^{-1})	Banda 2D (cm^{-1})	I_D/I_G	Ref
GOS	1353	1556	2841	1.05	*
rGO	1351	1569	2702	0.62	15
GO	1350	1580	2680	0.91	18

* Resultado obtenido durante la realización del trabajo.

Se puede apreciar que los corrimientos de las posiciones de las bandas no son significativos y que la mayor relación I_D/I_G fue obtenida para el GOS, un resultado esperado ya que la aparición de defectos (C_{sp^3}) en la estructura, es producto de las reacciones de oxidación que generan una estructura muy diferente al grafeno puro.

La espectroscopia FTIR permitió profundizar en las características de los grupos funcionales presentes en el GOS, el espectro de transmitancia se muestra en la figura 22.

Mediante el análisis del espectro se aprecia el estiramiento característico de los grupos hidroxilo $\nu(OH)$ sobre los 3322 cm^{-1} , esta señal es debida a presencia de restos de compuestos fenólicos y polisacáridos que se encuentran en el material luego del TT^{18, 60}. Los picos en 1418 cm^{-1} y 872 cm^{-1} corresponde a vibraciones de valencia $\nu(CO_3)$ al igual que la vibración de doblaje δ_d en 706 cm^{-1} justifican la presencia de carbonatos libres fundamentalmente calcita ($CaCO_3$) en la superficie del GOS⁷⁴⁻⁷⁶. La intensa señal en 1105 cm^{-1} , que se encuentra en la región dactiloscópica se corresponde con las frecuencias de vibraciones: $\nu(C-O)$ atribuida a los productos de oxidación de la materia orgánica^{5, 18, 27, 50, 60}. La intensidad de esta señal se debe al elevado momento dipolo del enlace C-O^{5, 18, 60, 76}.

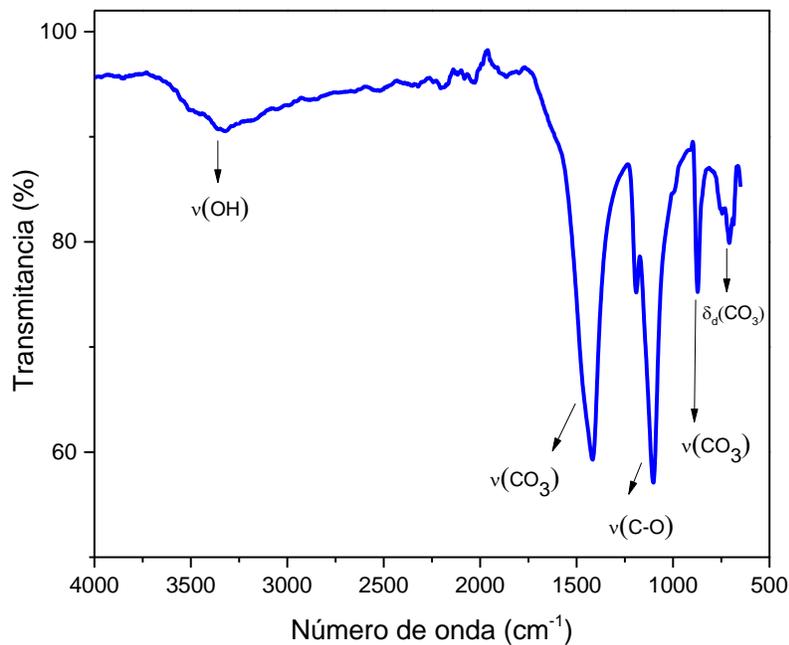


Fig. 22. Espectro de transmitancia en el IR, característico de una muestra de GOS.

La Figura 23 muestra el espectro de absorción UV-Vis de la dispersión acuosa del GOS presentando absorción principalmente a $\lambda < 300$ nm, característico de materiales derivados de grafeno^{15, 77}.

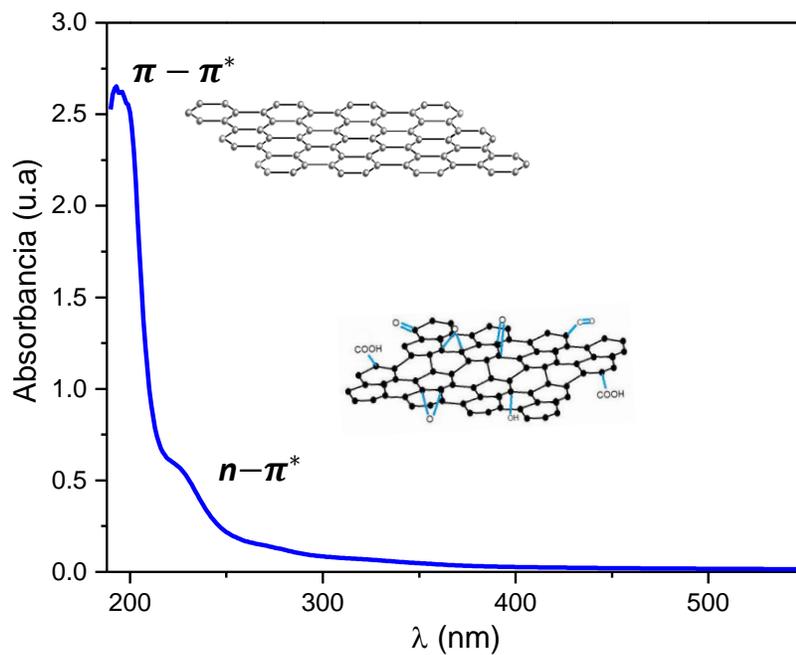


Fig. 23. Espectro UV-Vis de la dispersión acuosa del GOS.

La absorción máxima a 210 nm se debe a transiciones $\pi-\pi^*$ características de los enlaces conjugados C=C presentes en las regiones donde predomina la hibridación sp^2 y geometría plana^{9, 15, 18, 60, 77}. La posición de las bandas está estrechamente ligada a la conjugación y sustitución de los enlaces C=C, por lo tanto en el GOS aparecen a longitudes de onda menores debido a la ruptura de la conjugación por la presencia de átomos de carbono con hibridación sp^3 en su estructura⁶⁰. La presencia de una absorción de menor intensidad sobre los 235 nm se relaciona a menudo con las transiciones $n-\pi^*$ del grupo carbonilo (C=O)^{15, 18, 77}. La transición $n-\pi^*$ sufre corrimientos a longitudes de onda más cortas que las reportadas en la literatura (300 nm) debido al efecto del disolvente (formación de enlaces por puentes de hidrógeno con los grupos OH de moléculas de agua)^{18, 60}. La aparición de las bandas características de materiales derivados de grafeno, la confirmación de los grupos funcionales (-OH y CO) mediante la espectroscopía FTIR además de las bandas $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ en UV-Vis, sugiere que el GOS, es una mezcla de carbono amorfo con un alto número de defectos con zonas donde hay estructuras planas organizadas presentes derivadas de óxido de grafeno. Este resultado muestra que es posible obtener un residuo carbonáceo más organizado estructuralmente a partir de la optimización del TT en una atmósfera de aire.

La Figura 24 muestra el patrón de difracción del GOS, aparecen picos correspondientes a Silvita [KCl], Calcita [$CaCO_3$] y Halita [NaCl] (Ver Anexo 2). El alto contenido de cloruros se debe a que forman parte del entorno natural de las algas y el caso de la calcita se forma durante el TT⁷⁸.

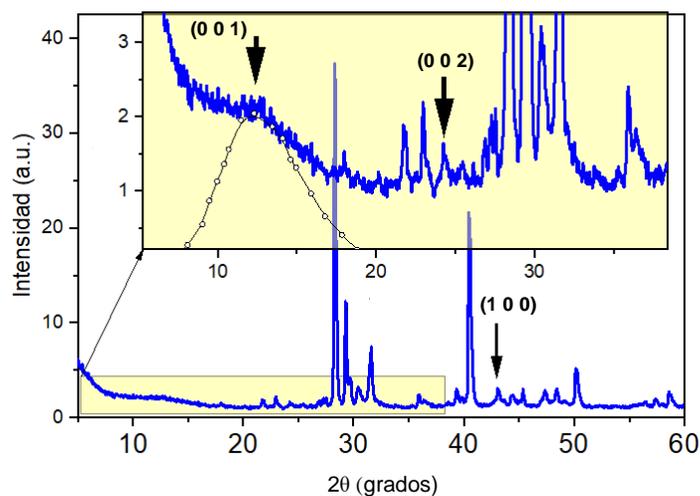


Fig. 24. Patrón de difracción de rayos X del GOS con zona a bajos ángulos ampliada.

Dos picos característicos a $2\theta = 24.25^\circ$ y $2\theta = 43.09^\circ$, correspondientes a los planos (002) en el eje c y (100) sobre el eje a que son característicos de las estructuras carbonáceas con cierto grado de heterogeneidad^{4, 7-8, 49, 79}. El plano (100), representa la estructura que está formada por átomos con hibridación sp^2 y el plano (002), se relaciona con la distancia entre capas de capas de grafeno apliladas^{4, 8}. Los picos de difracción son comparativamente bajos en intensidad, porque este material tiene un alto contenido de carbono amorfo y defectos en su estructura⁴. La dispersión poco definida a ángulos próximos a 10° se asocia comúnmente a la separación interlaminar en la dirección del eje c de grafenos oxidados, los grupos funcionales introducen defectos que provocan esta separación⁸⁰.

La morfología de los residuos carbonáceos de cada estructura de la especie *Sargassum* sp se analizó utilizando la técnica de microscopía SEM, observando patrones regulares que son un reflejo de lo que eran los tejidos antes de llevar a cabo el TT. En la figura 25 se muestran las estructuras principales que conforman la planta [talo, láminas y vesículas]. En general, se observan estructuras con cierta regularidad y diferente patrón para cada parte de la especie.

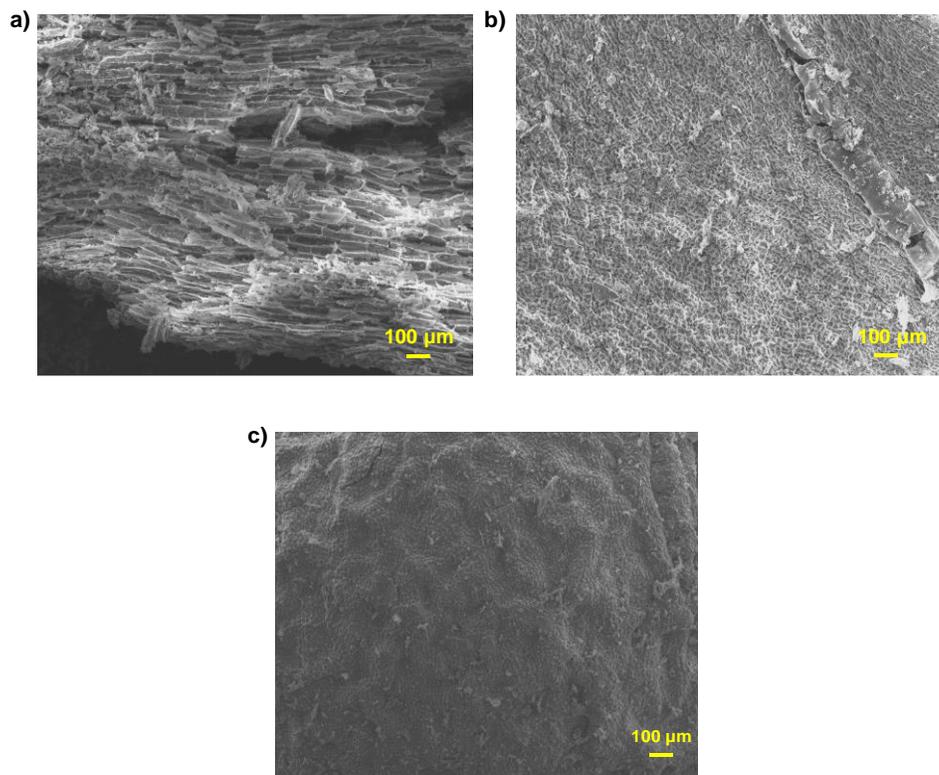


Fig. 25. Imagen SEM para cada parte del *S.sp* : a) talo, b) lámina, c) vesícula.

En el caso de las láminas se realizó un estudio a mayor magnificación (Figura 26), apreciándose una morfología uniforme con poros ovalados, además se observa la presencia de algunas diatomeas y granos de sal en forma de cristales, que son de provenientes de ambiente marino donde fue recolectada esta planta.

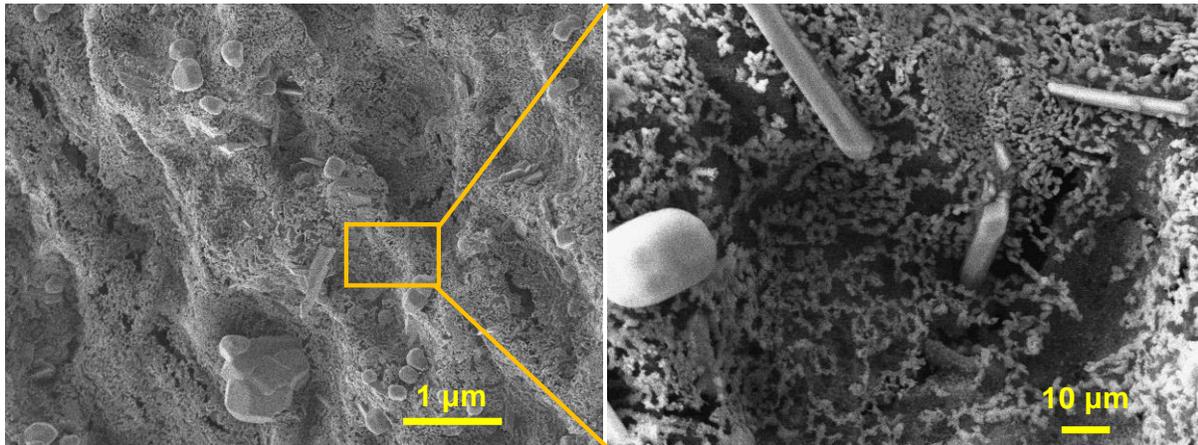


Fig. 26. Amplificación de la observación en SEM de la lámina.

El GOS se obtiene mediante la trituración suave de la mezcla de cada parte de la planta luego del TT. La morfología de la combinación de las estructuras anteriormente mencionadas se muestra en la figura 27.

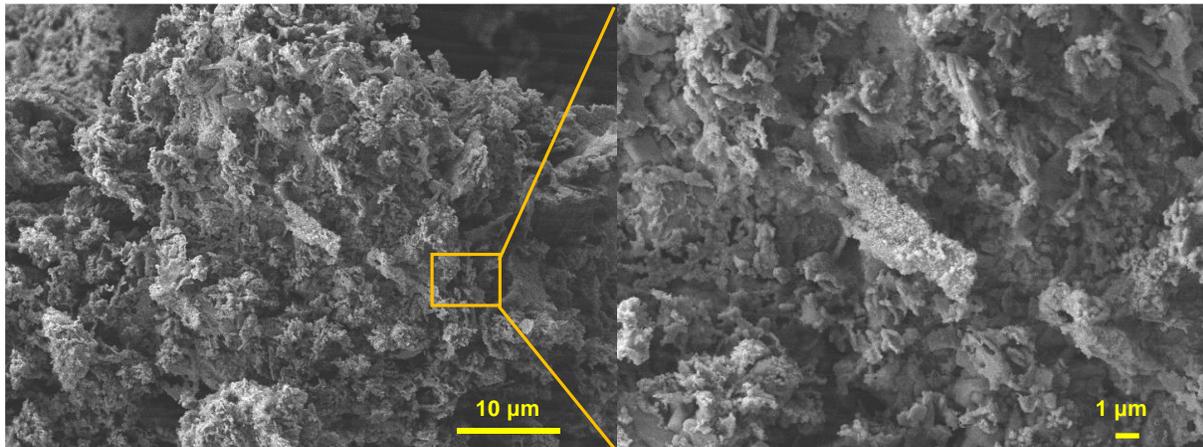


Fig. 27. Imagen SEM de la superficie del GOS.

Se puede observar que el GOS presenta una superficie irregular y porosa además de notables diferencias a las morfologías de cada parte de planta debido del proceso de triturado. Con el objetivo de conocer la composición cuantitativa del material fue realizado un análisis

cuantitativo EDS (figura 28) en el cual se puede verificar la presencia de oxígeno sin combinar (color rojo) y la formación de zonas moradas, en mayor cantidad, resultado de la combinación entre los elementos carbono (color azul) y oxígeno (color rojo) en la superficie del GOS.

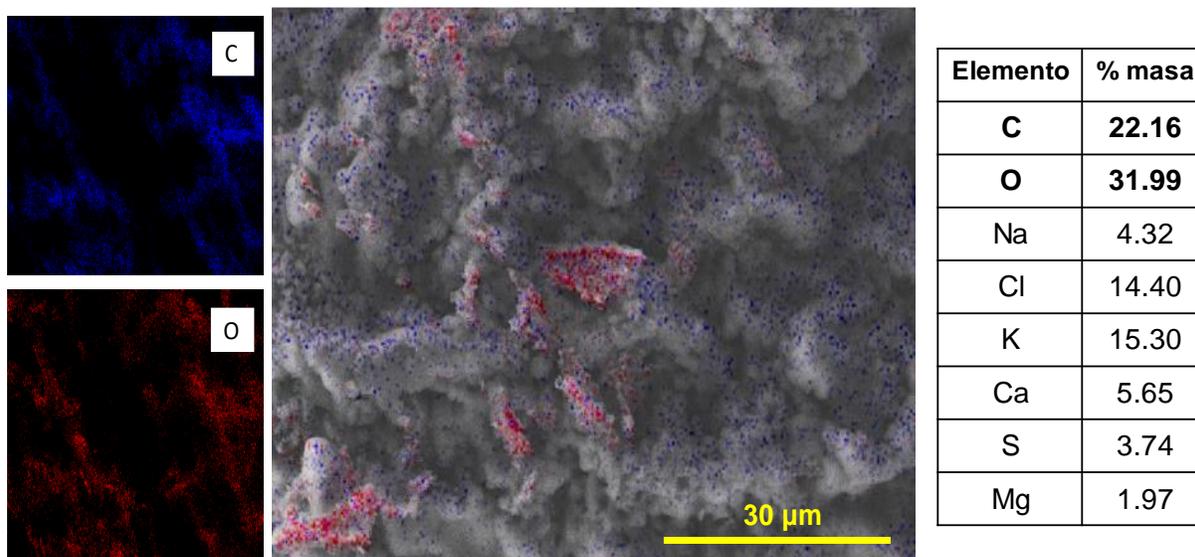


Fig. 28. Análisis cuantitativo de la superficie del GOS por espectrometría de dispersión de energía de rayos X.

Este resultado concuerda con los análisis de caracterización realizados anteriormente, confirmando la presencia de grupos funcionales con enlaces C-O en la superficie del GOS.

Es bien conocido, que el óxido de grafeno, el óxido de grafeno reducido y sus formas funcionalizadas contienen una amplia variedad de grupos oxigenados unidos con los átomos de carbono, los cuales puede ser cuantitativa y cualitativamente descritas mediante la técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X. En la figura 29 se presenta el espectro general de las siguientes muestras: *Sargassum sp* en su estado original, GOS obtenido mediante TT en atmosfera de N₂ (GOS atm N₂) y del GOS obtenido mediante TT en atmósfera de aire (GOS atm aire).

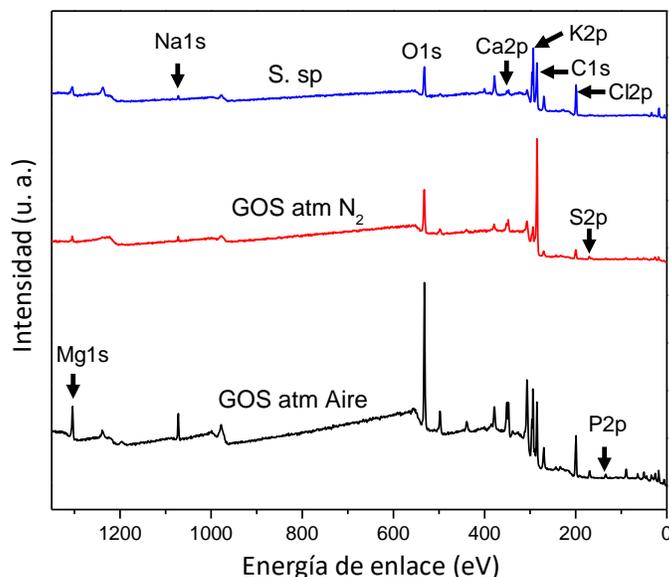


Fig. 29. Espectro XPS de las muestras *Sargassum sp.*, GOS obtenido mediante TT en atmosfera inerte (GOS atm N₂) y del GOS obtenido mediante TT en atmósfera de aire (GOS atm aire).

Los picos observados en el espectro XPS confirman la presencia de C1s y O1s, así como la presencia de los picos K2p, Cl2p, Na1s, estos últimos se relacionan al del medio salino con cual el *Sargassum sp.* se mantiene en permanente contacto. Los picos detectados para la muestra del GOS en atmósfera de N₂ coinciden con los identificados en la muestra *Sargassum sp.*, pero adicionalmente se logró detectar una pequeña señal del pico S2p. En el espectro XPS del GOS nuevamente se detectaron los picos correspondientes al material de partida y además aparecen dos picos de menor intensidad correspondientes a P2p y Mg1s. La tabla 7 muestra el contenido atómico de las especies detectadas en las muestras mediante el análisis XPS.

Tabla 7. Contenido atómico de cada una de las especies detectadas en las muestras mediante el análisis XPS y la relación C/O.

Muestras	% Atómico									*C/O
	C1s	O1s	K2p	Cl2p	Ca2p	Na1s	S2p	P2p	Mg1s	
S. sp	48.0	16.0	16.8	15.7	2.5	1.0				1.2
GOS atm N ₂	74.6	13.6	2.7	3.2	3.2	0.8	1.9			2.2
GOS atm Aire	27.2	29.9	11.4	10.2	7.4	2.9	3.0	2.8	5.3	0.4

* Este dato fue calculado mediante el espectro XPS usando la relación del área pico C1s con el área del pico correspondiente a O1s.

La información contenida en la tabla 7 permite comparar y analizar el efecto del TT sobre las especies químicas contendidas en el material de partida. Como primer punto, se puede observar que el material de partida contiene ~ 48 % atómico de la especie C1s, este valor se incrementa considerablemente después de someter al *Sargassum sp* al TT en atmosfera de N₂, debido a la pérdida de humedad en la muestra y a la volatilización de los componentes orgánicos. En contraste, cuando se expone al *Sargassum sp* a un ciclo térmico en atmosfera de aire, el % atómico de la especie C1s, disminuye casi por la mitad. Lo anterior tiene sentido, debido a que, durante el TT en atmosfera de aire se promueven las reacciones de oxidación, perdiendo C en forma de CO₂. Para el caso de la especie de O1s inicialmente se parte de un contenido de 16.0 % atómico, el cual disminuye a 13.6 % en N₂ (pérdida de humedad) en el GOS en atmósfera de N₂ y alcanza un 29.9 % atómico en el GOS en atmósfera de aire. Una de las características principales de un proceso térmico en aire (utilizando productos naturales como material de partida), es la eliminación de hidrógeno en forma de H₂O, es decir, el oxígeno del aire actúa como promotor de reacciones de polimerización y posteriormente se elimina. Cuando las condiciones del tratamiento con aire son severas, el contenido del oxígeno se incrementa. Por otra parte, la relación C/O es un parámetro ampliamente utilizado para definir el grado de funcionalización en materiales base-grafeno, y por ende sus propiedades. Valores de C/O cercanos a 10, exhiben buena conductividad eléctrica, pero son efectivamente inactivas para la funcionalización química debido a la baja densidad de grupos reactivos que permanecen en la superficie de las láminas de grafeno⁸¹.

Los valores C/O obtenidos en las muestras *S. sp*, GOS atm N₂ y GOS atm aire fueron 1.2, 2.2 y 0.4 respectivamente. El óxido de grafeno comercial presenta una relación C/O de 2.1–2.6, de manera que el GOS atm N₂ se puede clasificar como un producto de grado comercial. El valor obtenido por la muestra de GOS atm aire presenta una relación C/O de 0.4, lo cual indica que la muestra GOS atm aire contiene una mayor cantidad de grupos oxigenados disminuyendo la conductividad eléctrica del material. Sin embargo, la reactividad de estos grupos convierte al GOS obtenido mediante TT de aire en un material sumamente atractivo para un gran número de aplicaciones.

El espectro de alta resolución C1s sirvió para el análisis de los grupos funcionales superficiales. Se llevó a cabo mediante la deconvolución de la región del espectro

correspondiente al pico del Carbono C1s por medio de funciones Gaussianas. En la figura 30 se muestran las deconvolución de la especie C1s de las tres muestras (S. sp, GOS atm N₂ y GOS atm aire). La energía de enlace localizada a 284.6 eV (Fig. 30 a, b y c), corresponde a electrones desplazados de los átomos de carbono con estructura gráfica sp²; las tres muestras provienen del mismo material de partida, por tal motivo es congruente que la estructura gráfica se encuentre presente. Asimismo, en las muestras S.sp y GOS atm N₂ se puede detectar una señal entre 285.2-285.9 eV, la cual se relaciona con la hibridación (sp³)⁶¹, esta señal solamente se detectó en la muestra de S. sp y GOS atm N₂. La muestra GOS atm aire (Fig. 30 c), además del pico localizado a 284.6 eV presenta otra banda situada a 286.7 eV, asignada a electrones de átomos de carbono con estado de oxidación +1, por ejemplo, grupos hidroxilo (OH). Los electrones con mayor energía de enlace provienen de átomos de carbono que presentan mayores estados de oxidación, como +2 en carbonilos (C=O) y +3 en carboxilos (COOH).

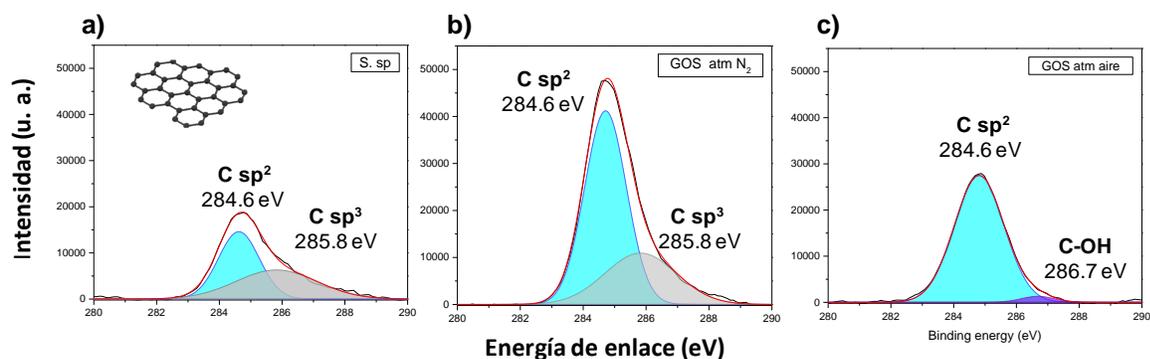


Fig. 30. Espectro XPS de alta resolución del pico C1s para las muestras a) S. sp, b) GOS atm N₂ y c) GOS atm aire.

La figura 31 presenta el espectro de alta resolución del pico O1s, para las tres muestras, donde se puede confirmar la presencia de enlaces carbono-oxígeno. En la muestra S. sp (Fig. 31a) se detecta el pico a 530.0 eV, el cual se identifica como un enlace C-OH (530.0 -533.3 eV)⁶¹, en la misma muestra el pico localizado a 534.8 eV se asigna a la energía de enlace de la molécula H₂O, lo cual está de acuerdo con lo reportado en figura 15.

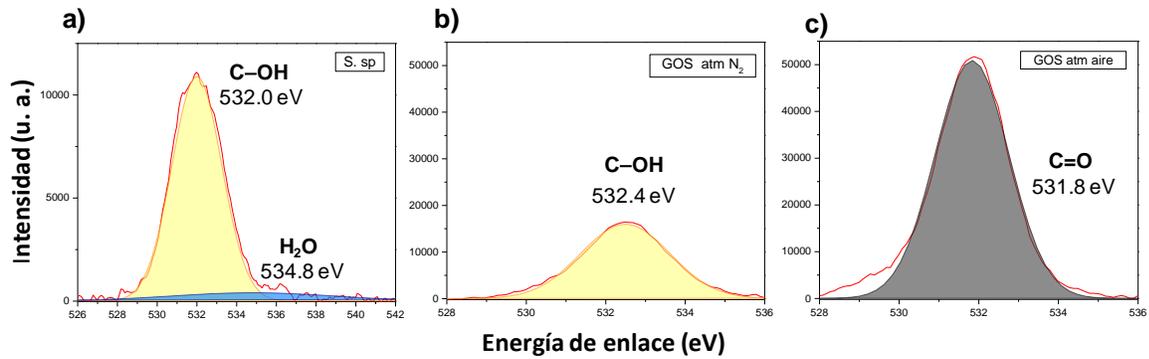


Fig. 31. Espectro XPS de alta resolución del pico O1s para las muestras S. sp, GOS atm N₂ y GOS atm aire.

Asimismo, en la figura Fig. 31b se presenta la deconvolución del pico O1s para la muestra GOS atm N₂, en la cual solamente un pico localizado a 532.4 eV (C-OH). En el espectro de alta resolución para el GOS atm aire (Fig. 31c), se logra observar un pico localizado 531.8 eV correspondiente a grupos carbonilos (C=O)⁶¹.

El análisis XPS confirma que el GOS es un material carbonáceo con grupos funcionales en su superficie lo cual favorece la reactividad del material y con ello su capacidad de adsorción de iones en los sitios activos.

La caracterización textural de la superficie del GOS fue realizada mediante las isothermas de adsorción-desorción de N₂, mostradas en la figura 32.

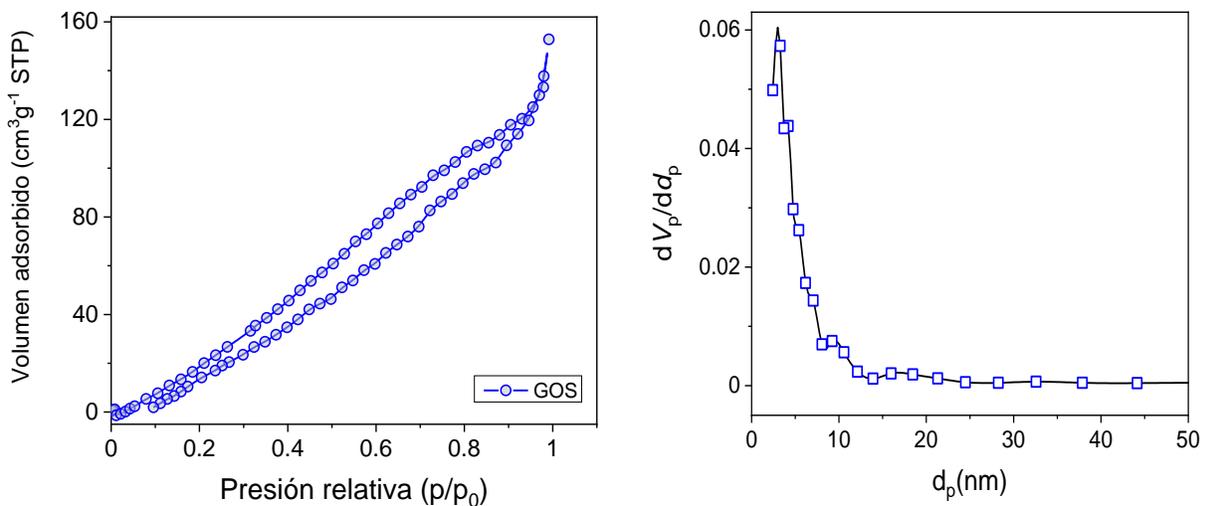


Fig. 32. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ y distribución del tamaño de poros.

La isoterma de adsorción-desorción es de tipo IV según la clasificación cualitativa BDDT (Brunauer, Deming, Deming y Teller)⁸². Se aprecia el característico ciclo de histéresis tipo H3 (poros estrechos con forma de rendija) y la meseta en la curva que es producto de la ocurrencia de la condensación capilar^{50, 82}. La distribución del tamaño de poros indica la presencia de microporos y mesoporos de diámetro pequeño (< 10 nm)⁸². En la tabla 8 se muestran los valores obtenidos de superficie específica (S_{BET}), Tamaño de poro promedio y Volumen de poros para el GOS y se compara con otros materiales que han sido obtenidos a partir de productos naturales.

Tabla 8. Comparación entre las propiedades texturales del GOS y otros materiales.

Material	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Tamaño de poro promedio (nm)	Volumen de poros ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Ref
GOS	494.3	1.9	0.233	*
SDO	1339	1.9	0.129	5
PLAC	1938	4.4	0.269	50
SKPH	2289	2.2	1.257	8

* Resultado obtenido durante la realización del trabajo.

La comparación indica que mediante la optimización del TT se logra obtener un material con una superficie específica elevada y con una distribución y tamaño de poros similares a otros materiales que se han obtenido mediante procesos de activación y dopaje.

5.5. Aplicación del GOS en la remoción de iones Pb^{2+}

La primera evidencia experimental que justifica la remoción de iones Pb^{2+} en disolución acuosa consistió en un sencillo análisis cualitativo donde se detecta la presencia de los iones mencionados en disolución mediante una reacción de intercambio iónico con una disolución de yoduro de potasio (KI) en la cual si existen iones Pb^{2+} en disolución se producirá la formación instantánea de un precipitado amarillo intenso, el yoduro de plomo (II) $[PbI_2]$ ^{80, 83}, la reacción química se describe en la ecuación 4.



Esta prueba resultó negativa para cada una de las disoluciones estudiadas, como se muestra en la figura 33, lo cual representa el primer indicio cualitativo de la adsorción de los iones plomo en la superficie del GOS debido a que no ocurre la formación del precipitado.

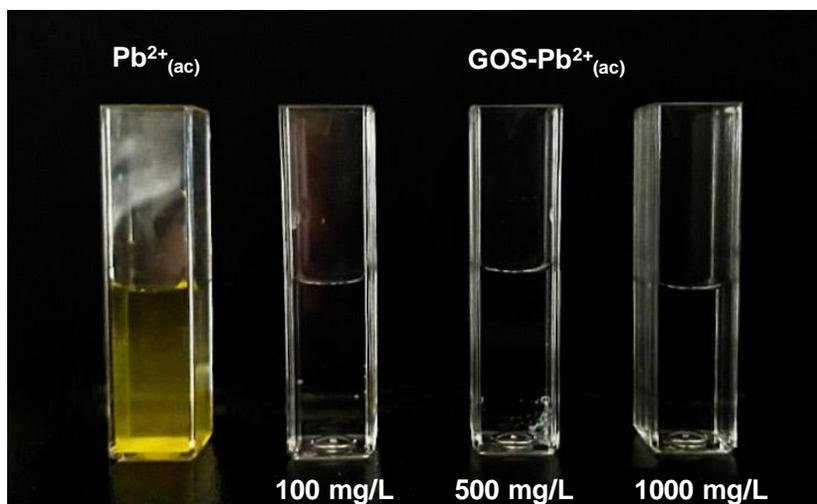


Fig. 33. Análisis Cualitativo de presencia de iones Pb^{2+} luego de la interacción con el GOS.

Para corroborar cuantitativamente la remoción de los iones Pb^{2+} luego de la interacción con el GOS se determinó cuantitativamente la capacidad de adsorción del material y la eficiencia de remoción de iones, como se muestra en la tabla 9.

Tabla 9. Eficacia del GOS en la remoción de iones plomo.

$c_0 (Pb^{2+}) (mg \cdot L^{-1})$	$c_e (Pb^{2+}) (mg \cdot L^{-1})$	$q_e (mg \cdot g^{-1})$	$\eta (\%)$
100	0.17	24.96	99.83
500	6.72	123.32	98.66
1000	2.75	249.31	99.73

Analizando la tabla, se puede observar altas capacidades y eficiencias de adsorción de los iones Pb^{2+} después de la interacción con el GOS. La menor eficiencia de remoción de plomo observada en la disolución a $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ con respecto a la de $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ se debe a la disminución de la velocidad de adsorción producto de una menor concentración de iones Pb^{2+} , ya que estuvieron el mismo tiempo en contacto y en las mismas condiciones de agitación. Es importante señalar que las concentraciones de plomo utilizadas en este trabajo están muy por encima de las concentraciones de este metal en las aguas residuales de las principales fuentes industriales de este metal pesado (ver Tabla 2) por lo que utilizando el GOS como material de adsorbente de iones Pb^{2+} , en un único proceso de interacción, las concentraciones de este ion

disminuyen hasta alcanzar el rango permitido por las normas (el caso de la disolución de 100 mg·L⁻¹) o pueden reducirse significativamente para disoluciones en las que la concentración es mucho mayor que el límite máximo establecido por las normas de aguas residuales para las disoluciones de 500 y 1000 mg·L⁻¹ no se llega a reducir la concentración de iones Pb²⁺ a valores aceptados por la norma debido a que fue realizado solo un tratamiento de interacción con el GOS pero los resultados de eficiencia de adsorción indican que con un segundo tratamiento pudieran alcanzarse los límites establecidos por las estas normativas.

Para corroborar la presencia de Pb en la interfase del GOS se realizó un análisis por espectrometría de dispersión de energía de rayos X al residuo de la interacción GOS-Pb. La Tabla 10 muestra los cambios más significativos en % en masa para cada elemento que ocurre durante la interacción del Pb sobre la superficie del GOS.

Tabla 10. Análisis cuantitativo de la superficie del GOS antes y después de la interacción con el plomo.

Muestra	% (en peso)								
	C	O	Na	Cl	K	S	Ca	Mg	Pb
GOS	22.16	31.99	4.32	14.40	15.30	3.74	5.65	1.97	-
GOS-Pb 500	21.45	32.62	0.41	1.87	1.35	-	11.87	0.60	28.74
GOS-Pb 1000	11.50	31.18	0.35	-	0.64	-	10.31	1.05	44.97

Las altas concentraciones de Na, Cl y K en el GOS sin interactuar con las disoluciones se debe a la presencia de los cristales de sal que permanecieron en su superficie después del TT, estas disminuyen significativamente debido a la disolución de los cristales después del contacto con las disoluciones de iones Pb²⁺. La cantidad de carbono disminuye significativamente para el material resultante de la interacción con la disolución más concentrada ya que es donde se produce una mayor ocupación de los sitios activos presentes en el GOS, esto facilita la ocurrencia de reacciones de formación de compuestos entre el plomo y los grupos funcionales presentes en la superficie del material. El contenido de oxígeno prácticamente invariable se justifica debido al grado de oxidación del GOS y la formación de compuestos entre el plomo y los grupos funcionales que contienen oxígeno en la superficie del material. Se aprecia claramente el aumento del contenido de plomo respecto al material de partida, esto es una importante evidencia de la captura de estos iones sobre la superficie del material mediante la

formación de enlaces químicos, como se muestra en la figura 34, en la que se aprecia la combinación química del plomo (rojo brillante) con el oxígeno (azul) y el carbono (amarillo) debido a que predomina el color rojo en la superficie estudiada.

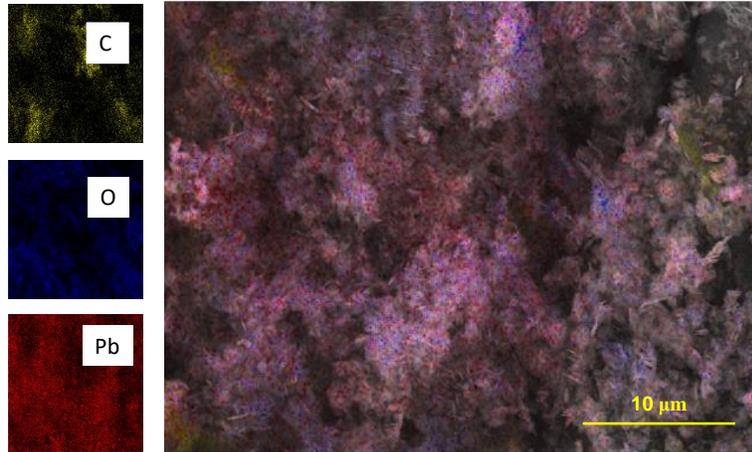


Fig. 34. Imagen del mapeo químico por EDS de los elementos presentes en el GOS después de la interacción con iones Pb^{2+} ($1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

En la imagen SEM obtenida del residuo sólido resultante de la interacción entre la disolución de $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ con el GOS, se aprecian como se muestra en la figura 35, unas estructuras tipo escamas. Una observación a mayor magnificación combinada con análisis cuantitativo por EDS, muestra que estas estructuras están formadas fundamentalmente por Pb (48.67 %), O (30.88 %) y C (12.72 %) [% en peso], lo que justifica la formación de compuestos entre estos elementos sobre la superficie del material evidenciando que el fenómeno predominante es la quimisorción.

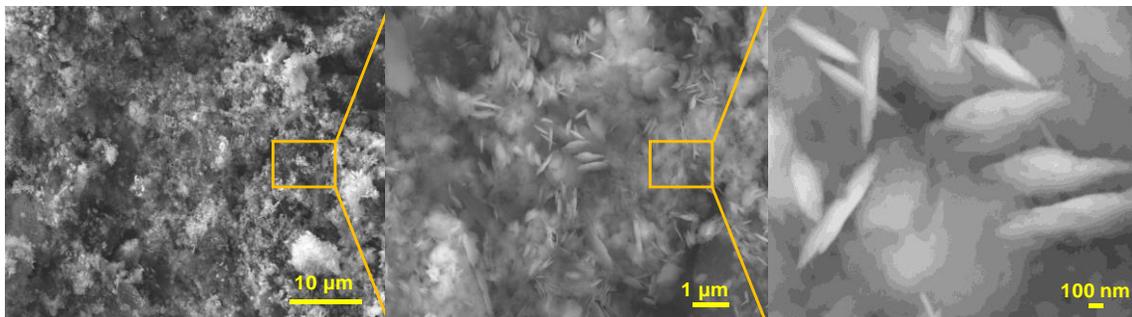


Fig. 35. Formación de hojuelas en la superficie del GOS luego de la interacción con los iones Pb^{2+} a elevadas concentraciones.

La forma geométrica de las hojuelas encontradas en la superficie del material corresponde al mineral: hidrocerusita $[\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]$ el cual consiste en capas hexagonales de PbCO_3 superpuesta a otras de $\text{Pb}(\text{OH})_2$ sobre la dirección (001)^{72, 84}.

Se realizó la medición del pH de la dispersión del GOS en H_2O empleando un electrodo de vidrio resultando ser 8.7, indicando la formación de un medio básico, resultado de la presencia de grupos funcionales básicos fundamentalmente hidroxilos (OH) en la superficie del material.

Los iones Pb^{2+} al entrar en contacto con el medio básico que aporta el GOS precipitan en forma de hidróxido de plomo (II) $[\text{Pb}(\text{OH})_2]$, como se muestra en la ecuación 5:



La presencia de los cristales de CaCO_3 y los grupos CO en la superficie del GOS favorecen la formación de compuestos como: $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ y $\text{Pb}_3\text{O}_2(\text{CO}_3)^{78}$. Se confirmó la formación de estos compuestos mediante el análisis por DRX, como se muestra en la figura 36. La aparición de los picos característicos de estos compuestos ratifica el análisis por EDS y confirma la suposición de un proceso de quimisorción de los iones Pb^{2+} sobre la superficie del GOS.

Se emplearon las disoluciones más concentrada de iones Pb^{2+} (500 y 1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) con el objetivo de caracterizar las interacciones GOS-Pb en un medio extremo donde la concentración es muy superior a los límites establecidos en las normas^{10, 57}.

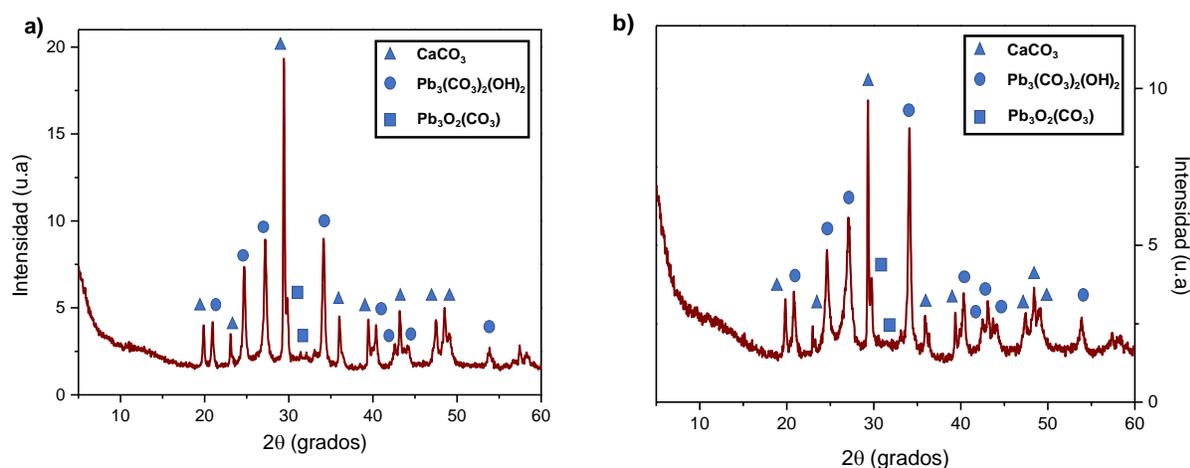


Fig. 36. Análisis por DRX del material resultante de la interacción GOS- Pb^{2+} a) 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y b) 1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Los cambios significativos en los espectros IR del GOS y el sólido resultante de la interacción GOS-Pb²⁺ representan pruebas de que se produce un proceso de quimisorción entre los grupos funcionales presentes en la superficie del GOS y los iones Pb²⁺ que se adsorben. En la figura 37 se muestran los espectros FTIR del GOS y los residuos sólidos luego de la interacción con los iones Pb²⁺.

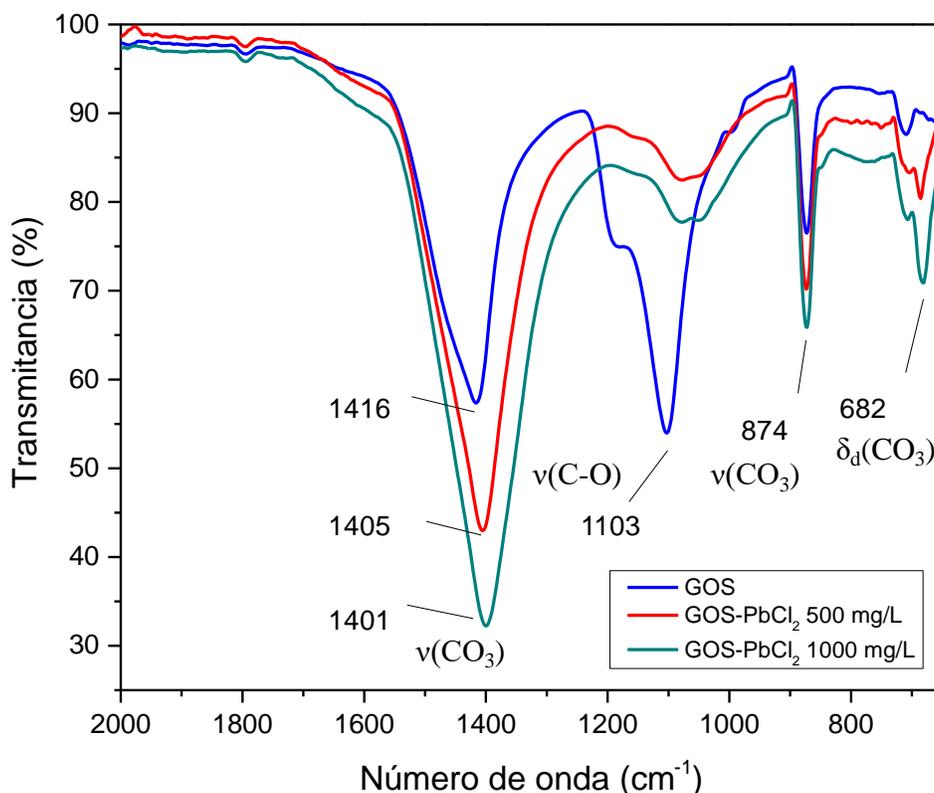


Fig. 37. Comparación de los espectros FTIR después de la interacción del GOS los iones Pb²⁺.

Se aprecia claramente el aumento de intensidad y el desplazamiento a menores frecuencias de la vibración ν(CO₃) a medida que aumenta la concentración de iones Pb²⁺ debido a que se forma mayor cantidad de enlaces con los grupos funcionales presentes en la superficie del GOS. Teniendo en cuenta la ecuación 6 que relaciona la posición ($\bar{\nu}$) de las bandas en IR con la constante de fuerza (k) de un enlace y la masa reducida (μ).

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{Ec.6})$$

La adsorción de los iones Pb²⁺ hace que aumente la masa reducida de los enlaces y con ello ocurre la disminución de la frecuencia de absorción en IR. La desaparición de la frecuencia de

vibración $\nu(\text{C-O})$ indica la formación de enlaces entre los grupos funcionales productos de la oxidación y el plomo, lo que conlleva a un aumento en la masa reducida y la disminución de la constante de fuerza del enlace C-O por lo que esta se corre hacia números de onda menores lo cual no es posible observar con el equipo utilizado ya que las vibraciones que involucran elementos pesados aparecen en la región IR lejana ($650\text{-}200\text{ cm}^{-1}$)^{60, 76, 86}.

Los cambios en el espectro Raman del GOS respecto al sólido que quedó luego de la interacción con los iones Pb^{2+} se muestran en la figura 38.

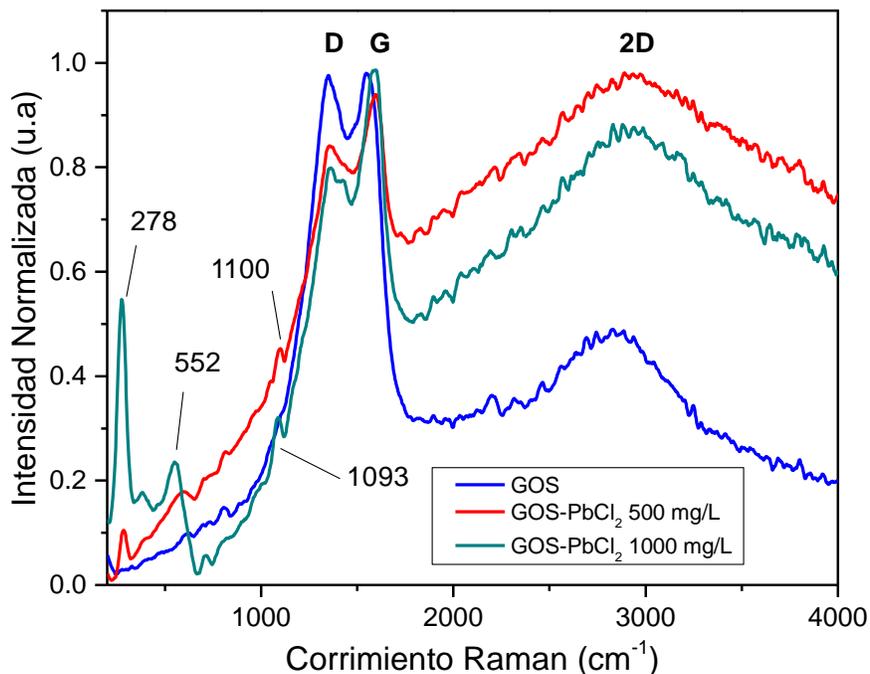


Fig. 38. Comparación de los espectros Raman luego de la interacción del GOS con los iones Pb^{2+} a diferentes concentraciones.

Se puede apreciar la disminución de la intensidad de la banda D en comparación con el GOS, lo cual pudiera estar relacionado con una disminución de la polarizabilidad de los enlaces que forman los grupos funcionales presentes en el GOS al formar enlaces químicos con los iones Pb^{2+} . La formación de estos enlaces químicos se justifica por la aparición de las señales marcadas en el gráfico, las cuales son reportadas en la literatura como características del compuesto hidrocerusita $[\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]$ ⁷⁶.

El proceso de remoción de los iones Pb^{2+} se lleva a cabo mediante un mecanismo de quimisorción debido a las atracciones electrostáticas entre los iones (Pb^{2+}) y los grupos

funcionales presentes (OH, CO₃²⁻, C-O) sobre la superficie del GOS, el medio básico (pH= 8.7) que estos forman, al entrar en contacto con los iones Pb²⁺ favorece la precipitación del Pb(OH)₂, como se aprecia en el diagrama de distribución de la figura 39 generado según las condiciones experimentales a concentraciones elevadas de Pb²⁺. El efecto del aumento de la fuerza iónica, producto de la solubilidad de las sales contenidas en el GOS y la presencia de los iones Cl⁻ hace que aumente la disociación de este precipitado entonces por efecto de los grupos funcionales en la superficie, se forma mayoritariamente el compuesto: hidrocerucita [Pb₃(CO₃)₂(OH)₂]. La solubilidad de este tipo de hidroxocarbonato de plomo ha sido reportada⁸⁷ con valores de veinte órdenes menor que la del hidróxido de partida, de manera que su formación presupone un cambio de energía libre en el sistema considerable, justificando la transición espontánea del hidróxido a hidroxocarbonato.

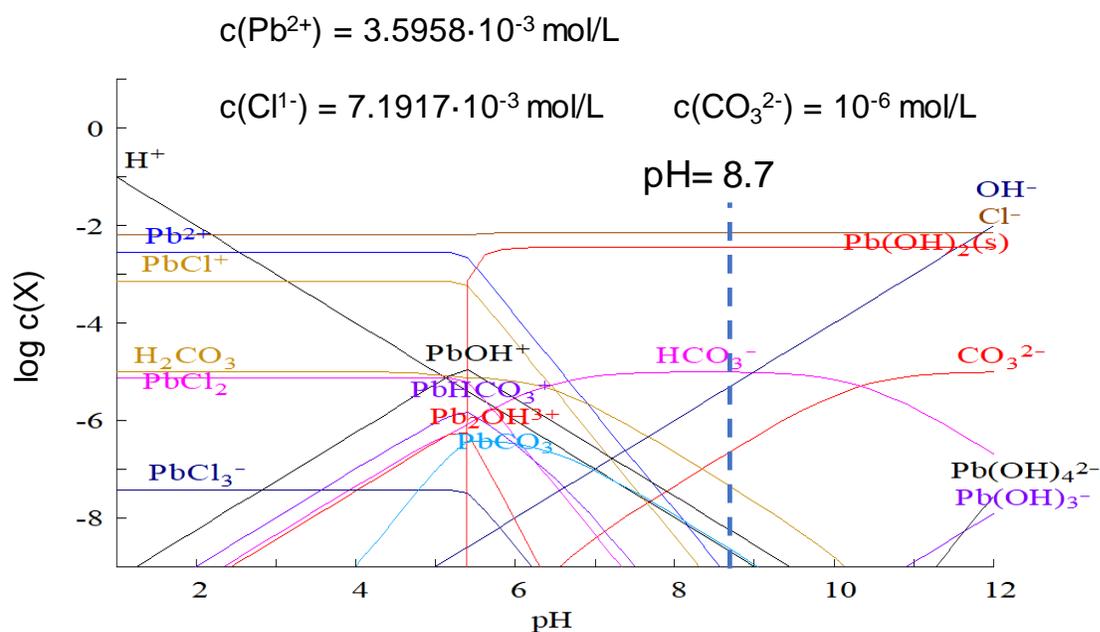


Figura 39. Diagrama de distribución logarítmico de las especies presentes durante la interacción GOS-Pb²⁺.

VI. Conclusiones

El estudio sistemático de la descomposición térmica de las especies de *Sargassum* (*S. fluitans*, *S. natans* y *S. sp*) mediante las técnicas de TGA y DSC, permitió determinar que la macroalga *S. sp.* es la óptima para obtener residuos carbonáceos (con un grado de orden local) debido a que durante la etapa de deshidratación del TT registró el menor consumo de energía ~ 178.1 J/g.

Fue posible obtener estructuras tipo óxido de grafeno (GOS), a partir de dicha especie, mediante un tratamiento térmico controlado ($420\text{ }^{\circ}\text{C}$, 15 min, atmósfera de aire) y sin un tratamiento adicional de activación por métodos químicos o físicos.

El orden estructural (I_D/I_G) de los materiales carbonáceos obtenidos bajo atmósfera de N_2 , determinado mediante espectroscopía Raman, indica que la especie *S. sp* presenta una estructura con mayor orden ($I_D/I_G = 0.70$) respecto a las especies *S. fluitans* (0.82) y *S. natans* (0.78).

Para la especie *Sargassum sp*:

La interpretación combinada de las técnicas espectroscópicas: Raman, FTIR, UV y XPS permitió diferenciar las geometrías de los átomos de carbono y detectar la presencia de grupos (OH, C-O, C=O y C-OH), demostrando que el GOS es un material equivalente al GO.

La caracterización textural del GOS realizada mediante las isotermas de adsorción-desorción indica que se logra obtener un material con una superficie específica elevada ($494.3\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) y con un tamaño de poros promedio (1.885 nm), similares a otros materiales que se han obtenido partiendo de GO y rGO sintetizados a partir de grafito de alta pureza o mediante procesos de activación y dopaje.

El grado de funcionalización química $\text{C/O} = 0.4$ calculado para el GOS, a través de XPS, indica la presencia de una alta densidad de grupos reactivos en la superficie del material que favorecen significativamente la reactividad del material.

Se lograron eficiencias de remoción de iones Pb^{2+} superiores al 98 % en 1 hora de interacción con el GOS, empleando disoluciones acuosas de concentraciones superiores a los valores reportados para las principales fuentes de emisión de este contaminante.

El aprovechamiento del “sargazo” que llega a las costas mexicanas representa una adecuada materia prima para la síntesis de materiales de valor agregado como el GOS, con alto grado de reactividad y significativa área superficial, mediante metodologías sustentables representando una opción especialmente atractiva para acelerar el desarrollo de materiales avanzados de carbono con potenciales aplicaciones medioambientales.

VII. Recomendaciones

El trabajo abre nuevas interrogantes que merecen ser estudiadas de forma sistemática. Establecer, por ejemplo, la dependencia cuantitativa entre el grado de organización de los residuos carbonáceos y las diferentes morfologías de *Sargassum* (talo, filoides y aerocistos) es un reto muy interesante que aportaría nuevos conocimientos fundamentales acerca del mecanismo topotáctico de obtención de grafenos a partir de la biomasa. A la fecha, no existen trabajos que aborden este tipo de problemas.

También es recomendable realizar pruebas de concepto en la obtención de residuos carbonáceos a partir de las especies de *Sargassum* durante su descomposición en concentradores solares de baja temperatura.

Estudiar detalles del mecanismo de adsorción de plomo en las otras especies de *Sargassum* sería un reto que debería abordarse con mayor profundidad.

VIII. Referencias Bibliográficas

1. Muñoz, A. A.; de Biodiversidad, I.; Ambiente, A., El sargazo en el caribe mexicano: de la negación y el voluntarismo a la realidad. **2019**.
2. Alba Velasco, L. L., El sargazo se ha convertido en el enemigo 'de las mil cabezas' del paraíso en México. *El Financiero* 2019.
3. Li, W.; Tan, S.; Shi, Y.; Li, S., Utilization of sargassum based activated carbon as a potential waste derived catalyst for low temperature selective catalytic reduction of nitric oxides. *Fuel* **2015**, *160*, 35-42.
4. Yu, W.; Wang, H.; Liu, S.; Mao, N.; Liu, X.; Shi, J.; Liu, W.; Chen, S.; Wang, X., N, O-codoped hierarchical porous carbons derived from algae for high-capacity supercapacitors and battery anodes. *Journal of Materials Chemistry A* **2016**, *4* (16), 5973-5983.
5. Escobar, B.; Pérez-Salcedo, K.; Alonso-Lemus, I.; Pacheco, D.; Barbosa, R., N-doped porous carbon from *Sargassum spp.* as metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction in alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, *42* (51), 30274-30283.
6. Sharma, M.; Mondal, D.; Singh, N.; Upadhyay, K.; Rawat, A.; Devkar, R. V.; Sequeira, R. A.; Prasad, K., Seaweed-derived nontoxic functionalized graphene sheets as sustainable materials for the efficient removal of fluoride from high fluoride containing drinking water. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2017**, *5* (4), 3488-3498.
7. Alghamdi, A. A.; Al-Odayni, A.-B.; Saeed, W. S.; Al-Kahtani, A.; Alharthi, F. A.; Aouak, T., Efficient Adsorption of Lead (II) from Aqueous Phase Solutions Using Polypyrrole-Based Activated Carbon. *Materials* **2019**, *12* (12), 2020.
8. Pérez-Salcedo, K.; Alonso-Lemus, I.; Quintana, P.; Mena-Durán, C.; Barbosa, R.; Escobar, B., Self-doped *Sargassum spp.* derived biocarbon as electrocatalysts for ORR in alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, *44* (24), 12399-12408.
9. Xiao, X.; Wang, Q.; Owens, G.; Chiellini, F.; Chen, Z., Reduced graphene oxide/iron nanoparticles used for the removal of Pb (II) by one step green synthesis. *Journal of colloid and interface science* **2019**, *557*, 598-607.
10. Zhang, J.; Xie, X.; Meng, X.; Li, Y.; Zhu, W., Release and transport of Pb (II) adsorbed on graphene oxide under alkaline conditions in a saturated sand column. *Journal of hazardous materials* **2019**, *377*, 357-364.
11. Geim, A. K., Graphene: status and prospects. *science* **2009**, *324* (5934), 1530-1534.
12. Shao, Y.; Wang, J.; Wu, H.; Liu, J.; Aksay, I. A.; Lin, Y., Graphene based electrochemical sensors and biosensors: a review. *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis* **2010**, *22* (10), 1027-1036.

13. Adán-Más, A.; Wei, D., Photoelectrochemical properties of graphene and its derivatives. *Nanomaterials* **2013**, *3* (3), 325-356.
14. Krstić, V.; Urošević, T.; Pešovski, B., A review on adsorbents for treatment of water and wastewaters containing copper ions. *Chemical Engineering Science* **2018**, *192*, 273-287.
15. Martínez-Flores, R.; Canto-Aguilar, E. J.; Rodríguez-Gattorno, G.; Oskam, G.; Meneses-Rodríguez, D.; Ruiz-Gómez, M. A., Inkjet-Printed Reduced Graphene Oxide (rGO) Films For Electrocatalytic Applications. *Journal of The Electrochemical Society* **2019**, *166* (5), H3279-H3285.
16. Zhu, Y.; Murali, S.; Cai, W.; Li, X.; Suk, J. W.; Potts, J. R.; Ruoff, R. S., Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Advanced materials* **2010**, *22* (35), 3906-3924.
17. Akhavan, O.; Bijanzad, K.; Mirsepah, A., Synthesis of graphene from natural and industrial carbonaceous wastes. *RSC Advances* **2014**, *4* (39), 20441-20448.
18. Pendolino, F.; Armata, N., *Graphene oxide in environmental remediation process*. Springer: 2017.
19. Chabot, V.; Higgins, D.; Yu, A.; Xiao, X.; Chen, Z.; Zhang, J., A review of graphene and graphene oxide sponge: material synthesis and applications to energy and the environment. *Energy & Environmental Science* **2014**, *7* (5), 1564-1596.
20. Samuel, M. S.; Bhattacharya, J.; Raj, S.; Santhanam, N.; Singh, H.; Singh, N. P., Efficient removal of Chromium (VI) from aqueous solution using chitosan grafted graphene oxide (CS-GO) nanocomposite. *International journal of biological macromolecules* **2019**, *121*, 285-292.
21. Wang, Y.; O'Connor, D.; Shen, Z.; Lo, I. M.; Tsang, D. C.; Pehkonen, S.; Pu, S.; Hou, D., Green synthesis of nanoparticles for the remediation of contaminated waters and soils: Constituents, synthesizing methods, and influencing factors. *Journal of cleaner production* **2019**.
22. Lee, R. E., *Phycology*. Cambridge University Press: 2018.
23. Lourenço, S. O.; Barbarino, E.; De-Paula, J. C.; Pereira, L. O. d. S.; Marquez, U. M. L., Amino acid composition, protein content and calculation of nitrogen-to-protein conversion factors for 19 tropical seaweeds. *Phycological Research* **2002**, *50* (3), 233-241.
24. Rosado-Espinosa, L. A.; Freile-Pelegrín, Y.; Hernández-Nuñez, E.; Robledo, D., A comparative study of *Sargassum* species from the Yucatan peninsula coast: morphological and chemical characterisation. *Phycologia* **2020**, 1-11.
25. Wang, M.; Hu, C.; Barnes, B. B.; Mitchum, G.; Lapointe, B.; Montoya, J. P., The great Atlantic *Sargassum* belt. *Science* **2019**, *365* (6448), 83-87.
26. Robledo Daniel, V.-D. E., Sargazo, conociendo al “enemigo”. *Avance y Perspectiva* **2019**, *5*.
27. Ceylan, S.; Goldfarb, J. L., Green tide to green fuels: TG-FTIR analysis and kinetic study of *Ulva prolifera* pyrolysis. *Energy Conversion and Management* **2015**, *101*, 263-270.

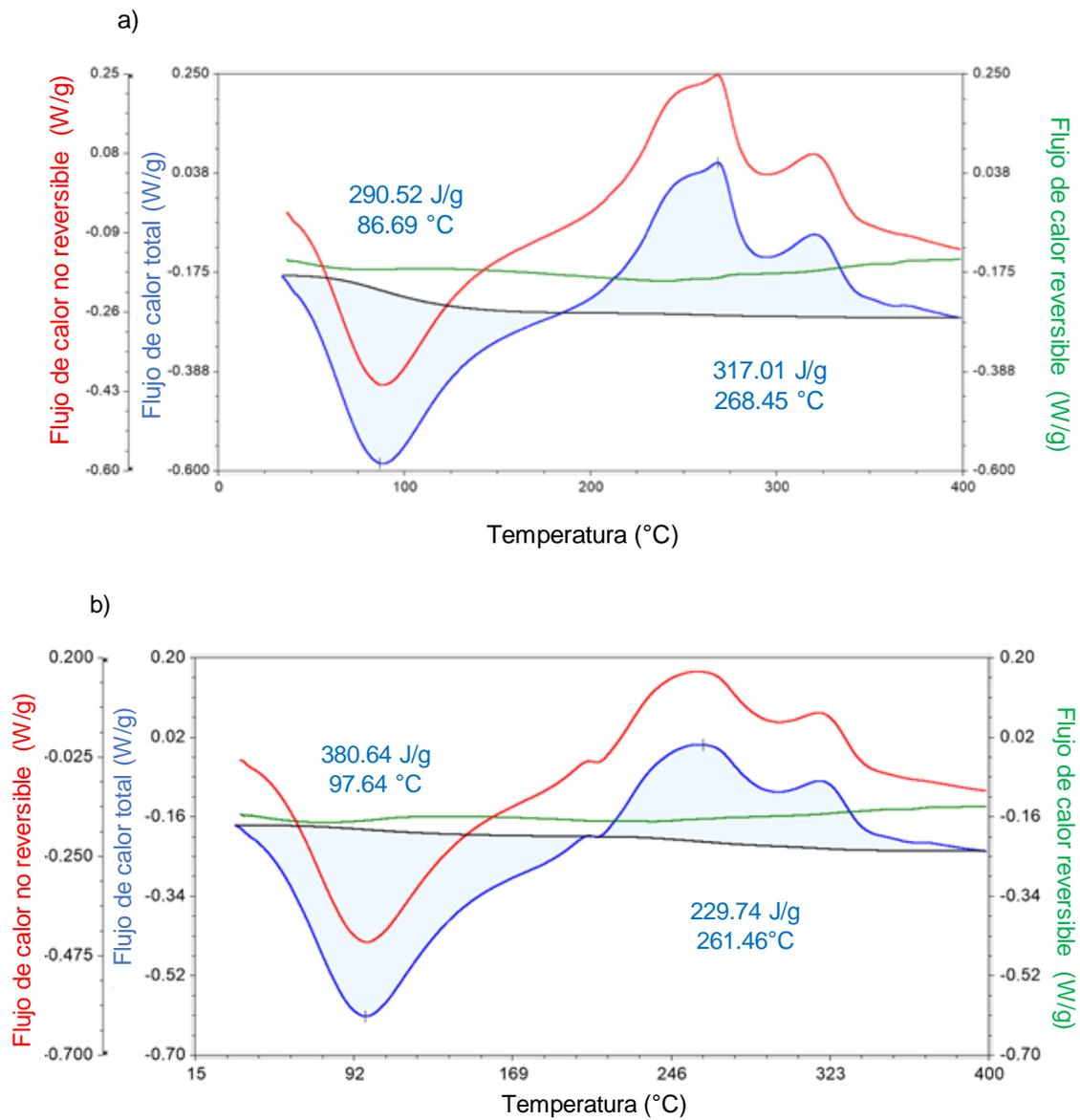
28. Milledge, J. J.; Harvey, P. J., Ensilage and anaerobic digestion of *Sargassum muticum*. *Journal of applied phycology* **2016**, 28 (5), 3021-3030.
29. Suganya, S.; Ishwarya, R.; Jayakumar, R.; Govindarajan, M.; Alharbi, N.; Kadaikunnan, S.; Khaled, J.; Al-anbr, M.; Vaseeharan, B., New insecticides and antimicrobials derived from *Sargassum wightii* and *Halimeda gracillis* seaweeds: Toxicity against mosquito vectors and antibiofilm activity against microbial pathogens. *South African Journal of Botany* **2019**, 125, 466-480.
30. Housecroft, C. E., AG, Inorganic Chemistry, Ed. Pearson Education Ltd., England: 2007.
31. Pérez Mas, A. M., Diseño y optimización de la estructura y propiedades de materiales grafénicos. **2017**.
32. Botas, C.; Pérez-Mas, A. M.; Álvarez, P.; Santamaría, R.; Granda, M.; Blanco, C.; Menéndez, R., Optimization of the size and yield of graphene oxide sheets in the exfoliation step. *Carbon* **2013**, 63, 576-578.
33. Li, W.-K.; Zhou, G.-D.; Mak, T. C.; Mak, T., *Advanced structural inorganic chemistry*. Oxford University Press: 2008; Vol. 10.
34. Robertson, J.; O'reilly, E., Electronic and atomic structure of amorphous carbon. *Physical Review B* **1987**, 35 (6), 2946.
35. Book, G., Compendium of chemical terminology. In *International Union of Pure and Applied Chemistry*, 2014; Vol. 528.
36. Takeuchi, N., *Nanociencia y nanotecnología: La construcción de un nuevo mundo átomo por átomo*. Fondo de Cultura Económica: 2012.
37. Geim, A. K.; Novoselov, K. S., The rise of graphene. In *Nanoscience and technology: a collection of reviews from nature journals*, World Scientific: 2010; pp 11-19.
38. Geim, A.; Novoselov, K., The Nobel Prize in Physics 2010. *Nature Physics* **2010**, 6, 836.
39. Aoki, H.; Dresselhaus, M. S., *Physics of graphene*. Springer Science & Business Media: 2013.
40. Novoselov, K. S.; Fal, V.; Colombo, L.; Gellert, P.; Schwab, M.; Kim, K., A roadmap for graphene. *nature* **2012**, 490 (7419), 192-200.
41. Enoki, T.; Ando, T., *Physics and chemistry of graphene: graphene to nanographene*. CRC Press: 2013.
42. Mujal-Rosas, R. M.; Colom Fajula, X.; Salueña Berna, J., Grafeno: el material del presente con mucho futuro. **2019**.
43. Zhao, J.; Liu, L.; Li, F., *Graphene oxide: physics and applications*. Springer: 2015; Vol. 1.
44. Moon, I. K.; Lee, J.; Ruoff, R. S.; Lee, H., Reduced graphene oxide by chemical graphitization. *Nature communications* **2010**, 1 (1), 1-6.

45. Gao, W., *Graphene oxide: reduction recipes, spectroscopy, and applications*. Springer: 2015.
46. Sankaranarayanan, S.; Vishnukumar, P.; Hariram, M.; Vivekanandhan, S.; Camus, C.; Buschmann, A. H.; Navia, R., Hydrothermal synthesis, characterization and seed germination effects of green-emitting graphene oxide-carbon dot composite using brown macroalgal bio-oil as precursor. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **2019**, *94* (10), 3269-3275.
47. Tejada, C. N.; Almanza, D.; Villabona, A.; Colpas, F.; Granados, C., Characterization of activated carbon synthesized at low temperature from cocoa shell (*Theobroma cacao*) for adsorbing amoxicillin. *Ingeniería y competitividad* **2017**, *19* (2), 45-54.
48. Mondal, D.; Sharma, M.; Wang, C.-H.; Lin, Y.-C.; Huang, H.-C.; Saha, A.; Nataraj, S. K.; Prasad, K., Deep eutectic solvent promoted one step sustainable conversion of fresh seaweed biomass to functionalized graphene as a potential electrocatalyst. *Green Chemistry* **2016**, *18* (9), 2819-2826.
49. Gao, S.; Geng, K.; Liu, H.; Wei, X.; Zhang, M.; Wang, P.; Wang, J., Transforming organic-rich amaranthus waste into nitrogen-doped carbon with superior performance of the oxygen reduction reaction. *Energy & Environmental Science* **2015**, *8* (1), 221-229.
50. Wang, L.; Zhang, J.; Zhao, R.; Li, Y.; Li, C.; Zhang, C., Adsorption of Pb (II) on activated carbon prepared from *Polygonum orientale* Linn.: kinetics, isotherms, pH, and ionic strength studies. *Bioresource technology* **2010**, *101* (15), 5808-5814.
51. Sreejalekshmi, K.; Krishnan, K. A.; Anirudhan, T., Adsorption of Pb (II) and Pb (II)-citric acid on sawdust activated carbon: Kinetic and equilibrium isotherm studies. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *161* (2-3), 1506-1513.
52. Ruiz-Hitzky, E.; Darder, M.; Fernandes, F. M.; Zatile, E.; Palomares, F. J.; Aranda, P., Supported graphene from natural resources: easy preparation and applications. *Advanced Materials* **2011**, *23* (44), 5250-5255.
53. Ramírez, A. V. In *El cuadro clínico de la intoxicación ocupacional por plomo*, Anales de la Facultad de Medicina, UNMSM. Facultad de Medicina: 2005; pp 57-70.
54. Soria, R. M.; Coll, N. V.; Santaliestra, M. E. O., Intoxicación por munición de plomo en aves silvestres en España y medidas para reducir el riesgo. *Revista Ecosistemas* **2013**, *22* (2), 61-67.
55. OMS, O., Intoxicación por plomo y salud. Organización Mundial de la Salud: 2019.
56. Covarrubias, S. A.; Cabriales, J. J. P., Contaminación ambiental por metales pesados en México: Problemática y estrategias de fitorremediación. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* **2017**, *33*, 7-21.
57. Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. **1994**.

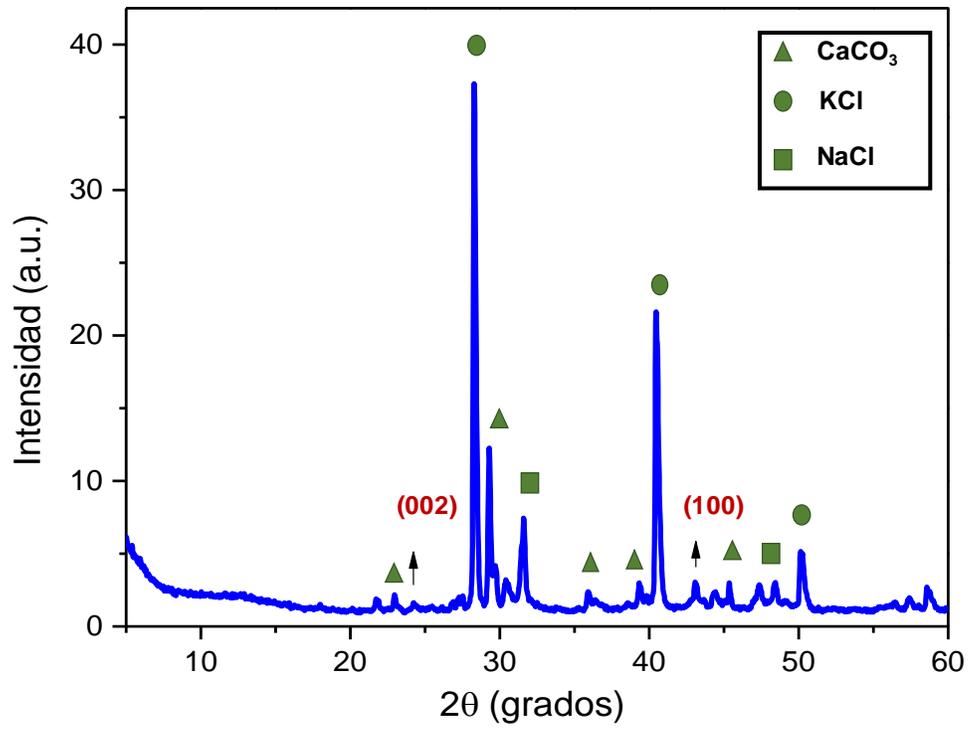
58. Harris, D. C., *Quantitative chemical analysis*. Macmillan: 2010.
59. Atkins, P.; De Paula, J.; Keeler, J., *Atkins' physical chemistry*. Oxford university press: 2018.
60. Pérez, C.; Ortiz, P., *Espectroscopía (Tomo I)*. Félix Varela: La Habana, Cuba, 2011.
61. Stobinski, L.; Lesiak, B.; Malolepszy, A.; Mazurkiewicz, M.; Mierzwa, B.; Zemek, J.; Jiricek, P.; Bieloshapka, I., Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2014**, *195*, 145-154.
62. Ferrari, A. C.; Meyer, J.; Scardaci, V.; Casiraghi, C.; Lazzeri, M.; Mauri, F.; Piscanec, S.; Jiang, D.; Novoselov, K.; Roth, S., Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical review letters* **2006**, *97* (18), 187401.
63. West, A. R., *Solid state chemistry and its applications*. John Wiley & Sons: 2014.
64. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R., *Principles of instrumental analysis*. Cengage learning: 2017.
65. Nin, G. V., *Introducción a la microscopía electrónica aplicada a las ciencias biológicas*. UNAM: 2000.
66. Rudzinski, W.; Everett, D. H., *Adsorption of gases on heterogeneous surfaces*. Academic Press: 2012.
67. Ali, I.; Bahadar, A., Thermogravimetric Characteristics and Non-isothermal Kinetics of Macro-Algae With an Emphasis on the Possible Partial Gasification at Higher Temperatures. *Frontiers in Energy Research* **2019**, *7*, 7.
68. Taiz, L.; Zeiger, E., *Fisiología vegetal*. Universitat Jaume I: 2006; Vol. 10.
69. Li, B.; Lu, F.; Wei, X.; Zhao, R., Fucoïdan: structure and bioactivity. *Molecules* **2008**, *13* (8), 1671-1695.
70. Anastasakis, K.; Ross, A.; Jones, J., Pyrolysis behaviour of the main carbohydrates of brown macro-algae. *Fuel* **2011**, *90* (2), 598-607.
71. Gussen, B. F., *Ranking Economic Performance and Efficiency in the Global Market: Emerging Research and Opportunities: Emerging Research and Opportunities*. IGI Global: 2017.
72. Da Cunha, D.; Pereira, G.; Felix, J.; Aguiar, J. A.; De Azevedo, W., Nanostructured hydrocerussite compound (Pb₃(CO₃)₂(OH)₂) prepared by laser ablation technique in liquid environment. *Materials Research Bulletin* **2014**, *49*, 172-175.
73. Woolf, D.; Lehmann, J.; Fisher, E. M.; Angenent, L. T., Biofuels from pyrolysis in perspective: trade-offs between energy yields and soil-carbon additions. *Environmental science & technology* **2014**, *48* (11), 6492-6499.

74. Vázquez, R. C.; Fernández, N. F., *Química de coordinación*. Editorial Universitaria Félix Varela: 2013.
75. Rodriguez-Blanco, J. D.; Shaw, S.; Benning, L. G., The kinetics and mechanisms of amorphous calcium carbonate (ACC) crystallization to calcite, via vaterite. *Nanoscale* **2011**, 3 (1), 265-271.
76. Chukanov, N. V.; Viggiani, M. F., *Vibrational (Infrared and Raman) Spectra of Minerals and Related Compounds*. Springer.
77. Eda, G.; Chhowalla, M., Chemically derived graphene oxide: towards large-area thin-film electronics and optoelectronics. *Advanced materials* **2010**, 22 (22), 2392-2415.
78. Maldonado, P. S. D. V.; Hernández-Montoya, V.; Concheso, A.; Montes-Morán, M. A., Formation of cerussite and hydrocerussite during adsorption of lead from aqueous solution on oxidized carbons by cold oxygen plasma. *Applied Surface Science* **2016**, 386, 381-388.
79. Guo, C.; Liao, W.; Li, Z.; Sun, L.; Ruan, H.; Wu, Q.; Luo, Q.; Huang, J.; Chen, C., Coprinus comatus-derived nitrogen-containing biocarbon electrocatalyst with the addition of self-generating graphene-like support for superior oxygen reduction reaction. *Science Bulletin* **2016**, 61 (12), 948-958.
80. Martí, F. B., *Química analítica cualitativa*. Editorial Paraninfo: 2002.
81. Compton, O. C.; Jain, B.; Dikin, D. A.; Abouimrane, A.; Amine, K.; Nguyen, S. T., Chemically active reduced graphene oxide with tunable C/O ratios. *ACS nano* **2011**, 5 (6), 4380-4391.
82. Bansal, R. C.; Goyal, M., *Activated carbon adsorption*. CRC press: 2005.
83. Moeller, T., *Chemistry: with inorganic qualitative analysis*. Elsevier: 2012.
84. Martinetto, P.; Anne, M.; Dooryhee, E.; Walter, P.; Tsoucaris, G., Synthetic hydrocerussite, $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, by X-ray powder diffraction. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* **2002**, 58 (6), i82-i84.
85. Sillen, L. G.; Martell, A. E.; Bjerrum, J. *Stability constants of metal-ion complexes*; Chemical Society: 1964.
86. Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 2006.
87. Mendoza-Flores, A.; Villalobos, M.; Pi-Puig, T.; Martínez-Villegas, N. V., Revised aqueous solubility product constants and a simple laboratory synthesis of the Pb (II) hydroxycarbonates: Plumbonacrite and hydrocerussite. *Geochemical Journal* **2017**, 51 (4), 315-328.

Anexos



A.1. Curvas DSC de las especies de sargazo. a) *S.fluitans* y b) *S.natans*.



A.2. Patrón de Difracción de Rayos X del GOS.