

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Ciencias e Ingenierías

**Conversión termoquímica de la cáscara de piñón para la
elaboración de catalizadores impregnados con cobalto.**

Mireya Nicole González Valencia

Ingeniería Química

Trabajo de fin de carrera presentado como requisito
para la obtención del título de
INGENIERA QUÍMICA

Quito, 9 de mayo de 2025

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Ciencias e Ingenierías

HOJA DE CALIFICACIÓN DE TRABAJO DE FIN DE CARRERA

Conversión termoquímica de la cáscara de piñón para la elaboración de catalizadores impregnados con cobalto.

Mireya Nicole González Valencia

Nombre del profesor, Título académico

Herman Murillo, PhD

Sebastián Ponce, PhD

Quito, 9 de mayo de 2025

© DERECHOS DE AUTOR

Por medio del presente documento certifico que he leído todas las Políticas y Manuales de la Universidad San Francisco de Quito USFQ, incluyendo la Política de Propiedad Intelectual USFQ, y estoy de acuerdo con su contenido, por lo que los derechos de propiedad intelectual del presente trabajo quedan sujetos a lo dispuesto en esas Políticas.

Asimismo, autorizo a la USFQ para que realice la digitalización y publicación de este trabajo en el repositorio virtual, de conformidad a lo dispuesto en la Ley Orgánica de Educación Superior del Ecuador.

Nombres y apellidos: Mireya Nicole González Valencia

Código: 00320322

Cédula de identidad: 1755693619

Lugar y fecha: Quito, 9 de mayo de 2025

ACLARACIÓN PARA PUBLICACIÓN

Nota: El presente trabajo, en su totalidad o cualquiera de sus partes, no debe ser considerado como una publicación, incluso a pesar de estar disponible sin restricciones a través de un repositorio institucional. Esta declaración se alinea con las prácticas y recomendaciones presentadas por el Committee on Publication Ethics COPE descritas por Barbour et al. (2017) Discussion document on best practice for issues around theses publishing, disponible en <http://bit.ly/COPETheses>.

UNPUBLISHED DOCUMENT

Note: The following capstone project is available through Universidad San Francisco de Quito USFQ institutional repository. Nonetheless, this project – in whole or in part – should not be considered a publication. This statement follows the recommendations presented by the Committee on Publication Ethics COPE described by Barbour et al. (2017) Discussion document on best practice for issues around theses publishing available on <http://bit.ly/COPETheses>.

RESUMEN

La valorización de residuos agroindustriales representa una estrategia clave para fomentar la economía circular y reducir impactos ambientales. En este estudio, se utilizó cáscara de piñón como biomasa lignocelulósica para la obtención de catalizadores carbonosos mediante un proceso de carbonización hidrotérmica (HTC) con impregnación in situ de nitrato de cobalto (II) hexahidratado, seguido de una etapa de pirólisis. Los materiales fueron evaluados como catalizadores en la hidrólisis de borohidruro de sodio (NaBH_4) para la generación de hidrógeno. Se aplicaron técnicas de caracterización como SEM, FTIR y BET, así como análisis cinético a través de la ecuación de Arrhenius. Durante el HTC, se evaluaron cuatro temperaturas de síntesis: 190, 220, 250 y 280 °C. Los resultados mostraron que los materiales tratados a 250 °C presentaron una mayor eficiencia catalítica, alcanzando una tasa máxima de generación de hidrógeno de 369,90 mL/min·g y una energía de activación de 57,47 kJ/mol, significativamente menor frente a la reacción sin catalizador, la cual presentó una HGR de 32,41 mL g⁻¹ min⁻¹ y una energía de activación de 72,83 kJ/mol. Además, los catalizadores demostraron estabilidad durante cinco ciclos de reutilización. Este trabajo resalta el potencial de la cáscara de piñón como precursor sostenible para el desarrollo de catalizadores activos en procesos de generación de hidrógeno.

Palabras clave: valorización de biomasa, cáscara de piñón, catalizadores carbonosos, hidrólisis, borohidruro de sodio, hidrógeno, HTC, pirólisis, impregnación in situ, sostenibilidad, reusabilidad.

ABSTRACT

The valorization of agro-industrial waste represents a key strategy to promote a circular economy and reduce environmental impact. In this study, *Jatropha curcas* (piñón) shells were used as lignocellulosic biomass to obtain carbon-based catalysts through hydrothermal carbonization (HTC) with in situ impregnation of cobalt (II) nitrate hexahydrate, followed by pyrolysis. The materials were evaluated as catalysts in the hydrolysis of sodium borohydride (NaBH_4) for hydrogen generation. Characterization techniques such as SEM, FTIR, and BET were applied, along with kinetic analysis using the Arrhenius equation. During the HTC, four synthesis temperatures will be evaluated: 190, 220, 250 and 280°C. Results showed that materials synthesized at 250 °C exhibited higher catalytic efficiency, reaching a maximum hydrogen generation rate of 369.90 mL/min·g and an activation energy of 57.47 kJ/mol, which was significantly lower than that of the non-catalyzed reaction, which presented an HGR of 32.41 mL g⁻¹ min⁻¹ and an activation energy of 72.83 kJ/mol. Furthermore, the catalysts demonstrated stability over five reuse cycles. This work highlights the potential of piñón shells as a sustainable precursor for the development of active catalysts in hydrogen generation processes.

Key words: biomass valorization, piñón shell, carbon-based catalysts, sodium borohydride, hydrolysis, hydrogen, HTC, pyrolysis, in situ impregnation, sustainability, reusability.

AGRADECIMIENTOS

Hay personas que, sin buscarlo, se convierten en parte esencial de lo que somos al final de un largo camino. Esta tesis, aunque firmada por una sola persona, lleva consigo las huellas de muchos. Para Herman Murillo, por su guía constante y su confianza. Hizo de este proceso algo más claro, más humano y posible. Enseñó que también se puede construir sin prisa, sin presión y sin ruido. Para Sebastián Ponce, por un apoyo valioso y comprometido. Sus ideas marcaron el rumbo en momentos clave. Su rol fue más que acompañamiento: fue construcción compartida. Nada en este trabajo estaría completo sin su aporte. Para quienes, desde el aula, ofrecieron más que contenido. Por las puertas abiertas, las palabras justas y los silencios que también enseñan: Daniela Oña, Andrés Lagos, Mishell Amores y Carolina Andino. Para mi profesor de Ser y Cosmos, Jimmy Baquero. A veces, basta cruzarse con una sola persona para que todo cambie. Gracias por encender preguntas que aún me arden y dejar una chispa que no se apaga. *Es parte de mi mosaico.* A Amy, Alisson, Engel y Kattia, por los cafés, las lágrimas, las carcajadas y los silencios que no necesitaron traducción. Sin ustedes, esta historia habría sido más gris.

Pero, sobre todo, a papá, Carlos González, por dar sin condiciones. A mamá, Rocío Valencia, por sostener incluso cuando yo no sabía cómo pedirlo. Ellos estuvieron antes de todo esto, y seguirán después. Y a mi Dobby, mi pequeño compañero de vida, que llegó cuando más lo necesitaba. Compartió conmigo los primeros semestres entre clases virtuales, llantos y silencios. Sin decir nada, me devolvió las ganas de sonreír. Estuvo al inicio de esta carrera, y estará cuando termine.

Cada nombre, cada gesto y cada palabra fueron piezas que construyeron este camino. Gracias a todos, por quedarse, por estar, por ser: este logro también les pertenece.

Este cierre, aunque lleve mi nombre, también les pertenece.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	12
MARCO TEÓRICO	14
2.1. BIOMASA COMO MATERIA PRIMA PARA CATÁLISIS HETEROGÉNEA	14
2.2. PROCESOS TERMOQUÍMICOS PARA VALORIZACIÓN DE BIOMASA	15
2.2.1. Carbonización hidrotérmica (HTC)	15
2.2.2. Pirólisis	17
2.3. SAL DE COBALTO: FUNDAMENTOS INORGÁNICOS Y APLICACIÓN CATALÍTICA	19
2.4. PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE HIDRÓLISIS DE BOROHIDRURO DE SODIO	21
METODOLOGÍA	24
3.1. SÍNTESIS DEL CATALIZADOR CARBONOSO	24
3.1.1. Materia prima	24
3.1.2. Carbonización hidrotérmica (HTC)	25
3.1.3. Filtración y lavado del hidrochar	26
3.1.4. Secado y molienda	27
3.1.5. Pirólisis del hidrochar	27
3.2. EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO CATALÍTICO EN LA GENERACIÓN DE HIDRÓGENO	29
3.2.1. Medición del volumen de gas generado	29
3.2.2. Análisis de velocidad de reacción y selección del mejor material catalítico	30
3.2.3. Determinación de la energía de activación (E_a)	31
3.3. CARACTERIZACIÓN	33
3.3.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	33
3.3.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	33

3.3.3. <i>Análisis de área superficial y porosidad (BET)</i>	33
RESULTADOS Y DISCUSIONES	34
4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	34
4.1.1. <i>Morfología superficial (SEM)</i>	34
4.1.2. <i>Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)</i>	36
4.1.3. <i>Análisis de Área Superficial y Porosidad mediante el método de Brunauer–Emmett–Teller (BET)</i>	38
4.2. EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO CATALÍTICO EN LA GENERACIÓN DE HIDRÓGENO	39
4.2.1. <i>Producción de hidrógeno (sensor de H_2 y probeta invertida)</i>	39
4.2.2. <i>Análisis de tasa de generación de hidrógeno (HGR)</i>	42
4.2.3. <i>Análisis cinético: determinación de la energía de activación</i>	44
4.3. EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD Y REUSABILIDAD DEL CATALIZADOR	45
CONCLUSIONES.....	47
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	49

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Parámetros de operación aplicados en el proceso de HTC.	25
Tabla 2. Simbología utilizada para las muestras obtenidas tras el proceso de HTC.....	26
Tabla 3. Área superficial específica de los materiales carbonosos.	38
Tabla 4. Ecuaciones de regresión lineal y coeficientes de determinación (R^2) para la generación de hidrógeno mediante sensor de H_2 y probeta invertida.	40

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura del fruto de <i>Jatropha curcas</i> , indicando la cáscara externa utilizada como materia prima en este estudio.	24
Figura 2. Esquema del proceso de síntesis del catalizador mediante HTC y pirólisis.	28
Figura 3. Equipos utilizados para la medición de hidrógeno: sensor de H ₂ (izquierda) y probeta invertida (derecha).....	29
Figura 4. Caracterización morfológica y elemental de los catalizadores. (a) Micrografía SEM de la muestra P250_P; (b) micrografía SEM de la muestra P280_P; (c) composición elemental expresada como porcentaje en peso normalizado para ambas muestras.	34
Figura 5. Espectros FTIR de hidrochar (izquierda) y biochar (derecha) obtenidos a diferentes temperaturas.	37
Figura 6. Volumen de hidrógeno en función del tiempo (sensor de H ₂).	40
Figura 7. Volumen de hidrógeno en función del tiempo (probeta invertida).	40
Figura 8. Tasa de generación de hidrógeno vs temperatura para catalizadores obtenidos por HTC.....	43
Figura 9. Relación $\ln k$ vs $1/T$ para cálculo de energía de activación.	44
Figura 10. Tasa de generación de hidrógeno normalizada vs número de reusos de catalizador.	45

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, el aprovechamiento de residuos agroindustriales ha cobrado gran relevancia como alternativa para reducir el impacto ambiental y fomentar una economía circular. Entre estos residuos, la biomasa lignocelulósica se ha posicionado como una fuente prometedora para la obtención de materiales con valor agregado [1]. En particular, la cáscara de *Jatropha curcas* —conocida comúnmente como piñón— representa un subproducto agrícola con alto contenido de carbono y presencia significativa en zonas rurales del Ecuador. Actualmente, se estima una generación aproximada de 50 toneladas por año de este residuo, el cual suele ser descartado sin ningún tipo de valorización [2]. Sin embargo, su composición química, rica en lignina, celulosa y hemicelulosa [2], la convierte en un excelente precursor para el desarrollo de materiales carbonosos con potencial aplicación en biocombustibles [3], enmienda de suelos [4] y en catálisis heterogénea [5].

A través de procesos termoquímicos controlados, como la carbonización hidrotérmica, conocida (por sus siglas en inglés, HTC) y la pirólisis, es posible transformar este tipo de biomasa en materiales funcionales que pueden actuar como soporte para metales activos [6], [7]. La selección adecuada de condiciones operativas permite obtener estructuras porosas, térmicamente estables y con grupos funcionales superficiales favorables para la interacción catalítica [8]. Además, el uso de sales metálicas como el nitrato de cobalto (II) durante la etapa de HTC posibilita la incorporación *in situ* del metal, mejorando su dispersión y anclaje dentro de la matriz carbonosa [9]. De esta manera, se desarrollan catalizadores eficientes a partir de residuos locales, reduciendo costos de producción y promoviendo tecnologías más sostenibles [10].

Una de las aplicaciones emergentes de estos catalizadores es su uso en la generación de hidrógeno, un vector energético clave para la transición hacia fuentes más limpias y renovables

[5]. En este contexto, el hidrógeno producido mediante la hidrólisis de borohidruro de sodio ha demostrado ser una ruta eficiente y de bajo impacto ambiental, siempre que se cuente con un catalizador activo y reutilizable [9]. La sustitución de metales nobles por alternativas basadas en biomasa y metales de transición representa un avance estratégico tanto desde el punto de vista técnico como económico [11].

Esta investigación propone un enfoque integral para la valorización de la cáscara de piñón como materia prima en la síntesis de catalizadores heterogéneos. A través de la combinación de HTC, impregnación metálica *in situ* y pirólisis, se busca desarrollar un material catalítico eficiente y estable, evaluado posteriormente en su desempeño para la producción de hidrógeno [10]. Esta propuesta, además de contribuir al manejo responsable de residuos agrícolas, se alinea con los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS), específicamente con el ODS 7 (energía asequible y no contaminante) y el ODS 9 (industria, innovación e infraestructura) [12].

A lo largo del presente documento se describen los fundamentos teóricos, la metodología experimental, los resultados obtenidos y el análisis correspondiente para validar el desempeño del material propuesto.

MARCO TEÓRICO

2.1. Biomasa como materia prima para catálisis heterogénea

La biomasa residual constituye una fuente renovable ampliamente estudiada por su potencial de aprovechamiento en aplicaciones energéticas, ambientales e industriales. Esta se compone principalmente de materiales orgánicos, y puede clasificarse según su origen o tipo de transformación, incluyendo biomazas sólidas, líquidas y gaseosas [1]. Entre los métodos de valorización más relevantes se encuentran los procesos termoquímicos, mediante los cuales es posible obtener productos como hidrochar, biochar, biocombustibles o carbones activados, útiles en la adsorción de contaminantes, la generación de energía o la catálisis heterogénea [13].

Dentro de las biomazas lignocelulósicas, la cáscara externa del fruto de *Jatropha curcas* ha sido identificada como un residuo agroindustrial con potencial de valorización. Esta biomasa se genera en gran volumen como subproducto de la extracción de aceite de las semillas, especialmente en regiones tropicales como Manabí (Ecuador), donde se estima una producción anual de aproximadamente 50 toneladas [2]. El residuo se caracteriza por su baja utilidad en aplicaciones agrícolas, pero presenta una estructura polimérica rica en celulosa, hemicelulosa y lignina que favorece su conversión térmica [14].

Su contenido de celulosa y lignina (aproximadamente 52.5% y 58.2%, respectivamente) proporciona estabilidad térmica, capacidad de compactación y alta densidad energética, lo que la hace adecuada para ser transformada mediante procesos de conversión termoquímica [2]. Los principales constituyentes de esta biomasa presentan un patrón térmico de degradación que varía según el entorno en el que se someten al calentamiento. En condiciones secas e inertes como las empleadas en pirólisis, la pérdida de humedad ocurre por debajo de los 180 °C, mientras que la descomposición de hemicelulosa y celulosa se da entre 180 y 375 °C, y la

lignina se degrada de forma más lenta entre 375 y 650 °C, debido a su mayor estabilidad estructural [14]. En contraste, en ambientes acuosos presurizados como los utilizados durante la carbonización hidrotérmica, estos polímeros se descomponen a temperaturas más bajas: la hemicelulosa a partir de 160 °C, y la celulosa junto con la lignina entre los 180 y 220 °C, como resultado de la acción combinada del calor y la presión en fase líquida [5].

El tratamiento termoquímico de la cáscara de piñón, mediante técnicas como la pirólisis o la carbonización hidrotérmica, permite obtener materiales carbonosos —biochar o hidrochar— que presentan alta estabilidad térmica, presencia de grupos funcionales oxigenados y una estructura porosa que favorece la dispersión de especies activas, lo cual los hace adecuados como soporte catalítico [8],[14].

Por lo cual, la biomasa lignocelulósica derivada de *Jatropha curcas* puede ser considerada un precursor viable para la síntesis de materiales funcionales, dada su disponibilidad, composición, y comportamiento térmico. A su vez, la valorización de este residuo contribuye a una gestión más eficiente de subproductos agrícolas, debido a que permite el desarrollo de tecnologías sostenibles en el ámbito de la catálisis y la ingeniería de materiales.

2.2. Procesos termoquímicos para valorización de biomasa

2.2.1. Carbonización hidrotérmica (HTC)

La carbonización hidrotérmica (HTC) es un proceso termoquímico que convierte biomasa húmeda en un material carbonoso denominado hidrochar. Este proceso ocurre en medio acuoso, a temperaturas moderadas (180–250 °C) y presiones autógenas en sistemas cerrados, sin requerir etapas de secado previas [8]. A diferencia de otras rutas termoquímicas, como la pirólisis o la gasificación, el proceso de HTC se adapta bien a residuos con alto contenido de

humedad, lo que lo hace especialmente eficiente desde el punto de vista energético y operativo [8].

Las condiciones de operación, como la temperatura, el tiempo de reacción, la relación sólido-líquido y la naturaleza de la biomasa, influyen directamente en la composición y estructura del producto sólido obtenido. A medida que se incrementa la severidad del tratamiento, predominan reacciones de transformación química que favorecen la formación de compuestos carbonosos más estables. La literatura identifica dos rutas principales para la formación del hidrochar: una conversión directa del sólido original, donde se conservan parcialmente las estructuras celulares de la biomasa, y una segunda vía en la que los compuestos solubles generados en el medio acuoso —como ácidos orgánicos y furfurales— se reagrupan y polimerizan, dando lugar a una fase sólida amorfa conocida como hidrochar secundario. Este material adicional se deposita sobre la superficie del hidrochar primario, y puede presentar estructuras esféricas producto de la condensación y posterior deshidratación de los intermediarios orgánicos generados durante la carbonización [15].

El hidrochar obtenido se caracteriza por poseer una estructura carbonosa aromatizada, presencia de grupos funcionales ácidos y básicos en superficie, y una relación H/C (hidrógeno-carbono) disminuida, la cual es un indicador del nivel de aromatización y carbonización del material; a menor H/C, mayor es la estabilidad estructural y menor la reactividad, reflejando así su mayor grado de carbonización respecto a la biomasa original. De igual forma, se presencia la relación O/C (oxígeno-carbono) disminuida, la cual relaciona con la pérdida progresiva de oxígeno durante el tratamiento térmico. Estas proporciones atómicas han sido utilizadas en la literatura para caracterizar el comportamiento estructural del hidrochar, siendo representadas mediante el diagrama de Van Krevelen como herramienta de análisis

comparativo respecto a la biomasa original [8]. La incorporación de metales de transición como el cobalto puede influir en la reactividad superficial, aumentando su capacidad para actuar como soporte catalítico en procesos como la hidrólisis de borohidruro o la activación de peróxidos [16].

Por esta razón, entre las ventajas de HTC se encuentran: la simplicidad operativa, la posibilidad de tratar biomasa húmeda sin secado previo, y la obtención de un producto sólido estabilizado y de interés catalítico. No obstante, algunas limitaciones incluyen la generación de una fase líquida rica en compuestos orgánicos que requiere tratamiento posterior y la eficiencia energética que aún debe ser optimizada a escala industrial. A pesar de ello, se ha explorado el aprovechamiento de esta fracción líquida como fuente de sustancias valiosas — como furfural, ácidos orgánicos y fenoles — lo que abriría posibilidades para su incorporación en procesos de valorización química orientados a la economía circular. Aun así, el hidrochar derivado de HTC ha demostrado ser un precursor prometedor para la obtención de catalizadores heterogéneos, especialmente cuando se combina con tratamientos térmicos posteriores como la pirólisis [5].

2.2.2. Pirólisis

La pirólisis es un proceso termoquímico mediante el cual la biomasa o el hidrochar obtenido por HTC se somete a temperaturas elevadas (generalmente entre 400 y 800 °C) en ausencia de oxígeno, promoviendo su descomposición térmica y la formación de biochar, gases volátiles y líquidos condensables [8]. Cuando se aplica como una segunda etapa al hidrochar, este tratamiento permite modificar significativamente sus propiedades estructurales y funcionales, mejorando su aptitud como material catalítico.

Durante la pirólisis, las condiciones como la temperatura, rampa de calentamiento, el tiempo de residencia y la atmósfera inerte (usualmente nitrógeno o argón) son factores determinantes en la evolución de las fases sólidas. En particular, se favorece la aromatización de estructuras, la eliminación de grupos oxigenados y la generación de una estructura grafitica parcial, que mejora la conductividad eléctrica y la estabilidad térmica del material [7].

Durante la pirólisis del hidrochar, la energía térmica aplicada provoca la ruptura de enlaces oxigenados en la matriz carbonosa, liberando compuestos volátiles como CO, CO₂ y H₂O. Al mismo tiempo, las fracciones más estables ricas en carbono tienden a recondensarse formando estructuras policíclicas aromáticas, lo que incrementa el grado de grafitización del material. Este reordenamiento estructural no solo mejora la estabilidad térmica del biochar, sino que también incrementa su conductividad eléctrica, lo que es deseable en aplicaciones catalíticas.

Por lo tanto, el biochar resultante de la pirólisis presenta una mayor área superficial, porosidad ajustable, y una menor presencia de grupos polares, en comparación con el hidrochar original. Además, cuando el cobalto está presente, se pueden formar especies como Co⁰, CoO o Co₃O₄, que interactúan con la matriz carbonosa y le confieren propiedades magnéticas detectables, facilitando su recuperación y reúso en aplicaciones catalíticas [14].

La sinergia entre HTC y pirólisis radica en que la HTC permite una estructuración inicial controlada del carbono y una distribución homogénea de metales en la matriz, mientras que la pirólisis potencia las propiedades físicas y químicas del material, consolidando su funcionalidad. A diferencia del biochar producido por pirólisis directa de biomasa, el que se genera a partir del hidrochar presenta una estructura más estable, homogénea y con mayor afinidad para aplicaciones específicas como adsorción, catálisis o almacenamiento energético [16].

2.3. Sal de cobalto: fundamentos inorgánicos y aplicación catalítica

El cobalto (Co) es un metal de transición del grupo 9 con número atómico 27, cuya configuración electrónica $[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$, donde $[\text{Ar}]$ representa la configuración del gas noble argón ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$).}, le confiere una estructura electrónica parcialmente llena en el subnivel d. Esta característica lo hace capaz de formar enlaces de coordinación estables, presentar varios estados de oxidación (principalmente +2 y +3), y facilitar reacciones redox clave en catálisis heterogénea. En particular, el ion Co^{2+} es químicamente activo y puede integrarse fácilmente en soportes carbonosos derivados de biomasa, dando lugar a materiales funcionalizados con aplicaciones en la degradación de contaminantes y generación de hidrógeno [17].

El nitrato de cobalto (II) hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) es una sal cristalina de color rojo rosado, altamente soluble en agua, que presenta una estructura octaédrica con el ion Co^{2+} coordinado a seis moléculas de agua. Esta estructura hidratada le otorga gran estabilidad en solución, además de permitir una distribución homogénea del precursor metálico sobre matrices lignocelulósicas, lo que facilita su uso en impregnaciones *in situ* durante tratamientos como la carbonización hidrotérmica (HTC) [18].

Durante el tratamiento térmico, esta sal experimenta una serie de transformaciones bien definidas. En primer lugar, se presenta una fusión incongruente alrededor de los 75 °C, seguida de una deshidratación progresiva que genera intermedios como el monohidrato ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), hasta alcanzar productos de descomposición más estables como óxidos de cobalto, especialmente Co_3O_4 , a temperaturas cercanas a los 280 °C. Estas transformaciones están acompañadas por la liberación de vapores de NO_x y agua, y por una reorganización estructural del material carbonoso circundante [19].

En condiciones de HTC, la presencia del Co^{2+} puede generar interacciones con grupos funcionales oxigenados de la biomasa (hidroxilos, carbonilos, carboxilos), promoviendo enlaces coordinados que permiten la fijación del metal en la estructura carbonosa. A su vez, el ambiente acuoso y a presión facilita la formación de materiales con sitios activos dispersos y funcionales, que serán estabilizados térmicamente en la posterior etapa de pirólisis [20], [21].

Durante la pirólisis, los precursores metálicos se transforman en nanopartículas metálicas o en especies oxidadas como CoO o Co_3O_4 , dependiendo de la atmósfera y temperatura aplicada. Se ha demostrado que el uso de sales con baja temperatura de descomposición como el nitrato de cobalto conduce a una formación temprana de nanopartículas metálicas que quedan atrapadas en la matriz carbonosa durante la carbonización. Esta interacción temprana favorece la grafitización y la formación de materiales porosos uniformes, mientras que otras sales como el cloruro de cobalto, con mayor estabilidad térmica, no presentan el mismo grado de control sobre el tamaño y la distribución de las partículas [21].

En particular, el $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ha demostrado su eficacia en la generación de estructuras tipo Co@C (cobalto encapsulado en carbono gráfico), donde el metal actúa como catalizador para la formación de poros mesoestructurados y grafeno turbostrático, contribuyendo a la mejora de las propiedades texturales y de la actividad catalítica del material [17]. La interacción metal-soporte, favorecida por la descomposición gradual del nitrato durante la pirólisis, contribuye al desarrollo de materiales con alta actividad catalítica, buena estabilidad térmica y reutilización en ciclos sucesivos [17], [18].

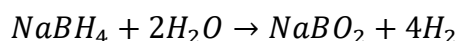
Adicionalmente, se ha propuesto que el mecanismo de activación catalítica en presencia de cobalto incluye rutas tanto radicalarias como no radicalarias. En estudios con catalizadores tipo Co@C , se ha observado la participación de especies como $\text{SO}_4^{\bullet-}$, $\bullet\text{OH}$, y $^1\text{O}_2$, así como

transferencia directa de electrones, lo que refleja la versatilidad del Co^{2+} en la superficie del soporte carbonoso [18].

Por último, el uso de lignina como fuente carbonosa permite la coordinación inicial del Co^{2+} con grupos funcionales fenólicos, lo que contribuye a una mejor dispersión del metal y evita la aglomeración durante la pirólisis. Esto permite obtener materiales carbonosos funcionalizados con cobalto, en los que el metal se integra en la matriz carbonosa de forma homogénea, promoviendo una buena actividad catalítica y estabilidad en condiciones de operación [18].

2.4. Producción de hidrógeno mediante hidrólisis de borohidruro de sodio

La hidrólisis del borohidruro de sodio (NaBH_4) es una reacción química ampliamente estudiada para la producción de hidrógeno a temperatura moderada y sin necesidad de aporte energético externo significativo. La ecuación global del proceso puede representarse como:



Esto indica que una mol de borohidruro de sodio reacciona con dos moles de agua para liberar hasta cuatro moles de gas hidrógeno. Sin embargo, en la práctica, esta reacción no ocurre de forma espontánea a una velocidad significativa, lo que exige el uso de un catalizador para facilitar la ruptura de los enlaces B–H y acelerar la liberación del hidrógeno [22].

El rol del catalizador es fundamental, ya que disminuye la barrera energética de activación y permite que la hidrólisis ocurra de manera rápida y eficiente. De acuerdo con literatura, los catalizadores basados en nanopartículas metálicas, especialmente de cobalto, presentan alta efectividad cuando se soportan sobre materiales carbonosos con alta superficie específica. En

estos sistemas, el cobalto actúa como sitio activo, promoviendo la adsorción del NaBH_4 y facilitando la escisión de los enlaces químicos implicados en la reacción. Además, el uso de soportes magnéticos permite una fácil recuperación del catalizador mediante separación externa [22].

Desde el punto de vista termodinámico, la hidrólisis del NaBH_4 es una reacción altamente exotérmica. La liberación de calor no solo favorece la conversión espontánea, sino que también puede influir en la estabilidad y el reuso del catalizador si no se controla adecuadamente. La entalpía estándar de la reacción es negativa, lo que confirma su carácter espontáneo bajo condiciones normales. No obstante, el control cinético de la reacción es crucial para evitar acumulaciones de calor localizadas que puedan desactivar el catalizador [22].

A partir de esta reacción, el hidrógeno generado adquiere un papel protagónico como vector energético versátil y sostenible. Su capacidad para liberar únicamente vapor de agua al ser utilizado como combustible lo posiciona como una alternativa clave en la transición hacia una economía baja en carbono. En particular, el hidrógeno producido a partir de rutas químicas limpias —como la hidrólisis de NaBH_4 catalizada por materiales funcionalizados derivados de biomasa, propuesta en esta investigación— responde tanto a los desafíos energéticos actuales como a las exigencias medioambientales [16].

El hidrógeno tiene aplicaciones industriales ampliamente consolidadas, como en la síntesis de amoníaco, procesos de hidrogenación en la industria química y refinación de combustibles. En el ámbito energético, se utiliza como fuente en celdas de combustible para generación eléctrica estacionaria y vehicular, así como en sistemas de almacenamiento energético que estabilizan redes con fuentes renovables intermitentes. Además, en el sector transporte, el H_2

permite alimentar vehículos eléctricos de celda de combustible, camiones pesados, trenes e incluso aviones en desarrollo [16].

A diferencia de rutas convencionales como el reformado de metano o la electrólisis alimentada por fuentes no renovables, esta vía permite generar hidrógeno sin emisiones de carbono asociadas. La producción a partir de materiales abundantes como el borohidruro y el aprovechamiento de residuos lignocelulósicos para diseñar catalizadores sostenibles representan un enfoque integral, en línea con los principios de economía circular y transición energética [23].

METODOLOGÍA

3.1. Síntesis del catalizador carbonoso

3.1.1. Materia prima

La biomasa utilizada en este estudio corresponde a la cáscara de *Jatropha curcas*, como se presenta en la *Figura 1*, recolectada en la provincia de Manabí, Ecuador. Si bien uno de los principales beneficios del proceso de carbonización hidrotérmica es su capacidad para procesar biomasa húmeda sin necesidad de etapas previas de secado, en este caso se implementó un secado natural al sol con el objetivo de facilitar el desgranado manual del fruto, mejorar la separación entre la semilla y la cáscara, y garantizar condiciones más uniformes durante la etapa de molienda. Esta práctica responde a necesidades operativas del tratamiento en laboratorio y no compromete la aplicabilidad del proceso a escala industrial, donde la manipulación de biomasa en estado húmedo puede abordarse de distinta manera. Posteriormente, las cáscaras obtenidas fueron trituradas mecánicamente utilizando un molino de cuchillas, hasta alcanzar un tamaño de partícula adecuado para su procesamiento termoquímico.

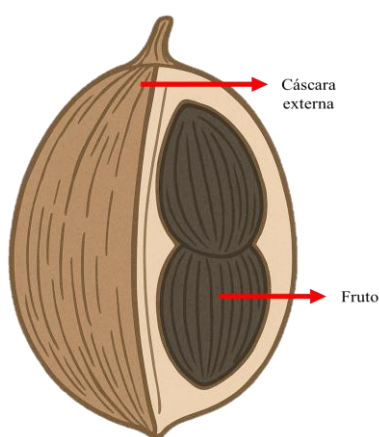


Figura 1. Estructura del fruto de *Jatropha curcas*, indicando la cáscara externa utilizada como materia prima en este estudio.

3.1.2. Carbonización hidrotérmica (HTC)

La síntesis del hidrochar se realizará a través de carbonización hidrotérmica en un reactor de acero inoxidable de alta presión. Para cada experimento, se utilizarán 5 g de cáscara de piñón triturada y 2,91 g de nitrato de cobalto(II) hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), correspondiente a una concentración final de 0,1 M en 100 mL de agua destilada. Esta mezcla se someterá a tratamiento térmico bajo condiciones controladas que incluyen distintos niveles de temperatura, velocidad de agitación constante y tiempo de residencia, como se muestra en la *Tabla 1*.

Tabla 1. Parámetros de operación aplicados en el proceso de HTC.

Parámetro	Valor
Temperaturas [°C]	190, 220, 250, 280
Tiempo de reacción [min]	180
Agitación [rpm]	1000
Presión [MPa]	2 – 8
Relación sólido [g biomasa] /líquido [mL agua destilada]	5 : 100
Concentración de nitrato de cobalto (II) hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) [M]	0.1

Además, con el objetivo de identificar y organizar los distintos materiales obtenidos durante el proceso experimental, se utilizó una simbología específica basada en el tipo de materia prima, la temperatura de síntesis y el tratamiento posterior. La letra "P" hace referencia a la cáscara de piñón utilizada como biomasa base; el número subsiguiente indica la temperatura de reacción en °C durante la etapa de carbonización hidrotérmica (HTC); mientras

que la última letra indica el tratamiento posterior aplicado al material: "H" corresponde a la muestra hidrolizada y "P" a la muestra pirolizada. Esta simbología se resume en la *Tabla 2*.

Tabla 2. Simbología utilizada para las muestras obtenidas tras el proceso de HTC.

Temperatura de HTC [°C]	Código (Hidrolizado)	Código (Pirolizado)
190	P190_H	P190_P
220	P220_H	P220_P
250	P250_H	P250_P
280	P280_H	P280_P

La metodología se basa en lo reportado por Li et al. [24], quien describe la impregnación *in situ* de metales en materiales carbonosos derivados de biomasa; la *Figura 2* ilustra de manera esquemática el procedimiento general seguido para la obtención del catalizador carbonoso, desde la etapa de HTC.

3.1.3. Filtración y lavado del hidrochar

Finalizada la etapa de HTC, el material carbonoso obtenido será separado del medio líquido mediante filtración. Posteriormente, se realizará un proceso de lavado con agua destilada para eliminar residuos solubles y compuestos inorgánicos no fijados. Este lavado se efectuará en un vaso de precipitados de 200 mL bajo agitación constante a 450 rpm durante 30 minutos, y se repetirá en dos ocasiones consecutivas. Finalmente, el material será filtrado nuevamente y sometido a secado en horno durante 24 horas, siguiendo el procedimiento descrito por Sun et al. [10].

3.1.4. Secado y molienda

Una vez seco, el hidrochar será triturado manualmente en un mortero de cerámica con el fin de reducir el tamaño de partícula y asegurar la homogeneidad del material. Posteriormente, el material se dividirá en dos fracciones: una de ellas se conservará en su estado de hidrochar, mientras que la otra será destinada al tratamiento térmico posterior mediante pirólisis.

3.1.5. Pirólisis del hidrochar

La fracción destinada a pirólisis será sometida a un tratamiento térmico en un reactor tubular bajo atmósfera inerte de nitrógeno (N_2). El calentamiento se realizará a una tasa controlada de 10 °C/min hasta alcanzar una temperatura de 700 °C, la cual se mantendrá durante una hora. Esta etapa tiene como finalidad modificar estructuralmente el hidrochar para potenciar sus propiedades catalíticas. La metodología se fundamenta en estudios previos sobre impregnación metálica en materiales carbonosos para aplicaciones en catálisis y almacenamiento de energía [25].

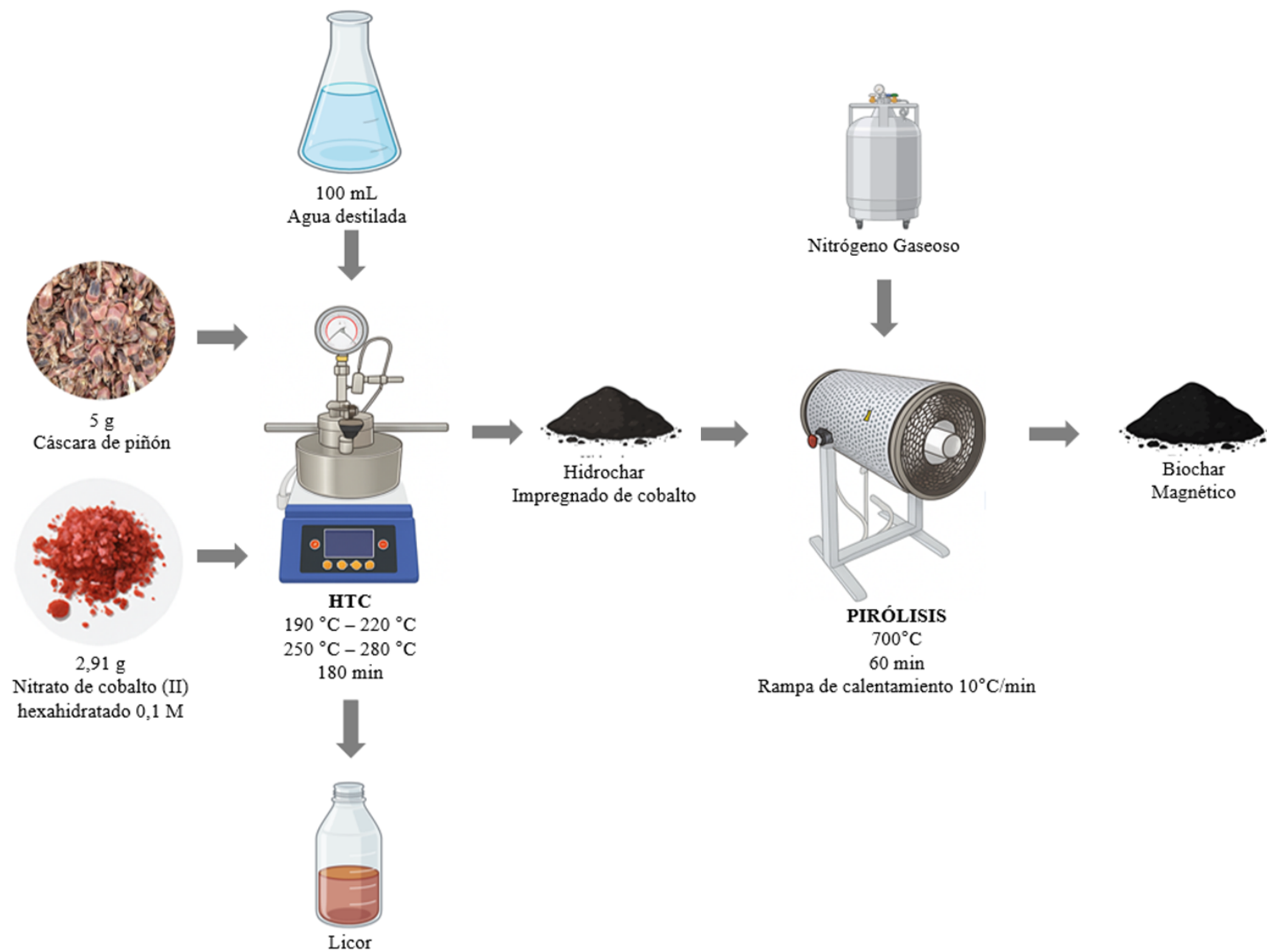


Figura 2. Esquema del proceso de síntesis del catalizador mediante HTC y pirólisis.

3.2. Evaluación del desempeño catalítico en la generación de hidrógeno

3.2.1. Medición del volumen de gas generado

Con el fin de verificar la producción de hidrógeno (H_2) durante la hidrólisis catalítica del borohidruro de sodio ($NaBH_4$), se aplicó un enfoque secuencial que incluyó, en primer lugar, la detección cualitativa del gas mediante un sensor específico, y posteriormente, la medición cuantitativa a través del método de probeta invertida. Para visualizar el procedimiento experimental, la *Figura 3* muestra los dos métodos empleados en el laboratorio:

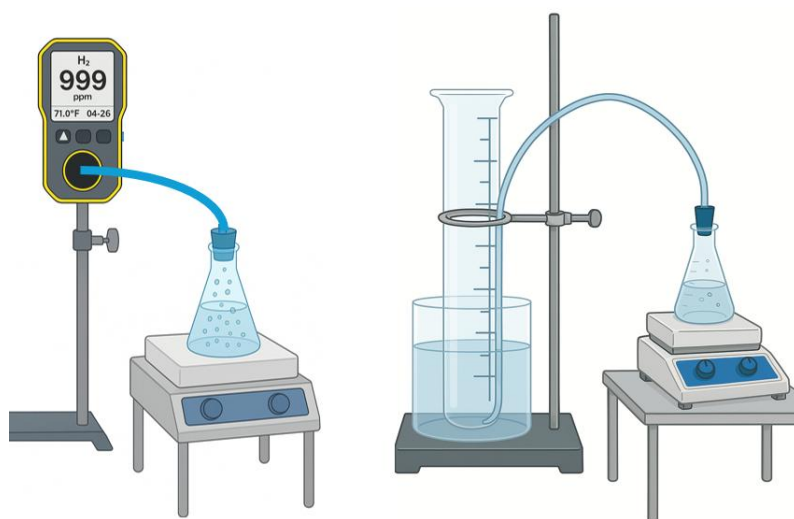


Figura 3. Equipos utilizados para la medición de hidrógeno: sensor de H_2 (izquierda) y probeta invertida (derecha).

Para cada una de las condiciones de síntesis evaluadas (190, 220, 250 y 280 °C), el material carbonoso derivado del proceso HTC fue obtenido por triplicado. Cada muestra se dividió posteriormente en dos fracciones: una se conservó como hidrochar y la otra fue sometida a pirólisis para generar biochar. Ambos tipos de material fueron evaluados por triplicado, con el fin de asegurar la repetibilidad de los ensayos.

En cada reacción, se utilizaron 0,0300 g de catalizador (hidrochar o biochar), en una mezcla de 25 mL de agua destilada y 0,1540 g de $NaBH_4$, conforme a la metodología reportada en la

literatura [9]. Durante el ensayo, se registró el tiempo necesario para alcanzar cada incremento de 5 mL de gas, hasta un volumen total de 60 mL. Este procedimiento fue considerado adecuado para la estimación de la constante de velocidad de reacción (k), dado que el comportamiento cinético observado correspondió a una reacción de orden cero, en la que la evolución del volumen de gas con respecto al tiempo mostró una tendencia lineal característica.

A partir de los datos obtenidos, se calcularon promedios y desviaciones estándar de volumen de gas liberado para cada material.

3.2.2. Análisis de velocidad de reacción y selección del mejor material catalítico

Los volúmenes medidos fueron representados gráficamente en función del tiempo para cada material. A partir de estas curvas, se aplicó una regresión lineal simple para determinar la pendiente (m), correspondiente a la velocidad de generación de gas. Este valor fue utilizado para calcular la tasa de generación de hidrógeno (HGR) [22], expresada como:

$$HGR = \frac{\text{pendiente } (m)}{\text{masa de catalizador } (g)}$$

Dado que en cada prueba se emplearon 0,0300 g de catalizador, se aplicó directamente la fórmula anterior.

Adicional, el análisis reveló que la reacción sigue un orden de reacción cero (0), lo cual indica que la velocidad de generación de hidrógeno se mantiene constante y no depende de la concentración del reactivo limitante. Esta condición es característica de sistemas donde la etapa limitante no involucra directamente el consumo de reactivo, como ocurre en ciertas superficies catalíticas saturadas.

Con base en las curvas de velocidad obtenidas, se seleccionó el catalizador que presentó el mayor rendimiento en términos de tasa de generación de hidrógeno. Este material fue utilizado para llevar a cabo los ensayos de estabilidad y reusabilidad.

3.2.3. Determinación de la energía de activación (E_a)

Para el cálculo de la energía de activación se seleccionó el material con mejor desempeño catalítico. Se realizaron ensayos de probeta invertida a temperaturas distintas: 20, 30, 40 y 50 °C, manteniendo constantes las condiciones de reacción. En cada temperatura se realizaron tres repeticiones. A partir de las pendientes de volumen de gas en función del tiempo para cada condición, se calcularon las constantes de velocidad (k), cuyos valores se promediaron.

Posteriormente, se aplicó la ecuación de Arrhenius en su forma linealizada:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} * \frac{1}{T}$$

donde:

- k es la constante de velocidad,
- A es el factor de frecuencia,
- E_a es la energía de activación (en J/mol),
- $R = 8,314 \text{ J/mol K}$
- T es la temperatura en Kelvin.

Se graficó $\ln k$ en función de $\frac{1}{T}$ y se aplicó una regresión lineal para obtener la pendiente de la recta, correspondiente a $-\frac{E_a}{R}$. Este procedimiento fue realizado tanto para la reacción sin catalizador como con el material catalítico seleccionado.

3.2.4. Análisis de velocidad de reacción y selección del mejor material catalítico

Una vez identificado el catalizador con mejor desempeño, se procedió a evaluar su estabilidad operativa a lo largo de múltiples ciclos de reacción. Al finalizar cada experimento de probeta invertida, la mezcla contenida en el matraz —compuesta por agua, el catalizador y

los productos resultantes de la hidrólisis del borohidruro de sodio— fue transferida a un vaso de precipitación para su lavado.

El proceso de lavado se realizó durante 30 minutos, tras lo cual la mezcla fue filtrada y el sólido retenido se trasladó a un tubo Falcon. Posteriormente, el contenido fue sometido a agitación en vórtex durante 5 minutos para garantizar una redistribución uniforme de las partículas, y luego se centrifugó a 5000 rpm durante 10 minutos. El sobrenadante fue cuidadosamente descartado, conservando únicamente el sólido (el catalizador).

El catalizador recuperado fue transferido a una probeta de 25 mL, completando el volumen con agua destilada hasta dicha marca. Para compensar la pérdida de material durante los procesos de recuperación, en cada nuevo ciclo se añadió una cantidad adicional de 0,005 g de catalizador, equivalente al 16,67 % de incremento respecto a la masa estándar inicial de 0,0300 g. Esta corrección permitió mantener condiciones comparables entre ciclos consecutivos.

Este procedimiento fue repetido durante cinco ciclos consecutivos. Los datos obtenidos de HGR para cada ciclo se normalizaron respecto al valor inicial del primer uso (considerado como 100 %). La fórmula utilizada para la normalización fue:

$$HGR \text{ normalizado } (\%) = \left(\frac{HGR_n}{HGR_o} \right) * 100$$

donde HGR_n corresponde a la tasa de generación de hidrógeno del ciclo n , y HGR_o al ciclo inicial. Los valores fueron registrados en una hoja de cálculo Excel y representados gráficamente para observar el comportamiento a lo largo de los ciclos.

3.3. Caracterización

Los catalizadores seleccionados fueron enviados para su caracterización estructural, composicional y textural, con el fin de determinar su morfología, fase cristalina, grupos funcionales y propiedades superficiales. Las técnicas empleadas se describen a continuación. [26]

3.3.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología superficial de los catalizadores fue analizada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), lo que permitió observar la forma, distribución y porosidad del material carbonoso. Esta técnica también facilitó una evaluación cualitativa del efecto de la impregnación metálica sobre la estructura del soporte.

3.3.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La presencia de grupos funcionales en la superficie de los catalizadores fue evaluada mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Este análisis permitió identificar vibraciones moleculares asociadas a enlaces funcionales típicos de superficies carbonosas (como $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{C}=\text{O}$, entre otros), y evaluar los cambios inducidos por la impregnación del cobalto y los procesos térmicos aplicados.

3.3.3. Análisis de área superficial y porosidad (BET)

La superficie específica y la porosidad de los catalizadores fueron determinadas mediante el método de Brunauer–Emmett–Teller (BET), utilizando la técnica de adsorción de nitrógeno a 77 K. El análisis permitió cuantificar el área superficial, el volumen de poro total y el diámetro medio de poro.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

En esta sección se presentan y discuten los resultados obtenidos a lo largo del estudio, abarcando la caracterización fisicoquímica de los catalizadores sintetizados, su desempeño en la generación de hidrógeno mediante hidrólisis de borohidruro de sodio, el análisis cinético asociado, y la evaluación de su estabilidad a través de múltiples ciclos de reacción.

4.1. Caracterización de los catalizadores

4.1.1. Morfología superficial (SEM)

La morfología superficial de los catalizadores obtenidos se analizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Se optó por realizar este análisis sobre las muestras P250_P y P280_P, puesto que correspondieron a los catalizadores que presentaron mejor desempeño en la generación de hidrógeno como se muestra en la *Figura 4*.

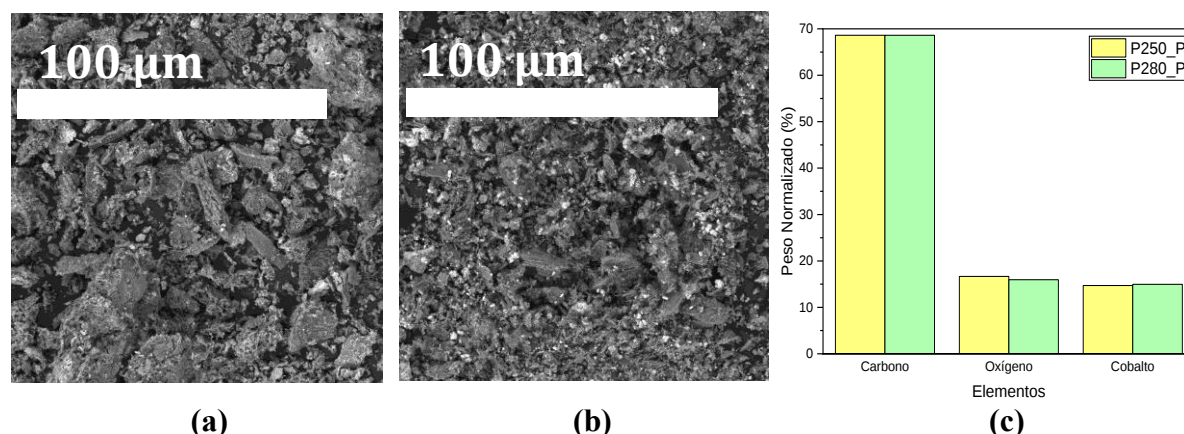


Figura 4. Caracterización morfológica y elemental de los catalizadores. (a) Micrografía SEM de la muestra P250_P; (b) micrografía SEM de la muestra P280_P; (c) composición elemental expresada como porcentaje en peso normalizado para ambas muestras.

La *Figura 4* presenta la caracterización morfológica y elemental de las muestras P250_P y P280_P. Las subfiguras (a) y (b) corresponden a las micrografías SEM de cada

muestra, en las que se observa una superficie carbonosa rugosa, de textura irregular y con un desarrollo evidente de porosidad. Estas características estructurales son favorables para la adsorción de reactivos y la difusión de moléculas hacia los sitios activos, lo que repercute positivamente en el rendimiento catalítico. Un aspecto destacable en ambas imágenes es la presencia de múltiples puntos brillantes dispersos sobre la matriz carbonosa, atribuibles a regiones enriquecidas con cobalto.

Esta observación se complementa con la subfigura (c) de la misma figura, la cual muestra la composición elemental de ambas muestras expresada como porcentaje en peso normalizado. En ambas, el carbono es el elemento mayoritario, lo que concuerda con la naturaleza carbonosa del soporte, originado por la transformación térmica de la biomasa lignocelulósica. Este predominio es coherente con lo reportado por Ramírez et al. [1] y Tongpoothorn et al. [14], quienes señalaron que la pirólisis de cáscara de *Jatropha curcas* genera materiales carbonosos porosos con propiedades fisicoquímicas adecuadas para aplicaciones energéticas y catalíticas.

Por su parte, la presencia significativa de cobalto confirma la incorporación efectiva del precursor metálico durante la etapa de impregnación in situ, así como su fijación posterior en la matriz carbonosa durante la pirólisis. Este resultado se encuentra en línea con las observaciones morfológicas previas, donde los puntos brillantes visibles en las micrografías indican una distribución del metal en la superficie. Según Tian et al. [17] y Chen et al. [22] dicha distribución homogénea de nanopartículas metálicas sobre soportes porosos es un factor determinante para mejorar la actividad catalítica, puesto que incrementa la accesibilidad y la cantidad de sitios activos expuestos.

A pesar de que ambas muestras presentan composiciones elementales similares, se identifican diferencias morfológicas significativas que podrían influir en su desempeño. En P250_P se observa una dispersión más fina y uniforme de las partículas metálicas, sin señales

de aglomeración, mientras que en P280_P los puntos brillantes tienden a agruparse en ciertas regiones. Este comportamiento sugiere un inicio de coalescencia de las nanopartículas de cobalto, probablemente inducido por la temperatura más elevada de tratamiento. Tal fenómeno ha sido documentado por Goldie et al. [21], quienes indicaron que temperaturas altas durante la pirólisis pueden promover la sinterización de los metales, reduciendo su área superficial activa y, en consecuencia, la eficiencia catalítica.

Considerando estos aspectos, la muestra P250_P se perfila como el material más adecuado para aplicaciones catalíticas, ya que su superficie más uniforme y su mejor dispersión metálica probablemente contribuyen a una mayor actividad en la generación de hidrógeno. Adicionalmente, la rugosidad observada en ambos materiales sugiere la formación de una red de poros durante la pirólisis, que favorecería la difusión de reactivos hacia el interior de la estructura, mejorando aún más su comportamiento como catalizador heterogéneo.

4.1.2. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La composición funcional de la superficie de los catalizadores se analizó mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Se seleccionaron las muestras de hidrochar y biochar obtenidas a diferentes temperaturas para identificar los grupos funcionales presentes en los materiales carbonosos.

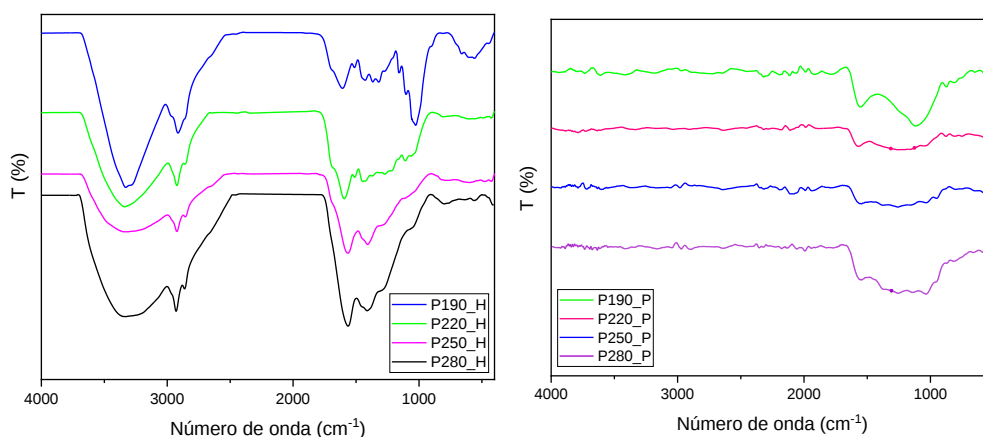


Figura 5. Espectros FTIR de hidrochar (izquierda) y biochar (derecha) obtenidos a diferentes temperaturas.

La *Figura 5* presenta los espectros obtenidos mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) para los hidrochars y biochars sintetizados a distintas temperaturas. En ambos casos, se identifican bandas características asociadas a la presencia de grupos funcionales oxigenados sobre la superficie de los materiales. En particular, se detecta una banda ancha alrededor de los 3400 cm^{-1} atribuida a las vibraciones de elongación de grupos hidroxilo ($-\text{OH}$), una señal intensa cerca de 1700 cm^{-1} correspondiente a enlaces carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) y otra en torno a 1200 cm^{-1} asociada a vibraciones de enlaces $\text{C}-\text{O}$.

Un análisis comparativo entre los espectros revela que, a medida que la temperatura de tratamiento aumenta, la intensidad de estas bandas disminuye progresivamente. Este comportamiento refleja una pérdida gradual de grupos oxigenados, indicando un proceso de desoxigenación y aromatización de la matriz carbonosa. Este fenómeno es consistente con lo reportado en la literatura [8], donde se describe que el incremento de la temperatura durante la pirólisis favorece la eliminación de grupos funcionales polares, promoviendo la formación de estructuras carbonosas más estables y aromáticas.

Además, al comparar los hidrochars con los biochars, se observa que los materiales sometidos a pirólisis presentan espectros con señales de menor intensidad, lo que sugiere un mayor grado de condensación aromática y una transformación más avanzada hacia una estructura grafitica parcial. Esta evolución estructural es fundamental en aplicaciones catalíticas, ya que una menor cantidad de grupos oxigenados implica una mayor estabilidad térmica y química del soporte, reduciendo el riesgo de degradación bajo condiciones de reacción [16].

En conjunto, los resultados del análisis FTIR permiten confirmar que el tratamiento térmico aplicado logra modificar exitosamente la química superficial de los materiales

carbonosos, disminuyendo su funcionalización oxigenada y aumentando su carácter aromático, lo cual resulta favorable para su desempeño como catalizadores heterogéneos en procesos como la hidrólisis de borohidruro de sodio.

4.1.3. Análisis de Área Superficial y Porosidad mediante el método de Brunauer–Emmett–Teller (BET)

La caracterización textural de los catalizadores se llevó a cabo mediante análisis de área superficial y porosidad utilizando el método de Brunauer–Emmett–Teller (BET), cuyos resultados se presentan en la *Tabla 3*.

Tabla 3. Área superficial específica de los materiales carbonosos.

Código de muestra	Temperatura de síntesis (°C)	Área superficial BET (m ² /g)
P250_P	250	309,4
P280_P	280	289,1

El materia P250_P alcanzó un área superficial específica de 309,4 m²/g, mientras que el material P280_P presentó un área ligeramente inferior, de 289,1 m²/g. Estos resultados indican que el tratamiento térmico de P250_P permitió conservar y desarrollar de manera más eficiente la porosidad del material, generando una mayor cantidad de sitios accesibles para reacciones catalíticas.

El comportamiento observado puede explicarse considerando que temperaturas moderadas de pirólisis favorecen la apertura controlada de estructuras porosas, mientras que temperaturas más elevadas tienden a provocar la grafitización parcial o el colapso de la red de poros, disminuyendo la superficie disponible. Esta tendencia ha sido detalladamente reportada por M. Rojas et al. [8] y por W. Tongpoothorn et al. [14], quienes destacan que el control

preciso de las condiciones térmicas es fundamental para optimizar las propiedades texturales de materiales carbonosos derivados de biomasa lignocelulósica.

Además, K. Cen et al. [7] señalaron que la formación de estructuras altamente porosas bajo condiciones de pirólisis controlada resulta esencial para maximizar la eficiencia de los catalizadores en aplicaciones de hidrólisis de borohidruro. En concordancia, A. Kumar et al. [16] demostraron que materiales con áreas superficiales superiores a $300 \text{ m}^2/\text{g}$ presentan mejoras significativas en la accesibilidad de los reactivos y en el desempeño catalítico en comparación con materiales de menor área.

Por tanto, el material P250_P se perfila como el material más prometedor dentro de este estudio, no solo por su mayor área superficial, sino también por la correlación positiva observada con su dispersión metálica homogénea, evaluada mediante SEM, y su desempeño catalítico posterior en la generación de hidrógeno.

4.2. Evaluación del desempeño catalítico en la generación de hidrógeno

4.2.1. Producción de hidrógeno (sensor de H_2 y probeta invertida)

La evolución del volumen de hidrógeno generado en función del tiempo se presenta en la *Figura 6*, correspondiente a las mediciones realizadas mediante el sensor de H_2 , mientras que la *Figura 7* muestra los resultados obtenidos utilizando la técnica de probeta invertida. En ambos métodos de medición, se observa consistentemente que la inclusión de catalizadores, tanto hidrochar como biochar, incrementa de manera significativa la producción de hidrógeno en comparación con el sistema control sin catalizador.

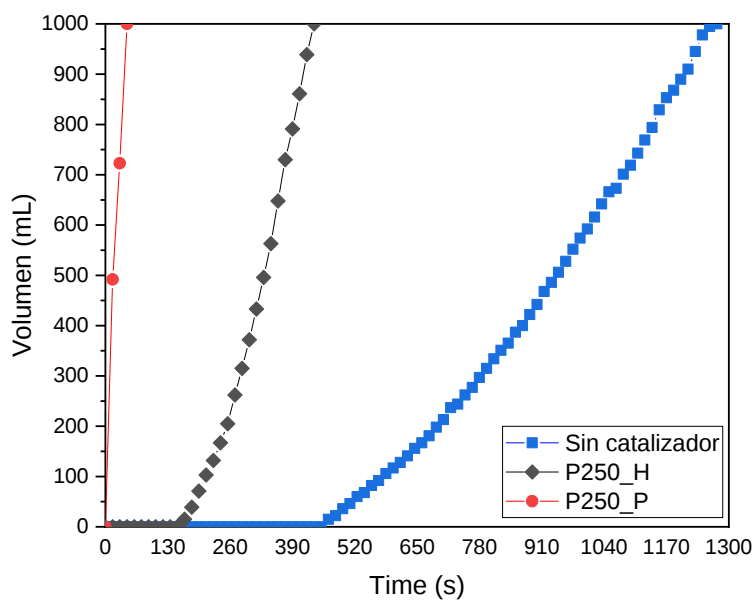


Figura 6. Volumen de hidrógeno en función del tiempo (sensor de H_2).

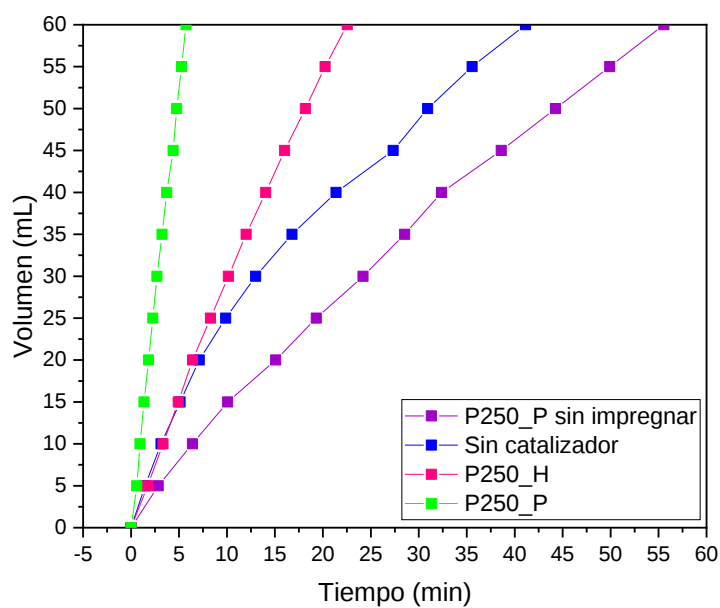


Figura 7. Volumen de hidrógeno en función del tiempo (probeta invertida).

Los datos de las regresiones lineales obtenidas para cada caso, junto con sus respectivos coeficientes de determinación (R^2), se resumen en la *Tabla 4*.

Tabla 4. Ecuaciones de regresión lineal y coeficientes de determinación (R^2) para la generación de hidrógeno mediante sensor de H_2 y probeta invertida.

Método de medición	Muestra	Ecuación de regresión lineal	R ²
Sensor de H ₂	Sin catalizador	$y = 0,8043x - 228,3700$	0,8692
	Hidrochar	$y = 2,2863x - 225,8800$	0,8383
	Biochar	$y = 21,5400x + 69,1000$	0,9698
Probeta invertida	Biochar sin impregnación	$y = 0.6931x + 4.4212$	0.9623
	Sin catalizador	$y = 1,0639x + 3,2289$	0,9931
	Hidrochar	$y = 2,6706x + 1,6819$	0,9965
	Biochar	$y = 10,4510x + 0,4299$	0,9980

En los experimentos, el sistema sin catalizador mostró una evolución de volumen de hidrógeno lenta y limitada, evidenciando la necesidad de un material catalítico que facilite la ruptura de los enlaces B–H en el borohidruro de sodio [27]. En contraste, los sistemas que emplearon catalizadores carbonosos derivados de la biomasa demostraron una aceleración notable en la liberación de gas, indicando un claro efecto catalítico. Comparativamente, el biochar presentó una tendencia a alcanzar mayores volúmenes de hidrógeno en menores tiempos que el hidrochar, lo cual sugiere que el tratamiento térmico adicional mediante pirólisis optimizó las propiedades catalíticas del material, probablemente debido a un aumento en la estabilidad de la matriz carbonosa y a una mejor accesibilidad de los sitios activos.

Estos resultados son consistentes con lo reportado por Sun et al. [10], quienes señalaron que la dispersión homogénea de nanopartículas de cobalto en matrices carbonosas es fundamental para mejorar la actividad catalítica en reacciones de hidrólisis de borohidruro. De manera complementaria, Chen et al. [22] también indicaron que la presencia de cobalto en forma de nanopartículas bien distribuidas no solo facilita la adsorción del reactivo sobre la superficie, sino que además reduce la barrera energética asociada a la ruptura de enlaces, acelerando la liberación de hidrógeno.

Adicionalmente, el uso de dos técnicas distintas para la medición —sensor de H₂ y probeta invertida— permitió validar de manera robusta la reproducibilidad de los resultados. El sensor de H₂ resultó útil como herramienta cualitativa para confirmar que el gas generado correspondía efectivamente a hidrógeno. No obstante, en condiciones de reacción más rápidas, como las observadas a P250_P y P280_P, el sensor presentó limitaciones operativas debido a la alta velocidad de liberación del gas, lo que dificultó su cuantificación precisa. Por esta razón, se implementó la metodología de probeta invertida, la cual permitió cuantificar el volumen de gas generado con mayor exactitud, asegurando así la veracidad y comparabilidad de los resultados obtenidos durante el análisis cinético y de eficiencia catalítica. Esta consistencia metodológica refuerza la confiabilidad de los datos obtenidos y proporciona una base sólida para el análisis cinético y de eficiencia catalítica desarrollado en las siguientes secciones.

4.2.2. Análisis de tasa de generación de hidrógeno (HGR)

La tasa de generación de hidrógeno (HGR) determinada para los distintos materiales sintetizados a diferentes temperaturas de tratamiento se presenta en la *Figura 8*. Los resultados evidencian que la incorporación de catalizadores carbonosos impregnados con cobalto mejora significativamente la velocidad de liberación de hidrógeno en comparación con el sistema sin catalizador, el cual mostró un valor de HGR considerablemente inferior, de apenas 32,41 mL g⁻¹ min⁻¹.

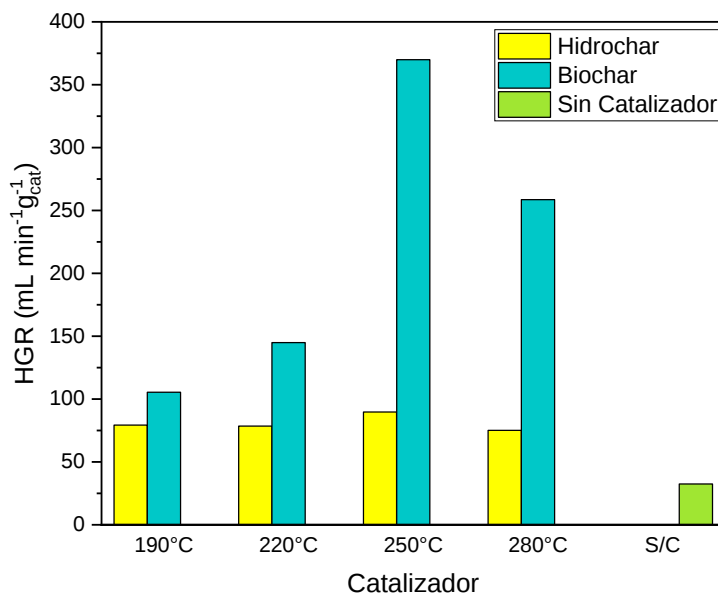


Figura 8. Tasa de generación de hidrógeno vs temperatura para catalizadores obtenidos por HTC.

Entre los catalizadores evaluados, el P250_P exhibió el mejor desempeño, alcanzando una HGR de $369,90 \text{ mL g}^{-1} \text{ min}^{-1}$, seguido del P280_P, con un valor de $258,56 \text{ mL g}^{-1} \text{ min}^{-1}$. En contraste, los hidrochars presentaron tasas de generación de hidrógeno inferiores en todas las condiciones de síntesis, manteniéndose en valores entre 75 y $90 \text{ mL g}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Este comportamiento confirma que el tratamiento de pirólisis posterior al HTC resulta determinante para mejorar las propiedades catalíticas de los materiales carbonosos, probablemente debido al incremento de área superficial, eliminación de grupos funcionales polares y formación de estructuras más estables y aromatizadas, como se discutió en los apartados de caracterización textural y funcional.

El notable aumento en la HGR para P250_P concuerda con lo reportado por Sun et al. [10], quienes indicaron que temperaturas moderadas de pirólisis favorecen la formación de materiales con alta actividad superficial y un mayor número de sitios activos accesibles, condiciones esenciales para optimizar la velocidad de hidrólisis del borohidruro de sodio. Adicionalmente, los resultados reflejan que existe una temperatura de tratamiento óptima, debido que a temperaturas superiores, como P280_P, aunque se mantiene una alta HGR, se

observa una disminución respecto al máximo alcanzado a P250_P, posiblemente debido a fenómenos de grafitización parcial que reducen la cantidad de defectos superficiales activos.

4.2.3. Análisis cinético: determinación de la energía de activación

La *Figura 9* presenta la gráfica de $\ln(k)$ frente a $1/T$ utilizada para determinar la energía de activación (E_a) asociada a la generación de hidrógeno a partir de la hidrólisis de borohidruro de sodio. El ajuste lineal de los datos experimentales para el catalizador P250_P mostró una pendiente que permitió calcular una energía de activación de 57,471 kJ/mol, mientras que para el sistema sin catalizador el valor de E_a obtenido fue de 72,831 kJ/mol.

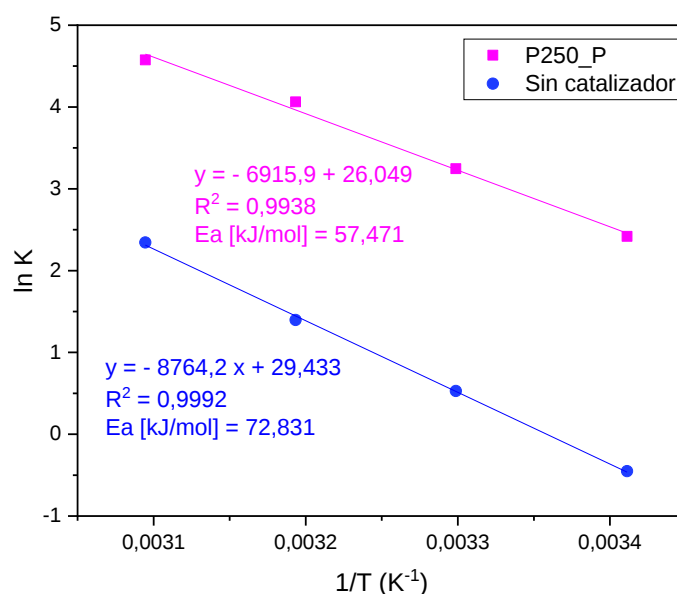


Figura 9. Relación $\ln k$ vs $1/T$ para cálculo de energía de activación.

Esta notable disminución en la barrera energética al emplear el catalizador confirma su efectividad para facilitar la ruptura de los enlaces B–H, acelerando la liberación de hidrógeno. Estos resultados son coherentes con lo reportado por Chen et al. [22], quienes indicaron que la incorporación de nanopartículas metálicas bien distribuidas sobre soportes carbonosos reduce significativamente la energía requerida para activar las moléculas de borohidruro, mejorando la eficiencia general de la reacción.

Además, el análisis de la linealidad de los datos, reflejada en coeficientes de determinación (R^2) superiores a 0,99 en ambos casos, valida la aplicación del modelo de Arrhenius para describir el comportamiento cinético de la reacción en el rango de temperaturas evaluado. La alta correlación entre $\ln(k)$ y $1/T$ indica que el proceso es controlado principalmente por fenómenos de activación energética y que la variabilidad experimental fue mínima, reforzando la confiabilidad de los parámetros cinéticos obtenidos.

4.3. Evaluación de la estabilidad y reusabilidad del catalizador

La estabilidad operativa del catalizador P250_P a lo largo de múltiples ciclos de reacción se evaluó mediante la medición de la tasa de generación de hidrógeno normalizada, cuyos resultados se presentan en la *Figura 10*. A partir de los datos obtenidos, se observa que el catalizador mantiene una alta actividad catalítica incluso después de varios ciclos de reutilización, presentando una disminución gradual pero moderada en su desempeño.

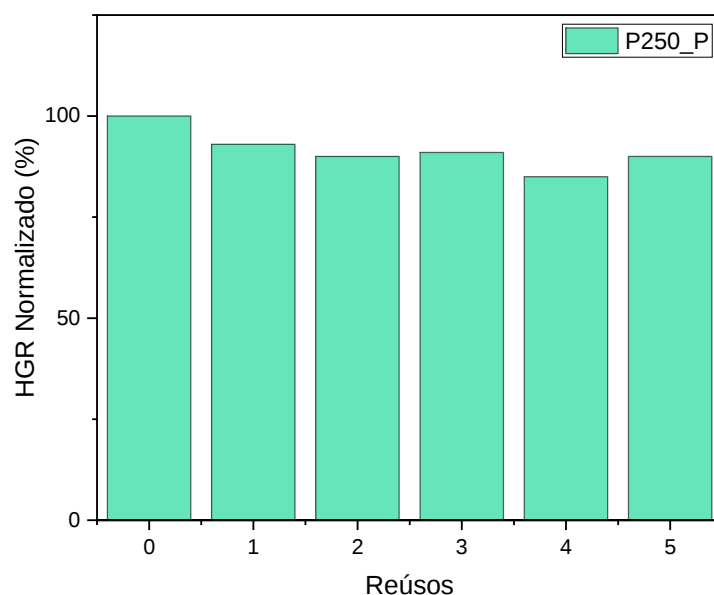


Figura 10. Tasa de generación de hidrógeno normalizada vs número de reúsos de catalizador.

En detalle, tras cinco ciclos consecutivos de hidrólisis de borohidruro de sodio, el catalizador conservó aproximadamente el 85 % de su actividad inicial, lo cual evidencia una

excelente estabilidad estructural y funcional bajo las condiciones de operación empleadas. La pérdida de actividad observada puede atribuirse a fenómenos de lixiviación parcial de especies metálicas activas, deposición de productos de reacción sobre la superficie catalítica o cambios menores en la estructura superficial durante los procesos de recuperación y lavado entre ciclos.

Estos resultados son consistentes con reportes previos, donde se señala que catalizadores basados en materiales carbonosos impregnados con metales de transición tienden a mantener buena estabilidad a lo largo de múltiples usos, especialmente cuando presentan una fuerte interacción metal-soporte y una estructura porosa robusta [10]. La disminución relativamente baja de la actividad observada en este estudio sugiere que la estrategia de síntesis adoptada —combinando carbonización hidrotérmica, impregnación metálica in situ y pirólisis controlada— permitió desarrollar un material catalítico no solo eficiente, sino también resistente a la degradación operativa.

CONCLUSIONES

El presente trabajo demostró la viabilidad técnica y ambiental de valorizar la cáscara de *Jatropha curcas* mediante una combinación de carbonización hidrotérmica, impregnación in situ con cobalto y pirólisis controlada, para la obtención de catalizadores carbonosos aplicados a la generación de hidrógeno. Los resultados obtenidos confirmaron que la estrategia de síntesis empleada permitió desarrollar materiales porosos, térmicamente estables y funcionalizados con nanopartículas de cobalto altamente dispersas, características fundamentales para un desempeño catalítico eficiente en la hidrólisis de borohidruro de sodio.

Entre los materiales evaluados, el P250_P destacó por presentar el mejor desempeño catalítico, alcanzando una tasa de generación de hidrógeno (HGR) de $369,90 \text{ mL g}^{-1} \text{ min}^{-1}$, un área superficial de $309,360 \text{ m}^2/\text{g}$ y una energía de activación reducida a $57,471 \text{ kJ/mol}$ en comparación con el sistema no catalizado. Además, el catalizador seleccionado mostró una notable estabilidad, conservando aproximadamente el 85 % de su actividad inicial tras cinco ciclos de reutilización, lo que evidencia su potencial para aplicaciones prácticas en la producción de hidrógeno de manera sostenible y económicamente viable.

La investigación realizada cobra relevancia en el contexto nacional, ya que impulsa la valorización de residuos agroindustriales abundantes en Ecuador, promoviendo alternativas tecnológicas basadas en el aprovechamiento de recursos locales. A nivel internacional, el enfoque adoptado se alinea con las tendencias actuales hacia el desarrollo de catalizadores sostenibles para la generación de hidrógeno verde, destacándose por su bajo costo, eficiencia y contribución a los Objetivos de Desarrollo Sostenible, específicamente los ODS 7 (Energía asequible y no contaminante) y 9 (Industria, innovación e infraestructura).

Durante la ejecución del trabajo se enfrentaron algunos desafíos, entre ellos la variabilidad en la composición de la biomasa recolectada y la disponibilidad limitada de equipos de caracterización avanzados, lo que implicó ajustes metodológicos y estrategias de

análisis complementarias para garantizar la solidez de los resultados obtenidos. Estas dificultades, lejos de ser un obstáculo, representaron una oportunidad para fortalecer las habilidades de adaptación, resolución de problemas y análisis crítico.

Como proyección futura, se sugiere optimizar el proceso de impregnación explorando diferentes metales nobles, así mismo, evaluar la inclusión de metales combinados para potenciar la actividad catalítica, investigar la regeneración del catalizador tras múltiples ciclos de uso, y validar el desempeño de los materiales en sistemas de escala mayor o de flujo continuo.

Este trabajo representó un avance significativo en el diseño y evaluación de catalizadores sostenibles, aportando no solo a la generación de conocimiento técnico-científico, sino también a la consolidación de una visión integral hacia el aprovechamiento de residuos, la transición energética y la innovación en ingeniería química.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] V. Ramírez, J. Martí-Herrero, M. Romero, and D. Rivadeneira, “Energy use of Jatropha oil extraction wastes: Pellets from biochar and Jatropha shell blends,” *J Clean Prod*, vol. 215, pp. 1095–1102, Apr. 2019, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2019.01.132.
- [2] Ponce Wilmer, Rosero Ernesto, Latorre Gisella, Zambrano Irvin, Zambrano Carolina, and Viteri Andres, “Aprovechamiento de cáscara de piñón (*Jatropha curcas* L.) y paja de arroz (*Oriza sativa* L.) para la elaboración de pellets como biocombustible,” *La Técnica: Revista de las Agrociencias*, vol. 24, pp. 87–97, Sep. 2020, Accessed: Apr. 14, 2025. [Online]. Available: <https://repositorio.iniap.gob.ec/bitstream/41000/5599/1/iniapeepdf86.pdf>
- [3] P. J. Martin and W. Stephens, “Willow growth in response to nutrients and moisture on a clay landfill cap soil. I. Growth and biomass production,” *Bioresour Technol*, vol. 97, no. 3, pp. 437–448, Feb. 2006, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2005.03.003.
- [4] A. L. P. Paiva, D. Gonçalves da Fonseca Silva, and E. Couto, “Recycling of landfill leachate nutrients from microalgae and potential applications for biomass valorization,” *J Environ Chem Eng*, vol. 9, no. 5, p. 105952, Oct. 2021, doi: 10.1016/J.JECE.2021.105952.
- [5] M. Heidari, A. Dutta, B. Acharya, and S. Mahmud, “A review of the current knowledge and challenges of hydrothermal carbonization for biomass conversion,” *Journal of the Energy Institute*, vol. 92, no. 6, pp. 1779–1799, Dec. 2019, doi: 10.1016/J.JOEI.2018.12.003.
- [6] R. Ormaza Hugo *et al.*, “Production of hydrochar by low-temperature hydrothermal carbonization of residual biomass from cocoa production for mercury adsorption in acidic aqueous solutions,” *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, vol. 10, p. 100938, Dec. 2024, doi: 10.1016/J.CSCEE.2024.100938.

- [7] K. Cen, X. Li, D. Jia, H. Zhang, and D. Chen, “Effects of pretreatment sequence of torrefaction deoxygenation and acid washing on biomass pyrolysis polygeneration,” *Ind Crops Prod*, vol. 225, p. 120615, Mar. 2025, doi: 10.1016/J.INDCROP.2025.120615.
- [8] M. Rojas *et al.*, “Advances and challenges on hydrothermal processes for biomass conversion: Feedstock flexibility, products, and modeling approaches,” *Biomass Bioenergy*, vol. 194, p. 107621, Mar. 2025, doi: 10.1016/J.BIOMBIOE.2025.107621.
- [9] W. Jerzak, I. Kalembe-Rec, and A. Magdziarz, “Effect of pretreatment biomass by gas from polyvinyl chloride dehydrochlorination process on maize cob pyrolysis with integrated CO₂ capture,” *Renew Energy*, vol. 244, p. 122666, May 2025, doi: 10.1016/J.RENENE.2025.122666.
- [10] L. Sun *et al.*, “Novel high dispersion and high stability cobalt-inlaid carbon sphere catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride,” *Fuel*, vol. 310, p. 122276, Feb. 2022, doi: 10.1016/J.FUEL.2021.122276.
- [11] W. Zhao *et al.*, “Recent advances in the catalytic production of bio-based diol 2,5-bis(hydroxymethyl)furan,” *Carbon Resources Conversion*, vol. 6, no. 2, pp. 116–131, Jun. 2023, doi: 10.1016/J.CRCON.2023.01.001.
- [12] J. K. Bediako *et al.*, “Characterization of the residual biochemical components of sequentially extracted banana peel biomasses and their environmental remediation applications,” *Waste Management*, vol. 89, pp. 141–153, Apr. 2019, doi: 10.1016/J.WASMAN.2019.04.009.
- [13] J. Petrović *et al.*, “Hydrothermal Carbonization of Waste Biomass: A Review of Hydrochar Preparation and Environmental Application,” Jan. 01, 2024, *Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI)*. doi: 10.3390/pr12010207.
- [14] W. Tongpoothorn, M. Sriuttha, P. Homchan, S. Chanthai, and C. Ruangviriyachai, “Preparation of activated carbon derived from *Jatropha curcas* fruit shell by simple

- thermo-chemical activation and characterization of their physico-chemical properties,” *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 89, no. 3, pp. 335–340, Mar. 2011, doi: 10.1016/J.CHERD.2010.06.012.
- [15] M. Lucian, M. Volpe, L. Gao, G. Piro, J. L. Goldfarb, and L. Fiori, “Impact of hydrothermal carbonization conditions on the formation of hydrochars and secondary chars from the organic fraction of municipal solid waste,” *Fuel*, vol. 233, pp. 257–268, Dec. 2018, doi: 10.1016/J.FUEL.2018.06.060.
- [16] A. Kumar, K. Saini, and T. Bhaskar, “Hydochar and biochar: Production, physicochemical properties and techno-economic analysis,” *Bioresour Technol*, vol. 310, p. 123442, Aug. 2020, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2020.123442.
- [17] Z. Tian *et al.*, “Effects of cobalt salts on biomass conversion to functional carbon-based catalysts for peroxymonosulfate activation,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 469, p. 143856, Aug. 2023, doi: 10.1016/J.CEJ.2023.143856.
- [18] Y. Qi *et al.*, “Novel lignin-based single atom catalysts as peroxymonosulfate activator for pollutants degradation: Role of single cobalt and electron transfer pathway,” *Appl Catal B*, vol. 286, p. 119910, Jun. 2021, doi: 10.1016/J.APCATB.2021.119910.
- [19] S. A. A. Mansour, “Spectrothernal studies on the decomposition course of cobalt 317 okysalts Part II. Cobalt nitrate hexahydrate,” 1994.
- [20] W. Tian, H. Sun, X. Duan, H. Zhang, Y. Ren, and S. Wang, “Biomass-derived functional porous carbons for adsorption and catalytic degradation of binary micropollutants in water,” *J Hazard Mater*, vol. 389, p. 121881, May 2020, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2019.121881.
- [21] S. J. Goldie, S. Jiang, and K. S. Coleman, “Cobalt nanoparticle catalysed graphitization and the effect of metal precursor decomposition temperature,” *Mater Adv*, vol. 2, no. 10, pp. 3353–3361, May 2021, doi: 10.1039/D1MA00125F.

- [22] B. Chen, S. Chen, H. A. Bandal, R. Appiah-Ntiamoah, A. R. Jadhav, and H. Kim, "Cobalt nanoparticles supported on magnetic core-shell structured carbon as a highly efficient catalyst for hydrogen generation from NaBH₄ hydrolysis," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 19, pp. 9296–9306, May 2018, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2018.03.193.
- [23] A. Kumar *et al.*, "Assessing bioenergy prospects of algal biomass and yard waste using an integrated hydrothermal carbonization and pyrolysis (HTC–PY): A detailed emission–to–ash characterization via diverse hyphenated analytical techniques and modelling strategies," *Chemical Engineering Journal*, vol. 492, p. 152335, Jul. 2024, doi: 10.1016/J.CEJ.2024.152335.
- [24] Q. Li, W. Yang, F. Li, A. Cui, and J. Hong, "Preparation of CoB/ZIF-8 supported catalyst by single step reduction and its activity in hydrogen production," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 1, pp. 271–282, Jan. 2018, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2017.11.105.
- [25] C. Julian *et al.*, "Engineered biochar: novel silver loading onto biochar using agri-waste extract assisted by LED light for catalyst and antibacterial capabilities," 2023.
- [26] G. Lin, G. Chen, and J. Lu, "In-situ characterization techniques for investigations of heterogeneous catalysis," *J Alloys Compd*, vol. 1010, p. 177552, Jan. 2025, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2024.177552.
- [27] K. Büyükkamber, A. Ekinici, and Ö. Şahin, "High catalytic activity of cobalt nanoparticles synthesized by ultrasonic spray method in sodium borohydride hydrolysis," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 79, pp. 335–345, Aug. 2024, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2024.06.372.