



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Ciencias en Energía Renovable

Aprovechamiento de desechos hospitalarios para
generación de energía limpia: una alternativa para la
gestión de residuos.

Tesis que presenta

Sergio Martínez Urbizu

En opción al título de

**MAESTRO EN CIENCIAS EN ENERGÍA
RENOVABLE**

Mérida, Yucatán, México 2022



DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de Materiales y Métodos, los Resultados y Discusión de este documento proviene de las actividades de investigación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que a razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se registrarán en todo caso por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.

Firma: 
Sergio Martínez Urbizu

Mérida, Yucatán, México, a 06 de enero de 2023

CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C. POSGRADO
EN CIENCIAS EN ENERGIA RENOVABLE



RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de Sergio Martínez Urbizu, titulado **“Aprovechamiento de desechos hospitalarios para generación de energía limpia: una alternativa para la gestión de residuos”**, fue realizado en la Unidad de Energía Renovable, línea tecnología del hidrógeno, en el laboratorio de síntesis del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección de la Dra. Beatriz Escobar Morales, y co-dirección de la Dra. Ivonne Alonso Lemus, (adscrita al CINVESTAV-Salttillo) perteneciente al Programa de Posgrado en Ciencias en Energía Renovable de este Centro.

Atentamente



Dra. Cecilia Hernández Zepeda
Directora de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 2 de diciembre de 2022.

Agradecimientos

Al CONACYT por la beca otorgada N° 1077002 y por el apoyo recibido a través de los proyectos 2286, 253986 y 254667.

Al CICY, CINVESTAV-Salttillo, a la Universidad del Estado de Quintana Roo, a la Unidad de Materiales-CICY y al CINVESTAV-Mérida

A mi directora de tesis, Dra. Beatriz Escobar Morales y a mi co-directora la Dra. Ivonne Alonso Lemus.

A mis tutores, la Dra. Daniella Pacheco Catalán y la Dra. Diana Morales Acosta.

Al M.C. Martín Baas López por su constante apoyo y enseñanzas a través de estos años.

Se agradece a la M.C. María Isabel Loria Bastarrachea el apoyo técnico recibido a través de los análisis termogravimétricos (TGA) realizados.

Al Lic. Santiago Duarte Aranda por su apoyo durante este proceso, especialmente por capacitarnos en el uso del equipo de molino de cuchillas.

Las mediciones de XPS se realizaron en el LANNBIO Cinvestav Mérida, bajo el apoyo de los proyectos FOMIX-Yucatán 2008-108160 CONACYT LAB-2009-01-123913, 292692, 294643, 188345, 204822, 292692 y 294643.

A mi novia la M.I.E Cecilia Castillo por su constante apoyo para seguir adelante en mis metas y siempre darme ese impulso para continuar.

A mis terapeutas y doctores que me ayudaron a través del burn-out que padecí. La salud mental es importante, ante todo.

A mis compañeros de trabajo, Mónica, David y Juan por su apoyo en los análisis y consejos a través de estos años. Igual a toda la banda del salón: Perla, Edwin, Aurora, Mariana, Andrés, Daniel, Sonia y Michelle.

Índice

Listado de tablas.....	iii
Listado de figuras.	iv
Glosario	vii
Resumen.....	viii
Abstract	ix
INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO 1	3
ANTEDECENTES	3
1.1 Estadísticas de residuos en México.....	3
1.1.1 Disposición de desechos.....	4
1.2 Estructura del cubrebocas tipo tricapa	5
1.2.1 Características del polipropileno.....	6
1.3 Pirólisis.....	7
1.4 Pirólisis del polipropileno	9
1.4.1 Polipropileno como fuente de carbono	11
1.5 <i>Sargassum</i> spp.....	12
1.5.1 Pirólisis del <i>Sargassum</i> spp.	13
1.6 Activación química con KOH.....	13
1.7 Electrocatalizadores para la Reacción de Reducción de Oxígeno	14
1.8 Dopado con nitrógeno.....	17
1.9 Hipótesis.....	18
1.10 Objetivo general	18
1.11 Objetivos específicos	18
CAPÍTULO 2	19
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	19
2.1 Materiales y reactivos	19
2.2 Síntesis de electrocatalizadores	19
2.2.1 Preparación de la muestra de materia prima de cubrebocas con <i>Sargassum</i> spp.	19
2.2.2 Copirólisis y activación.	20
2.2.3 Dopaje con nitrógeno.....	21

2.3 Técnicas de caracterización fisicoquímica.....	22
2.3.1 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier	22
2.3.2 Análisis Termogravimétrico.....	22
2.3.3 Análisis elemental CHNS-O.....	22
2.3.4 Difracción de Rayos X.....	23
2.3.5 Espectroscopia Raman	23
2.3.6 Fisorción y adsorción con N ₂	23
2.3.7 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X	23
2.3.8 Caracterización electroquímica.....	24
CAPÍTULO 3	25
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	25
3.1 Análisis termogravimétricos.....	25
3.1.1 Análisis termogravimétrico al <i>Sargassum</i> spp. (SP).	26
3.1.2 Análisis Termogravimétrico (TGA) a la muestra MIX.	26
3.2 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)	27
3.3 Análisis XRD	30
3.4 Espectroscopia Raman	31
3.5 Análisis elemental CHNS-O.....	32
3.6 Fisorción y adsorción de N ₂	34
3.7 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos (XPS).....	36
3.8 Voltamperometría cíclica (VC).....	37
3.9 Voltamperometría lineal (VL).....	39
3.10 Koutecky-Levich.....	40
CONCLUSIONES.....	43
Referencias.....	45

Listado de tablas

Tabla 1.1 Clasificación de residuos hospitalarios en México.

Tabla 1.2 Reacciones involucradas en las celdas tipo AEMFC.

Tabla 1.3. Mecanismos de la RRO en medios ácido y alcalino.

Tabla 3.1. Análisis elemental CHN-S de las muestras.

Tabla. 3.2. Propiedades texturales obtenidas a partir de las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno de los electrocatalizadores.

Tabla 3.3. Parámetros electroquímicos de los co-carbones sintetizados en comparación con el electrocatalizador comercial.

Listado de figuras.

Figura 1.1. Generación de RPBI actualizado, modificado de Censo Nacional de Gobiernos Municipales y Demarcaciones Territoriales de la Ciudad de México 2019.

Figura 1.2. (a) Fotografía de la estructura típica de un cubrebocas tricapa; (b) un escáner con microscopio electrónico de barrido (MEB) revelando las tres capas que conforman un cubrebocas; (c) un MEB de las fibras que conforman el filtro tipo meltblow.

Figura 1.3. Monómero de propileno. El subíndice n representa el número de veces que se repite la unidad monomérica en una cadena de PP.

Figura 1.4. Curvas de pérdida de masa y DTG de cubrebocas, PP y PE de baja densidad a temperaturas entre 200 y 600 °C bajo un flujo de N_2 .

Figura 1.5. Espectro FT-IR del *Sargassum* spp.

Figura 1.6. Diagrama de una celda de combustible tipo PEM.

Figura 2.1. Esquema del proceso de triturado de la muestra de cubrebocas de polipropileno, CUB.

Figura 2.2. a) Muestra CUB (10 g) y sargazo SP (10 g). b) Muestra de cubrebocas mezclado con sargazo, MIX.

Figura 2.3. Co-carbón resultante de la copirólisis, muestra CUB-SP.

Figura 2.4. a) Mezcla para copirólisis activada in-situ y b) Co-carbón activado y lavado, denominado COC-AL.

Figura 2.5. Co-carbón activado, lavado y dopado, denominado COC-ADO.

Figura 3.1. Análisis termogravimétrico para masa residual de la muestra CUB y su forma derivada (DTG) en atmósfera de nitrógeno.

Figura 3.2. Análisis termogravimétrico para masa residual de la muestra SP y su forma derivada (DTG) en atmosfera de nitrógeno.

Figura 3.3. Análisis termogravimétrico para masa residual de la muestra MIX y su forma derivada (DTG) en atmosfera de nitrógeno.

Figura 3.4. Análisis FT-IR de las muestras SP, CUB, CUB-SP, COC-AL, COC-ADO.

Figura 3.5. Análisis FT-IR de las muestras COC-AL 1:3 y COC-ADO 1:3.

Figura 3.6. Análisis XRD de las muestras CUB-SP, COC-AL, COC-ADO y COC-AL 1:3.

Figura 3.7. Análisis Raman para la muestra CUB-SP, COC-AL, COC-ADO, COC-AL 1:3 y COC-ADO 1:3.

Figura 3.8. Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno de los electrocatalizadores COC-AL, COC-ADO, COC-AL 1:3 y COC-ADO 1:3.

Figura 3.9 Espectros XPS de alta resolución en las regiones C1s y O1s de la muestra COCAL 1:3.

Figura 3.10. Espectros XPS de alta resolución en las regiones C1s y O1s de la muestra COCADO 1:3.

Figura 3.11. Voltamperograma cíclico a 20 mV s^{-1} en 0.1M de KOH saturado con N_2 de las muestras: Pt-C, COC-AL, COC-ADO, COC-AL 1;3 y COC-ADO 1:3.

Figura 3.12. Curvas de polarización a 1600 RPM a una velocidad de escaneo de 5 mV s^{-1} en 0.1M de KOH de las muestras: Pt-C, COC-AL, COC-ADO, COC-AL 1:3 y COC-ADO 1:3.

Figura 3.13. Curvas de polarización a 5 mV s^{-1} a diferentes velocidades de rotación en 0.1M de KOH y gráficos Koutecky-Levich: Pt-C, COC-AL, COC-ADO, COC-AL 1:3 y COC-ADO 1:3.

Glosario

AFC: Alkalline Fuel Cell

AEMFC: Anion Exchange Membrane Fuel Cells

FC: Fuel cell

COVID-19: Enfermedad causada por el virus SARS-CoV-2

DRX: X-ray Diffraction

DTG: Derivative Thermogravimetry

RDE: Rotating Disk Electrode

EPP: Equipo de Protección Personal

FT-IR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy

XPS: X-ray photoelectron spectroscopy

SEM: Scanning Electron Microscope

NOM: Norma Oficial Mexicana

WHO: World Health Organization

PP: Polipropileno

PE: Polietileno

PEM: Proton Exchange Membrane

PEO-PPO-PEO: Oxido de polietileno-oxido de polipropileno-oxido de polietileno.

RPBI: Residuos peligrosos biológico infecciosos.

ORR: Oxygen Reduction Reaction

RSU: Residuos sólidos urbanos

TGA: Thermogravimetric Analysis

CV: Cyclic voltammetry

Resumen

Debido a su gran disponibilidad el uso de residuos biomásicos provenientes del *Sargassum* spp. Representa una gran alternativa para la generación de electrocatalizadores libres de metales para la RRO. Por otro lado, debido a la pandemia del COVID-19, el uso de cubrebocas dio lugar a cantidades residuales excesivas en los últimos años convirtiéndolos en una viable fuente de carbono para la síntesis de electrocatalizadores. En este estudio, se sintetizaron electrocatalizadores libres de metales nobles a partir de dos abundantes residuos: *Sargassum* spp. y cubrebocas de polipropileno. Para determinar las características de los materiales, se realizaron análisis fisicoquímicos mediante Espectroscopia Raman, Análisis Elemental CHNS-O, TGA, XRD y XPS. Asimismo, se utilizó el método BET para calcular el área superficial, que aumentó para el material COC-ADO ($386.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) en comparación con la muestra COC-AL 1:3 ($348.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Los materiales obtenidos son mesoporosos. El dopaje mejoró la respuesta electroquímica de los materiales en términos de densidad de corriente (j) y potencial de inicio (E_{onset}). Se observó que con la activación a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ y el dopaje con hidracina (COC-ADO) se obtuvo una densidad de corriente de 2.08 mA cm^{-2} . El cálculo de las constantes cinéticas de la reacción se determinó mediante un análisis de Koutecky-Levich que demostró su linealidad, y los cálculos revelaron que correspondía a una transferencia teórica de 2 electrones para las cuatro muestras sintetizadas. En general, el desempeño de los electrocatalizadores se atribuye a su área superficial, al contenido de nitrógeno, a los defectos topológicos y a las especies de nitrógeno presentes, lo que implica que estos materiales susceptibles de mejores pueden ser prometedores para aplicaciones en la generación de energía.

Abstract

Due to its great availability, the use of biomass residues from *Sargassum* spp. represent a great alternative for the generation of metal-free electrocatalysts for ORR. On the other hand, due to the COVID-19 pandemic, the use of coverslips resulted in excessive residual amounts in recent years making them a viable carbon source for the synthesis of electrocatalysts. In this study, noble metal-free electrocatalysts were synthesized from two abundant wastes: *Sargassum* spp. and polypropylene coverslips. To determine the characteristics of the materials, physicochemical analyses were performed by Raman Spectroscopy, CHNS-O Elemental Analysis, TGA, XRD and XPS. Also, the BET method was used to calculate the surface area, which increased for the COC-ADO material ($386.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) compared to the COC-AL 1:3 sample ($348.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). The materials obtained are mesoporous. Doping improved the electrochemical response of the materials in terms of current density (j) and onset potential (E_{onset}). It was observed that with activation at $500 \text{ }^\circ\text{C}$ and doping with hydrazine (COC-ADO) a current density of 2.08 mA cm^{-2} was obtained. The calculation of the kinetic constants of the reaction was determined by a Koutecky-Levich analysis which demonstrated its linearity, and the calculations revealed that it corresponded to a theoretical transfer of 2 electrons for the four synthesized samples. In general, the performance of the electrocatalysts is attributed to their surface area, nitrogen content, topological defects and the nitrogen species present, implying that these better amenable materials may be promising for applications in power generation.

INTRODUCCIÓN

El 11 de marzo de 2020, el director general de la Organización Mundial de la Salud (OMS), Tedros Adhanom Ghebreyesus, anunciaba la rápida propagación del coronavirus SARS-CoV-2 en el mundo, decretando una situación de carácter pandémico debido a la enfermedad nombrada COVID-19. En el último año, las consecuencias de esta pandemia han transformado la vida cotidiana del ser humano y su entorno, viendo afectada su calidad de vida al aplicar nuevos protocolos de higiene y cuidado personal especialmente en la población urbana. El uso de equipo de protección personal se tornó esencial para enfrentar el virus en los nosocomios [1]. Esta situación ha llevado al aumento desproporcionado de generación de Residuos Peligrosos Biológico-Infecciosos (RPBI) en los centros médicos. En algunas partes del país se ha registrado un aumento del 400% en la generación de RPBI [2].

De todos los residuos generados por las prácticas médicas, aproximadamente un 85% son desechos comunes no peligrosos, semejantes a la basura doméstica. El 15% restante se considera material peligroso que puede ser infeccioso, tóxico o radiactivo [3]. Uno de los RPBI más generados en la actualidad son las mascarillas o cubrebocas, que son utilizados tanto por el personal médico y gran parte de la población urbana y rural. Las mascarillas se han convertido en una herramienta fundamental para la defensa contra las afluencias de la pandemia causada por el COVID-19, causando el incremento desmesurado de este tipo de residuo hospitalario. La OMS estima que al mes el personal médico profesional a nivel mundial necesita alrededor de 89 millones de cubrebocas. Esto habría que sumarle las cantidades utilizadas por la población en general, este dato no ha sido posible calcularlo a nivel global. Se estima que, en México, una persona que labore 5 días por semana estaría desechando cerca de 1 kg de mascarillas cada 2 semanas [4]. En consecuencia, es posible encontrar cubrebocas desechados en calles, carreteras, campos, inclusive en ríos y mares. Es imprescindible realizar una adaptación a estas nuevas situaciones aplicando novedosas tecnologías para mitigar los índices de acumulación de residuos [5].

Por otro lado, México ha presentado afectaciones a nivel estatal que han dañado sus ecosistemas costeros en la zona Este de Quintana Roo, así como la zona Noreste del estado de Yucatán, dichas anomalías son causadas por el *Sargassum* spp. Un tipo de alga café proveniente de la familia de *Sargassaceae*, la cual se presenta en todos los océanos. Estos brotes de algas forman masas flotantes que se desplazan miles de kilómetros hasta llegar a un punto de anclaje [6]. Estos arribazones masivos han dañado el paisaje costero perturbando no solo de manera ambiental a especies marinas que pueden quedar atrapadas dentro del sargazo, si no que representan grandes derrames económicos por parte de los gobiernos estatales para su limpieza, así como también decadencia en la afluencia turística de este estado, siendo este un gran atractivo turístico a nivel mundial.

Este proyecto propone el aprovechamiento en conjunto de dos grandes problemas ambientales que requieren una solución urgente en el corto plazo tratándose de dos residuos de diferente origen: 1) cubrebocas y 2) residuos costeros del sargazo. Ambos son residuos que tienen diferentes tipos de disposición final, los cubrebocas son incinerados mientras que el sargazo es común encontrarlo encallado en las costas mexicanas o siendo transportado al relleno sanitario y en el peor de los casos, en tiraderos a cielo abierto. Aunque ambos residuos no comparten características similares debido a que uno es un polímero y el otro un residuo biomásico, ambos pueden ser aprovechados para la generación de energía en una sinergia de materiales precursores. Por lo tanto, se propone aplicar una copirólisis que permita aprovechar simultáneamente un residuo de origen biomásico con alto contenido de lignina y un residuo hecho principalmente de microfibras de plástico cuyo tiempo normal de degradación es muy prolongado, utilizar una activación con KOH, su posterior dopado con N₂ y su aplicación en celdas de combustible. Se incluye el análisis de sus propiedades fisicoquímicas aplicando técnicas de caracterización para determinar sus propiedades estructurales, superficiales y porosas, finalmente se determinará la actividad catalítica para la RRO en medio alcalino.

CAPITULO 1

ANTEDECENTES

1.1 Estadísticas de residuos en México.

La Norma Oficial Mexicana NOM-087-ECOL-SSA1-2002, define a los RPBI, como aquellos materiales generados durante los servicios de atención médica que contengan agentes biológico-infecciosos, y que puedan causar efectos nocivos a la salud y al ambiente [7]. Los RPBI contienen microorganismos que pueden ser perjudiciales a la población, principalmente al personal médico y pacientes en hospitales. Asimismo, existen riesgos patógenos, afectación al ambiente y la propagación de microorganismos farmacorresistentes [8]. Para el año 2019 a nivel nacional se registró un promedio de 107,055.547 toneladas en cuanto a recolección diaria de residuos [9]. Se estima que al año se generan aproximadamente 39 millones de toneladas. De los cuales el 15% es representado por los RPBI, alcanzando la cifra de 5 millones de toneladas generadas al año. Si bien estas cifras son altas, en los últimos 6 meses se vieron incrementadas exponencialmente en un 400%. Por lo que es posible estimar que se han generado cerca de 23 millones de toneladas en lo que va del año a causa de la contingencia del COVID-19. En la figura 1.1 se observa una comparación de la cantidad de toneladas generadas de RSU en el 2019 así como los RPBI generados durante se mismo año, contra los RPBI utilizados durante los últimos meses de la contingencia por COVID-19 [9].

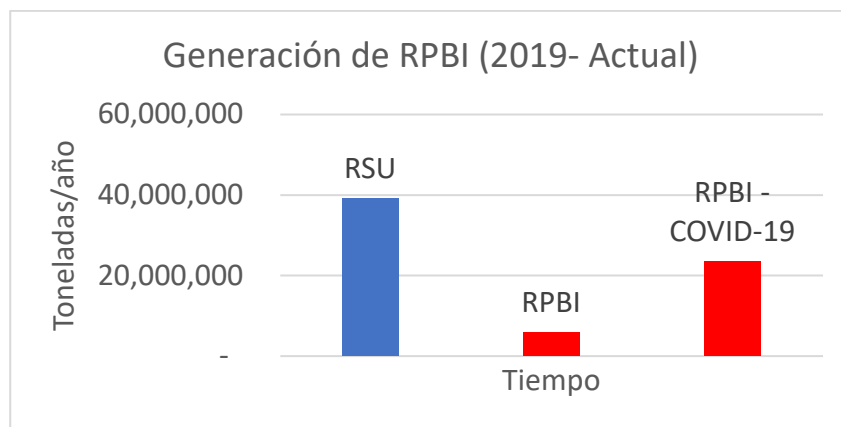


Figura 1.1. Generación de RPBI actualizado, modificado de Censo Nacional de Gobiernos Municipales y Demarcaciones Territoriales de la Ciudad de México 2019 [9].

1.1.1 Disposición de desechos

Acorde a la OMS los cubrebocas son considerados residuos farmacéuticos, dentro de los cuales se encuentran artículos de desecho, tales como cajas con frascos de vidrio o plástico, así como viales, tubos de conexión y guantes. De igual forma se encuentran productos como medicamentos expirados, derramados y contaminados, así como drogas y vacunas [10]. Por otra parte, en México, la Norma Oficial Mexicana NOM-087-ECOL-SSA1-2002, establece la clasificación de los RPBI de acuerdo a lo presentado en la Tabla 1.

Tabla 1.1 Clasificación de residuos hospitalarios en México.

Tipo de residuos	Estado físico	Envasado	Color
Sangre	Líquidos	Recipientes herméticos	Rojo
Cultivos y cepas de agentes infecciosos	Sólidos	Bolsas de polietileno	Rojo
Patológicos	Sólidos	Bolsas de polietileno	Amarillo
	Líquidos	Recipientes herméticos	Amarillo
Residuos no anatómicos	Sólidos	Bolsas de polietileno	Rojo
	Líquidos	Recipientes herméticos	Rojo
Objetos punzocortantes	Sólidos	Recipientes rígidos polipropileno	Rojo

Debido a que los cubrebocas son materiales desechables que contienen secreciones pulmonares, causadas por tos, estornudos o agentes infecciosos que puedan estar en la saliva, son considerados residuos no anatómicos. Con base en la NOM-087, los generadores de RPBI deben cumplir con las siguientes disposiciones oficiales para el correcto manejo de estas:

- a) Identificación de los residuos.
- b) Envasado de los residuos generados.
- c) Almacenamiento temporal.
- d) Recolección y transporte externo.
- e) Tratamiento.
- f) Disposición final.

En las disposiciones, A, B, C y D son generalidades aplicadas por el generador del residuo y deben ser cumplidas con las disposiciones correspondientes. Para su tratamiento, los RPBI, donde se clasifican los cubrebocas, deben ser tratados por métodos físicos o químicos que garanticen la eliminación de microorganismos patógenos y deben hacerse irreconocibles para su disposición final en los sitios autorizados [11].

La NOM-098-SEMARNAT-2002, define la incineración como, “cualquier proceso para reducir el volumen y cambiar la composición física, química o biológica de un residuo sólido, líquido o gaseoso, mediante oxidación térmica, en la cual todos los factores de combustión como la temperatura, el tiempo de retención y la turbulencia, pueden ser controlados a fin de alcanzar la eficiencia y los parámetros ambientales establecidos. Esta definición incluye el uso de la pirólisis. El tratamiento físico generalmente utilizado para los Residuos no anatómicos es el proceso de incineración, donde los residuos son calcinados a altas temperaturas (900 °C a 1200 °C) reduciéndolos a cenizas. Si bien este método es altamente efectivo para la destrucción de cualquier tipo de residuo de carácter biológico-infeccioso, produce altas emisiones de contaminantes tóxicos a la atmósfera, principalmente CO₂ los cuales son dañinos para la salud pública. Los residuos peligrosos biológico-infecciosos tratados e irreconocibles, podrán disponerse como residuos no peligrosos en sitios autorizados por las autoridades competentes [12].

1.2 Estructura del cubrebocas tipo tricapa

Principalmente, durante el desarrollo de esta investigación se trabajará con el cubrebocas tipo tricapa debido a su disposición en la población por cuestiones económicas y siendo el de más consumo en el planeta [13]. Debido a la situación actual del COVID-19, el aumento en uso de nano fibras poliméricas se vio incrementado principalmente por la manufactura de cubrebocas a nivel mundial. Los cubrebocas pueden ser fabricados con diferentes tipos de materiales poliméricos (poliestireno, polipropileno, polietileno, cloruro de polivinilo, tereftalato de polietileno, etc.) y compuestos metálicos, siendo el polipropileno (PP) el más utilizado [14]. En la figura 1.2 se observa la constitución del cubrebocas tipo tricapa, estos cubrebocas están conformados por una capa externa compuesta de PP no tejido con cualidades hidrofóbicas, usada para aislar el líquido rociado; una capa interna de PP con características hidrofílicas que absorbe la humedad liberada

por el usuario y una capa media de capacidad filtrante tipo Meltblown compuesta de microfibras de PP de entre un intervalo de 1-10 μm de diámetro tratadas con electretos que sirve como barrera contra los gérmenes. Esta capa filtrante puede ser de un ancho entre 100-1000 μm con una capa interna de PP con características hidrofílicas que absorbe la humedad liberada por el usuario [15].

A pesar de que el reciclaje parecería la mejor opción de eliminación de los cubrebocas, tal práctica no es fácil de realizar debido a la dificultad de una separación adecuada. Su principal obstáculo está asociado a un alto potencial biopeligroso.

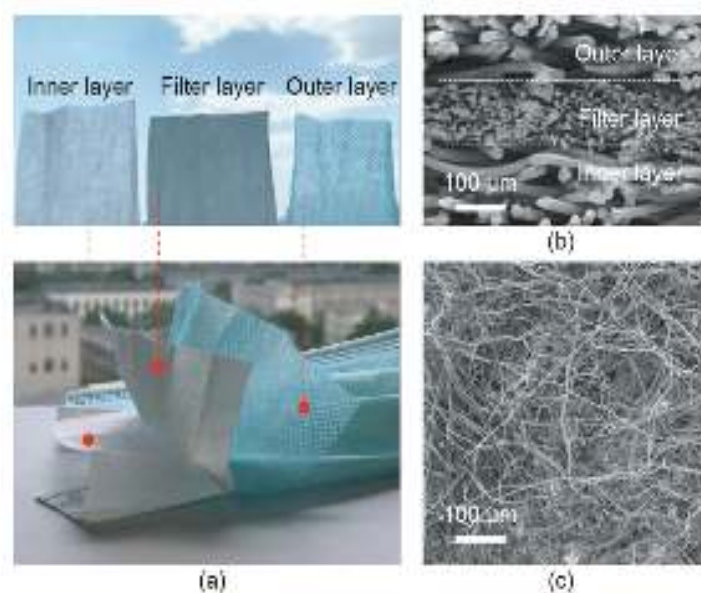


Figura 1.2. (a) Fotografía de la estructura típica de un cubrebocas tricapa; (b) un escáner con microscopio electrónico de barrido (MEB) revelando las tres capas que conforman un cubrebocas; (c) un MEB de las fibras que conforman el filtro tipo meltblow [15].

1.2.1 Características del polipropileno

La mayor parte de los cubrebocas desechables tipo tricapa están constituidos de polipropileno. Este es un material plástico simple que tiene un alto grado de contenido de hidrógeno y un alto poder calorífico (46 MJ/kg) en comparación con otros polímeros. Es un termoplástico formado por monómeros y una de sus características es que puede cristalizar fácilmente [16]. El PP representa el 30% de los polímeros producidos a nivel mundial. Es posible encontrar PP en un vasto número

de productos, así como de desechos generados por el ser humano. Desde etiquetas en refrescos, fibras en alfombras, en pañales, toallitas húmedas, telas de aislamiento térmico, juguetes para niños, productos médicos de protección, como los cubrebocas, etc. [17]. El PP es encontrado desde películas finas hasta películas multicapas debido a su capacidad de estiramiento, rigidez y alto punto de fusión. Su estructura química es de presentación simple, un grupo metilo localizado en la parte central de cada unidad de carbono, como se muestra en la figura 1.3 [18].

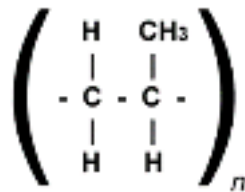


Figura 1.3. Monómero de propileno. El subíndice n representa el número de veces que se repite la unidad monomérica en una cadena de PP [18].

La destrucción térmica de productos constituidos principalmente por PP implica varios factores de riesgo como la contaminación del aire por la formación de sustancias tóxicas como las dioxinas [19]. Es por este motivo que se requieren métodos que permitan un mejor control de los subproductos de una combustión.

1.3 Pirólisis

La pirólisis es un proceso de degradación térmica en la que intervienen altas temperaturas en ausencia de oxígeno, obteniéndose productos durante el proceso de conversión en fase gaseosa, líquida y sólida. Dependiendo del tipo de materia prima empleada y los parámetros técnicos durante el proceso, se tendrá un producto de calidad y cantidad específica [20]. Los productos generados durante el proceso son sólidos ricos en carbono, compuestos orgánicos solubles en agua y liberación de gases no condensables. Existen factores fisicoquímicos que intervienen durante este proceso tales como: tiempo de residencia, velocidad de calentamiento, presión, entre otros, derivados de estas diferentes condiciones se puede obtener carbón, hidrocarburos condensables y gases. Las temperaturas aplicadas durante una pirólisis controlada están en un intervalo que van desde los 350 a los 900 °C. La pirólisis baja, media y alta depende de los intervalos de velocidad de calentamiento y el tiempo de residencia del material durante el proceso [21]. Para la producción de carbones, se debe incluir en el proceso una rampa de calentamiento lenta y determinar una

temperatura de reacción mayor a la del punto de carbonización del material precursor, generalmente ronda los 550 °C para los compuestos orgánicos. De lo contrario, el producto contendrá cantidades altas de oxígeno e hidrógeno, siendo térmicamente inestable. En la pirólisis, la rampa de calentamiento y temperatura final, serán los parámetros cruciales para definir un producto carbonoso y abundante [22].

Pirólisis baja o lenta

Durante este proceso la temperatura es incrementada lentamente en un intervalo de calentamiento que va de 0.1 a 1 °C para biocarbones. Como es un proceso en ausencia de oxígeno, se utiliza nitrógeno gaseoso, N₂, como gas de arrastre para desplazar la presencia de oxígeno. A los 100 °C el agua es removida. Mientras que a los 500 °C la biomasa comienza su descomposición, rompiendo los enlaces, seguido de la descomposición de carbohidratos, proteínas y lípidos, terminando el proceso, se producen residuos ricos en carbono [21].

Pirólisis media o rápida

Esta pirólisis se caracteriza por una alta rampa de calentamiento, alrededor de los 1000 °C y un tiempo menor de residencia, así como una alta transferencia de calor y un enfriamiento rápido de vapor generado durante el proceso. Durante este proceso la descomposición del producto se presenta antes de que la temperatura máxima sea alcanzada. La pirólisis rápida es una técnica ampliamente recomendada para producción de bioaceites, con contenidos bajos de azufre y nitrógeno, lo que es una ventaja para su fácil manejo [21].

Pirólisis alta o flash

Se busca alcanzar altas temperaturas de manera instantánea hasta llegar a temperaturas isotérmicas utilizando aumentos rápidos de temperatura de entre 10 a 20 °C/ms. Al alcanzar la temperatura deseada, que puede establecerse entre los 800 °C a 1000 °C donde se emplean tiempos de retención de segundos. La finalidad de la pirólisis flash es descomponer el material empleado en condiciones isotérmicas, siendo el bioaceite el producto predominante [23].

Copirólisis

Este método alternativo se basa en la mezcla de combustibles fósiles y renovables de distintos precursores que buscan la sinergia en un material resultante, ya sea un carbón, aceite o gas. Es primordial el balance de masas entre estos materiales para su debida correlación. Este método es empleado mayormente en la pirólisis de biomazas mezclada con materiales poliméricos con el fin de no solo aumentar el rendimiento y la calidad de los productos resultantes, sino también como una solución alternativa a la gestión de residuos, minimizando la reducción de estos y la dependencia de los combustibles fósiles [24]. La copirólisis de plásticos, ricos en hidrógeno (aproximadamente 14% en peso) como el PP junto con la biomasa ha recibido mucha atención en los últimos años porque representa una forma alternativa de convertir materiales derivados de celulosa (o lignina) y plástico en combustibles de alta calidad o productos químicos de alto valor agregado [25]. Además, también producen carbón y gas mejorados. El carbón producido está compuesto por una matriz que contiene todos los compuestos orgánicos de los desechos primarios y una cantidad importante de los productos condensados durante el proceso, dispersos en toda la estructura del carbón poroso [26]. Es importante mencionar que en la revisión bibliográfica realizada para la copirólisis de cubrebocas y sargazo no fue posible encontrar ninguna referencia en el tema. Este desarrollo representa una solución a una materia prima estacional como el sargazo y un residuo que llegó para quedarse en esta nueva normalidad.

1.4 Pirólisis del polipropileno

Diversos trabajos han sido realizados a través de la pirólisis del PP con resultados satisfactorios los cuales representan una base académica para el desarrollo de este trabajo de investigación. Los principales productos obtenidos de la pirólisis del PP son 59,70% de líquidos, 31,90% gases y 8,40 % residuos sólidos [27]. Este bajo rendimiento en la producción de sólidos no ha sido un factor limitante en su investigación. Marcilla *et al.* [28] realizaron un estudio de la influencia de diferentes catalizadores en la descomposición de mezclas de polipropilenos con otros tipos de plásticos para comparar su comportamiento en la descomposición térmica durante la pirólisis. Chung, Y.-H., & Jou, S. [29], produjeron nanotubos de carbono a partir de la pirólisis de PP en presencia de nanopartículas de hierro en el vacío mostrando una predominancia del hierro en las morfologías producidas a una temperatura de 700 °C con paredes múltiple de unos 16.5 a 40 nm de diámetro, pero a 900 °C las partículas de hierro superaron los 100 nm. Bhaskar *et al.* [30] realizaron tratamientos térmicos mezclando PP con polietileno y poliestireno en condiciones de pirólisis

programada para comprender la descomposición y evolución de los hidrocarburos bromados a partir de aditivos retardantes. Zhang *et al.* [31], sintetizaron nanotubos de carbono con un diámetro mayor de 160 nm mediante la descomposición catalítica de PP utilizando níquel como catalizador a temperaturas de 700 °C, afirmando que es factible utilizar PP como precursor para preparar nanotubos de carbono. Mishra *et al.* [32] utilizaron desechos de PP como precursor para la síntesis de nanotubos de carbono de pared múltiple, aplicando deposición de vapor de una sola etapa utilizando níquel como catalizador. Park *et al.* [33], compararon las condiciones atmosféricas y de vacío entre la pirólisis de plásticos de PP y productos combustibles útiles, así como la influencia de las temperaturas y rampas utilizadas.

Teóricamente, el PP está constituido principalmente de cadenas de átomos de carbono. Liu *et al.* [34] aplicaron pirólisis a una mezcla de óxido de polietileno-óxido de polipropileno-óxido de polietileno (PEO-PPO-PEO) los cuales resultaron un excelente precursor en el desarrollo de carbones porosos, obteniendo nano carbones con microporos abundantes para luego aplicarlo como catalizador en la RRO demostrando tener una alta actividad electroquímica debido a su alta área específica ($4279 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). En la revisión de la literatura respecto a la pirólisis específica de cubrebocas se encontró únicamente la referencia de Jung *et al.*, [35] quienes pirolizaron materiales de equipo de protección personal (EPP), dentro de los cuales se encuentran los cubrebocas. Aplicaron este método con el fin de obtener gas de síntesis e hidrocarburos C_{1-2} y utilizaron Ni como catalizador debido a su capacidad de deshidrogenación en la producción de H_2 . De igual forma se demostró que el CO_2 como gas de arrastre presentó resultados idénticos en los productos generados en comparación con el N_2 siendo el gas de purga convencional durante el proceso. Jung señala que, en comparación con los productos generados en la pirólisis de biomasa la formación de carbón en la pirólisis de residuos plásticos (por ejemplo, los EPP) será insignificante. Siendo los productos principalmente generados como gases y líquidos pirolizados. En la figura 1.4 se presentan las curvas de porcentaje de masa residual y su derivada (DTG), se observa como arriba de los 600 °C el porcentaje de masa residual es muy bajo ya que es menor al 5%. Este resultado indica que la elaboración de carbón utilizando este precursor es muy limitada por lo que una opción viable para incrementar su producción es integrando una fuente de biomasa al proceso, es decir, aplicando un proceso de copirólisis, el cual degradará térmicamente ambos precursores en ausencia de oxígeno.

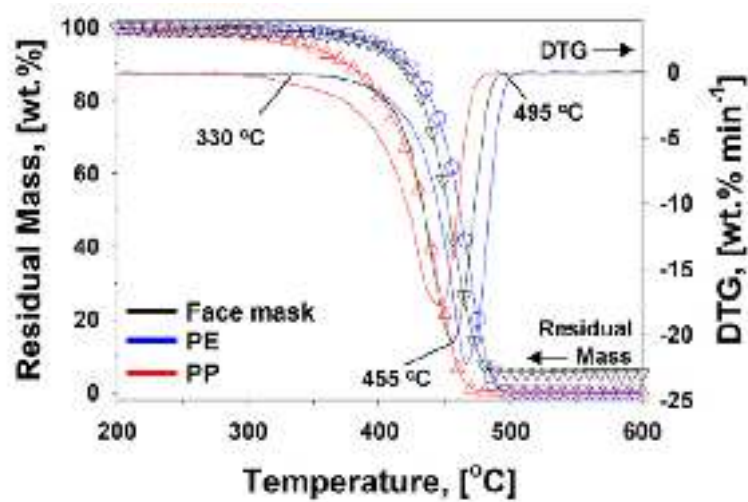


Figura 1.4. Curvas de pérdida de masa y DTG de cubrebocas, PP y PE de baja densidad a temperaturas entre 200 y 600 °C bajo un flujo de N₂ [35].

1.4.1 Polipropileno como fuente de carbono

El PP es un polímero saturado de cadena lineal de hidrocarburos que se caracteriza por su resistencia química y resistencia al calor, no se funde a temperaturas debajo de 160 °C, presenta dureza y rigidez lo cual lo hace ser uno de los polímeros preferidos dentro de la manufactura de los plásticos. Posee una alta una alta relación H/C_{eff} (C_{eff} , carbón efectivo), alto poder calorífico y bajo contenido de oxígeno, lo que lo convierte en una materia prima de hidrógeno ideal para la biomasa [36]. El incremento del uso de PP, así como de otros polímeros, ha causado el aumento excesivo de residuos a nivel mundial, por lo que una aplicación en una tecnología de conversión de energía sería una solución a este problema. Actualmente, la conversión de energía a base de residuos ha sido una forma inteligente de combatir no solo la demanda energética en el mundo, si no la problemática de la disposición final de los residuos de diversos desechos generados por el hombre. Por lo tanto, la pirólisis es la técnica adecuada para adentrarse en los rubros de minimización de residuos a gran escala. Su aplicación en la elaboración de cubrebocas ha incrementado exponencialmente los volúmenes generados de estos residuos debido a la pandemia del COVID-19 por lo que su procesamiento y conversión en un material con alto valor agregado como lo es un carbón obtenido de la pirólisis combinada con otra fuente de biomasa altamente disponible lo convierten en un material primario para el desarrollo de electrodos involucrados en la RRO [36]. Además, es importante mencionar que la aplicación de pirólisis rápida para descomponer

polímeros, en este caso PP, puede proporcionar como derivación tres diferentes tipos de productos: carbón, gas o aceite. En este trabajo se emplea el carbono resultante de este proceso térmico para el desarrollo de carbonos porosos auto-dopados (self-doped porous carbons) [37]. Dependiendo del material precursor empleado y la técnica de síntesis empleada, el carbón será friable/débil y de baja densidad o un carbón firme/duro y de alta densidad [38]. Actualmente se buscan nuevas fuentes precursoras químicas, este estudio se enfocará en el uso de RPBI, específicamente en los cubrebocas tipo tricapa que están conformados en un 100% de polipropileno no tejido.

1.5 *Sargassum* spp.

El *Sargassum* spp. es una gran fuente de biomasa altamente disponible considerada un grave problema ambiental. Se trata de una macroalga del género *Phaeophytaeae* de la familia *Sargassaceae*, del tipo alga café contiene una composición en peso promedio de 14.33% de humedad, 6.55% de proteínas, 1.90% de lípidos, 18.50% de cenizas, 58.72% de carbohidratos y 17% de fibra [39]. De igual forma contienen sustancias bioactivas en su composición como proteínas, lípidos, polisacáridos, polifenoles, entre otros grupos hidroxilo como las aminas y amidas contenidas en aminoácidos. [40]. Estas características bioactivas lo hacen una especie de sargazo con buenas particularidades para la absorción de metales. Las algas *Sargassum* spp. se presentan como una clase grande y diversa de algas de color café dorado que van desde pequeñas formas filamentosas hasta grandes y complejas ramificaciones de algas esqueleto fibroso y una matriz amorfa, que está unida al esqueleto fibroso a través de enlaces de hidrógeno [41]. Se calcula que la producción de *Sargassum* spp. ha rebasado cantidades mayores a los 16 millones de toneladas [42]. En la figura 1.5 se observan los grupos funcionales de una muestra de *Sargassum* spp. realizada mediante espectroscopia de rayos infrarrojos por transformada de Fourier o FT-IR [43]. Se observan los grupos hidroxilo y señales que ameritan la presencia de aminoácidos en las regiones entre los 3000 y 3700 cm^{-1} . Esto implicaría un alto contenido en compuestos de nitrógeno lo cual representa una particularidad con buenas características para ser utilizado como un precursor en la síntesis de carbón con contenidos de enlaces de nitrógeno [43].

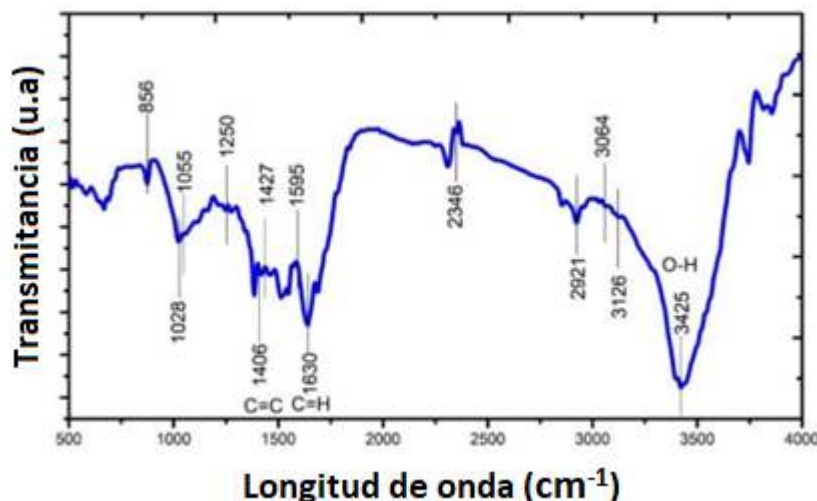


Figura 1.5. Espectro FT-IR del *Sargassum* spp. [44].

1.5.1 Pirólisis del *Sargassum* spp.

Se han demostrado en diversas ocasiones que el *Sargassum* spp. es un buen precursor para la generación de biocarbones. Yu *et al.* [45] realizaron la síntesis de biocarbones a partir de algas a una temperatura de 800 °C para luego activar con KOH, obteniendo un biocarbon con una alta área superficial arriba de 2073 m² g⁻¹. Huang *et al.* [46] realizaron la síntesis de biomasa con algas a 700 °C, 800 °C y a 1000 °C, determinaron una temperatura adecuada de 900 °C durante 2 horas en atmosfera de N₂, la muestra obtenida fue lavada a 2 mol L⁻¹ de HCl, teniendo como resultado un catalizador con excelente actividad catalítica para la RRO. Xiaopeng *et al.* [47] aplicaron pirólisis al *Sargassum* spp. a 600 °C por un periodo de 3 h bajo flujo continuo de N₂ (600 mL min⁻¹) con una rampa de calentamiento de 5 °C min⁻¹; posteriormente realizaron una activación usando KOH obteniendo como resultado un área superficial de 3251.42 m² g⁻¹ y un tamaño de poro de 2.77 nm.

1.6 Activación química con KOH

La activación química ha demostrado aumentar el área superficial del carbón drásticamente, así como una alteración en la distribución de microporos. Los agentes de activación más utilizados en la actualidad son el KOH y NaOH que están basados en hidróxidos alcalinos que generan alta porosidad [48]. El proceso de activación elimina a los átomos de carbono más reactivos de la estructura causando un aumento en el área de la superficie y la porosidad con el fin de absorber moléculas de diferentes tamaños [49]. Da Paixão Cansado *et al.*, [50], demostraron una activación

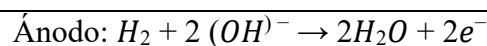
química con KOH exitosa en mezclas de polímeros (PET y PAN) con una alta área superficial entre 1206 y 2828 m² g⁻¹, un volumen de microporos de entre 0.35 y 1.38 cm³ g⁻¹ y un tamaño del poro entre 0.84 y 1.17 nm.

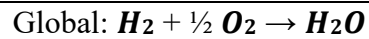
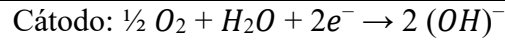
1.7 Electrocatalizadores para la Reacción de Reducción de Oxígeno

El conjunto membrana-electrodo (MEA, membrane electrode assembly) se encuentra en el interior de la celda de combustible. Está formado por la membrana polímero-electrolito (típicamente Nafion), la capa de difusión de gas (GDL, gas diffusion layer) y la capa catalítica (CL, catalyst layer). Todos los fenómenos que rigen el funcionamiento global de una celda de combustible se producen en la CL. Siendo la parte más activa de la celda debido a que en este sitio ocurren las reacciones electroquímicas que transportan electrones, protones, reactivos y productos [51]. También se desarrollan las reacciones de oxidación del hidrógeno y de reducción del oxígeno, que implican complejos procesos de transporte y carga. La combinación de estos tres componentes es necesaria para activar el electrocatalizador y permitirle un rendimiento óptimo; sin embargo, hay varios problemas asociados al rendimiento de la CL, como la aglomeración de la fase activa como resultado de la adición de ionómero, entre otros [52].

Una celda de combustible (CC) es considerada una aplicación tecnológica competente frente a las crisis energéticas actuales, su eficiencia puede alcanzar hasta un 90% donde la RRO juega un papel fundamental [53]. El proceso de funcionamiento de una AEMFC (celdas de combustible de membrana de intercambio aniónico alcalinos) se representa en la figura 1.6. Las AEMFC son técnicamente equivalentes a las PEMFC (celdas de combustible de membrana de intercambio de protones), con la diferencia clave de que la membrana sólida es una AEM alcalina en lugar de una PEM ácida. El anión OH⁻ es transportado desde el cátodo hasta el ánodo por una AEM en una AEMFC, lo que es lo contrario de la dirección de conducción del H⁺ en una PEMFC. En la tabla 2 se muestran las reacciones involucradas en el proceso de funcionamiento de una AEMFC.

Tabla 1.2 Reacciones involucradas en las celdas tipo AEMFC.





Aunque ambos sistemas son similares, el uso de una AEM proporciona un entorno de celda de pH alcalino, por lo que la AEMFC tiene algunas ventajas potenciales sobre la antigua tecnología PEMFC. Entre estas ventajas destacan los siguientes: una mejora de la catálisis de reducción de oxígeno, lo que permite el uso de catalizadores menos costosos, sin Pt o sin metales del grupo platino (PGM); una gama más amplia de materiales de celdas y de las pilas de combustible; una gama más amplia de combustibles distintos del hidrógeno puro; y una gama más amplia de química de polímeros menos costosos (no se requieren materias primas fluoradas) [54].

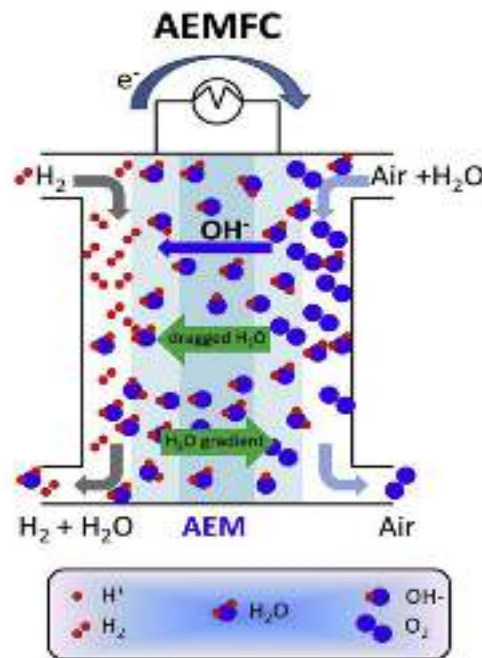


Figura 1.6. Diagrama de una celda de combustible tipo AEMFC [54].

La reacción de reducción del oxígeno (ORR, Oxygen Reduction Reaction) es también la reacción más importante en procesos cruciales como la respiración biológica y los sistemas de conversión de energía, como las celdas de combustible. La ORR en soluciones acuosas se produce principalmente por dos vías: la vía directa de cuatro electrones de O₂ a H₂O, y la vía indirecta de dos electrones de O₂ a peróxido de hidrógeno (H₂O₂). En disolventes apróticos no acuosos y en

soluciones alcalinas, también se puede producir la vía de reducción de 1 electrón de O₂ a superóxido (O₂⁻). Por otro lado, el mecanismo de 2e⁻ produce H₂O₂ como agente mediador de la reacción. La formación de peróxido de hidrógeno es indeseable puesto que puede dañar la membrana que conduce los protones en la celda, provocando el "cruce" de los electrones del ánodo al cátodo y perjudicando el rendimiento de la batería. Por lo tanto, el curso de acción deseado para llevar a cabo la ORR es el que implica una transferencia de 4e⁻ [55]. Los mecanismos de reacción de la ORR en medio alcalino se presentan en la tabla 1.3.

Tabla 1.3. Comparación de los mecanismos de la RRO en medios ácido y alcalino.

Reacción directa de 4e ⁻ : O ₂ + 2 H ₂ O + 4e ⁻ → 4OH ⁻
Reacción de dos etapas de 2e ⁻ : O ₂ + H ₂ O + 2e ⁻ → HO ₂ ⁻ + OH ⁻ HO ₂ ⁻ + H ₂ O + 2e ⁻ → 3OH ⁻

El desarrollo de electrocatalizadores para esta reacción es uno de los desafíos científicos que se presentan para mejorar la actividad catalítica. Debido a esto, los objetivos primordiales en las tecnologías de CC son la investigación de nuevos catalizadores, su estabilidad y el mejoramiento de su actividad catalítica, sin olvidar la disminución de costos. Actualmente el catalizador para la RRO más utilizado es el Pt. Sin embargo, el uso del Pt implica un alto costo de inversión y una disponibilidad limitada. Por este motivo, investigaciones a nivel mundial buscan nuevas tecnologías en el desarrollo de catalizadores libres de Pt para una aplicación sustentable en CC. Un electrocatalizador para la RRO debe poseer los siguientes requerimientos para un desempeño óptimo: alta actividad catalítica (entre 100 a 1300 mA mg⁻¹ para catalizadores comerciales Pt/C), alta conductividad eléctrica, alta estabilidad electroquímica (no se oxida a altos potenciales de electrodo), alta estabilidad química (el electrocatalizador no debe oxidarse ni corroerse por incidencia de O₂ o protones), composición estructural óptima (área superficial específica alta, pequeño tamaño de partícula, alta porosidad y distribución uniforme de las partículas de catalizador sobre el soporte), morfología favorable del catalizador (pueden ser en forma esférica, nanofibra, nanotubo, núcleos, etc.) fuerte interacción entre la partícula del catalizador y la superficie del soporte (interacción física entre la partícula y el soporte, así como interacción electrónica entre el

soporte y el Pt para adsorber átomos de O₂), y buena estabilidad catalítica (depende de todos los factores óptimos previos) [56].

1.8 Dopado con nitrógeno

El procedimiento de dopado de carbones es una técnica de inserción de heteroátomos a la estructura molecular de un carbón sintetizado, alterando sus propiedades fisicoquímicas presentado un alta área superficial y tamaño de poro haciéndolo un proceso ideal en la electroquímica. La fuerte basicidad del carbono dopado con N facilita la adsorción del O₂ y la descomposición de las especies del H₂O₂, aumentando así la actividad catalítica. También se encontró que los átomos de carbono adyacentes a los dopantes de nitrógeno poseen una densidad de carga positiva sustancialmente alta para contrarrestar la fuerte afinidad electrónica de los átomos de nitrógeno [57].

Los átomos de nitrógeno o los grupos funcionales que lo contienen están principalmente unidos a los bordes de la red del carbono de manera análoga a los óxidos de la superficie, ya sea en forma de grupos amino o nitrilo. Es posible encontrarlos insertados dentro de los planos basales en sustitución de átomos de C en forma de nitrógeno N-cuaternario o N-piridinico y estructuras de tipo N-pirrolíca. El tipo y la distribución de los grupos dependen en gran medida de la temperatura de la síntesis debido a la diferente estabilidad térmica de los mismos. Los tratamientos a baja temperatura dan como resultado la formación de lactamas, amidas y aminas, mientras que los tratamientos a alta temperatura favorecen la inserción de átomos de nitrógeno dentro de la red del carbono en forma de grupos funcionales de nitrógeno cuaternario, piridina, pirrol y N-óxidos de piridina [58]. Es actualmente, un punto muy discutible cuál de estas cuatro configuraciones es realmente responsable de la actividad ORR en carbonos dopados con N. La literatura sugiere que el N-pirrolíco y el N-óxido de piridina son los menos responsables de la actividad de la ORR, por el contrario, el N-grafítico y el N-piridina son más activos para la ORR debido a su estructura electrónica favorable para la división del enlace O-O [59]. Sin embargo, gran parte de la comunidad científica ha llegado a la conclusión que una configuración N-piridina es la causa principal de un aumento en la actividad electrocatalítica de la ORR [60]

Es por ello que la técnica de dopado ha generado gran beneficio entre las técnicas para el aumento de actividad catalítica para la RRO. Además, cada enlace entre un carbono y un heteroátomo es un enlace polar; como resultado, la adición de nitrógenos, fósforos, azufres y boros a una matriz de

carbono mejora la polaridad de la superficie, favorece las propiedades semiconductoras y mejora el comportamiento mecánico y eléctrico de los materiales de carbono [61]. El mayor rendimiento electrocatalítico y la mayor durabilidad de estos materiales se debe principalmente a la unión covalente del heteroátomo catalíticamente activo a la estructura de carbono, en contraposición a la unión física que se encuentra en los electrocatalizadores soportados sobre carbono [62]. B. Escobar *et al.* realizó el dopaje con nitrógeno de biocarbones obtenidos del *Sargassum spp.* teniendo como resultado una densidad de corriente de 4.78 mA cm^{-2} muy cercana a valores del material comercial 20% Pt/Vulcan que tiene una densidad de corriente de 5.6 mA cm^{-2} [63].

1.9 Hipótesis

Carbones activados con KOH y dopados con N pueden ser sintetizados a partir de la copirólisis de residuos hospitalarios y el *Sargassum spp.*, y pueden ser empleados como electrocatalizadores para la ORR. Su actividad es comparable a la del catalizador comercial de 20% Pt/Vulcan en celdas de combustible de intercambio aniónico (AEMFC).

1.10 Objetivo general

Estudiar la actividad catalítica para la ORR de carbones dopados con N obtenidos de la copirólisis de los residuos hospitalarios y del *Sargassum spp.* para ser comparados con el desempeño del catalizador comercial 20% Pt/Vulcan en aplicaciones de celdas de combustible de intercambio aniónico (AEMFC).

1.11 Objetivos específicos

- Evaluar las propiedades fisicoquímicas de los carbones dopados con N.
- Establecer una correlación entre las propiedades fisicoquímicas de los carbones dopados con su actividad catalítica para la RRO.
- Determinar su estabilidad electroquímica para su aplicación en electrodos para la RRO en medio alcalino.

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Materiales y reactivos

Para el proceso de activación química se utilizó el KOH (90%, Sigma Aldrich), alcohol etílico grado industrial (99.9%) y HCl (38%, Sigma Aldrich). Para el proceso de dopado se empleó hidracina (64–65%, Sigma Aldrich).

2.2 Síntesis de electrocatalizadores

2.2.1 Preparación de la muestra de materia prima de cubrebocas con *Sargassum* spp.

Se emplearon cubrebocas nuevos y estériles tipo tricapa de polipropileno, primero se les retiró el elástico, posteriormente se cortaron en pequeños cuadros de 5 cm² aproximadamente para su fácil manejo y fueron colocados en un horno de secado a 80 °C durante 24 horas para remover cualquier indicio de humedad. Para la molienda del material, se utilizó un molino de cuchillas marca Bran Bender. El polvo de cubrebocas fue etiquetado como CUB. En la figura 2.1 se observa el esquema del proceso de preparación de la muestra CUB.

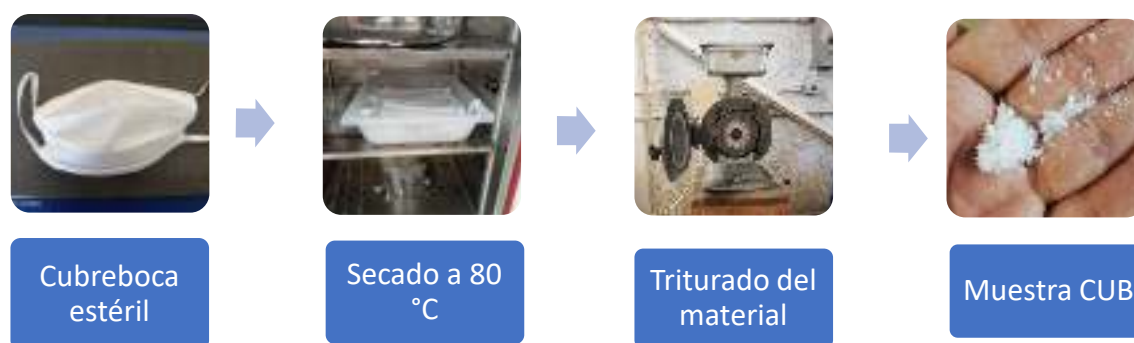


Figura 2.1. Esquema del proceso de triturado de la muestra de cubrebocas de polipropileno, CUB.

El sargazo utilizado fue obtenido en las costas del Estado de Quintana Roo, fue lavado con abundante agua para remover los remanentes de arena. Se dejó secar a 80 °C durante 24 horas. La muestra se molió y fue tamizada con malla No. 80 (0.177 μ) hasta obtener un polvo fino color marrón, muestra SP. En un vaso de precipitado se mezclaron las muestras CUB y SP en una relación 1:1 en peso (10 g cada uno). En la figura 2.2 se muestra cada uno de los procesos de la muestra, la cual fue denominada MIX.



Figura 2.2. a) Muestra CUB (10 g) y sargazo SP (10 g). b) Muestra de cubrebocas mezclado con sargazo, MIX.

2.2.2 Copirólisis y activación.

A la muestra MIX se le realizó una copirólisis a 500 °C, esta temperatura fue determinada de acuerdo a los análisis de TGA de ambas muestras, donde se observó que alrededor de 430 °C se presenta la descomposición y degradación de la muestra CUB y a 550 °C la del sargazo [64]. Por este motivo, se consideró a los 500 °C como la temperatura adecuada para el proceso ya que a una temperatura mayor el PP comienza su proceso total de degradación obteniéndose una cantidad mínima de carbón. Algunos autores mencionan que el PP logra acelerar el proceso de pirólisis de algunas algas, así como inhabilitar la liberación de NH_3 . Para el proceso de copirólisis se utilizó un horno tubular modelo Linderg BlueM, marca Thermo Scientific con una rampa de 10 °C min^{-1} en una atmósfera de nitrógeno con un flujo de 150 cc min^{-1} .

Adicionalmente se realizó un proceso de copirólisis *in situ* usando como agente activante KOH de la siguiente manera: 20 g de MIX se mezclaron con KOH en una relación 1:2 en peso y se colocaron en un vaso de precipitado con 750 ml de H₂O. Dicha mezcla fue colocada en una parrilla de calentamiento a 90 °C con agitación a 550 RPM durante 1 hora. Posteriormente, el producto fue filtrado y secado por 24 h a 80 °C para remover humedad remanente. Las muestras obtenidas se presentan en la figura 2.4 a). A continuación, la muestra fue copirólizada en un horno tubular a 500 °C con rampa de 10 °C min⁻¹ en atmosfera de N₂ con flujo de 150 cc min⁻¹. Se obtuvieron 9.49 g de co-carbón activado, el cual posteriormente fue lavado en solución de 2M HCl colocando 100 ml de HCl por cada gramo de co-carbón activado. La solución fue calentada a 90 °C y puesta en agitación a 300 RPM durante 1 h. La muestra fue denominada COC-AL, figura 2.4 b).

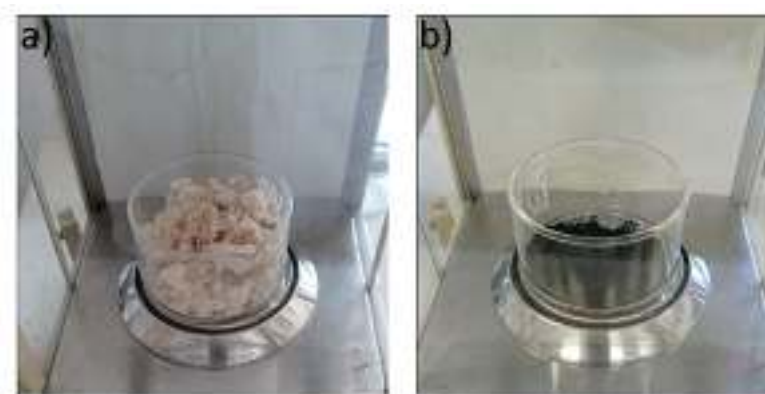


Figura 2.4. a) Mezcla para copirólisis activada in-situ y b) Co-carbón activado y lavado, denominado COC-AL.

2.2.3 Dopaje con nitrógeno

Se utilizaron 76 mg de la muestra activada COC-AL, la cual se colocó en una autoclave de acero inoxidable totalmente sellado para el proceso de dopaje utilizando 10 ml de hidracina monohidratada como precursor de nitrógeno, que luego se introdujo en un horno de mufla tipo Vulcan marca Neytech a una temperatura de 180 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C durante un periodo de 24 horas. La muestra obtenida fue lavada con agua y filtrada con bomba de vacío hasta alcanzar pH neutro. Posteriormente, la muestra se secó en horno a una temperatura de 70 °C durante 8 horas. Esta muestra fue denominada COC-ADO. Las muestras COC-ADO 1:3 y COC-AL 1:3 fueron sintetizadas bajo la misma metodología salvo las proporciones en peso 1:3.

2.3 Técnicas de caracterización fisicoquímica

2.3.1 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier

Se realizó un análisis FT-IR en un equipo Tensor II de la marca Bruker. La medición fue realizada en modalidad de transmitancia, mediante la técnica de ATR (reflectancia total atenuada) con punta de cristal de diamante y un láser de diodo. Se aplicaron parámetros de resolución a 4 cm^{-1} en un intervalo de 500 a 4000 cm^{-1} con un barrido de 32 scans y aplicación en software OPUS. Este análisis permite estudiar la química de la superficie de los compuestos desde un enfoque cualitativo para la identificación estructural de compuestos; así como análisis de carácter cuantitativo para identificar la absorptividad molecular, longitud del haz y la concentración de la muestra [65].

2.3.2 Análisis Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA) se realizó en un equipo Perkin Elmer TGA 800. Este análisis permite conocer las reacciones de descomposición térmica del material, la velocidad de calentamiento e influencia de la temperatura en la muestra. Para la obtención de la curva se utilizó una muestra de cubrebocas sin ningún tipo de alteración o proceso termoquímico en condiciones térmicas de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. El TGA es una técnica para el estudio de las reacciones de descomposición comúnmente empleada en biomásas y polímeros, determina las condiciones de los parámetros cinéticos, como la energía de activación, así como la temperatura necesaria para su degradación y su velocidad de calentamiento [66].

2.3.3 Análisis elemental CHNS-O

El análisis elemental CHNS-O se realizó en un equipo Organic Elemental Analyzer Flash 2000 marca Thermo Scientific en función del software Eager Xperience. Para el proceso de medición se utilizaron 2 gramos de muestra en una capsula de estaño junto con 10 mg de V_2O_5 (pentaóxido de vanadio). Con la finalidad de cuantificar la cantidad de carbono, hidrogeno, nitrógeno y de azufre que pueda contener la muestra en su estado más habitual. El equipo permite identificar la pureza y estructura del compuesto sintetizado, y en conjunto, estos análisis pueden determinar algunas propiedades de los carbones [67].

2.3.4 Difracción de Rayos X

El análisis de difracción de Rayos X (XRD) se realizó en un equipo D2A Phaser marca Bruker. Para el análisis se utilizó un portaobjetos de silicio de bajo fondo, con parámetros de medición de un ángulo 2θ inicial de 10° a un ángulo final de 100° y un incremento de 0.01 cada 0.4 segundos. Esta técnica nos determina la formación de carbón, permitiendo observar una aproximación a la fase de la estructura cristalina obtenida. El resultado del análisis proporciona información sobre la estructura molecular y atómica de la muestra [68].

2.3.5 Espectroscopia Raman

El análisis de espectroscopia Raman se realizó en el equipo Thermo Scientific modelo DXR Raman Microscope. Éste se encuentra equipado con un láser de fuente de luz infrarroja de longitud de onda de 633 nm en función con el software OMNIC para Dispersive Raman 9.3.32. Para el análisis de la muestra se utilizó un objetivo de 50X en un intervalo de 200 a 35000 cm^{-1} con un láser con potencia de 1 mW bajo un tiempo de exposición de 5 segundos y 50 scans. Esta técnica analítica provee imágenes espectroscópicas molecular ópticas no destructivas y no invasivas con análisis informáticos [69].

2.3.6 Fisisorción y adsorción con N_2

El análisis de fisisorción y adsorción con N_2 se rige bajo el método BET que permite determinar el área superficial, tamaño y forma del poro de un sólido basándose en la adsorción de un gas inerte a baja temperatura. Estos parámetros pueden alterar fundamentalmente su desempeño y características del material muestra. Dicho análisis fue realizado en un equipo Quantachrome NOVA touch Gas Sorption.

2.3.7 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) se basa en el efecto fotoeléctrico en el que un átomo absorbe un haz de energía de una fuente de rayos X. A continuación, se expulsa un núcleo de valencia con energía utilizando su energía cinética. Debido al estrecho intervalo de fotoelectrones generados por el sólido, el método XPS es muy selectivo con la superficie. El equipo utiliza un analizador semiesférico concéntrico para determinar las energías de los fotoelectrones que salen de la muestra, dando lugar a un espectro con una sucesión de picos de fotoelectrones. La

energía de enlace de los picos de cada elemento es única. Las áreas de los picos pueden utilizarse para identificar la composición de la superficie de un material. El estado químico del átomo emisor puede modificar ligeramente la forma de cada pico y la energía de enlace. El XPS es la técnica de análisis de superficies más utilizada debido a que puede aplicarse a una amplia gama de materiales y proporciona valiosa información cuantitativa y de estado químico de la superficie del material estudiado [70].

2.3.8 Caracterización electroquímica

Par el proceso electroquímico de las muestras se utilizó una estación de trabajo computarizada por el equipo VSP BIO-Logic Science Instrument acoplado a un accesorio de disco rotatorio.

Se realizaron voltamperometrías cíclicas (VC) y lineales (VL) para determinar la densidad de corriente de las muestras COC-AL y COC-ADO. Donde se empleó 10 mg de dichas muestras para luego agregarles 10 μL de Nafion® y 1 mL de 2-isopropanol, posteriormente se colocaron en un baño de ultrasonido durante 30 minutos para generar una tinta catalítica para cada muestra. Las tintas catalíticas se obtuvieron depositándolas en un electrodo de carbón vítreo de 5 mm de diámetro. Se realizaron cuatro depósitos de alícuotas de 2.5 μL con intervalos de 10 minutos de sonicado entre cada depósito para homogeneizar la muestra hasta alcanzar 10 μL de tinta catalítica depositados en el electrodo para luego realizar un acoplamiento en rotación a 700 rpm a temperatura ambiente para cada muestra. Las mediciones se hicieron en una celda de tres electrodos usando 100 mL de 0.1 M KOH como electrolito, un electrodo de calomel saturado y un contra electrodo de platino alambre, como electrodo de referencia y contraelectrodo, respectivamente, en una ventana de potencial de -0,25 V a 1 V vs. un electrodo de calomel saturado (SCE). Previa a la medición empleada, se realizó una activación con 40 ciclos de voltamperometría cíclica en un electrolito 0.1 M KOH saturado con N_2 a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} .

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Análisis termogravimétricos

En la figura 3.1 se presentan los resultados obtenidos mediante TGA y la derivada de la masa (DTG) de la muestra CUB, a partir de este análisis se obtuvo información útil relacionada con las etapas de pérdida de peso durante la descomposición del material. Se observa una primera etapa que inicia a partir de los 220 °C señalando el comienzo de la descomposición de la muestra CUB hasta alcanzar su punto más bajo alrededor del 4% de pérdida de peso a los 425 °C. De los datos obtenidos, es claro que la degradación del PP ocurre entre los 220 °C y los 425 °C mientras que una pérdida de peso de casi el 96% ocurre de los 425 a los 700 °C, este comportamiento ha sido descrito en la literatura para el PP. La DTG presenta una inflexión cerca de los 400 °C mostrando el punto de degradación final de la muestra. Se observa que el rendimiento de la muestra es muy bajo alcanzando alrededor del 3% de masa residual después de los 400 °C.

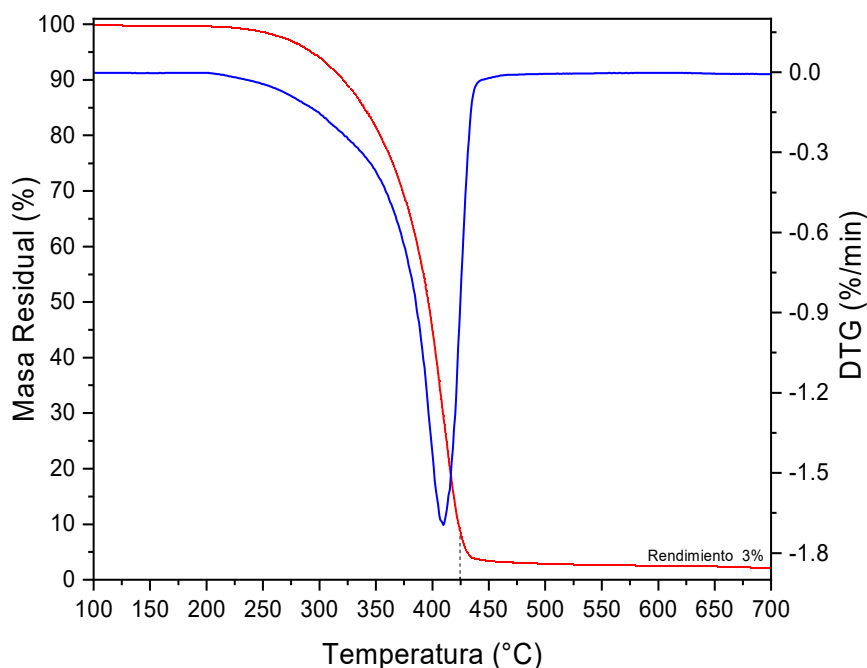


Figura 3.1. Análisis termogravimétrico de la masa residual de la muestra CUB y su derivada (DTG) en atmósfera de nitrógeno.

3.1.1 Análisis termogravimétrico al *Sargassum* spp. (SP).

De acuerdo con la curva obtenida, los cambios en este residuo se identificaron en cuatro etapas: en la Etapa I (entre 50 y 150 °C) se produjo la evaporación del agua [71]. Luego, entre 150 y 250 °C (Etapa II), se produjo la descomposición progresiva de los componentes volátiles, lo que resultó en la pérdida de peso y la formación de productos pirolíticos; en esta etapa, la materia primaria también se despolimerizó y vitrificó [72]. La desvolatilización y la pérdida de masa de varios compuestos orgánicos (ácido carboxílico, especies fenólicas, metano y CO₂) se observaron en Etapa III (entre 250 y 550 °C) [73]. Finalmente, la tendencia a la pérdida de peso continúa en Etapa IV (a temperaturas superiores a 550 °C). La DTG presenta una inflexión cerca de los 280 °C mostrando el punto de degradación final de la muestra, como se observa en la figura 3.2.

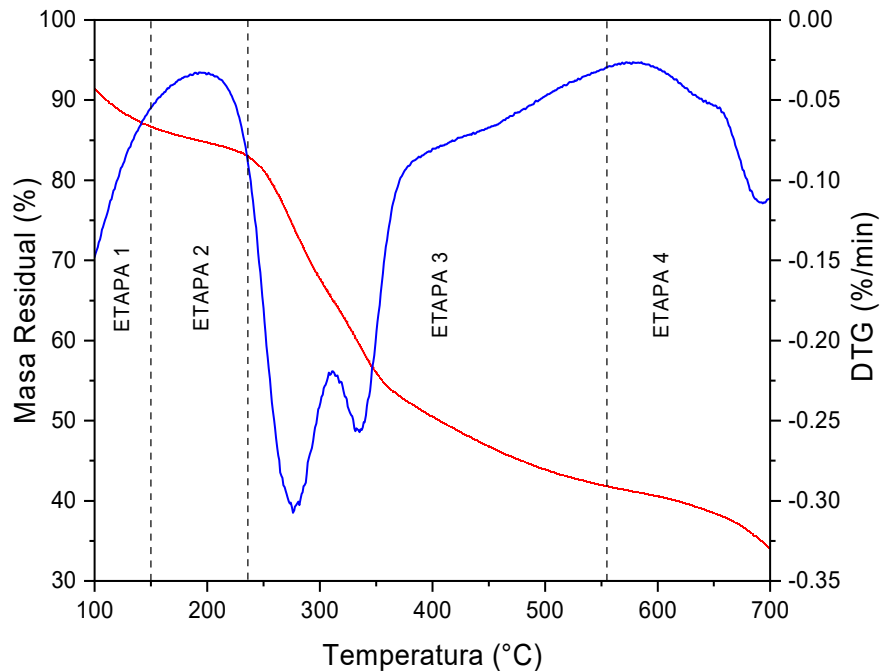


Figura 3.2. Análisis termogravimétrico para masa residual de la muestra SP y su derivada (DTG) en atmosfera de nitrógeno.

3.1.2 Análisis Termogravimétrico (TGA) a la muestra MIX.

La muestra MIX presenta un comportamiento térmico similar a la muestra CUB. Teniendo 2 etapas de descomposición, siendo la etapa I en 250 °C donde comienza a la degradación de la muestra hasta llegar a su punto más bajo de descomposición alrededor de 475 °C para la etapa II. La DTG

presenta una inflexión cerca de los 440 °C mostrando el punto de degradación final de la muestra con un 5% de pérdida de masa residual como se observa en la figura 3.3.

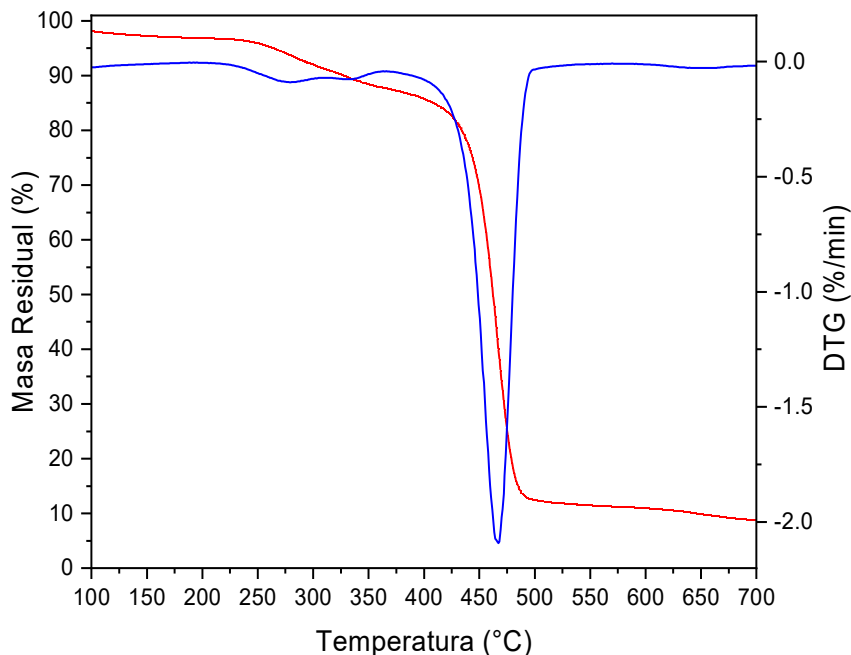


Figura 3.3. Análisis termogravimétrico para masa residual de la muestra MIX y su forma derivada (DTG) en atmósfera de nitrógeno.

3.2 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)

En la figura 3.4 se presentan los análisis FTIR de las muestras SP, CUB, CUB-SP, COC-AL, COC-ADO. En el espectro SP, se observa cerca de los 3500 cm^{-1} un estiramiento perteneciente a los grupos amina o hidroxilo debido a la presencia de enlaces de hidrógeno de gran densidad, la banda es de tamaño amplio, principalmente constituida por radicales hidroxilos. Entre 2500 cm^{-1} y 2000 cm^{-1} se encuentra picos bajos asignados a las vibraciones de estiramiento del C-H. Las bandas cerca de 1750 cm^{-1} y 1250 cm^{-1} corresponden al grupo carboxílico y del enlace OH respectivamente. Las bandas entre 1250 cm^{-1} y 1000 cm^{-1} son bandas atribuidas a los grupos oxigenados de ácidos carboxílicos, alcoholes y éteres. La banda entre 100 cm^{-1} y 400 cm^{-1} , correspondiente a vibraciones del azúcar. La muestra CUB presenta señales en el espectro característicos del PP. Se observan 3 grupos de bandas; un movimiento de flexión entre $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ del enlace $-\text{CH}_3$, movimientos de tensión del enlace C-C entre $1350\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ y, por último, movimientos de tensión

correspondientes a los enlaces C-H a 2900 cm^{-1} . En el caso de la muestra compuesta por el cubrebocas y el sargazo, CUB-SP, es decir, el co-carbón obtenido del proceso de pirólisis se observa un pequeño pico cerca de 3000 cm^{-1} señalando grupos C-H. Se presentan bandas en relación con el grupo C=O, así como también un pico estrecho en 1300 cm^{-1} señalando la presencia de grupos C-O.

Por último, se tiene la muestra COC-AL para el co-carbón activado y lavado con HCL, donde se presentan un pico en 2900 cm^{-1} señalando grupos C-H. Unas pequeñas señales cerca de 2100 cm^{-1} señalando enlaces triple carbono. Las bandas cerca de 1750 cm^{-1} y 1250 cm^{-1} corresponden al grupo carboxílico y del enlace OH respectivamente. Se presenta una banda amplia entre 1000 a 2000 cm^{-1} en referencia al grupo C=O. Así como varios picos en 1250 , 1450 y 1750 cm^{-1} en relación con los grupos C-O y C=O.

Desde el punto de vista de la copirólisis, se observa como la muestra COC-AL presenta picos característicos del PP alrededor de 2900 cm^{-1} y de los 1400 cm^{-1} [74]. En relación a la muestra SP, se distingue la banda del H_2O en 3300 cm^{-1} la cual no se presenta en el co-carbón resultante, pero presenta picos característicos de un biocarbon sintetizado con *Sargassum* spp. como precursor en los 900 cm^{-1} y 1800 cm^{-1} [43]. Este comportamiento entre las dos fuentes de biomasa sugiere que el proceso de copirólisis desarrolla uniones químicas favorables en los materiales precursores.

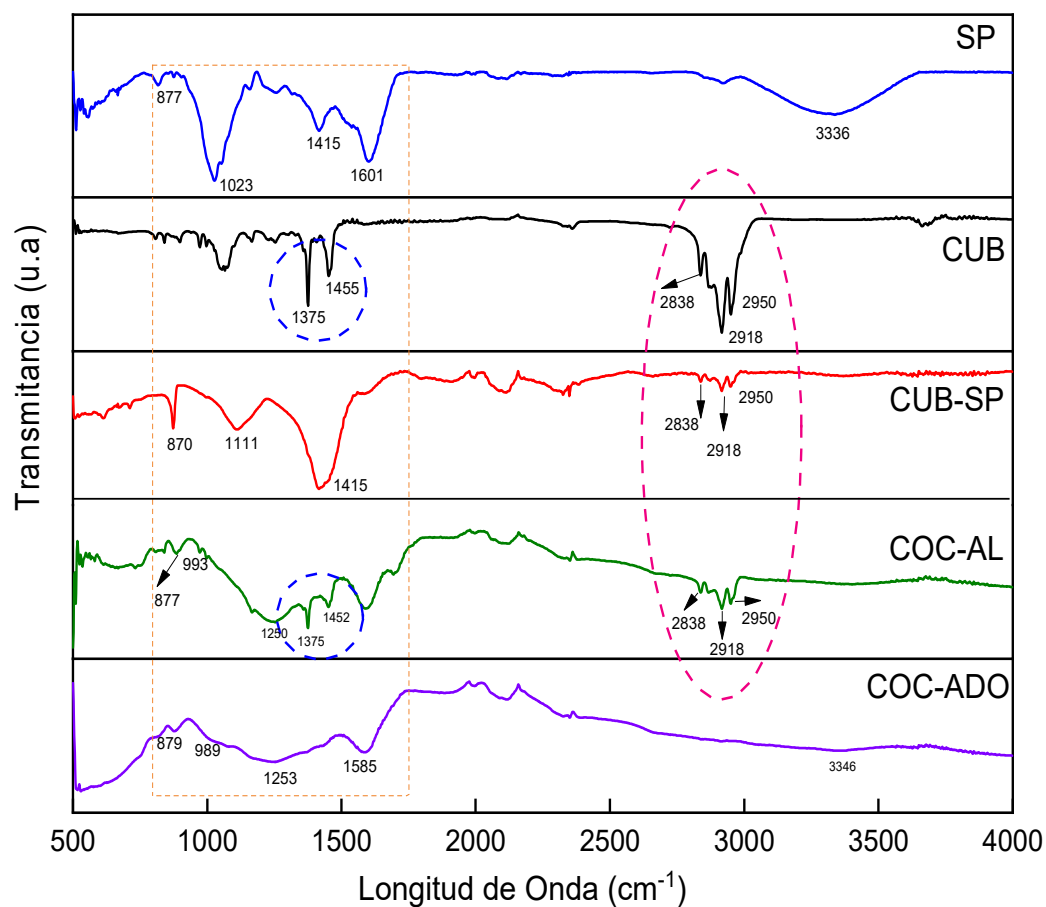


Figura 3.4. Análisis FT-IR de las muestras SP, CUB, CUB-SP, COC-AL, COC-ADO.

El análisis FTIR a la muestra COC-AL 1:3 presenta señales entre 1900 y cerca de 2100 cm^{-1} señalando enlaces triple carbono. Desde el punto de vista de la copirólisis, se observa como la muestra COC-AL 1:3 presenta picos característicos del PP alrededor de los 1400 cm^{-1} [74]. Por otro lado, la muestra COC-ADO 1:3 presenta señales similares a la muestra COC-AL 1:3 estando presente la señal del PP en 1400 cm^{-1} demostrando señales constantes en las muestras, así como los picos característicos de un carbón. Las muestras se presentan en la figura 3.5.

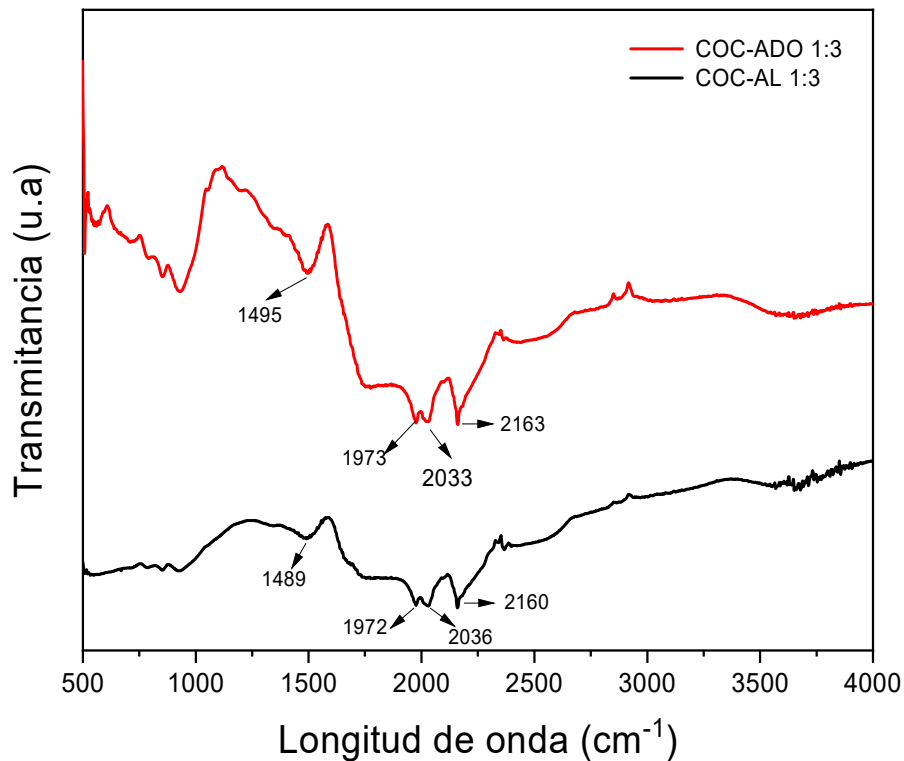


Figura 3.5. Análisis FT-IR de las muestras COC-AL 1:3 y COC-ADO 1:3.

3.3 Análisis XRD

Los análisis de difracción de Rayos X de las muestras CUB-SP, COC-AL, COC-ADO, COC-AL 1:3 y COC-ADO 1:3 se presentan en la figura 3.6. Las muestras COC-ADO, COC-AL 1:3 y COC-ADO 1:3 confirman su naturaleza amorfa presentando un ancho pico a $2\theta = 24^\circ$ correspondiente al plano C (002), que indica la presencia de C amorfo que consiste en C aromático desordenado [75]. La muestra COC-AL presenta un ligero pico a $2\theta = 44.5^\circ$ correspondiente al plano C (100) normalmente asignado a la estructura grafitica del carbono [76]. También se atribuye a la estructura formada por átomos de carbono con hibridación sp^2 [77]. En lo que respecta a la muestra COC-ADO, esta presenta una naturaleza amorfa, comportamiento característico de los carbones con tratamiento térmico a bajas temperaturas [78].

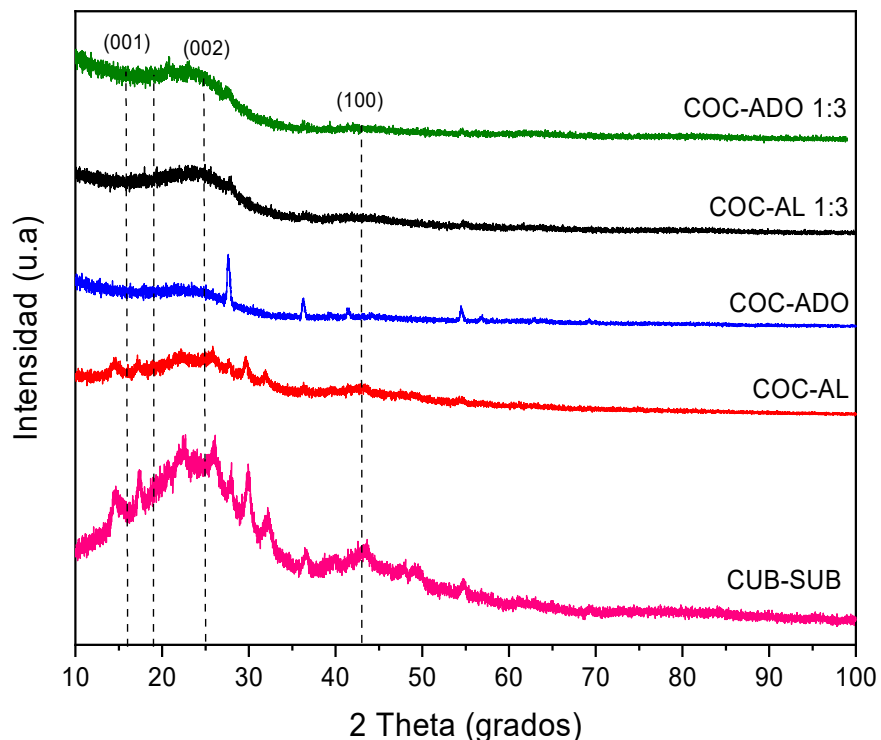


Figura 3.6. Análisis XRD de las muestras CUB-SP, COC-AL, COC-ADO y COC-AL 1:3 y COC-ADO 1:3.

3.4 Espectroscopia Raman

En la figura 3.7 se presentan los espectros Raman generados para las muestras CUB-SP y COC-AL donde se observan como ambas muestras presentan bandas D y G características de materiales carbonosos. La banda D en 1320 cm^{-1} está relacionada con el desorden del carbono sp^3 y se encuentra ampliamente ligada al número de impurezas de carbón presentes en el co-carbón. La banda G en 1583.63 cm^{-1} se encuentra asociada con los estiramientos de enlace C-C del tipo grafito de hibridación sp^2 la cual determina la estructura geométrica de los carbonos [79]. La relación de intensidad relativa de los dos picos, I_D/I_G , se usa para evaluar el grado de desorden de los carbonos amorfos que indica la cantidad de defectos que pueda contener un carbón sintetizado [80]. La muestra CUB-SP presenta una relación I_D/I_G de 1.15 mientras que la muestra COC-AL presenta una relación I_D/I_G de 0.97 al haber una disminución en la relación se infiere que cuanto menor sea la relación I_D/I_G menor será la concentración de defectos. La muestra COC-AL 1:3 y COC-ADO

1:3 presentan las bandas D (1337 cm^{-1}) y G (1584 cm^{-1}) características de materiales carbonosos y con una relación I_D/I_G de 0.84.

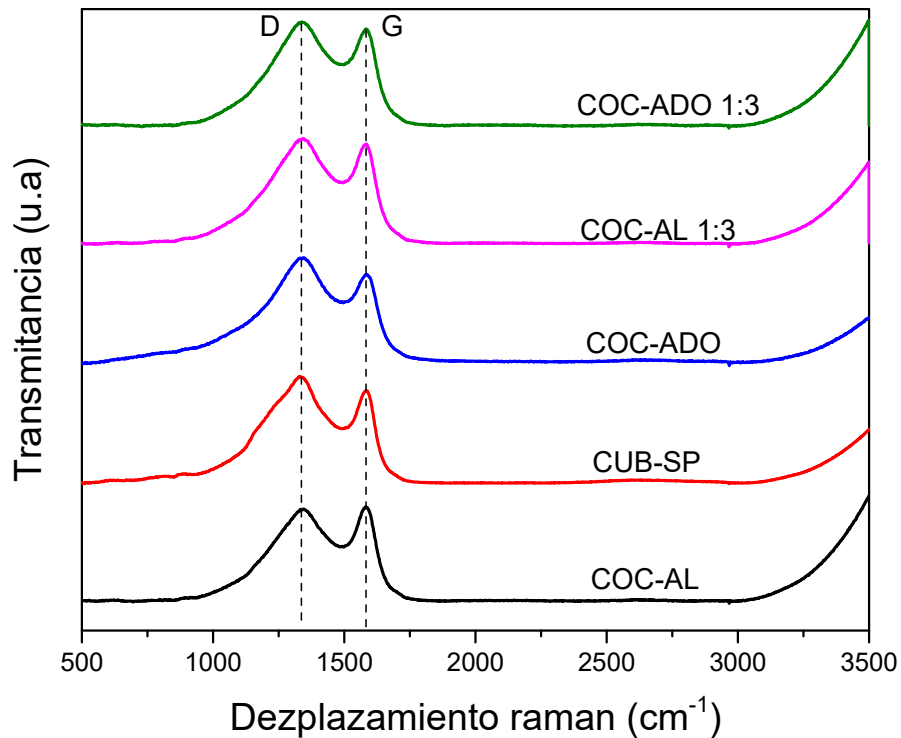


Figura 3.7. Análisis Raman para la muestra CUB-SP, COC-AL, COC-ADO, COC-AL 1:3 y COC-ADO 1:3.

3.5 Análisis elemental CHNS-O

En la tabla 3.1 se presentan los resultados del análisis elemental de las diversas muestras obtenidas, los cuales fueron realizados por triplicado y se presentan los promedios del porcentaje en peso (wt %). La muestra CUB presentó un 84.6% de C y 14.4% de H. Esta cantidad de hidrógeno está relacionada con la co-pirólisis de la biomasa y los materiales con alta relación H/C_{eff} (carbón efectivo) como el PP, los cuales presentan efectos sinérgicos en la producción de hidrocarburos aromáticos, olefinas y carbón [24]. Además, es conocido que los plásticos poseen abundantes cantidades de hidrógeno (13-14%) y un contenido relativamente bajo de oxígeno [76]. No se registró contenido de N y S en la muestra debido a que no son elementos del PP ($(C_3H_6)_n$).

La muestra SP mostró un contenido de N de 0.76% en comparación con otras investigaciones, así como el S que se encontraba en alrededor del 1% [64]. El contenido de C se encuentra en 35.99% siendo aceptable para la vegetación típica cuyos valores oscilan entre el 30 y 50%.

La muestra CUB-SP presenta un contenido de C del 44.01%, se observa una disminución en el contenido de H al 2.06% comparada con la muestra CUB debido a la presencia del PP. Se observa una nula cantidad de N, debido a la eliminación del N presente en la fuente de biomasa por el proceso de pirólisis.

En cuanto a la muestra COC-AL, los índices de N y S se encuentran por debajo del 1% siendo lo estimado para un biocarbón base SP [64]. El contenido de C aumenta hasta el 76% habiendo un balance y aumento entre la combinación de los materiales precursores empleados en el co-carbón. El H aumentó a 4.5% partiendo de 0% en perspectiva con el material precursor SP, pero disminuye considerablemente en comparación del PP teniendo este 14%.

Para COC-ADO se observó un contenido de N de 2.59%, esto representa un incremento respecto a la muestra COC-AL debido al dopaje con hidracina. El contenido de C e H muestran una ligera disminución en referencia a la muestra COC-AL, indicando que el dopaje no afecta considerablemente y el S se presenta en cantidades muy bajas con 0.02%. La muestra COC-AL 1:3 presenta un alto contenido de C con 98.4% mientras que el H se presenta en poca cantidad con 2.23% y una nula cantidad en referencia al N y el S. La muestra COC-ADO 1:3 presenta 72.3% de C con bajo índice de H con 2.49%, mientras que los índices de N y S contabilizan un 3.6% y 3.5%, respectivamente, este comportamiento es atribuido al dopaje con hidracina.

En la tabla 3.1 se presenta el análisis elemental CHNS-O para todas las muestras sintetizadas.

Tabla 3.1. Análisis elemental CHNS-O de las muestras realizadas por triplicado.

Muestra	N (wt%)	C (wt%)	H (wt%)	S (wt%)
CUB	0	84.62	14.43	0
SP	0.76	35.99	0	1
CUB-SP	0	44.01	2.06	1.75

COC-AL	0.60	76.03	4.51	0.10
COC-ADO	2.59	74.31	2.57	0.02
COC-AL 1:3	0	98.47	2.23	0.28
COC-ADO 1:3	3.66	72.34	2.49	3.54

3.6 Fisisorción y adsorción de N₂

El área superficial específica (S_{BET}) se calculó empleando la ecuación BET. Acorde a la literatura, el carbón pirolizado de polipropileno posee un área superficial reportada de entre 100 a 200 m² g⁻¹ dependiendo de la rampa de calentamiento durante su pirólisis [81], mientras que el carbón pirolizado del *Sargassum* spp. registra en la literatura un área superficial de 34 m² g⁻¹ [63]. La muestra COC-AL registró un área superficial de 354.21 m² g⁻¹ esto demuestra que el proceso de activación con KOH favorece la formación de poros. El análisis de la muestra activada con KOH, lavada con HCl y dopado con hidracina, COC-ADO, presentó un área superficial específica de 386.208 m² g⁻¹. De igual forma, se presenta la isoterma de la muestra COC-AL 1:3, la cual se activó con KOH se obtuvo un área superficial de 348.90 m² g⁻¹. La muestra COC-ADO 1:3 presento un área superficial específica de 375.14 m² g⁻¹. Las propiedades texturales de las muestras fueron examinadas mediante las isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno y pueden observarse en la figura 3.8, los valores obtenidos para el diámetro de poro y el volumen del poro se encuentran en la tabla 3.2.

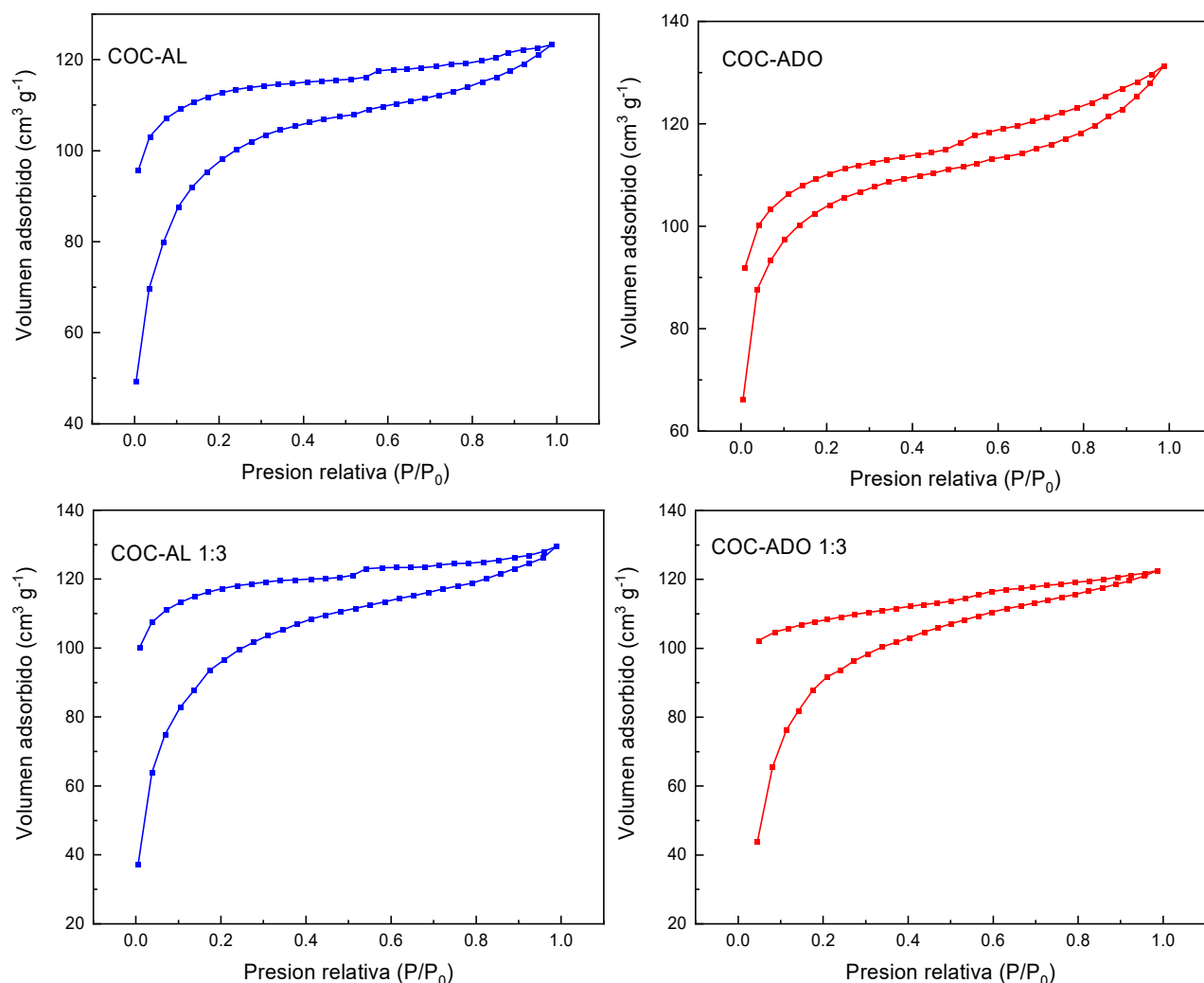


Figura 3.8. Isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno de los electrocatalizadores COC-AL, COC-ADO, COC-AL 1:3 y COC-ADO 1:3.

Tabla. 3.2. Propiedades texturales obtenidas a partir de las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno de los electrocatalizadores.

Muestra	Diámetro de poro promedio (nm)	S_{BET} (m² g⁻¹)	Volumen de poro (cm³)
COC-AL	4.725	354.210	0.018
COC-ADO	4.337	386.208	0.038
COC-AL 1:3	4.315	348.909	0.019
COC-ADO 1:3	4.570	375.140	0.025

3.7 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos (XPS)

Se realizó un análisis XPS a los electrocatalizadores para conocer su composición química y estructura molecular superficial. En la figura 3.9 se presenta el espectro de XPS obtenido para la evaluación de enlaces químicos y composición elemental de la superficie de los electrocatalizadores de la muestra COCAL 1:3. El carbono es el elemento que está presente en mayor concentración en la superficie de todas las muestras seguido del oxígeno. Realizando la deconvolución del espectro correspondiente al carbón C1s se encontraron picos con energía de enlace de 284.5, 285.5, 286.7, 287.9 y 289.4 eV correspondientes a los tipos de enlace C=C, C-C, C-O, C=O y O-C=O respectivamente. En conjunto con el pico de mayor intensidad en 284.8 eV puede indicar la existencia de estructura gráfica, así como lo reportado para carbón de origen de biomasa tratado a altas temperaturas. De igual manera presenta un pico correspondiente a la energía de enlace de oxígeno en 533.1 eV asociado principalmente a enlaces C-O [83],[82].

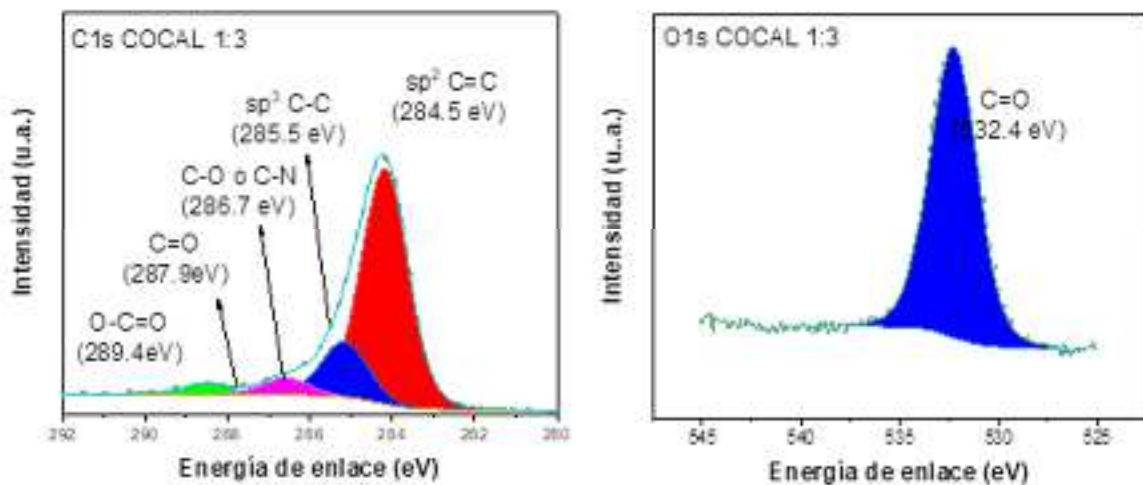


Figura 3.9 Espectros XPS de alta resolución en las regiones C1s y O1s de la muestra COCAL 1:3.

Realizando la deconvolución del espectro correspondiente al carbón C1s en la muestra COCADO 1:3, como se observa en la figura 3.10, se encontraron picos con energía de enlace de 284.5, 285.5, 286.6, 287.8 y 289.1 eV correspondientes a los tipos de enlace C=C, C-C, C-O, C=O y O-C=O

respectivamente. En conjunto con el pico de mayor intensidad en 284.5 eV puede indicar la existencia de estructura grafitica, así como lo reportado para carbón de origen de biomasa tratado a altas temperaturas. De igual manera presenta un pico correspondiente a la energía de enlace de oxígeno en 532.8 eV. asociado principalmente a enlaces C-O [83],[82].

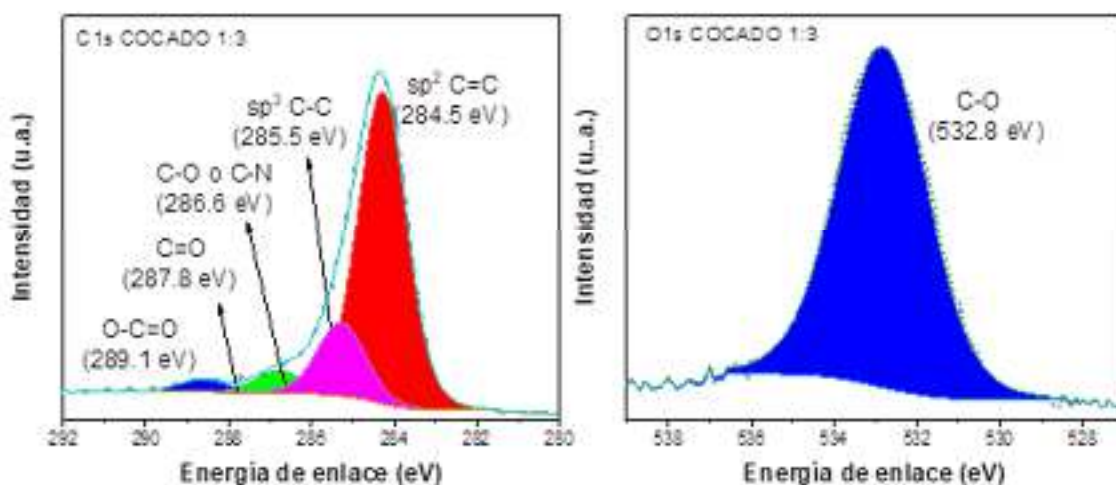


Figura 3.10. Espectros XPS de alta resolución en las regiones C1s y O1s de la muestra COCADO 1:3.

3.8 Voltamperometría cíclica (VC)

Se realizó la prueba de VC en las muestras COC-AL, COC-ADO, COC-AL 1:3 y COC-ADO 1:3 en comparativa con el catalizador comercial 10%Pt-Vulcan (Pt-C) como se observa en la figura

3.11. En la muestra Pt-C se aprecia el comportamiento característico de oxidación y reducción. Se observa la región de oxidación del hidrógeno con un par de picos en el rango de potencial entre 0 y 0.4 V/RHE originados por la adsorción/desorción de hidrógeno y relacionados a la actividad del plano cristalino (110) del Pt [84] y en el intervalo de potencial de 0.8 a 1.1 V/RHE la región de formación de óxidos de Pt asociados a la actividad del plano cristalino (111) [85]. Se localiza también la región de doble capa entre 0.4 y 0.7 V/RHE. En contraparte, las muestras COC-AL, COC-AL 13, COC-ADO y COC-ADO 1:3 presentan un comportamiento capacitivo y no se observan picos que denoten reacciones redox en una ventana de potencial de 0.0 a 1.2 V/RHE. La forma de la curva es semi-rectangular lo que indica que el efecto de doble capa electroquímica es predominante en la interfase electro-electrolito de estos electrocatalizadores. Este tipo de comportamiento ha sido descrito para carbones de origen biomásico como los obtenidos a partir del *Sargassum* spp. [86],[87]. La densidad de corriente obtenida para estos electrocatalizadores fue de entre 0.5 y 0.7 mA cm⁻².

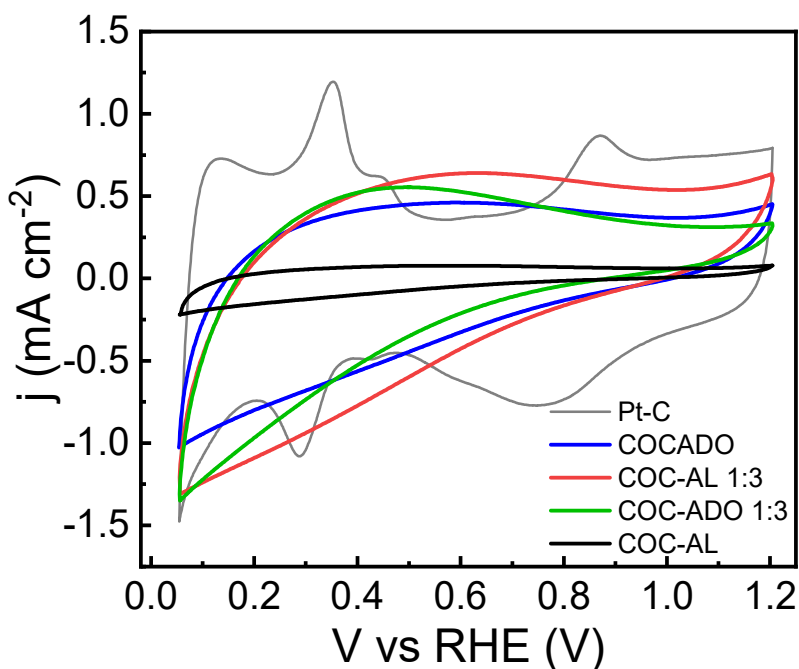


Figura 3.11. Voltamperograma cíclico a 20 mV s⁻¹ en 0.1M de KOH saturado con N₂ de las muestras: Pt-C, COC-AL, COC-ADO, COC-AL 1;3 y COC-ADO 1:3.

3.9 Voltamperometría lineal (VL)

Se realizaron dos ciclos de VL a 1600 rpm a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} , midiéndose las corrientes capacitivas con los datos correspondientes a la actividad catalítica para la RRO para las muestras Pt-C, COC-AL y COC-ADO, figura 3.12. La curva de polarización típica del catalizador comercial se observa en la señal de Pt-C, con un potencial inicial de 1.059 V/RHE y una densidad de corriente de 5.48 mA cm^{-2} (0.2 V/RHE). La muestra COC-ADO alcanzó una densidad de corriente cercana a los 1.96 mA cm^{-2} (0.2 V/RHE) con un potencial de inicio de 1.840 V/RHE, mientras que la muestra COC-AL registro 1.33 mA cm^{-2} (0.2 V/RHE) con un potencial de inicio de 0.840 (0.2 V/RHE). Los parámetros electroquímicos determinados en medio alcalino están resumidos en la tabla 3.3.

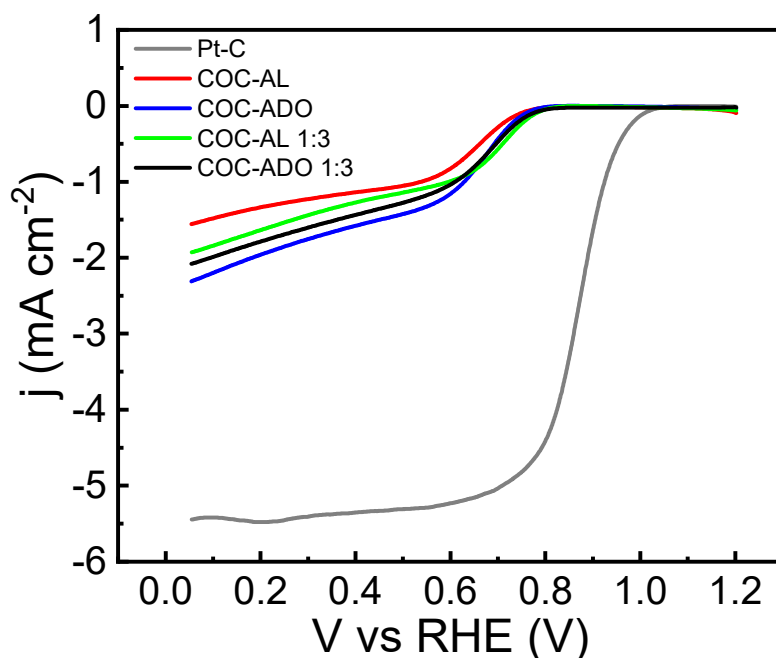


Figura 3.12. Curvas de polarización a 1600 RPM a una velocidad de escaneo de 5 mV s^{-1} en 0.1 M de KOH de las muestras: Pt-C, COC-AL, COC-ADO, COC-AL 1:3 y COC-ADO 1:3.

Tabla 3.3. Parámetros electroquímicos de los co-carbones sintetizados en comparación con el electrocatalizador comercial.

Muestra	Densidad de corriente a 0.2V vs RHE a 1600 RPM	Potencial de inicio (V vs RHE)	Potencial de media onda E1/2 (V vs RHE)
Pt-C	5.48 mA cm^{-2}	1.059	
COC-AL	1.33 mA cm^{-2}	0.840	
COC-ADO	1.96 mA cm^{-2}	1.840	
COC-AL 1:3	1.33 mA cm^{-2}	0.840	
COC-ADO 1:3	1.96 mA cm^{-2}	1.840	

Pt-C	5.48	1.090	0.870
COC-AL	1.33	0.840	0.652
COC-ADO	1.96	0.833	0.653
COC-AL 1:3	1.92	0.917	0.702
COC-ADO 1:3	2.08	0.903	0.680

3.10 Koutecky-Levich

En la figura 3.13 a) se muestran las curvas de polarización del catalizador comercial Pt-C a varias velocidades de rotación, donde se observa el comportamiento característico del platino sobre carbón Vulcan con una densidad de corriente de hasta 5.48 mA cm^{-2} (0.2 V vs RHE) a 1600 RPM. Se observan tres regiones características: i) región cinética de 1.2 a 0.94 V/RHE , correspondiente al potencial de inicio de la RRO; ii) región de control mixto entre 0.94 y 0.75 V/RHE , zona de transferencia de electrones y transporte de masa y, iii) región controlada por transporte de masa entre 0.7 a 0 V/RHE . Se observa que la densidad de corriente aumenta con el incremento de la velocidad de rotación, lo cual es de esperarse debido a la disminución de la resistencia de la capa límite en el disco [88]. Mientras que en la figura 3.13 b) se presentan la gráfica de Koutecky-Levich en un intervalo de potencial de 0.75 a 0.90 V/RHE , con el número de electrones transferidos de 4.2 para el catalizador comercial lo que indica un mecanismo de reacción de cuatro electrones [89].

En la figura 3.13 c) se observan las curvas de polarización del electrocatalizador COC-AL el cual presenta una densidad de corriente de 1.33 mA cm^{-2} a 1600 RPM (0.2 V/ RHE) aproximadamente un 23% de la densidad de corriente del catalizador comercial y en la figura 3.13 d) se presentan las gráficas Koutecky-Levich con un número promedio de electrones transferidos de 2 (0.65 a 0.80 V/RHE). Para la muestra COC-ADO, inciso e), dopada con hidracina, se observan las curvas de polarización del electrocatalizador el cual presenta una densidad de corriente de 1.33 mA cm^{-2} a 1600 RPM (0.2 V/ RHE) aproximadamente un 34% de la densidad de corriente del catalizador comercial. Este ligero aumento se puede atribuir al proceso de dopado con nitrógeno y a su mayor área superficial ($382.20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) en comparación con la muestra COC-AL.

En la figura 3.13 f) se presentan las gráficas Koutecky-Levich con un número promedio de electrones transferidos de 2 (0.65 a 0.80 V/RHE). En el inciso 3.13 g) se observan las curvas de polarización del electrocatalizador COC-AL 1;3 el cual presenta una densidad de corriente de 1.92 mA cm^{-2} a 1600 RPM (0.2 V/. RHE) aproximadamente un 35.04 % de la densidad de corriente del catalizador comercial y en la figura 3.13 h) se presentan las gráficas Koutecky-Levich con un número promedio de electrones transferidos de 2 (0.65 a 0.80 V/RHE). En el inciso 3.13 i) para la muestra COC-ADO 1:3, se observan las curvas de polarización del electrocatalizador con una densidad de corriente de 2.08 mA cm^{-2} a 1600 RPM (0.2 V/. RHE) cerca de un 38% de la densidad de corriente del catalizador comercial y en la gráfica j) se presentan las gráficas Koutecky-Levich con un número promedio de electrones transferidos de 2 (0.65 a 0.80 V/RHE).

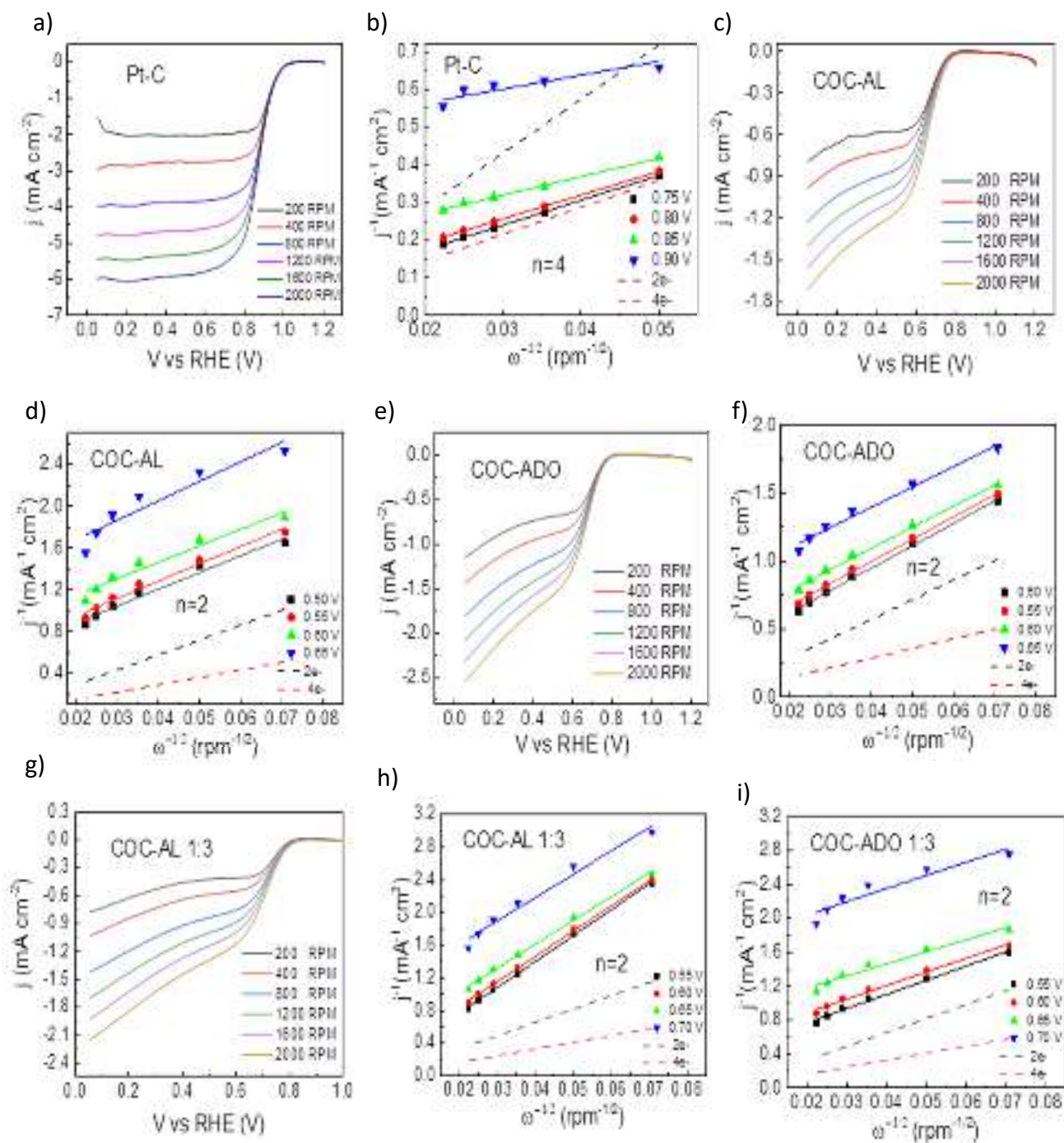


Figura 3.13. Curvas de polarización a 5 mV s⁻¹ a diferentes velocidades de rotación en 0.1M de KOH y gráficos Koutecky Levich: Pt-C, COC-AL, COC-ADO, COC-AL 1:3 y COC-ADO 1:3.

CONCLUSIONES

Se sintetizaron cuatro electrocatalizadores utilizando un residuo biológico (CUB) y otro de carácter biomásico (SP), ambos actualmente con tendencias de contaminación ambiental en aumento. La investigación morfológica, fisicoquímica y electroquímica de los materiales sintetizados reveló que los tratamientos de activación y dopaje pueden mejorar las propiedades electrocatalíticas de los electrocatalizadores. Por otra parte, la temperatura óptima de copirólisis con materiales precursores como son el PP y el *Sargassum* spp. es de 500 °C, debido principalmente al comportamiento térmico del PP.

El tratamiento térmico de copirólisis mejoró el rendimiento de obtención del carbón alcanzando el 14%. Se observó que el PP inhibe la formación de NH₃ durante el tratamiento térmico de copirólisis; reduciendo a 0% las cantidades de N en la estructura elemental de la muestra CUB-SP. En el proceso de activación la muestra COC-AL y COCA-DO presenta un alto porcentaje de C con 76% y 74%, respectivamente. La muestra COC-ADO 1:3, presentó una cantidad de 3.66% en N el cual puede ser aprovechado en la RRO, pero también se presentó un aumento considerable de azufre del 3.54 %.

El análisis por DRX reveló la presencia del plano (100) en los cuatro electrocatalizadores, indicando la presencia de carbono amorfo con un bajo grado de grafitización. La espectroscopia Raman identificó la presencia de bandas D y G en las muestras, que se atribuyeron a un material carbonoso. La relación ID/IG reveló que no hay diferencias estructurales significativas entre las muestras.

El análisis de la fisisorción y la adsorción de N₂ reveló el aumento del área superficial en el material dopado COC-ADO (386.208 m² g⁻¹) en comparación con la muestra COC-AL 1:3 (348.909 m² g⁻¹) teniendo esta última una mayor proporción. Los materiales obtenidos revelan un carácter mesoporoso, esto fue una constante en los electrocatalizadores sintetizados.

El dopaje aumenta la respuesta electroquímica de los materiales en términos de densidad de corriente, resultando la mejor respuesta electroquímica en el potencial de inicio. Sin embargo, la

activación a 500 °C y el dopaje con hidracina (COC-ADO) promovió una densidad de corriente de 2.08 mA cm⁻² a 0,2 vs RHE que es inferior al catalizador comercial 10%Pt-Vulcan (Pt-C).

La cinética de la reacción se determinó mediante una investigación de las pendientes de Koutecky-Levich, que demostró su linealidad, y los cálculos revelaron que correspondía a una transferencia teórica de dos electrones para las cuatro muestras sintetizadas.

Estos electrocatalizadores libres de metal presentan una actividad considerablemente significativa para los materiales de carbono mesoporosos derivados de la co-pirólisis de materiales poliméricos y biomásico para aplicaciones de generación de energía. Esta actividad catalítica es bajamente menor a las muestras comerciales de Pt/C 10%.

La eficacia de los electrocatalizadores se atribuye generalmente a su elevada área superficial y a su concentración de nitrógeno. Los usos futuros de los electrocatalizadores podrían incluir condensadores, purificación de agua, adsorción de CO₂ y metales, y en almacenamiento de hidrógeno, donde la explotación de este tipo de residuos, tanto biológicos y de biomasa, podría transformar lo que actualmente se ve como un problema ambiental en una oportunidad benéfica para el desarrollo de nuevas tecnologías.

Referencias

1. Ghebreyesus, T. A. (2020). WHO Director-General's opening remarks at the media briefing on COVID-19 - 11 March 2020. *WHO Director General's speeches, March*, 4. <https://www.who.int/dg/speeches/detail/who-director-general-s-opening-remarks-at-the-media-briefing-on-covid-19---11-march-2020>
2. Tejada, A. (2020). Generación de residuos contagiosos creció 400 % en BCS, por el COVID: Coepris. *BCS Noticias*, 6. <https://www.bcsnoticias.mx/generacion-de-residuos-contagiosos-crecio-400-en-bcs-por-el-covid-coepris/>
3. World Health Organization. (2015). Desechos de las actividades de atención sanitaria. Nota de prensa 253. *Desechos de las actividades de atención sanitaria. Notas descriptivas*. <https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/health-care-waste%0Ahttp://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs253/es/>
4. Garduño, M. (s/f). Cubrebocas: una nueva forma de contaminación mundial. *Forbes*. <https://www.forbes.com.mx/noticias-mascarillas-nueva-forma-contaminacion-mundial/>
5. BALL, S. (2020). Face mask recycling: French firm finds way to re-use Covid waste. *France24*, 6. <https://www.france24.com/en/20200827-face-mask-recycling-french-firm-finds-way-to-re-use-covid-waste>
6. Liu, L., Heinrich, M., Myers, S., & Dworjanyn, S. A. (2012). Towards a better understanding of medicinal uses of the brown seaweed *Sargassum* in Traditional Chinese Medicine: A phytochemical and pharmacological review. *Journal of Ethnopharmacology*, 142(3), 591–619. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2012.05.046>
7. Oficial, N. (1993). Norma Oficial Mexicana NOM-087-ECOL-SSA1-2002, Protección ambiental - Salud ambiental - Residuos peligrosos biológico-infecciosos - Clasificación y especificaciones de manejo. *Diario Oficial de la Federación*, NOM-027-SSA1-1993. <http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/087ecolssa.html>
8. World Health Organization. (2004). Gestión de desechos médicos. *de un vistazo*. https://www.who.int/topics/medical_waste/gestion_desechos_medicos.pdf
9. INEGI. (2020). *Censo Nacional de Gobiernos Municipales y Demarcaciones Territoriales de la Ciudad de México 2019* (p. 35). https://www.inegi.org.mx/contenidos/programas/cngmd/2019/doc/cngmd_2019_resultados_ve.pdf

f

10. World Health Organization. (2020). *Waste management*. 634. https://www.who.int/docstore/water_sanitation_health/wastemanag/ch04.htm
11. Narayanamoorthy, S., Annapoorani, V., Kang, D., Baleanu, D., Jeon, J., Kureethara, J. V., & Ramya, L. (2020). A novel assessment of bio-medical waste disposal methods using integrating weighting approach and hesitant fuzzy MOOSRA. *Journal of Cleaner Production*, 275, 122587. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122587>
12. DOF. (2003). Norma Oficial Mexicana NOM-098-SEMARNAT-2002. Protección Ambiental- Incineración de Residuos, especificaciones de operación y límites de emisión de contaminantes. En *Diario Oficial de la Federación* (Vol. 80, p. 11). http://www.diputados.gob.mx/LeyesBiblio/ref/lgpgir/LGPGIR_orig_08oct03.pdf
13. Alderman, L. (2020). El coronavirus provoca que los fabricantes de cubrebocas trabajen a marchas forzadas. *The New York Times*, 634. <https://www.nytimes.com/es/2020/02/07/espanol/coronavirus-mascarillas.html>
14. Aragaw, T. A. (2020). Surgical face masks as a potential source for microplastic pollution in the COVID-19 scenario. *Marine Pollution Bulletin*, 159(0), 111517. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111517>
15. Wang, D., Sun, B. C., Wang, J. X., Zhou, Y. Y., Chen, Z. W., Fang, Y., Yue, W. H., Liu, S. M., Liu, K. Y., Zeng, X. F., Chu, G. W., & Chen, J. F. (2020). Can Masks Be Reused After Hot Water Decontamination During the COVID-19 Pandemic? *Engineering*, 6(10), 1115–1121. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2020.05.016>
16. Faravelli, T., Bozzano, G., Scassa, C., Perego, M., Fabini, S., Ranzi, E., & Dente, M. (1999). Gas product distribution from polyethylene pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 52(1), 87–103. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(99\)00032-7](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(99)00032-7)
17. Peacock, A. J., & Calhoun, A. (2006). Polypropylene. En *Polymer Chemistry* (pp. 285–297). Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG. <https://doi.org/10.3139/9783446433434.019>
18. Calhoun, A. (2010). Polypropylene. En *Multilayer Flexible Packaging* (pp. 31–36). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-2021-4.10003-6>
19. Zhao, H., & Wang, J. (2018). Chemical-looping combustion of plastic wastes for in situ inhibition of dioxins. *Combustion and Flame*, 191, 9–18. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.12.026>

20. Kalargaris, I., Tian, G., & Gu, S. (2018). Experimental characterisation of a diesel engine running on polypropylene oils produced at different pyrolysis temperatures. *Fuel*, *211*(0), 797–803. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.09.101>
21. Sekar, M., Mathimani, T., Alagumalai, A., Chi, N. T. L., Duc, P. A., Bhatia, S. K., Brindhadevi, K., & Pugazhendhi, A. (2021). A review on the pyrolysis of algal biomass for biochar and bio-oil – Bottlenecks and scope. *Fuel*, *283*, 119190. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119190>
22. Correa, C., & Kruse, A. (2018). Biobased Functional Carbon Materials: Production, Characterization, and Applications—A Review. *Materials*, *11*(9), 1568. <https://doi.org/10.3390/ma11091568>
23. Moldoveanu, S. C. (2019). General Information About Pyrolysis. En *Pyrolysis of Organic Molecules*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-64000-0.00001-9>
24. Qi, P., Chang, G., Wang, H., Zhang, X., & Guo, Q. (2018). Production of aromatic hydrocarbons by catalytic co-pyrolysis of microalgae and polypropylene using HZSM-5. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 178–185. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.10.007>
25. Wu, X., Wu, Y., Wu, K., Chen, Y., Hu, H., & Yang, M. (2015). Study on pyrolytic kinetics and behavior: The co-pyrolysis of microalgae and polypropylene. *Bioresource Technology*, *192*, 522–528. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.06.029>
26. Uzoejinwa, B. B., He, X., Wang, S., El-Fatah Abomohra, A., Hu, Y., & Wang, Q. (2018). Co-pyrolysis of biomass and waste plastics as a thermochemical conversion technology for high-grade biofuel production: Recent progress and future directions elsewhere worldwide. *Energy Conversion and Management*, *163*, 468–492. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.02.004>
27. Aboulkas, A., El Harfi, K., & El Bouadili, A. (2008). Non-isothermal kinetic studies on co-processing of olive residue and polypropylene. *Energy Conversion and Management*, *49*(12), 3666–3671. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2008.06.029>
28. Marcilla, A., García-Quesada, J. C., Sánchez, S., & Ruiz, R. (2005). Study of the catalytic pyrolysis behaviour of polyethylene–polypropylene mixtures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *74*(1–2), 387–392. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.10.005>
29. Chung, Y.-H., & Jou, S. (2005). Carbon nanotubes from catalytic pyrolysis of polypropylene. *Materials Chemistry and Physics*, *92*(1), 256–259. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.01.023>
30. Bhaskar, T., Hall, W. J., Mitan, N. M. M., Muto, A., Williams, P. T., & Sakata, Y. (2007).

Controlled pyrolysis of polyethylene/polypropylene/polystyrene mixed plastics with high impact polystyrene containing flame retardant: Effect of decabromo diphenylethane (DDE). *Polymer Degradation and Stability*, 92(2), 211–221. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.11.011>

31. Zhang, J., Li, J., Cao, J., & Qian, Y. (2008). Synthesis and characterization of larger diameter carbon nanotubes from catalytic pyrolysis of polypropylene. *Materials Letters*, 62(12–13), 1839–1842. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.10.015>

32. Mishra, N., Das, G., Ansaldo, A., Genovese, A., Malerba, M., Povia, M., Ricci, D., Di Fabrizio, E., Di Zitti, E., Sharon, M., & Sharon, M. (2012). Pyrolysis of waste polypropylene for the synthesis of carbon nanotubes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 94(0), 91–98. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.11.012>

33. Park, K. B., Jeong, Y. S., & Kim, J. S. (2019). Activator-assisted pyrolysis of polypropylene. *Applied Energy*, 253. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113558>

34. Liu, X., Li, S., Mi, R., Mei, J., Liu, L. M., Cao, L., Lau, W. M., & Liu, H. (2015). Porous structure design of carbon xerogels for advanced supercapacitor. *Applied Energy*, 153, 32–40. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.01.141>

35. Jung, S., Lee, S., Dou, X., & Kwon, E. E. (2021). Valorization of disposable COVID-19 mask through the thermo-chemical process. *Chemical Engineering Journal*, 405(August 2020), 126658. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126658>

36. Anuar Sharuddin, S. D., Abnisa, F., Wan Daud, W. M. A., & Aroua, M. K. (2016). A review on pyrolysis of plastic wastes. *Energy Conversion and Management*, 115(0), 308–326. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.02.037>

37. Jamradloedluk, J., & Lertsatitthanakorn, C. (2014). Characterization and utilization of char derived from fast pyrolysis of plastic wastes. *Procedia Engineering*, 69, 1437–1442. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.03.139>

38. Paraskeva, P., Kalderis, D., & Diamadopoulos, E. (2008). Production of activated carbon from agricultural by-products. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 83(5), 581–592. <https://doi.org/10.1002/jctb.1847>

39. Solarin, B. B., Bolaji, D. A., Fakayode, O. S., & Akinnigbagbe, R. O. (2014). *Impacts of an invasive seaweed Sargassum hystrix var . fluitans (Børgesen 1914) on the fisheries and other economic implications for the Nigerian coastal waters . 7(7), 1–6.*

40. Holdt, S. L., & Kraan, S. (2011). Bioactive compounds in seaweed: Functional food applications and legislation. *Journal of Applied Phycology*, 23(3), 543–597. <https://doi.org/10.1007/s10811-010-9632-5>
41. Wehr, J. D. (2015). Brown Algae. En *Freshwater Algae of North America*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385876-4.00019-0>
42. Escobar, B. (2017). *ScienceDirect N-doped porous carbon from Sargassum spp . as metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction in alkaline media*. 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.06.240>
43. Oliveira, R. C., Hammer, P., Guibal, E., Taulemesse, J. M., & Garcia, O. (2014). Characterization of metal-biomass interactions in the lanthanum(III) biosorption on Sargassum sp. using SEM/EDX, FTIR, and XPS: Preliminary studies. *Chemical Engineering Journal*, 239, 381–391. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.11.042>
44. L, L. B., Alvarado-flores, J. J., Corral-huacuz, J. C., Aguilera-mandujano, A., Rodr, R. E., Jos, S., & Alcaraz-vera, J. V. (2020). *applied sciences A Prospective Study of the Exploitation of Pelagic Sargassum spp . as a Solid Biofuel Energy Source*.
45. W. Yu, H. Wang, S. Liu, N. Mao, X. Liu, J. Shi, W. liu, S. Chen and X. Wang, J. M. C. A. (2016). N, O-codoped hierarchical porous carbons derived from algae for highcapacity supercapacitors and battery anodes. *Journal of Materials Chemistry A*, 1–30. <https://doi.org/10.1039/C6TA01821A>
46. Huang, H., Wei, X., & Gao, S. (2016). Nitrogen-Doped Porous Carbon Derived from Malachium Aquaticum Biomass as a Highly Efficient Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction. *Electrochimica Acta*, 220, 427–435. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.108>
47. Jia, X., Guo, F., Zhan, Y., Zhou, H., Jiang, X., & Qian, L. (2020). Synthesis of porous carbon materials with mesoporous channels from Sargassum as electrode materials for supercapacitors. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 873, 114353. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114353>
48. Palomo, J., Ternero-Hidalgo, J. J., Rosas, J. M., Rodríguez-Mirasol, J., & Cordero, T. (2017). Selective nitrogen functionalization of phosphorus-containing activated carbons. *Fuel Processing Technology*, 156(0), 438–445. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.10.006>
49. Jiménez, V., Sánchez, P., & Romero, A. (2017). Materials for activated carbon fiber synthesis. En *Activated Carbon Fiber and Textiles* (pp. 21–38). Elsevier.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100660-3.00002-X>

50. da Paixão Cansado, I. P., Belo, C. R., & Mira Mourão, P. A. (2019). Pesticides abatement using activated carbon produced from a mixture of synthetic polymers by chemical activation with KOH and K₂CO₃. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 12(0), 100261. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100261>
51. Burheim, O. S., Su, H., Hauge, H. H., Pasupathi, S., & Pollet, B. G. (2014). Study of thermal conductivity of PEM fuel cell catalyst layers. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(17), 9397–9408. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.03.206>
52. Barbosa, R., Andaverde, J., Escobar, B., & Cano, U. (2011). Stochastic reconstruction and a scaling method to determine effective transport coefficients of a proton exchange membrane fuel cell catalyst layer. *Journal of Power Sources*, 196(3), 1248–1257. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.08.033>
53. Mayoral, E. P., Matos, I., Bernardo, M., Durán-Valle, C., & Fonseca, I. (2021). Functional porous carbons: Synthetic strategies and catalytic application in fine chemical synthesis. En *Emerging Carbon Materials for Catalysis* (pp. 299–352). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817561-3.00009-3>
54. Dekel, D. R. (2018). Review of cell performance in anion exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 375169–158), [ثقی ثقیثقی](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.07.117). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.07.117>
55. Stacy, J., Regmi, Y. N., Leonard, B., & Fan, M. (2017). The recent progress and future of oxygen reduction reaction catalysis: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 69, 401–414. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.135>
56. Feng, L., Sun, X., Yao, S., Liu, C., Xing, W., & Zhang, J. (2014). Electrocatalysts and Catalyst Layers for Oxygen Reduction Reaction. En *Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts* (pp. 67–132). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63278-4.00003-3>
57. Liu, G., Li, X., Lee, J. W., & Popov, B. N. (2011). A review of the development of nitrogen-modified carbon-based catalysts for oxygen reduction at USC. *Catalysis Science and Technology*, 1(2), 207–217. <https://doi.org/10.1039/c0cy00053a>
58. Parker, J. C., & Casely, C. (1996). Manejo de Malezas para Países en Desarrollo . (Estudio FAO Producción y Protección Vegetal -. En *Agriculture*.
59. Nagaiah, T. C., Kundu, S., Bron, M., Muhler, M., & Schuhmann, W. (2010). Nitrogen-

- doped carbon nanotubes as a cathode catalyst for the oxygen reduction reaction in alkaline medium. *Electrochemistry Communications*, 12(3), 338–341. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.12.021>
60. Nosan, M., Löffler, M., Jerman, I., Kolar, M., Katsounaros, I., & Genorio, B. (2021). Understanding the Oxygen Reduction Reaction Activity of Quasi-1D and 2D N-Doped Heat-Treated Graphene Oxide Catalysts with Inherent Metal Impurities. *ACS Applied Energy Materials*, 4(4), 3593–3603. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c00026>
61. Muhoza, J. P., Ma, H., Kalakodio, L., & Mumbengegwi, D. (2017). Enhancing Catalyst Efficiency of Activated Carbon for Oxygen Reduction Reaction in Air Cathode Microbial Fuel Cell Application. *International Journal of Waste Resources*, 07(04). <https://doi.org/10.4172/2252-5211.1000315>
62. Song, M. Y., Park, H. Y., Yang, D. S., Bhattacharjya, D., & Yu, J. S. (2014). Seaweed-derived heteroatom-doped highly porous carbon as an electrocatalyst for the oxygen reduction reaction. *ChemSusChem*, 7(6), 1755–1763. <https://doi.org/10.1002/cssc.201400049>
63. Escobar, B., Pérez-Salcedo, K. Y., Alonso-Lemus, I. L., Pacheco, D., & Barbosa, R. (2017). N-doped porous carbon from Sargassum spp. as metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction in alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(51), 30274–30283. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.06.240>
64. Pérez-Salcedo, K. Y. (2019). *Generación de energía sustentable mediante electrocatalizadores a partir del Sargassum sp. para la reacción de reducción de oxígeno en medio alcalino*. Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.
65. Dutta, A. (2017). Chapter 4 - Fourier Transform Infrared Spectroscopy. En *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46140-5.00004-2>
66. Manals-cutiño, E., & Penedo-medina, M. (2011). Análisis Termogravimétrico Y Térmico Diferencial De Diferentes Biomásas Vegetales. *Tecnología Química*, XXXI(2), 36–43. <https://doi.org/10.1590/2224-6185.2011.2.%x>
67. Xie, K. (2015). *Structure and Reactivity of Coal* (1a ed.). Springer, Berlin, Heidelberg. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-3-662-47337-5>
68. Alderton, D. (2021). X-Ray Diffraction (XRD). En *Encyclopedia of Geology* (pp. 520–531). <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102908-4.00178-8>
69. Esmonde-White, K. A., Cuellar, M., Uerpmann, C., Lenain, B., & Lewis, I. R. (2017).

Raman spectroscopy as a process analytical technology for pharmaceutical manufacturing and bioprocessing. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 409(3), 637–649. <https://doi.org/10.1007/s00216-016-9824-1>

70. Aziz, M., & Ismail, A. F. (2017). X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). En *Membrane Characterization* (pp. 81–93). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00005-X>

71. Cai, J., & Liu, R. (2007). Research on Water Evaporation in the Process of Biomass Pyrolysis. *Energy & Fuels*, 21(6), 3695–3697. <https://doi.org/10.1021/ef700442n>

72. Wang, S., Wang, Q., Hu, Y. M., Xu, S. N., He, Z. X., & Ji, H. S. (2015). Study on the synergistic co-pyrolysis behaviors of mixed rice husk and two types of seaweed by a combined TG-FTIR technique. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 114, 109–118. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.05.008>

73. Ceylan, S., & Goldfarb, J. L. (2015). Green tide to green fuels: TG–FTIR analysis and kinetic study of *Ulva prolifera* pyrolysis. *Energy Conversion and Management*, 101, 263–270. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.05.029>

74. Vargha, V., Chetty, A., Sulyok, Z., Mihály, J., Keresztes, Z., Tóth, A., Sajó, I., Korecz, L., Anandjiwala, R., & Boguslavsky, L. (2012). Functionalisation of polypropylene non-woven fabrics (NWFs) Functionalisation by oxyfluorination as a first step for graft polymerisation. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 109(2), 1019–1032. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1940-8>

75. Lokman, I. M., Rashid, U., & Taufiq-Yap, Y. H. (2015). Production of biodiesel from palm fatty acid distillate using sulfonated-glucose solid acid catalyst: Characterization and optimization. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 23(11), 1857–1864. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2015.07.028>

76. Dehkhoda, A. M., West, A. H., & Ellis, N. (2010). Biochar based solid acid catalyst for biodiesel production. *Applied Catalysis A: General*, 382(2), 197–204. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.04.051>

77. Suresh, D., Nethravathi, P. C., Udayabhanu, A., Nagabhushana, H., & Sharma, S. C. (2015). Spinach assisted green reduction of graphene oxide and its antioxidant and dye absorption properties. *Ceramics International*, 41(3), 4810–4813. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.12.036>

78. Katuwal, S., Ashworth, A. J., Nur-Al-Sarah, R., & Kolar, P. (2022). Characterization of

Poultry Litter Biochar and Activated Biochar as a Soil Amendment for Valorization. *Biomass*, 2(4), 209–223. <https://doi.org/10.3390/biomass2040014>

79. Liu, F., Peng, H., You, C., Fu, Z., Huang, P., Song, H., & Liao, S. (2014). High-Performance Doped Carbon Catalyst Derived from Nori Biomass with Melamine Promoter. *Electrochimica Acta*. <https://doi.org/http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.electacta.2014.06.098>

80. Chu, P. K., & Li, L. (2006). *Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films*. 96(May 2005), 253–277. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.07.048>

81. Harussani, M. M., Sapuan, S. M., Rashid, U., Khalina, A., & Ilyas, R. A. (2022). Pyrolysis of polypropylene plastic waste into carbonaceous char: Priority of plastic waste management amidst COVID-19 pandemic. *Science of the Total Environment*, 803, 149911. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149911>

82. Schonvogel, D., Nowotny, M., Worriescheck, T., Mulhaupt, H., Wagner, P., Dyck, A., Agert, C., & Wark, M. (2019). Hydrothermal Carbonization-Derived Carbon from Waste Biomass as Renewable Pt Support for Fuel Cell Applications: Role of Carbon Activation. *Energy Technology*, 7(11). <https://doi.org/10.1002/ente.201900344>

83. Cheng, G., Li, G., Liu, C., Yuan, L., Chen, W., & Hao, C. (2017). Efficient Synthesis of Nitrogen- and Sulfur-co-Doped Ketjenblack with a Single-Source Precursor for Enhancing Oxygen Reduction Reaction Activity. *Chemistry – A European Journal*, 23(15), 3674–3682. <https://doi.org/10.1002/chem.201604930>

84. Fu, G., Wu, K., Jiang, X., Tao, L., Chen, Y., Lin, J., Zhou, Y., Wei, S., Tang, Y., Lu, T., & Xia, X. (2013). Polyallylamine-directed green synthesis of platinum nanocubes. Shape and electronic effect codependent enhanced electrocatalytic activity. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(11), 3793–3802. <https://doi.org/10.1039/c3cp44191a>

85. Maciá, M. D., Campiña, J. M., Herrero, E., & Feliu, J. M. (2004). On the kinetics of oxygen reduction on platinum stepped surfaces in acidic media. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 564, 141–150. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2003.09.035>

86. Borghei, M., Lehtonen, J., Liu, L., & Rojas, O. J. (2018). Advanced Biomass-Derived Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *Advanced Materials*, 30(24), 1703691. <https://doi.org/10.1002/adma.201703691>

87. Hao, Y., Zhang, X., Yang, Q., Chen, K., Guo, J., Zhou, D., Feng, L., & Slanina, Z. (2018). Highly porous defective carbons derived from seaweed biomass as efficient electrocatalysts for

oxygen reduction in both alkaline and acidic media. *Carbon*, 137, 93–103.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.05.007>

88. Jia, Z., Yin, G., & Zhang, J. (2014). Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts. *Rotating Ring-Disk Electrode Method.*, 199–229. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-63278-4.00006-9>

89. Xu, J., Zhao, Y., Shen, C., & Guan, L. (2013). *Sulfur- and Nitrogen-Doped , Ferrocene-Derived Mesoporous Carbons with Efficient Electrochemical Reduction of Oxygen.*
<https://doi.org/10.1021/am4039294>