



EVALUACIÓN DE LIGNINA COMO PRECURSOR PARA EL  
DESARROLLO DE ELECTRODOS DE  
SUPERCONDENSADORES

CAROLYN DEL MAR MEJÍA RIVERA

UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA  
ESCUELA DE INGENIERÍAS  
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA  
MEDELLÍN  
2021

**EVALUACIÓN DE LIGNINA COMO PRECURSOR PARA EL  
DESARROLLO DE ELECTRODOS DE  
SUPERCONDENSADORES**

**CAROLYN DEL MAR MEJÍA RIVERA**

**TRABAJO DE GRADO PARA OTORGAR EL TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO**

**Directora:**

**Ph.D., I.Q. Zulamita Zapata Benabithé**

**UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA**

**ESCUELA DE INGENIERÍAS**

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**MEDELLÍN**

**2021**

# Contenido

RESUMEN.....	1
INTRODUCCIÓN.....	2
OBJETIVOS .....	5
Objetivo General.....	5
Objetivos Específicos.....	5
CAPÍTULO 1 .....	6
GENERALIDADES SOBRE LA LIGNINA.....	6
1.1 COMPOSICIÓN Y ESTRUCTURA.....	8
1.2 PROPIEDADES FÍSICAS DE LA LIGNINA .....	11
1.3 PRODUCCIÓN DE LIGNINA .....	11
1.4 PROCESOS PARA LA EXTRACCIÓN DE LA LIGNINA .....	12
1.4.1 Ligninas procedentes de procesos con azufre .....	13
1.4.2 Ligninas procedentes de procesos sin azufre .....	15
CAPÍTULO 2 .....	18
OBTENCIÓN DE MATERIALES CARBONOSOS A PARTIR DE LIGNINA .....	18
2.1 CARBONES ACTIVADOS.....	18
2.2 MÉTODO DE PLANTILLA .....	23
2.3 ELECTROSPINNING O ELECTROHILADO .....	28
2.4 GELES DE CARBONO .....	31
CAPÍTULO 3 .....	36
MATERIALES CARBONOSOS OBTENIDOS A PARTIR DE LIGNINA PARA SUPERCONDENSADORES .....	36
3.1 MATERIALES DE LOS ELECTRODOS PARA SUPERCONDENSADORES .....	37
3.1.1 Electrodo de carbón activado .....	37
3.1.2 Electrodo formado a partir de la técnica de plantilla .....	41
3.1.3 Electrodo de carbono mediante la técnica de electrohilado .....	44
3.1.4 Electrodo a partir de geles de carbono .....	46
CAPÍTULO 4 .....	50
EVALUACIÓN DE LA PRE-FACTIBILIDAD DE LA PRODUCCIÓN DE ELECTRODOS DE CARBONO.....	50
4.1 COSTOS DE INVERSIÓN DEL PROCESO .....	50
4.2 MANO DE OBRA (PERSONAL).....	52

4.3	MATERIA PRIMA .....	52
4.4	COSTOS FIJOS DE PRODUCCIÓN .....	53
4.5	CÁLCULO DE LOS COSTOS DE PRODUCCIÓN DE ELECTRODOS.....	53
4.6	FINANCIAMIENTO DEL PROYECTO .....	54
4.6.1	Gasto Financiero .....	55
4.6.2	Flujo de caja .....	56
	CONCLUSIONES.....	59
	REFERENCIAS .....	61

## LISTA DE TABLAS

TABLA 1. PORCENTAJE DE LIGNINA, CELULOSA Y HEMICELULOSA PARA DIVERSAS BIOMASAS. ...	7
TABLA 2. PORCENTAJES DE DISTRIBUCIÓN DE LOS DIFERENTES ENLACES EN LA LIGNINA. ....	9
TABLA 3. CARACTERÍSTICAS DE LOS TIPOS DE LIGNINAS.....	16
TABLA 4. DIFERENTES TIPOS DE MÉTODOS PARA EL AISLAMIENTO DE LIGNINA.. ....	17
TABLA 5. ASPECTOS IMPORTANTES VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LA LIGNINA COMO RECURSO Y DE LOS PROCESOS DE PRODUCCIÓN.. ....	17
TABLA 6 CONDICIONES OPERATIVAS PARA LA OBTENCIÓN DE CARBONES ACTIVADOS A PARTIR DE LIGNINA Y LOS VALORES DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (SSA).....	20
TABLA 7. CONDICIONES OPERATIVAS PARA LA OBTENCIÓN DE MATERIALES CARBONOSOS A PARTIR DE LIGNINA IMPLEMENTANDO PLANTILLAS Y LOS VALORES DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (SSA).....	24
TABLA 8. TIPOS DE ZEOLITAS A DIFERENTES TEMPERATURAS DE CARBONIZACIÓN Y SUS RESPECTIVAS ÁREAS SUPERFICIALES.....	26
TABLA 9. PROPIEDADES DE TEXTURA DE LOS POROS DE LOS MATERIALES DE CARBONO MESOPOROSOS. ....	28
TABLA 10 CONDICIONES OPERATIVAS PARA LA OBTENCIÓN DE FIBRAS CARBONOSAS A PARTIR DE LIGNINA IMPLEMENTANDO IMPLEMENTADO LA TÉCNICA DE ELECTROHILADO Y LOS VALORES DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (SSA). ....	29
TABLA 11. PROPORCIONES PARA LA OBTENCIÓN DE SOL-GEL A PARTIR DE LIGNINA.....	33
TABLA 12. CONDICIONES OPERATIVAS PARA LA OBTENCIÓN DE GELES DE CARBONO Y LOS VALORES DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (SSA). ....	34
TABLA 13. RESULTADOS DE CAPACITANCIA DE LOS MATERIALES EVALUADOS .....	49
TABLA 14. EQUIPOS NECESARIOS DURANTE LA FABRICACIÓN DE ELECTRODOS DE CARBONO POR MEDIO DE LA TÉCNICA DE GELES DE CARBONO Y SUS RESPECTIVOS VALORES DE COSTO EN COP.....	51
TABLA 15 MANO DE OBRA NECESARIA PARA EL PROYECTO CON SUS RESPECTIVOS COSTOS EN COP.....	52
TABLA 16. COSTOS DE LOS INSUMOS POR UNIDAD DE MERCANCÍA VENDIDA .....	53
TABLA 17. COSTOS FIJOS DE PRODUCCIÓN MENSUAL.....	53
TABLA 18. PRINCIPALES RESULTADOS PARA CONTABILIZAR LA CANTIDAD DE ELECTRODOS PRODUCIDOS POR 1 LOTE.....	53
TABLA 19 CÁLCULO DEL TIEMPO TOTAL DEL PROCESO DE FABRICACIÓN DE ELECTRODOS MEDIANTE LA TÉCNICA DE CARBONES ACTIVADOS. ....	54
TABLA 20. FINANCIAMIENTO DEL PROYECTO.....	55
TABLA 21 PRÉSTAMO. CÁLCULO DE AMORTIZACIÓN DE CAPITAL .....	55
TABLA 22. FLUJO DE CAJA TOTAL DEL PROYECTO EVALUADO A 10 AÑOS. ....	58

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE FIBRAS DE CELULOSA, HEMICELULOSA Y LIGNINA DE LA PARED CELULAR VEGETAL. ....	6
FIGURA 2 . LOS TRES PRINCIPALES PRECURSORES DE LA LIGNINA (MONOLIGNOL) Y SUS CORRESPONDIENTES ESTRUCTURAS EN LOS POLÍMEROS DE LIGNINA. ....	8
FIGURA 3. MECANISMO DE FORMACIÓN DE LOS MONOLIGNOLES. ....	9
FIGURA 4. LOS VÍNCULOS MÁS DOMINANTES EN LA LIGNINA.. ....	10
FIGURA 5. PRINCIPALES VÍNCULOS EN UNA LIGNINA DE MADERA BLANDA. ....	10
FIGURA 6 DIFERENTES PROCESOS DE EXTRACCIÓN PARA SEPARAR LA LIGNINA DE LA BIOMASA LIGNOCELULÓSICA Y LAS CORRESPONDIENTES PRODUCCIONES DE LIGNINAS TÉCNICAS..	13
FIGURA 7. COMPORTAMIENTO DEL ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA RESPECTO A LA TEMPERATURA DE CARBONIZACIÓN.....	21
FIGURA 8. CONO DE TAYLOR, COMPUESTO DE UNA DISOLUCIÓN DE LIGNINA ALCELL Y ETANOL. ....	28
FIGURA 9. EQUIPO BÁSICO DE ELECTROSPINNING .....	29
FIGURA 10. RELACIÓN ENTRE LA CAPACITANCIA ESPECÍFICA Y EL ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA DE ELECTRODOS OBTENIDOS A PARTIR DE CARBONES ACTIVADOS. ....	40
FIGURA 11. RELACIÓN ENTRE LA CAPACITANCIA ESPECÍFICA Y EL ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA DE ELECTRODOS OBTENIDOS A PARTIR DE MATERIALES CARBONOSOS OBTENIDOS POR EL MÉTODO DE PLANTILLA.....	43
FIGURA 12. RELACIÓN ENTRE LA CAPACITANCIA Y EL ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA DE ELECTRODOS OBTENIDOS A PARTIR DE MATERIALES CARBONOSOS OBTENIDOS POR ELECTROHILADO.....	46
FIGURA 13. RELACIÓN ENTRE LA CAPACITANCIA Y EL ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA DE ELECTRODOS A PARTIR DE GELES DE CARBONO.....	47
FIGURA 14. ESQUEMA DEL PROCESO DE FABRICACIÓN DE MATERIALES CARBONOSOS POR MEDIO DE LA TÉCNICA DE GELES DE CARBONO.....	52

## RESUMEN

La lignina es un biorecurso renovable con alto potencial energético, asequible y de uso industrial, es uno de los biopolímeros más abundantes después de la celulosa y dada su naturaleza fenólica y su bajo costo es requerida como fuente de carbono. Algunos de los estudios de la lignina se han desarrollado para baterías recargables y como material de electrodos de supercondensadores ya que no sólo mejora el rendimiento, sino que también reduce el costo, contribuyendo a obtener dispositivos de energía más sostenibles. Para la aplicación de la lignina en electrodos de supercondensadores se han diseñado y aplicado diferentes técnicas que permiten la obtención de materiales carbonosos tales como: carbones activados, uso de plantillas, electrohilado y geles de carbono. En este trabajo se realizó una revisión bibliográfica de cada una de las técnicas mencionadas, para las cuales se compararon las condiciones experimentales y parámetros operativos más importantes utilizados para la obtención de materiales carbonosos a partir de lignina y su uso en el desarrollo de electrodos para supercondensadores. La producción de materiales carbonosos a partir de carbones activados y electrohilado presentaron las mejores características morfológicas, con áreas superficiales específicas de  $1506 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y  $2340 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , respectivamente, y con valores de capacitancia de  $267.8 \text{ F g}^{-1}$  y  $240 \text{ F g}^{-1}$  en cada práctica. También se realizó una evaluación de la prefactibilidad de la producción de electrodos de carbono, y se encontró que ejecutar un proyecto en forma de lotes no sería económicamente viable ya que no se lograría producir los electrodos necesarios para sostener la producción de los mismos.

## INTRODUCCIÓN

Actualmente, el consumo de energía se ha incrementado significativamente debido al aumento de la población mundial y el nivel de la calidad de vida. El salto más rápido en el crecimiento del consumo de energía en esta última década se registró en 2018 con un 2,3 % (iea, 2019) (Mahmoud, Ramadan, Olabi, Pullen, & Naher, 2020). Los combustibles fósiles han sido durante mucho tiempo la opción más utilizada para satisfacer esta demanda energética, los principales combustibles fósiles que se han implementado provienen del carbón, gas natural y del petróleo. El problema con esta estrategia convencional para generar energía radica principalmente en que producen diversos efectos negativos críticos para con el medio ambiente, entre los que se encuentran las variaciones climáticas, la producción gases nocivos de efecto invernadero (CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> y material particulado), la intensificación del nivel del mar (Karmaker, Rahman, Hossain, & Ahmed, 2020), entre otros. Es por ello que se ha incentivado al ahorro y la generación de energía utilizando recursos renovables. Las energías renovables provienen de fuentes inagotables y presentan un menor impacto ambiental en comparación con los combustibles convencionales ((IDAE), (CIEMAT), & (APPA), 2000). En este último tipo de energía se ubican la energía solar, eólica, geotérmica y la más usada hasta el momento la energía hidráulica. Aunque existen inconvenientes al momento de disponer de este tipo de energía, ya que muchas veces se encuentra limitada por factores externos como el clima y la disponibilidad geográfica presentada en el lugar, dado a que se encuentran sujetos a recursos fluctuantes como la luz solar, el viento, el agua, la atracción gravitacional y el calor de la tierra. En cuanto a la energía hidráulica, esta depende de embalses o sistemas de bombeo, y la disponibilidad de sitios para su instalación es cada vez menor y se debe tener en cuenta el gran impacto ambiental que se genera (Guacaneme, Velasco, & Trujillo, 2014).

La energía eléctrica puede ser fácilmente generada, transportada y transformada, pero hasta el momento no se ha logrado almacenar de forma práctica, fácil y económica. Con el desarrollo y la utilización de las energías eólica y solar a gran escala, se ha incrementado la instalación de energías renovables pero su consumo sigue siendo difícil (Zhang, y otros, 2017) (Hou, y otros, 2020). Por ello, este tipo de energía debe ser generada según la demanda producida, con el fin de tener una mayor eficiencia, seguridad del sistema eléctrico y evitar vertidos de energía limpia en períodos valle. Para lograr un mejor aprovechamiento de este tipo de energías es requerido el apoyo de sistemas de almacenamiento y así conseguir el balance energético entre la energía demandada y la generada a partir de recursos renovables (García, Corredor, Calderón, & Gómez, 2013). Sin embargo, es necesario el desarrollo de unidades de almacenamiento de energía de bajo costo para permitir el uso competitivo de los recursos eólicos y solares en la combinación global de suministro eléctrico.

Actualmente, las tecnologías de almacenamiento de electricidad disponibles a gran escala no son totalmente factibles desde un punto de vista técnico, económico y ambiental (Taylor, y otros, 2012), (Hassan, y otros, 2020). La implementación de baterías, por ejemplo, aún no se encuentra disponible para el almacenamiento de electricidad a gran escala (más de 50 MW), y, además, su rendimiento a largo plazo todavía debe mejorarse, así como algunos

problemas medio ambientales relacionados con los componentes de los residuos (Hassan, y otros, 2020). El sistema de almacenamiento de energía por gravedad es otra alternativa de almacenamiento de energía ecológico y sostenible, pero depende del territorio geográfico y todavía no se ha registrado el rendimiento del mismo, ni se ha documentado en la literatura el modelado del comportamiento de almacenamiento energético (Berrada, Loudiyi, & Zorkani, 2017), (Hou, y otros, 2020).

Los supercondensadores, conocidos también como condensadores electroquímicos o ultracondensadores, son una variación de los condensadores electrolíticos, pero poseen una mayor capacidad de almacenamiento de energía, debido a la gran área superficial específica que los dispositivos tienen para almacenar carga (Pérez Lobo, 2016). Estos son considerados como uno de los candidatos más prometedores y una buena opción entre los sistemas de almacenamiento de energía debido a sus diversas aplicaciones en dispositivos portátiles, vehículos eléctricos y sistemas de almacenamiento de energía estacionarios (Yang, y otros, 2021), (Rawal, Joshi, & Kumar, 2018). Una de las principales ventajas que presentan los supercondensadores respecto a las baterías es que poseen una alta densidad de potencia (10 – 100 veces mayor que la de las baterías), larga vida útil (millones de ciclos), amplio rango de temperatura de operación ( $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  –  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), respeto al medio ambiente y alta eficiencia energética (90 % – 95 %) (Su & Wu, 2020). Los supercondensadores de doble capa eléctrica almacenan la carga electrostáticamente en la superficie del electrodo, por tanto, un incremento en la superficie incrementa la capacidad de almacenamiento de energía. Por esta razón, se busca que los materiales implementados para la fabricación de este tipo de dispositivos posean una alta área superficial específica (Kossyrev, 2012), (Rawal, Joshi, & Kumar, 2018), que permita la electro-adsorción de iones. Sin embargo, una distribución de poros óptima es necesaria para lograr una mejor adsorción del ion y para obtener una densidad de energía y de potencia deseada, y buena conductividad eléctrica (Wei & Yushin, 2012).

Entre los materiales más utilizados para la fabricación de electrodos se encuentran principalmente: Óxidos de metales de transición, polímeros conductores y materiales de carbono. Con los dos primeros se pueden obtener altos valores de capacidad, pero suelen ser materiales muy costosos y pueden ocasionar la degradación del electrodo durante los ciclos de carga y descarga respectivamente (Gil Mera, 2010). Por esta razón, para lograr satisfacer la demanda industrial se intensifica la búsqueda de materiales de bajo costo y de alto rendimiento, con la finalidad de que puedan ser accesibles y reproducibles en masa. Los materiales carbonosos porosos pueden desempeñar un papel clave debido a sus técnicas de producción bien establecidas (en su mayoría de bajo costo), alta área superficial específica, propiedades químicas, eléctricas y superficiales que se pueden modificar de acuerdo al tipo de electrolito, promoviendo efectos pseudocapacitivos que incrementan la capacidad de almacenamiento total (Wei & Yushin, 2012), (Isil Gurten Inal & Aktas, 2020).

La lignina ha ganado recientemente un gran interés para la síntesis de materiales carbonosos en aplicaciones de almacenamiento de energía debido a su bajo costo y alta disponibilidad, como subproducto de la industria papelera (Isil Gurten Inal & Aktas, 2020). Este es el único polímero aromático con red 3D en la planta. La reserva de lignina en las plantas sólo es superada por la celulosa, la tasa de regeneración anual es de 50 millones de toneladas y su contenido de carbono se encuentra alrededor de 50 %. Por ende, es un precursor potencial para la preparación de materiales carbonosos (Xi, y otros, 2019). La

lignina industrial se puede obtener de una variedad de plantas leñosas de bajo costo e incluso de desechos industriales como la pulpa de licor negro (principalmente lignina alcalina) y residuos de bio-refinación (principalmente lignina enzimática) (Xi, y otros, 2019). Además, se ha reconocido como un excelente precursor del carbón activado y bio-adsorbente por su alto peso molecular y estructura polimérica con presencia de grupos funcionales carboxílicos, carbonilos e hidroxilos (Suhas, Carrott, & Ribeiro Carrott, 2007).

Otro aspecto muy importante a tener en consideración es la forma en la que puede ser implementada en la producción de electrodos de carbono para supercondensadores, ya que dependiendo de la técnica de tratamiento que se utilice, el material carbonoso resultante presentará características y comportamientos electroquímicos diferentes. Algunas de las técnicas más comunes o implementadas frecuentemente son carbón activado, el uso de plantillas, electrohilado y geles de carbono, todas ellas varían en la metodología utilizada, parámetros de proceso, condiciones del sistema y resultados obtenidos, inclusive dentro de cada técnica existen variaciones que buscan mejorar algunos resultados tanto morfológicos como electroquímicos. Dentro de las investigaciones de la lignina como precursor de materiales carbonosos para la fabricación de electrodos de supercondensadores se han registrado valores de capacitancia de  $226 \text{ F g}^{-1}$  bajo la técnica de geles de carbono (Diossa, Castro, Zapata-Benabithé, & Quintana, 2017),  $198,42 \text{ F g}^{-1}$  utilizando plantillas de zeolita (Valero Romero, Márquez Franco, Bedia, Rodríguez, & Cordero, 2014),  $248 \text{ F g}^{-1}$ , utilizando la técnica de electrohilado (Hu, Zhang, Pan, & Hsieh, 2014) y  $263.46 \text{ F g}^{-1}$  con la técnica de carbones activados (Wu, y otros, 2017). Aunque se utiliza el mismo material como fuente de carbono, estos valores discrepan entre sí, ya que el rendimiento depende de la técnica de transformación utilizada, donde interfieren factores como la porosidad del material, la distribución jerárquica de ésta, los grupos funcionales y heteroátomos presentes y el tratamiento que se le haya brindado al material antes de obtener el producto final.

Por esta razón, el proyecto de grado realizó una revisión de los diferentes trabajos publicados, en donde se hace uso de la lignina como fuente de materia prima para la elaboración de electrodos para supercondensadores, con la finalidad de comparar los diferentes métodos de transformación del material (activación química o física, geles de carbono, con plantillas, conformación de composites, inclusión de heteroátomos, implementación de electrohilado), análisis de los resultados obtenidos por diversos autores como los valores de área superficial específica, grupos funcionales y capacidad de almacenamiento de energía y desempeño electroquímico para identificar los factores claves que proporcionan mejores rendimientos en los sistemas de almacenamiento. Finalmente, se presentó un análisis preliminar del costo de producción de carbones activados a partir de lignina kraft frente a su implementación en electrodos de supercondensadores.

## **OBJETIVOS**

### **Objetivo General**

Evaluar la prefactibilidad técnica y financiera de la producción de materiales carbonosos a partir de lignina para electrodos de supercondensadores, considerando el método de transformación, costos de producción y desempeño electroquímico.

### **Objetivos Específicos**

- Comparar las diferentes metodologías y variables de operación para la transformación de lignina como precursor de materiales activos de electrodos para supercondensadores.
- Analizar las características morfológicas, texturales y físico-químicas de materiales activos obtenidos a partir de lignina reportados en investigaciones preliminares con las diferentes técnicas de obtención.
- Determinar los materiales carbonosos a partir de lignina con mejor comportamiento electroquímico de acuerdo con la técnica de obtención.
- Determinar la prefactibilidad financiera de la producción de material activo a partir de lignina del método con mejor rendimiento electroquímico en supercondensadores.

# CAPÍTULO 1

## GENERALIDADES SOBRE LA LIGNINA

Las materias primas procedentes de productos agrícolas, se encuentran posicionadas como uno de los recursos biológicos renovables más importantes, que poseen un gran potencial para transformarse en productos de alto valor agregado, como por ejemplo, en la producción de biocombustibles, productos químicos "verdes", materiales y productos renovables (Isikgor & Becer, 2015), (Azizah Riyadi, y otros, 2020), (Isikgor & Becer, 2015) (Azizah Riyadi, y otros, 2020).

La **biomasa lignocelulósica** es una de las fuentes de carbono renovable más abundantes en la tierra (Azizah Riyadi, y otros, 2020). Este es el componente principal de la estructura de las plantas, y está compuesto por dos polímeros de carbohidratos, que son celulosa y hemicelulosa, y un polímero aromático, que es la lignina, estos se encuentran organizados estructuralmente y entrelazados entre sí, dificultando la accesibilidad a cada uno de los diferentes componentes (Isikgor & Becer, 2015), (Azizah Riyadi, y otros, 2020).

El material lignocelulósico se encuentra constituido por tejidos vegetales, cuyas células presentan una pared celular compuesta por un entramado de microfibras de celulosa, formando capas recubiertas de hemicelulosa sobre las cuales se deposita la lignina (Figura 1). En la pared celular de la planta, la lignina actúa como un pegamento celular entre las fibras de celulosa y se une covalentemente con la hemicelulosa, mejorando así su fuerza y rigidez. Además, al ser de naturaleza aromática y relativamente hidrófoba, la lignina actúa como un agente antimicrobiano e impermeabilizante y proporciona protección a los carbohidratos de la hidrólisis por enzimas microbianas (Hatti-kaul & Ibrahim, 2013) (Olajuyigbe, Fatokun, & Oyelere, 2018) (Azizah Riyadi, y otros, 2020).

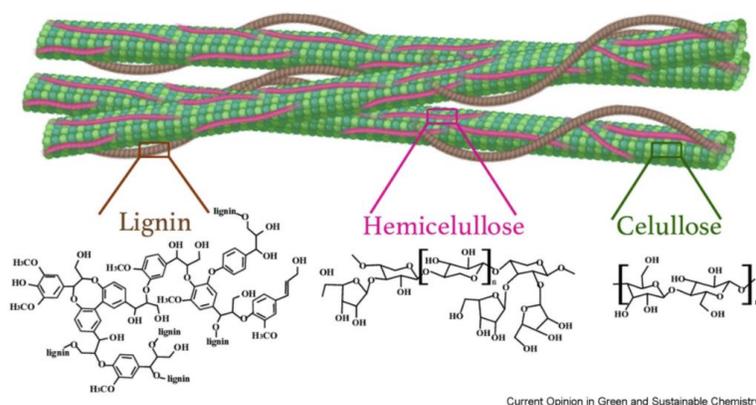


Figura 1. Representación esquemática de fibras de celulosa, hemicelulosa y lignina de la pared celular vegetal. Fuente: (Oliveira Arnoldi, Veiga Sepulchro, & Polikarpov, 2020)

La composición o distribución de los tres componentes en esas redes varía dependiendo del tipo de árbol o planta, pero en general el 40 – 45 % de la madera es celulosa, el 25 –

35 % hemicelulosa, el 15 – 30 % lignina y hasta un 10 % de otros compuestos (Dorrestijn E. , Laarhoven, Arends, & Mulder, 2000).

Algunas de las propiedades de los materiales lignocelulósicos difieren según la variedad de tipos de especie, condiciones de crecimiento, composición y estructura de las materias primas de biomasa vegetal. En la Tabla 1 se presenta la variación en el contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina dependiendo del tipo de precursor.

Tabla 1. Porcentaje de lignina, celulosa y hemicelulosa para diversas biomásas. Adaptada de (Huang, y otros, 2020).

<b>Materia prima</b>	<b>Celulosa (%)</b>	<b>Hemicelulosa (%)</b>	<b>Lignina (%)</b>
Bagazo	25 – 45	28 – 32	15 – 25
Bambú	26 – 43	15 – 26	21 – 31
Casco de cebada	34	36	13.8 – 19
Residuos de banano	13	15	14
Paja de cebada	36 – 43	24 – 33	6.3 – 9.8
Yute de fibra de estopa	45 – 53	18 – 21	21 – 26
Kenaf de fibra de estopa	31 – 39	22 – 23	15 – 19
Pulpa de café	35	46	19
Mazorcas de maíz	33.7 – 41.2	31.9 – 36.0	6.1 – 15.9
Fibras de maíz	14.3	16.8	8.4
Pericarpio de maíz	22.5	23.7	4.7
Rastrojo de maíz	40	31	18
Rye grass (hoja temprana)	21	16	3
<i>Switchgrass (pasto aguja)</i>	35 – 40	26 – 33	15 – 20
Corteza de madera dura	22 – 40	20 – 38	30 – 55
Tallo de madera dura	40 – 50	24 – 40	18 – 25
Tallo de madera blanda	45 – 50	25 – 35	25 – 35
Residuos vegetales clasificados	60	20	20
Hojas	15 - 20	80 – 85	-
Cascarilla de mijo	33	27	14
Paja de trigo	39	24	16
Cáscara de arroz	31	24	14
Paja de arroz	37	23	14
Rye grass (cuajado de semillas)	27	26	7
Paja de centeno	33 – 35	27 – 30	16 – 19
Madera de pino	39 – 46	23 – 24	20 – 28
madera de álamo	42 – 48	16 – 22	21 – 27
Bagazo de sorgo dulce	45	25	18
Roble	40.4	35.9	24.1
Eucalipto	39 – 54	24 – 28	29 – 32
Abeto	40 – 46	6 – 23	25 – 30
Abedul de plata	34	40	23
Arce rojo	41	15	29.1
Miscanthus	45 – 52	24 – 33	9 – 13

En los últimos años, la valorización de la lignina se ha vuelto comercialmente importante para las industrias basadas en la biomasa lignocelulósica, la lignina es el segundo polímero más abundantes de la biomasa, por debajo de la celulosa, y el principal a base de unidades aromáticas (Laurichesse & Avérous, 2014).

## 1.1 COMPOSICIÓN Y ESTRUCTURA

La lignina tiene un papel muy importante dentro de la estructura de las plantas, ya que agrega fuerza y distribución a las paredes celulares, controlando el flujo de fluidos y protegiendo contra el estrés bioquímico al inhibir la degradación enzimática de otros componentes (Boerjan, Ralph, & Baucher, 2003) (Laurichesse & Avérous, 2014). Este material es reconocido como un polímero altamente ramificado con una variedad de grupos funcionales, que según la primera estructura de lignina completa propuesta por Adler en 1977 son: hidroxilos alifáticos y fenólicos, grupos carboxílicos, carbonilo y metoxilo (Adler, 1977).

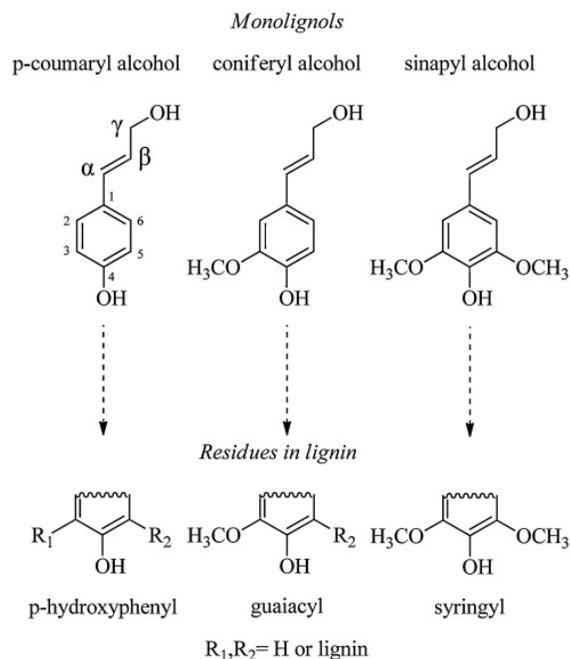


Figura 2 . Los tres principales precursores de la lignina (monolignol) y sus correspondientes estructuras en los polímeros de lignina. Tomado de: Laurichesse & Avérous, 2014.

Estructuralmente, la lignina está definida como una macromolécula tridimensional, amorfa, altamente ramificada, de naturaleza aromática y con una conectividad de red interna compleja (Sen, Sadeghifar, & Argyropoulos, 2013). Está compuesta por varios éteres de arilo, conectados irregularmente por una variedad de enlaces (Dorrestijn E. , Laarhoven, Arends, & Mulder, 2000). Su estructura se encuentra conformada por el acoplamiento de unidades de fenilpropano, procedentes de tres precursores de alcoholes aromáticos (monolignoles) como lo son: *p-cumarilo*, *coniferilo* y *sinapílico*. Esto da origen a subestructuras fenólicas que se denominan **p-hidroxifenilo** (H, de alcohol cumarílico), restos **guaiacilo** (G, de alcohol de coniferilo) y **siringilo** (S, de alcohol sinapílico) (Laurichesse & Avérous, 2014) (Figura 2). La formulación de lignina y la proporción de las tres unidades cambian según el tipo de célula y el tipo de planta. Los pastos se forman a partir de unidades **H**, **G** y **S**. Las ligninas de maderas duras consisten principalmente en unidades **G** y **S** y trazas de unidades **H** (Laurichesse & Avérous, 2014), mientras que las ligninas de madera blanda comprenden principalmente unidades **G**, con niveles bajos de unidades **H**. Las ligninas de las gramíneas (monocotiledóneas) incorporan unidades **G** y **S** a niveles comparables y más unidades **H** que las dicotiledóneas (Boerjan,

Ralph, & Baucher, 2003). Debido a esta diversidad, la estructura química exacta de cualquier lignina no se puede resolver por completo (Dorrestijn E. , Laarhoven, Arends, & Mulder, 2000).

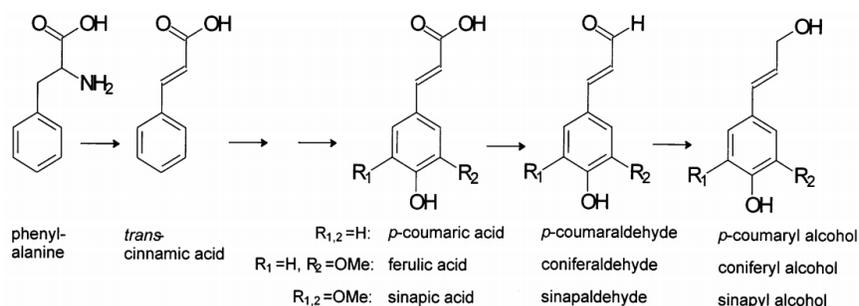


Figura 3. Mecanismo de formación de los monolignoles. Tomado de: Dorrestijn E., Laarhoven, Arends, & Mulder, 2000.

El proceso de formación de la lignina comienza con la producción de monolignoles derivados del  $\alpha$ -aminoácido fenilalanina (Figura 3), que prosiguen enzimáticamente siguiendo la vía fenilpropanoide. Posteriormente mediante un proceso de polimerización deshidrogenativa de los tres alcoholes cinámicos diferentes se conduce a la lignina (la vía de la ramificación de la lignina) (Dorrestijn E. , Laarhoven, Arends, & Mulder, 2000).

El mecanismo para la producción biológica de este compuesto aún no es exacto. Según Dorrestijn et al., se cree que las enzimas oxidasas conforman radicales que convierten los monolignoles por abstracción de hidrógeno en radicales libres mesoméricos, que polimerizan a través de un mecanismo de cadena radical (Dorrestijn E. , Laarhoven, Arends, & Mulder, 2000). El oxígeno fenólico y el radical centrado en carbono, pueden sumarse al doble enlace de los monolignoles, dando lugar a una variedad de enlaces en una estructura polimérica complicada (Dorrestijn E. , Laarhoven, Arends, & Mulder, 2000).

La presencia de elementos estructurales particulares puede proporcionar información sobre el origen de la lignina; los fragmentos encontrados a partir de la pirolisis y el análisis térmico dan una idea de la estabilidad y cantidad de los diferentes enlaces. Después de la polimerización se forma una gran red tridimensional, en donde los enlaces más importantes son presentados en la Tabla 2 y en las Figuras 4 y 5. (Dorrestijn E. , Laarhoven, Arends, & Mulder, 2000).

Tabla 2. Porcentajes de distribución de los diferentes enlaces en la lignina. Adaptado por (Adler, 1977).

Tipo de Enlace	Lignina de madera blanda (%)	Lignina de madera dura (%)
Éter de arilglicerol- $\beta$ -arilo ( $\beta$ -O-4)	46	60
Fenilcumarán ( $\beta$ -5)	11	6
Bencil aril éter no cíclico ( $\alpha$ -O-4)	7	7
Bifenilo (5-5)	10	5
Diaryl ether (4-O-5)	4	7
1,2 - Diarylpropane ( $\beta$ -1)	7	7
Resinol ( $\beta$ - $\beta$ )	2	3
Otros	13	5

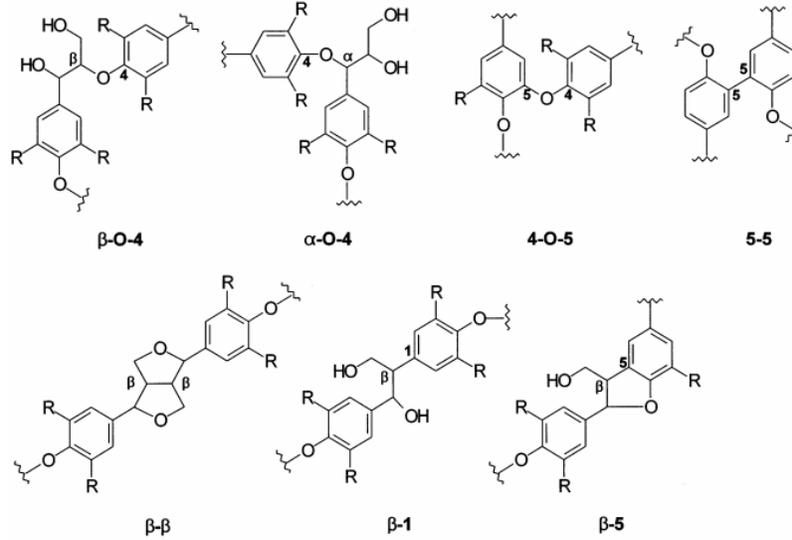


Figura 4. Vínculos más dominantes en la lignina. Tomado de: Dorrestijn E., Laarhoven, Arends, & Mulder, 2000.

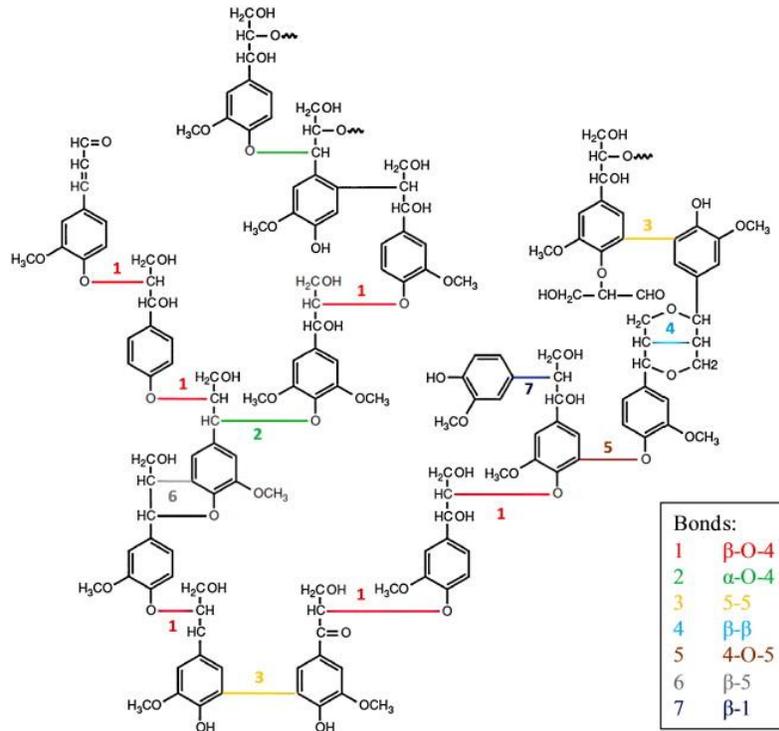


Figura 5. Principales vínculos en una lignina de madera blanda. Tomado de: Windeisen & Wegener, 2012.

En el transcurso del proceso de lignificación biológica, las unidades de monolignoles se unen por medio de reacciones de acoplamiento de radicales, formando así, la estructura molecular tridimensional compleja mencionada anteriormente (ver Figura 5). Esta contiene una gran variedad de enlaces de  $\beta$ -O-4, que conforman aproximadamente el 50 % de los vínculos. Se ha demostrado que, en este tipo de maderas duras, aproximadamente el 60 % de los monolignoles se encuentran implicados exclusivamente en enlaces éter  $\alpha$  o  $\beta$ -arílico, lo cual indica la presencia de un gran número de cadenas de lignina no ramificadas.

Además, este tipo de maderas contienen aproximadamente 1.5 veces más enlaces  $\beta$ -O-4 que la madera blanda.

## 1.2 PROPIEDADES FÍSICAS DE LA LIGNINA

Las características de la lignina difieren dependiendo de las condiciones de origen y tratamientos realizados posteriormente, así mismo también pueden variar las propiedades físicas contenidas en ellas (Sarkanen & Ludwig, 1971). Dado que la lignina es un polímero amorfo que se comporta como un material termo plástico, esta presenta diferentes temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) y diferentes temperaturas de descomposición ( $T_d$ ) (Sarkanen & Ludwig, 1971), (Laurichesse & Avérous, 2014).

La lignina a diferentes temperaturas muestra que los enlaces de hidrógeno intermoleculares se rompen y los movimientos moleculares se mejoran cerca de  $T_g$  (Hatakeyama, Nakano, Hatano, & Migita, 1969), (Laurichesse & Avérous, 2014). Cabe mencionar que el valor de la  $T_g$  aumenta al incrementar la masa molar promedio. Goring estudió por primera vez la  $T_g$  de diferentes ligninas, la cual puede variar entre 127 y 277 °C (Goring, 1963). Posteriormente, otros autores encontraron que la  $T_g$  varía entre 90 y 150 °C, dependiendo principalmente de la especie vegetal y de los procedimientos de extracción (Irvine, 1984), (Laurichesse & Avérous, 2014).

Bouajila et al. estudiaron el mecanismo de plastificación de la lignina en presencia de una pequeña cantidad de agua y el efecto sobre la  $T_g$ . En el estudio se evidenció que la cantidad de agua incide sobre la transición vítrea de la lignina Kraft, ya que la movilidad molecular de las moléculas de agua afecta a las moléculas de lignina, lo cual resulta en una disminución de la  $T_g$  (Bouajila, Dole, Joly, & Limare, 2006).

Por otro lado, la descomposición térmica de la lignina ocurre en diferentes intervalos de temperatura, dado la diversidad de grupos funcionales de oxígeno que presentan estabilidades térmicas diferentes, y las escisiones se producen a diferentes temperaturas. La descomposición de la estructura de la lignina comienza a temperaturas relativamente bajas, es decir, 150 – 275 °C (Brebú & Vasile, 2009) (Laurichesse & Avérous, 2014). El primer paso de descomposición se debe a la deshidratación de los grupos hidroxilo ubicados en el grupo bencilo. La ruptura de enlaces  $\alpha$ - y  $\beta$ -aril-alquil-éter tiene lugar entre 150 y 300 °C. Alrededor de 300 °C, las cadenas laterales alifáticas comienzan a separarse del anillo aromático, mientras que la ruptura carbono-carbono entre las unidades estructurales de lignina se produce a 370 – 400 °C (Nassar & MacKay, 1984), (Laurichesse & Avérous, 2014).

## 1.3 PRODUCCIÓN DE LIGNINA

Inicialmente la producción de lignina surgió como residuo en la fabricación de la pasta química para la obtención de papel, el objetivo de este proceso era eliminar suficiente lignina para separar las fibras celulósicas entre sí y producir una pasta adecuada (Chakar & Ragauskas, 2004). Según Niemi et al. en la fabricación de la pasta Kraft, el licor negro resultante contiene aproximadamente entre 35 y 45 % de lignina (Niemi, y otros, 2011). La energía que este material contenía era muchas veces aprovechada dentro de las mismas

plantas industriales. Sin embargo, debido al aumento de producción de la pulpa, se generó un exceso de lignina, lo cual derivó diversos estudios con la finalidad de encontrarle un valor agregado a este material (Laurichesse & Avérous, 2014).

Actualmente, la lignina representa el 30 % de todo el carbono orgánico no fósil de la Tierra. Y es considerado como uno de los materiales orgánicos terrestres naturales más abundantes que existe (Mu, y otros, 2019), (Yadav, y otros, 2021). Para el 2019 la producción mundial de lignina era de aproximadamente 100 millones de toneladas por año y se estima que para el año 2030, este número se incrementará en 225 millones de toneladas por año debido a la producción anual de lignina como un subproducto de la producción de biocombustibles (Bajwa, Pourhashem, Ullah, & Bajwa, 2019), (Yadav, y otros, 2021). Hoy en día, la lignina se genera principalmente como producto de desecho durante la producción de etanol de segunda generación y la producción de pulpa (Cotana, y otros, 2014), (Yadav, y otros, 2021).

Es allí donde se hace uso del concepto de biorrefinería, con el fin de aprovechar la biomasa lignocelulósica mediante la separación de sus principales constituyentes con mayor valor aportado por sus componentes de celulosa, lignina, hemicelulosas y xilosa, y convertirlo en productos de alto valor agregado. Por esta razón se han realizado estudios con la lignina para recuperación de energía y se ha considerado un candidato potencial para el reemplazo de productos de origen fósil en muchas industrias (Liu, y otros, 2015), (Kazzaz & Fatehi, 2020). Sin embargo, debido al desconocimiento exacto de la estructura de la lignina se podría disminuir el rendimiento de la producción y el rendimiento del producto en su uso final (Kazzaz & Fatehi, 2020).

A partir de los datos encontrados en diferentes estudios, es necesario destacar que la lignina no debe considerarse como un desecho, sino como una materia prima con gran potencial para la síntesis de productos, este es un recurso renovable, que produce valiosas moléculas funcionales para la química (Laurichesse & Avérous, 2014).

#### **1.4 PROCESOS PARA LA EXTRACCIÓN DE LA LIGNINA**

Existen muchas formas para procesar y deslignificar la biomasa. Algunos métodos determinan diferentes estructuras, composiciones, propiedades, solubilidad y reactividad de la lignina (Becker & Wittmann, 2019). Entre los métodos de extracción de lignina más desarrollados comercialmente se encuentran los procesos que involucran azufre y los libres de azufre (Figura 6) (Laurichesse & Avérous, 2014), ya que corresponden a los procesos químicos mayormente utilizados para la fabricación de la pasta celulosa dentro de la industria papelera (Chávez Sifontes & Domine, 2013).

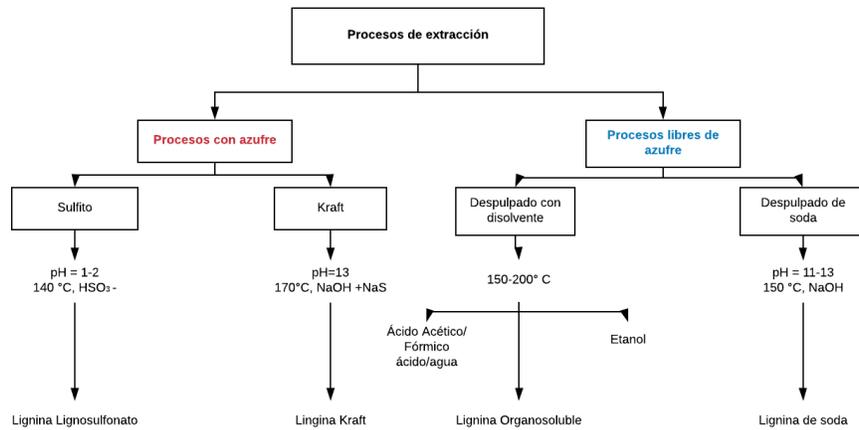


Figura 6 Diferentes procesos de extracción para separar la lignina de la biomasa lignocelulósica y las correspondientes producciones de ligninas técnicas. Adaptado de: Laurichesse & Avérous, 2014.

### 1.4.1 Ligninas procedentes de procesos con azufre

Este grupo se encuentra conformado principalmente por las ligninas tipo Kraft y lignosulfonatos, estas son producidas en mayor parte por la industria de pulpa y papel y corresponden principalmente a la extracción de lignina de la celulosa (Laurichesse & Avérous, 2014).

El **proceso Kraft** es uno de los tipos de lignina más predominantes en el mercado (Tejado, Peña, Labidi, Echevériá, & Mondragon, 2007). Los procesos de producción de este material muchas veces son integrados a las plantas industriales productoras de papel ya existentes, pero manteniendo cada fábrica su respectiva actividad comercial principal, esto con lleva a que la recuperación de la lignina Kraft en relación con la cantidad recuperada de lignina por sulfito para uso de productos químicos sea menor (Chávez Sifontes & Domine, 2013).

La solubilidad de la lignina Kraft en agua disminuye con el descenso del pH, este principio es utilizado para la separación de la lignina del licor negro. Al reducir el pH también se reduce el grado de ionización de las moléculas favoreciendo la auto-agregación. Dado que otros componentes del licor negro (Ej. componentes inorgánicos, azúcares y sus productos de degradación) son solubles en agua en un amplio intervalo de pH, la reducción del pH permite la precipitación de la lignina y su recuperación con un contenido relativamente bajo en carbohidratos (Chávez Sifontes & Domine, 2013).

El proceso Kraft utiliza una mezcla de productos químicos que incluyen hidróxido de sodio (NaOH) y sulfuro de sodio (Na<sub>2</sub>S). Sin embargo, aunque el contenido de azufre utilizado en este tipo de procesos es alto, la cantidad de azufre que queda en el producto final se encuentra por debajo del 3 % (Laurichesse & Avérous, 2014). La masa molar promedio en número (M) de la lignina Kraft es generalmente baja, entre 1000 y 3000 g mol<sup>-1</sup> (Baumberger, y otros, 2007). Las ligninas Kraft de tipo industrial presentan temperaturas de transición vítrea alrededor de 140 °C, mientras que estudios a altas temperaturas muestran la presencia de múltiples picos a 452 °C con dos hombros a 432 °C y 482 °C (Chávez Sifontes & Domine, 2013).

Las plantas de celulosa Kraft se han convertido en instalaciones de alta ingeniería con un sistema integrado para la recuperación de los productos presentes en la pasta química y de energía, basado en la combustión o incineración del licor negro, este sistema permite la extracción de una parte de la lignina disuelta y otra para su uso. Por lo tanto, la cantidad recuperada de lignina por Kraft en relación con la cantidad recuperada de lignina por sulfito, para uso de productos químicos es pequeña. Esta situación podría ser favorable a futuro, debido a las constantes mejoras de eficiencia en las plantas modernas que pueden llegar a generar un exceso de energía en relación con sus necesidades. La lignina Kraft ha tenido muchas aplicaciones, pero la mayoría de ellos son productos de bajo tonelaje o de escala piloto (Tejado, Peña, Labidi, Echevériia, & Mondragon, 2007), (Chávez Sifontes & Domine, 2013).

La lignina obtenida mediante el **proceso de sulfito** se desarrolló inicialmente con el uso del bisulfito de calcio, pero debido a que inicialmente no existía la tecnología necesaria para la extracción de la lignina se buscaron otras formas de aprovechamiento para el licor negro. Las tecnologías de fabricación de la pasta tipo sulfito fueron evolucionando y se comenzó a implementar el uso de otro tipo de sulfitos y bisulfitos, como por ejemplo sulfitos de magnesio, de amonio y de sodio. Así, los lignosulfonatos resultantes han encontrado también aplicaciones, en algunos casos especialmente adaptados para un tipo de catión específico (Chávez Sifontes & Domine, 2013).

Los lignosulfonatos se obtienen como subproducto de la cocción al sulfito, en la que la deslignificación de la madera se realiza mediante iones  $\text{HSO}_3^-$  y  $\text{SO}_3^{2-}$  (Fan & Zhan, 2008). Durante este proceso, la lignina se sulfona, degrada y solubiliza. Los lignosulfonatos se producen en cantidades relativamente grandes, cerca de 1 millón de toneladas por año como sólidos secos (El Mansouri & Salvadó, 2006), (Vishtal & Kraslawski, 2011).

Los lignosulfonatos son solubles en agua, tienen una masa molar media más alta que la lignina Kraft con un índice de polidispersidad amplio, entre 6 – 8 (Vishtal & Kraslawski, 2011). Estas propiedades representan las ligninas técnicas más explotadas, las cuales se utilizan para diversas aplicaciones industriales como, por ejemplo, aglutinantes, dispersantes, tensoactivos, adhesivos y aditivos de cemento. Los lignosulfonatos, generalmente están contaminados por los cationes utilizados durante la producción y recuperación de la pulpa. Su reactividad depende en cierta medida del catión. Los productos a base de calcio exhiben la reactividad más baja y los de amonio la más alta, mientras que los lignosulfonatos a base de sodio y magnesio muestran una reactividad media (Nimz, 1983), (Laurichesse & Avérous, 2014).

Los tipos de ligninas Kraft y Lignosulfonatos presentan un contenido de azufre en su composición que no supera el 3 y el 8 % respectivamente, y este se une químicamente a la lignina. En la lignina Kraft aproximadamente el 70 % del azufre está unido orgánicamente, y se encuentra mayormente presente en enlaces S-H que se forman durante la cocción (Dehne, Vila, Saake, & Schwarz, 2016), mientras que el 30 % se puede eliminar mediante técnicas de lavado (Svensson, 2008), (Vishtal & Kraslawski, 2011).

Esta característica de la presencia de azufre es desfavorable para algunas aplicaciones, principalmente para la síntesis de polímeros y sustancias de bajo peso molecular, ya que el azufre es un componente contaminante para algunos catalizadores y puede causar problemas de olor (Jiadeng, y otros, 2020). Por esta razón las ligninas que poseen un

contenido de azufre del 5 % presentan limitaciones que restringen su uso en aplicaciones como polímeros (Doherty, Mousavioun, Mousavioun, & Fellows, 2011). Sin embargo, diversos autores han utilizado la lignina Kraft y los lignosulfonatos como un agente dopado con azufre en dispositivos de almacenamiento de energía como baterías recargables o supercondensadores (Mukhopadhyay, Hame, Katahira, & Zhu, 2018), (Demir, Farghaly, Decuir, Collinson, & R, 2018), (Jiadeng, y otros, 2020), (Doherty, Mousavioun, Mousavioun, & Fellows, 2011).

#### 1.4.2 Ligninas procedentes de procesos sin azufre

Este tipo de ligninas poseen un tamaño macromolecular bajo, después de las etapas de fraccionamiento. Se señala que la estructura de estas ligninas es similar al de las ligninas nativas. Las ligninas libres de azufre se pueden clasificar en dos categorías principales, como lo son ligninas del despulpado con disolvente (lignina organosoluble) y del despulpado alcalino (lignina de soda) (Chávez Sifontes & Domine, 2013).

En los **procesos organosolubles**, la lignina es separada por medio de solubilización, y posteriormente es retirada del disolvente mediante precipitación, el cual implica ajuste de pH y temperatura (Vázquez, Antorrena, González, & Freire, 1997). Esta técnica permite obtener una lignina menos modificada, de hecho, se considera que este tipo de ligninas son más puras y de mayor calidad (Sannigrahi, Ragauskas, & Miller, 2009), (El Hage, y otros, 2009). La homogeneidad de la lignina organosoluble es mayor que la de los lignosulfonatos o las ligninas alcalinas. (El Mansouri & Salvadó, 2006), (Lora, Creamer, Wu, & Goyal, 1993). (Vishtal & Kraslawski, 2011).

Las propiedades de las ligninas organosolubles difieren de otros tipos de ligninas ya que estas son de bajo peso molecular y de alta pureza química. Las ligninas organosolubles son hidrófobas y son prácticamente insolubles en agua (Lora & Glasser, 2002). El despulpado orgánico produce lignina de alta calidad, que contiene muchas cadenas laterales reactivas disponibles para reacciones químicas posteriores (Vishtal & Kraslawski, 2011). En este tipo de proceso de despulpado con disolvente, se utiliza una mezcla de agua y solvente orgánico como medio de cocción, los disolventes orgánicos más implementados son: ácido acético, ácido fórmico, etanol y ácidos peroxiorgánicos (Xu, Sun, Sun, Fowler, & Baird, 2006).

La lignina organosoluble se utiliza como relleno en las formulaciones de tintas, barnices y pinturas (Belgacem, Blayo, & Gandini, 2003), y se puede utilizar en las mismas aplicaciones que la lignina Kraft y soda, también, la lignina organosoluble es buena para el electrohilado, el cual se ha demostrado como un método excelente para preparar nanomateriales (Jiadeng, y otros, 2020). Sin embargo, debido a su bajo peso molecular, su utilización en adhesivos y aglutinantes es bastante limitada (Vishtal & Kraslawski, 2011).

Por último, en esta clasificación de tipos de lignina sin azufre, se presenta la **lignina tipo soda**, esta se origina a partir de procesos de pulpa de soda o soda-antraquinona. Los métodos de cocción a base de soda se obtienen principalmente de plantas anuales como la paja, el lino, el bagazo y, en cierta medida, las maderas duras (Saake & Lehnen, 2007) (Laurichesse & Avérous, 2014). La extracción de lignina se basa en la ruptura hidrolítica de la lignina nativa, pero da como resultado de forma relativa una lignina no modificada químicamente en comparación con los otros tipos de lignina (Laurichesse & Avérous, 2014).

La principal diferencia con el proceso Kraft es el medio libre de azufre del licor de cocción (Gullischsen y Fogenholm 2000). La recuperación del licor de cocción gastado de la pulpa de materiales no madereros no está exenta de problemas, debido al alto contenido de sílice. La separación de lignina es una alternativa para mejorar la eficiencia de estos molinos y también permite mitigar algunos problemas ambientales (Ghatak 2008). Este tipo de lignina es utilizada en la producción de resinas fenólicas, nutrición animal y dispersantes (Vishtal & Kraslawski, 2011). Según Dehne et al., la lignina sódica procedente de maderas duras prácticamente no contiene cenizas, mientras que la lignina de soda que no es de madera puede contener una cantidad significativa de ceniza y nitrógeno (Dehne, Vila, Saake, & Schwarz, 2016). Se ha señalado que el peso molecular de esta lignina es bajo con respecto a la lignina Kraft y el lignosulfonato, que incluyendo otras características mencionadas anteriormente hacen que este tipo de ligninas sean buenas candidatas para la modificación química (Jiadeng, y otros, 2020).

De forma general, la lignina posee abundantes grupos funcionales, lo que le confiere su naturaleza anfífila (Xiong, y otros, 2017). Los grupos funcionales en la lignina proporcionan sitios de reacción activos, permitiendo el almacenamiento de iones para supercondensadores (Jiadeng, y otros, 2020).

*Tabla 3. Características de los tipos de ligninas. Adaptada de: Vishtal & Kraslawski, 2011 y Parit & Jiang, 2020.*

Parámetros	Tipo de Lignina			
	Procesos con Azufre		Procesos Sin azufre	
	Lignina Kraft	Lignina Sulfonatos	Lignina Organosolubles	Lignina tipo Soda
<b>Cenizas (%)</b>	0.5 - 3.0	4.0-8.0	1.7	0.7-2.3
<b>Humedad (%)</b>	3.0 - 6.0	5.8	7.5	2.5-5.0
<b>Carbohidratos (%)</b>	1.0-2.3	-	1.0-3.0	1.5-3.0
<b>Lignina soluble en ácido (%)</b>	1.0 - 4.9	-	1.9	1.0-11
<b>Nitrógeno (%)</b>	0.05	0.02	0.0-0.3	0.2-1.0
<b>Azufre (%)</b>	1.0-3.0	3.5-8.0	0.0	0.0
<b>Peso molecular (Mw) g mol<sup>-1</sup></b>	1500-5000 (hasta 25000)	≈2000	500-5000	1000-3000 (hasta 15.000)
<b>Polidispersidad</b>	2.5-3.5	4.2-7.0	1.5	2.5-3.5
<b>COOH (%)</b>	4.1	-	3.6-7.7	7.2-13.6
<b>OH Fenólicos (%)</b>	2.6	-	3.4-3.7	2.6-5.1
<b>Metóxi (%)</b>	14	-	15.1-19	10-16
<b>Solubilidad</b>	Alcalina	Agua	Alcalina	Alcalina y amplia gama de disolvente orgánico

En la Tabla 3 se exponen algunas propiedades que poseen los diferentes tipos de ligninas, cabe mencionar, que la información presentada es el resultado de la recopilación de diversos autores, y por tanto no corresponde a un tipo de lignina específico, sino que proviene de diferentes fuentes, como maderas duras y blandas (Vishtal & Kraslawski, 2011), (Parit & Jiang, 2020). Según Wormeyer et al. la lignina sódica es adecuada para la síntesis de polímeros. La utilización de lignina sódica también es posible para la síntesis de sustancias de bajo peso molecular (Vishtal & Kraslawski, 2011). En la Tabla 4 se presentan otro tipo de procesos para la separación de la lignina de la biomasa lignocelulósica, que no

fueron mencionados anteriormente ya que no son muy frecuentes, pero de igual forma son utilizados (Wormeyer, Ingram, Saake, Brunner, & Smirnova, 2011). En la Tabla 5 se resumen los aspectos importantes sobre las ventajas y desventajas de la implementación de la lignina como recurso y de los procesos de producción

Tabla 4. Diferentes tipos de métodos para el aislamiento de lignina. Adaptada de: Chávez Sifontes & Domine, 2013.

Preparación	Metodología	Observaciones
<b>Lignina de madera molida (MWL)</b>	Extracción acuosa con dioxano de la madera finalmente molida	Se obtiene alrededor del 20 % de rendimiento a partir de la lignina original
<b>Lignina enzimática (MWEL)</b>	Residuo que queda después de la hidrólisis de los carbohidratos de la madera finalmente molida	Rendimiento del 95 %. Contiene 10-12 % de carbohidratos. No es completamente soluble en los solventes comunes
<b>Lignina enzimática celulosa (CEL)</b>	Fracción soluble resultante de la MWEL	Similares a la MWL
<b>Lignina nativa de Braun</b>	Extracto etanólico de madera residual (tamaño de partículas tipo aserrín)	Rendimientos y peso molecular más bajos que los obtenidos por MWL
<b>Lignina Klasson</b>	Insoluble, residuos condensados después de la hidrólisis de polisacáridos con ácido sulfúrico	No es representativo de la lignina original.

Tabla 5. Aspectos importantes ventajas y desventajas de la lignina como recurso y de los procesos de producción.

<b>Lignina:</b> Es el segundo material orgánico natural más abundante de la tierra, está definido como una macromolécula tridimensional, amorfa, altamente ramificada, de naturaleza aromática. Es extraída de las plantas y junto a la celulosa y la hemicelulosa conforman la biomasa lignocelulósica.			
<p style="text-align: center;"><b>Ventajas</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Alta disponibilidad. Subproducto de la industria papelera y de los procesos de producción de biocombustibles.</li> <li>✓ Alto porcentaje de carbono (~60 %) <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Grupos funcionales</li> <li>✓ Recursos renovables</li> <li>✓ Diversas aplicaciones</li> </ul> </li> </ul>		<p style="text-align: center;"><b>Desventajas</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ No existe una estructura exacta y definida. <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Presentan heterogeneidad</li> <li>✓ Baja estabilidad térmica</li> </ul> </li> <li>✓ La solubilidad depende del tipo de lignina empleada.</li> </ul>	
Diversas formas de extracción de la lignina. Industrialmente se pueden dividir en dos procesos:			
Procesos con azufre		Procesos libres de azufre	
Kraft	Sulfito o Lignosulfonatos	Organosoluble	tipo Soda
-Alta disponibilidad. -Implementada para la producción de vapor y energía.	- Actualmente es lignina más abundante. - Aplicación en aglutinantes, dispersantes, tensoactivos, adhesivos y aditivos de cemento.	-Lignina menos modificada, más pura y de mayor calidad. -Procesos de electrohilado, relleno en las formulaciones de tintas, barnices y pintura.	-No tiene ningún contenido de azufre. - Producción de resinas fenólicas, dispersantes, síntesis de polímeros, y modificación química

## CAPÍTULO 2

### OBTENCIÓN DE MATERIALES CARBONOSOS A PARTIR DE LIGNINA

La lignina es uno de los materiales lignocelulósicos mejor situados para la producción de materiales carbonosos (Rosas, Berenguer, Valero-Romero, Rodríguez-Mirasol, & Cordero, 2014), gracias a su bajo costo, alto contenido de carbono y alta aromaticidad, el uso de lignina como materia prima para la preparación de materiales avanzados de carbono ha sido foco de estudio durante mucho tiempo y se ha fortalecido el desarrollo de nuevos productos de valor agregado a partir de la lignina (Ragauskas, y otros, 2014). Este material se ha aprovechado en el pasado para la producción de carbones activados (Rodríguez-Mirasol, Cordero, & Rodríguez, 1993), carbones de alta temperatura (Rodríguez-Mirasol, Cordero, & Rodríguez, 1996), fibras de carbono (Kadla, y otros, 2002) y fibras de carbono electrohiladas (Lallave, y otros, 2007), (Ruiz-Rosas, y otros, 2010). En el campo de los supercondensadores, los carbonos porosos a base de lignina (Navarro-Suárez, y otros, 2014) y las fibras electrohiladas (Lai, y otros, 2014) ya se han utilizado como electrodos de carbono sostenibles (Salinas-Torres, y otros, 2016).

Los supercondensadores basados en material carbonoso presentan una alta densidad de potencia y una larga vida útil, pero con una energía específica baja (Han, y otros, 2020). El aumento en la densidad de energía de los supercondensadores se enfoca principalmente en los materiales de electrodos y la ventana de voltaje. Los materiales carbonosos se utilizan comúnmente para la fabricación de electrodos, ya que poseen una alta área superficial específica, inercia química y buena estabilidad térmica y mecánica (Simon & Gogotsi, 2008), (Chen, Wang, Tong, Guo, & Pan, 2012), (Sun, y otros, 2016), (Han, y otros, 2020).

A continuación, se presentan algunos de los diferentes tipos de tratamientos aplicados al material precursor con el fin de ser implementados en la fabricación de electrodos de supercondensadores; cada técnica implementa diferentes metodologías dependiendo de las cualidades que se deseen que posea el material carbonoso.

#### 2.1 CARBONES ACTIVADOS

El carbón activado es un adsorbente versátil, sus propiedades como la distribución de los poros y el tamaño de estos pueden ser manipulados y controlados para poder suplir las necesidades requeridas para su uso (Luna, Gonzáles, Gordon, & Martín, 2007). Este es un producto que a nivel molecular posee una estructura cristalina similar a la del grafito, pero difiere en que la estructura del carbón activado no es tan perfecta, las capas de anillos hexagonales presentan defectos y cada capa tiene planos con distintas orientaciones, la estructura es porosa y puede llegar a desarrollar áreas superficiales específicas de 500 hasta 2000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> o más por gramo de carbón. El área superficial específica del carbón activado varía dependiendo del componente precursor y del proceso de activación (Matton & Mark, 1971).

Los materiales que son considerados para la preparación de este tipo de adsorbentes deben tener una alta cantidad de carbono en su composición, especialmente deben ser materiales orgánicos como: Materiales lignocelulósicos, huesos, cáscaras de semillas de frutos, carbón mineral, breas, turbas y coque (Luna, Gonzáles, Gordon, & Martín, 2007). Los factores claves para elegir el tipo de precursor deben estar sujetos a la disponibilidad del medio donde se realiza, que sean materiales de bajo costo, con alto contenido de carbono y con alta pureza (Luna, Gonzáles, Gordon, & Martín, 2007).

Estructuralmente el carbón activado está compuesto por un conjunto irregular de capas de carbono, con espacios que constituyen la porosidad. Este ordenamiento al azar de las capas y el entrecruzamiento entre ellas impide el ordenamiento de la estructura para dar grafito aún cuando se someta a tratamientos térmicos hasta 1200 °C (Luna, Gonzáles, Gordon, & Martín, 2007), (Rodríguez-Reinoso, 2005). Esta característica del carbón activado es la que le confiere su principal cualidad de estructura porosa interna altamente desarrollada y al mismo tiempo, accesible para los procesos de adsorción (Rodríguez-Reinoso, 2005).

La lignina ha sido investigada por algunos investigadores para la preparación de carbonos porosos jerárquicos y aún más en la preparación de materiales activos debido a su estructura y composición única (Li, y otros, 2020). El proceso convencional consiste en la preparación del material precursor (en este caso la lignina), posteriormente se pasa a procesos de lavado para luego dirigirse a una etapa de secado que dura aproximadamente 8 h. El paso siguiente es la carbonización del material, aquí se eliminan elementos como el hidrógeno y el oxígeno del material precursor, quedando así únicamente el esqueleto carbonoso con una estructura porosa rudimentaria. La carbonización se realiza en rampas de temperaturas empezando desde 400 °C con tiempos diferentes en cada temperatura hasta llegar a 700 o 900 °C que son las temperaturas más frecuentes para el carbonizado, cabe mencionar que este proceso se da en atmósfera inerte, libres de oxígeno. El carbono obtenido después de todo el proceso es molido en un mortero de ágata para el posterior tratamiento de activación.

La activación del material se puede realizar de forma física y química. La activación física comprende la gasificación del material carbonizado a temperaturas elevadas y expuesto a una atmósfera oxidante (vapor de agua, dióxido de carbono o una mezcla de ambos) que eliminan los productos volátiles y átomos de carbono, provocando un incremento del volumen de poro y área específica. El carbón obtenido en este tipo de casos es llamado carbón primario (Luna, Gonzáles, Gordon, & Martín, 2007).

En el proceso de activación química, la porosidad obtenida es resultado de reacciones de deshidratación química que se dan a temperaturas mucho más bajas. En este proceso el material a base de carbón se impregna con un agente químico que posteriormente se calienta en un horno a 500 – 700 °C. Los agentes químicos utilizados reducen la formación de material volátil y alquitranes. El material resultante se lava para eliminar los restos del agente químico usado. Este carbón es llamado carbón secundario (Sánchez, 2006), (Luna, Gonzáles, Gordon, & Martín, 2007). La activación comúnmente es realizada con KOH, KCO<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub> y H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, y puede durar aproximadamente entre 30 min y 2 h, (Xi, y otros, 2019). El material de carbón activado se obtiene después de lavar con agua desionizada varias veces y secar a 100 °C durante 8 h (Zeng, y otros, 2019). La activación

con KOH es una de las formas más conocidas para obtener un alto contenido de área superficial específica (Yu, Chang, & Wang, 2016).

La activación química en comparación con la activación física tiene la ventaja de poder utilizar temperaturas bajas de activación y se obtienen mayores valores de área superficial específica con mejores rendimientos (Wu, y otros, 2017). Ambas activaciones se pueden realizar en una o dos etapas. La primera etapa corresponde a la carbonización mediante el tratamiento térmico del material en contacto con un gas inerte (Ar o N<sub>2</sub>), seguido por la etapa de activación que comprende una impregnación con un agente activante y posterior tratamiento térmico en atmósfera inerte.

En la Tabla 6 se presentan las condiciones operativas para la obtención de carbones activados a partir de lignina y los valores de área superficial específica (SSA) registrados por diversos autores.

Tabla 6. Condiciones operativas para la obtención de carbones activados a partir de lignina y los valores de área superficial específica (SSA).

Lignina	Método activación	Gas	T <sub>c</sub> (°C)	t <sub>c</sub> (h)	AA	R <sub>AA/L</sub>	T <sub>A</sub> (°C)	t <sub>A</sub> (h)	SSA (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Autor
-	2 etapas	Ar	600	1	KOH	2	600	2	1909.9	(Zhao, et al, 2010)
-	2 etapas	-	600	1	KOH	3	900	1.5	1506	(Fang, et al, 2011)
Kraft	1 etapa	N <sub>2</sub>	-	-	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1:1	700	1	1585	(Wu, et al, 2017)
Kraft	1 etapa	N <sub>2</sub>	-	-	KOH	1:1	700	1	1191	(Wu, et al, 2017)
Kraft	1 etapa	N <sub>2</sub>	-	-	ZnCl <sub>2</sub>	1:1	700	1	866	(Wu, et al, 2017)
Alcalina	1 etapa	N <sub>2</sub>	-	-	KOH	2:5	700	2	907	(Zhang, et al, 2015)
EHL	1 etapa	N <sub>2</sub>	-	-	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1:1	900	2	2300	(Xi, et al, 2019)
EHL	1 etapa	N <sub>2</sub>	-	-	KOH	1:1	900	2	2030	(Xi, et al, 2019)
Alcalina	1 etapa	N <sub>2</sub>	-	-	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1:1	900	2	-	(Xi, et al, 2019)
EHL	Hidrólisis Enzimática	N <sub>2</sub>	-	-	KOH	3	800	3	1660	(Guo, et al, 2017)
EHL	Hidrólisis Enzimática	N <sub>2</sub>	-	-	KOH	1:1	800	4	1504	(Li, et al, 2020)

No especificado (-); EHL: Lignina por Hidrólisis Enzimática; T: temperatura; t: tiempo; C: carbonización; A: activación; AA: Agente activante; RAA/L: Relación Agente activante-Lignina.

Según algunos autores, la existencia de la estructura porosa y la formación de carbono grafitizado se puede atribuir al tratamiento de alta temperatura. Resaltando que la estructura porosa y grafitizada favorece la penetración del electrolito durante las mediciones electroquímicas y promueve efectos pseudocapacitivos (Zeng, y otros, 2019).

En un análisis XRD realizado por Zeng et al, compararon la estructura de un material sin activación y un material activado con una temperatura de carbonización de 800 °C y encontraron la presencia de carbono grafitico para ambas muestras. Debido a que presentaron un comportamiento similar este resultado fue atribuido a la temperatura de

carbonización durante el proceso de la preparación del material carbonoso (Zeng, y otros, 2019).

Por otro lado, Zhao et al., evaluaron el efecto de la temperatura de carbonización sobre el área superficial específica del material, y compararon los resultados obtenidos con un material carbonoso comercial de carbón vegetal. Las temperaturas de carbonización del material a base de lignina empleadas variaron entre 500 y 900 ° C, empleando un intervalo de 100 ° C entre cada muestra, y encontraron que entre 500 y 600 ° C se obtiene el mayor valor de área superficial específica, al emplear una temperatura de 700 ° C se obtendría el menor valor de SSA. Sin embargo, al aumentar el valor de temperatura hasta 800 y 900 ° C el área volvería a aumentar, pero sin llegar a los resultados del primer intervalo de temperatura de carbonización mencionados, ver Figura 7. (Zhao X.-Y. , Cao, Morishita, Ozaki, & Takarada, 2010).

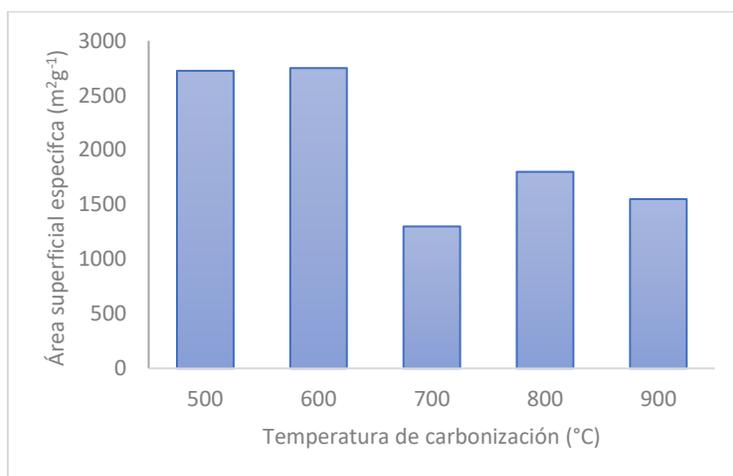


Figura 7. Comportamiento del área superficial específica respecto a la temperatura de carbonización. Adaptado de (Zhao X.-Y. Cao, Morishita, Ozaki, & Takarada, 2010).

Continuando con el análisis de la Figura 7, altos valores de área superficial específica no requerirían implementar altas temperaturas de carbonización (mayor a 800 °C) ni ser muy bajas (menor a 500 °C). Por tanto, es fundamental un buen control de temperatura durante esta fase que permita eliminar el contenido de material volátil, con el fin de no disminuir el desarrollo de la porosidad inicial, además de obtener un carbón activado de baja calidad. Por otra parte, si la temperatura de carbonización es muy elevada se podría iniciar una descomposición térmica en donde la materia prima será desintegrada y totalmente quemada. Adicionalmente, es importante tener un control sobre el tiempo en el que la materia prima se encuentra en estas condiciones de temperatura, debido a que si sobrepasa el tiempo requerido el material se fracturará y posiblemente sufrirá una desintegración total (Agudelo-Álvarez, 2017), (Zhao X.-Y. , Cao, Morishita, Ozaki, & Takarada, 2010).

Wu et al. realizaron un estudio donde se utilizó como precursor lignina alcalina a las mismas condiciones de trabajo (Tabla 6) y decidieron evaluar el efecto del tipo de agente activante (KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y ZnCl<sub>2</sub>) (Wu, y otros, 2017). Las isotermas de adsorción/desorción fueron de tipo I según las normas establecidas por la IUPAC, indicando así la presencia principalmente de microporos. La muestra sin activar presentó menos capacidad de

adsorción respecto a las muestras activadas que presentaron una alta adsorción a bajas presiones relativas, confirmado así la existencia de una gran cantidad de microporos. Los ciclos de histéresis presentados en las muestras activadas indicaron la presencia de mesoporos y macroporos. De este estudio lograron establecer que implementado  $K_2CO_3$  para el caso de la lignina Kraft se puede obtener un área superficial específica más elevada en comparación a los demás compuestos activantes. También llegaron a la conclusión de que con  $ZnCl_2$  se obtienen menores resultados, indicando que los mecanismos de activación con este compuesto son diferentes de los metales alcalinos. Además, al comparar los resultados de los compuestos activados (ver Tabla 6) con la muestra no activada que reportó un área superficial específica de  $116 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , se evidenció una fuerte discrepancia, indicando que la adición de un compuesto activador es beneficiosa para la preparación de carbones activados (Wu, y otros, 2017).

Xi et al. investigaron el efecto del agente activante sobre el material carbonoso y compararon los resultados del material sin activar y activado, mediante la implementación de KOH y  $K_2CO_3$ . Los resultados que hallaron presentaron un comportamiento similar a los expuestos por los anteriores autores, en el cual estudiaron dos tipos de ligninas diferentes, la lignina por hidrólisis enzimática (EHL) y la lignina alcalina (AL). Todas las muestras fueron carbonizadas a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Los resultados presentados después de la activación se compararon con los del material sin activar, los autores percibieron un cambio del área superficial específica, y en la forma de organización estructural o jerárquica de los poros en el material. Las isotermas de adsorción/desorción de los materiales activados fueron tipo II según la IUPAC lo que indicaba la presencia de micro y mesoporos. La distribución del tamaño de los poros manifiesta que los carbones porosos derivados de la lignina tienen una distribución continua del tamaño de los poros desde los micro hasta los mesoporos, lo que no solo es favorable para el almacenamiento de los iones, sino que también favorece su difusión (Xi, y otros, 2019).

De lo anterior se establece que los microporos provienen de la descomposición de la materia orgánica y la presencia de los mesoporos se debe a la activación del material (Deng J. , Xiong, Wang, Zheng, & Wang, 2016), (Xi, y otros, 2019). Sin embargo, la isoterma de adsorción/desorción proveniente de la lignina alcalina presentó una curva tipo I, indicando solamente la presencia de microporos, esto es debido a la repercusión del tipo de lignina sobre el material final.

En algunos de los trabajos se observa que la activación es realizada en una o dos etapas con temperaturas de activación entre  $700$  y  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ . El agente activante (AA) más utilizado es el KOH seguido por el  $K_2CO_3$ , en relaciones de agente activante: lignina entre 1:1 y 3:1. El SSA representa el desarrollo poroso de los materiales obtenidos después de los tratamientos térmicos. A partir de los resultados presentados en la Tabla 6 el SSA varía entre  $866$  y  $2300 \text{ m}^2/\text{g}$ , el valor más alto se obtuvo utilizando  $K_2CO_3$  a una relación 1:1 a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  y utilizando como precursor lignina obtenida por hidrólisis enzimática (EHL). Al comparar la activación con KOH y  $K_2CO_3$ , se observa que la relación más común es 1:1 y al aumentar la temperatura de activación (desde  $700$  hasta  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ ) se favorece el desarrollo microporoso, lo cual se ve reflejado en el incremento del SSA (de  $1191 \text{ m}^2/\text{g}$  hasta  $2300 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

Xi et al. explicaron que el KOH cambia a carbonato de potasio a aproximadamente 700 °C, y luego el  $K_2CO_3$  se descompondrá en  $K_2O$  y  $CO_2$ . Los átomos de carbono de la lignina reaccionan con el  $K_2O$  para formar átomos de potasio, que favorecen a la formación de microporos. La expansión y transferencia de átomos de potasio entre las capas de carbono son favorables para la formación de mesoporos y macroporos. El refractario y la reticulación de la lignina inhibirán la transformación de KOH y reducirán la activación. Por lo tanto, sugieren que el  $K_2CO_3$  es el agente activante más propicio para la activación de la lignina (Deng J. , Xiong, Wang, Zheng, & Wang, 2016), (Xi, y otros, 2019).

Otro tipo de agentes activantes utilizados han sido el  $HNO_3$ , donde la impregnación de este según lo reportado por Zeng et al, no altera la porosidad de los materiales ya que este sigue siendo la misma antes y después de la impregnación, en cambio su función se encuentra relacionada con otro tipo de actividades como proporcionar heteroátomos y grupos funcionales en la parte superficial del material carbonoso. Los grupos funcionales que contienen oxígeno generados a partir del proceso de activación muestran un carácter ácido, lo que da como resultado propiedades aceptoras de electrones en la superficie del carbono. Mientras tanto, los grupos funcionales que contienen nitrógeno son de carácter básicos, generando las propiedades donadoras de electrones del material (Dong Kim, y otros, 2008), (Zeng, y otros, 2018).

## 2.2 MÉTODO DE PLANTILLA

El método de plantilla o también llamado método molde (Morishita, y otros, 2010), es una técnica implementada para el control de la estructura de sólidos, diseñando carbones microporosos y mesoporosos, ya que produce nuevas propiedades que pueden controlarse modificando las condiciones de síntesis. Esta estrategia de síntesis se fundamenta en la utilización de moléculas orgánicas como plantillas que dirigen la formación de los sólidos entorno a ellas. Las plantillas se caracterizan por conservar su forma y tamaño original durante la síntesis del material nanoestructurado. La eliminación de la plantilla es una etapa habitual en la preparación de materiales con porosidad controlada (Martínez, 2006).

Algunos de los requisitos que debe tener el material para ser seleccionado como plantilla molecular deben ser: que tenga una estabilidad química en el medio de reacción, la interacción que tenga se debe dar exclusivamente con el material de precursor sólido y que tenga la posibilidad de ser eliminado en cuanto se finalice la reacción de síntesis (Martínez, 2006).

Entre los materiales preparados mediante el uso de las plantillas orgánicas se destacan el uso de zeolitas, que son aluminosilicatos cristalinos microporosos (tamaño de poros inferior a 2 nm) ampliamente utilizados en catálisis, separación adsorción e intercambio iónico (Martínez, 2006), pero también se pueden implementar plantillas de sílice mesoporosa (Ponomarev & Sillanpää, 2019).

En el procedimiento descrito por Ponomarev y Sillanpää, la solución del material precursor se impregna en proporción de 1:1 (1 g precursor por 1 g zeolita). Se produce la polimerización y el compuesto obtenido se carboniza en un horno tubular en atmósfera inerte a 700 o 900 °C durante 2 h. Posteriormente, se elimina la plantilla empapando los compuestos de carbono/zeolita resultantes en una solución de NaOH a 75 °C para obtener

una estructura porosa similar a una plantilla (Ponomarev & Sillanpää, 2019). Las desventajas de este proceso son los costos de los materiales de partida (zeolitas o sílice), el uso de polímeros a base de aceite y la aplicación de ácidos minerales fuertes (Ponomarev & Sillanpää, 2019). Una información para tener en cuenta es que los carbonos porosos formados a partir de plantillas pueden presentar poca accesibilidad a los microporos debido a la falta de macroporos presentes en el resultado final (Morishita, y otros, 2010), (Ponomarev & Sillanpää, 2019), (Ruiz-Rosas, y otros, 2014 ).

En esta metodología algunos de los parámetros a controlar son el tipo de lignina, el tipo de plantilla, las proporciones de lignina-zeolita, temperatura de carbonización, entre otros, porque dependiendo del valor que se elija se tendrán resultados diferentes. Durante el proceso de carbonización la mayoría de los heteroátomos presentes (principalmente hidrógeno, oxígeno y trazas de azufre y nitrógeno) son eliminados de forma gaseosa por medio de la descomposición pirolítica (Bedia J. , y otros, 2009). Los átomos libres de carbono elemental se agrupan en formaciones cristalográficas organizadas conocidas como cristales grafiticos elementales. La unión de estos cristales es irregular, quedando intersticios libres entre ellos que se llenan o bloquean por carbono desorganizado (Bedia J. , y otros, 2009). En la Tabla 7 se presentan las condiciones operativas para la obtención de carbonos obtenidos a partir de la implementación de plantillas y los valores de área superficial específica (SSA) registrados por diversos autores

Tabla 7. Condiciones operativas para la obtención de materiales carbonosos a partir de lignina implementando plantillas y los valores de área superficial específica (SSA).

Precursor	Tipo de Plantilla	Plantilla	R <sub>L/Z</sub>	Gas	T <sub>c</sub> (°C)	t <sub>c</sub> (h)	SSA (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Autor
-	Mezcla de Plantilla Blanda y dura	Pluronic P123/Sílice	-	Ar	25 -400 400-900	0.25	803	(Li, et al, 2016)
Organosoluble	Dura	Zeolita Y	1:1	N <sub>2</sub>	900	2	670	(Salinas-Torres, et al, 2016)
Organosoluble	Dura	Zeolita β	1:1	N <sub>2</sub>	900	2	930	(Salinas-Torres, y otros, 2016)
Alcell	Dura	Zeolita Y	1:1	N <sub>2</sub>	700	2	952	(Valero-Romero, et al, 2014)
Alcell	Dura	Zeolita β	1:1	N <sub>2</sub>	700	2	864	(Valero-Romero, et al, 2014)
Alcell	Dura	Zeolita ZSM-5	1:1	N <sub>2</sub>	700	2	619	(Valero-Romero, et al, 2014)
Alcell	Dura	Zeolitas Mordenita	1:1	N <sub>2</sub>	700	2	682	(Valero-Romero, et al, 2014)
Alcell	Dura	Zeolita Y	1:1	N <sub>2</sub>	850	2	950	(Ruiz-Rosas, et al, 2014)
-		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3:1	N <sub>2</sub>		2	1529	(Zhang, y et al),
Kraft	Blanda	Pluronic F127	-	N <sub>2</sub>	1000	0.25	624	(Saha, y et al, 2014)
Kraft	Blanda	Pluronic F128	-	N <sub>2</sub>	1000	0.25	1148	(Saha, y et al, 2014)

No especificado: (-); R<sub>L/Z</sub>: Relación Lignina-Zeolita; T: Temperatura; t: tiempo; C: carbonización.

Las condiciones de carbonización son unos de los parámetros más importantes al momento de controlar el proceso de síntesis de los materiales carbonosos, dentro de estas condiciones se pueden encontrar parámetros como la temperatura de carbonización y la velocidad de calentamiento. La estructura porosa de los carbones bajo el método de plantilla es altamente dependiente del rango de temperatura de carbonización ( $T_c$ ) estudiado, debido a que el grado de desvolatilización de la lignina alcanzado, la reorganización estructural de la matriz de carbono y la reacción de craqueo de los hidrocarburos, son modificados con la temperatura (Valero-Romero, Márquez-Franco, Bedia, Rodríguez-Mirasol, & Cordero, 2014). Valero-Romero et al., encontraron por medio de un estudio de descomposición térmica que el rendimiento del material disminuye a medida que aumenta la temperatura de carbonización, probablemente como consecuencia de una desvolatilización más profunda del precursor carbonoso que no está en contacto con la superficie de la zeolita (Valero-Romero, Márquez-Franco, Bedia, Rodríguez-Mirasol, & Cordero, 2014).

La estructura porosa es otro aspecto clave para tener en cuenta, ya que de ella depende la cantidad de iones almacenados y cómo se logran desplazar, ubicar y almacenar dentro del material carbonoso. Es allí donde se refleja la importancia de los mesoporos y el por qué se promueve la existencia de estos, dado a que los mesoporos, o poros de transición, son los canales que conducen a los adsorbatos hasta los microporos, que es donde realmente tiene lugar en su mayor parte la adsorción (Sandía-Manchado, Alexandre-Franco, Fernández-González, & Gómez Serrano, 2017).

Según las condiciones de temperaturas de carbonización más empleadas por diversos autores (ver Tabla 7) varían entre los 700 °C hasta los 900 °C, Valero-Romero et al. evidenciaron que existía un mayor desarrollo poroso para las muestras desarrolladas en su estudio, pero que también los resultados varían dependiendo del tipo de plantilla utilizada. Además, cuando se emplean temperaturas de 500 °C se presenta una desvolatilización incompleta del material precursor de carbono dando como resultado un pobre desarrollo de la mesoporosidad (Valero-Romero, Márquez-Franco, Bedia, Rodríguez-Mirasol, & Cordero, 2014).

De lo investigado se puede decir que ante un aumento de la temperatura de carbonización para los materiales carbonosos basados en lignina que emplean el método de plantilla se presenta una disminución en el volumen de microporos y por ende también se reduce el área superficial causada por la reorganización estructural de la matriz de carbono. El grado de concentración del material precursor de carbono puede estar relacionado con el contenido de grupos superficiales carbonilos y fenólicos térmicamente estables en la lignina que se descomponen a temperaturas superiores de 700 °C (Ruiz-Rosas, y otros, 2014), (Valero-Romero, Márquez-Franco, Bedia, Rodríguez-Mirasol, & Cordero, 2014).

Aunque la temperatura de carbonización es uno de los factores que interviene sobre la formación del material, lo cierto es que no es el único, debido a que también se debe tener en consideración el efecto que ocasiona el tiempo de carbonización y la velocidad de calentamiento sobre las propiedades de los carbones obtenidos por medio de plantilla. Otro aspecto importante a resaltar es que al incrementar en exceso el tiempo de carbonización del material, por ejemplo 6 h, se puede llegar a ocasionar un efecto contrario al que se requiere, ya que el área del material se reduce (Valero-Romero, Márquez-Franco, Bedia, Rodríguez-Mirasol, & Cordero, 2014). También es importante mencionar que la velocidad

de calentamiento, a pesar de ser considerada un factor importante, debido a los cambios químicos y estructurales que ocurren durante este paso, esta no tiene un efecto importante en la estructura porosa final. Según Valero-Romero, una reducción de la velocidad de calentamiento de 20 a 1 °C/min no cambia significativamente la estructura porosa de los carbonos con plantilla, lo que indica que la modificación en el valor de este parámetro no presenta ninguna influencia significativa en la descomposición de la lignina, las reacciones catalíticas de craqueo de hidrocarburos o la reorganización estructural de la matriz de carbono (Valero-Romero, Márquez-Franco, Bedia, Rodríguez-Mirasol, & Cordero, 2014). En la Tabla 7 Valero-Romero et al., muestran la influencia de los diferentes valores de las temperaturas de carbonización (500, 700 y 900 °C), la relación entre lignina y zeolita (25, 50 y 75 %) y el tipo de zeolita utilizado (Y,  $\beta$ , ZSM-5 y Mordenita) sobre las condiciones de área superficial específica del material. La eliminación de la zeolita por lixiviación de los compuestos carbonizados de lignina/zeolita, produce no solo la microporosidad de la parte infiltrada de la zeolita, sino también mesoporos, que pueden ajustarse mediante una selección adecuada de la plantilla dura y las condiciones de infiltración. La carbonización de la lignina también genera una microporosidad estrecha en los carbonos finales templados (TC). También se encontró un mayor desarrollo de la estructura porosa para los TC preparados a una temperatura de carbonización de 700 °C y un porcentaje de masa de lignina a zeolita de 50 % en peso (Valero-Romero, Márquez-Franco, Bedia, Rodríguez-Mirasol, & Cordero, 2014).

Tabla 8. Tipos de Zeolitas a diferentes temperaturas de carbonización y sus respectivas áreas superficiales. Adaptada de (Valero-Romero, Márquez-Franco, Bedia, Rodríguez-Mirasol, & Cordero, 2014)

Muestra	SSA(m <sup>2</sup> /g)	Muestra	SSA (m <sup>2</sup> /g)
Zeolita Y	774	ZSM -5	439
50-500-Y	589	50-500-ZSM5	413
25-700-Y	645	50-700-ZSM5	619
50-700-Y	952	50-900-ZSM5	691
75-700-Y	582		
50-900-Y	650		
Zeolita $\beta$	527	Mordenita	413
50-500- $\beta$	381	50-500-M	503
50-700- $\beta$	864	50-700-M	682
50-900- $\beta$	783	50-900-M	740
50-900- $\beta$ - (6hr)	712		

Las características del material también están relacionadas con la conductividad eléctrica y la movilidad iónica en la red de poros. El uso de plantillas fomenta la producción de mesoporos dentro del material carbonoso. Los materiales de carbono con plantilla dura han demostrado que una disposición ordenada de poros altamente interconectados conduce a una mayor retención de la capacitancia en condiciones exigentes de alta potencia. La disposición de la porosidad, es decir los carbonos porosos jerárquicos, donde los poros presentan diferentes tamaños, han demostrado que la presencia de mesoporos conectados a los microporos permite una difusión de iones rápida y suave entre microporos y mesoporos entregando una retención de capacitancia mejorada en comparación con otros materiales de carbono con meso y microporos desordenados (Wang D.-W. , Li, Liu, Lu, & Cheng, 2008), (Salinas-Torres, y otros, 2016).

Según las Tablas 7 y 8, una de las plantillas más utilizadas, son las plantillas duras de zeolita entre las que destaca las plantillas tipo Zeolita-Y, Zeolita-  $\beta$ , Zeolita ZSM-5 y Zeolitas Mordenita, los resultados investigados de estas muestras se caracterizan por tener buena mesoporosidad, la cual reduce la cantidad de área superficial disponible, pero mejora las características de desplazamiento de iones dentro del electrodo. Respecto al tipo de poro que puede proporcionar cada plantilla, al trabajar a condiciones de 1:1 en una mezcla de zeolita y lignina con una temperatura de carbonización de 700 °C, se evidenció que todas las plantillas desarrollan una microporosidad debido a una desvolatilización de la lignina durante el tratamiento térmico y una mesoporosidad que cambia dependiendo del tipo de plantilla empleada, ya que para algunas plantillas (tipo Y), las partículas resultantes heredan el tamaño de la morfología de los cristales (Salinas-Torres, y otros, 2016). La lignina no sólo tiene la capacidad de infiltrarse dentro de los microporos de zeolita, sino que también cubre la superficie externa de la zeolita, dando como resultado carbonos porosos jerárquicos luego de la carbonización y la eliminación de la plantilla (Salinas-Torres, y otros, 2016). Respecto a las plantillas tipo  $\beta$  según se puede encontrar una mejor distribución de tamaño de poros, debido a una descomposición de la lignina que produce hidrocarburos que pueden reaccionar en la superficie de la zeolita generando depósitos de carbón pirolítico delgados en las paredes de los microporos de zeolita. Posteriormente, se da la eliminación de la plantilla dura (Valero-Romero, Márquez-Franco, Bedia, Rodríguez-Mirasol, & Cordero, 2014).

Algunos de los tamaños de los poros reportados para las plantillas pueden ser: para las muestras L $\beta$ -900 el tamaño de mesoporos se encontró entre 10 y 50 nm, mientras que para las muestras de LY-900, se registraron mesoporos mucho más pequeños de 3 a 5 nm, en ambos casos, los microporos se encuentran en la estructura desordenada que se ve alrededor de la mesoporosidad, lo que genera una porosidad altamente interconectada y ordenada jerárquicamente (Salinas-Torres, y otros, 2016).

En general se puede decir que el método de plantilla logra producir materiales carbonosos con una estructura microporosa similar y de tamaños similares, pero la mesoporosidad es muy diferente. En el caso de la muestra LY-900 contiene mesoporosidad estrecha que se ubica principalmente en la región de 2 – 6 nm, mientras que la mesoporosidad de L  $\beta$ -900 es mucho más amplia en tamaño y volumen, con una distribución de tamaño bien definida que varía entre 7 y 24 nm, mostrando un máximo de 13 nm, aunque también presenta valores de una microporosidad estrecha de 4 nm (Salinas-Torres, y otros, 2016).

Otros autores bajo esta metodología han utilizado otro tipo de plantillas diferentes a la zeolita para diseñar la estructura porosa de los materiales, una optativa para este material ha sido el uso de materiales surfactantes en la matriz de la lignina, ya que la funcionalidad de esta plantilla consiste en utilizar un precursor para mejorar la miscibilidad de un segmento a través del enlace de hidrógeno, mientras otro segmento inmiscible genera poros en la matriz de carbono, bajo esta práctica Saha et al, desarrollaron carbonos mesoporosos utilizando la plantilla Pluronic F127, y Lit et al., han combinado este método con el anterior formando lo que se conoce como plantilla dual, implementando como plantilla blanda el copolímero Pluronic P<sub>123</sub> (EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>), y como plantilla dura una de sílice, cabe resaltar que el método de plantilla blanda requiere de una activación, ya sea física o química, pero los resultados obtenidos pueden variar favoreciendo a la activación química,

así como lo logró demostrar Salinas torres et al, ver Tabla 9 (Saha, y otros, 2014), (Salinas-Torres, y otros, 2016).

Tabla 9. Propiedades de textura de los poros de los materiales de carbono mesoporosos. Adaptado de (Saha, y otros, 2014)

Activación Física					
Burn-off (%)	SSA (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>Micro</sub> (m <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>Meso</sub> (m <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>Total</sub> (m <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Mesoporos (%)
56	624	0.15	0.58	0.73	0.79
Activación Química					
Relación KOH:C	SSA (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>Micro</sub> (m <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>Meso</sub> (m <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>Total</sub> (m <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Mesoporos (%)
2:1	1148	0.34	0.66	1.00	0.66

### 2.3 ELECTROSPINNING O ELECTROHILADO

La técnica de electrospinning o electrohilado se basa en producir membranas poliméricas de fibras ultrafinas con un tamaño reducido que van desde varios micrómetros hasta decenas de nanómetros a partir de precursores de mayor tamaño y gran disponibilidad (Chang & Lai, 2020), (García, 2017). La preparación se limita a materiales poliméricos, sin embargo, esta técnica permite preparar este tipo de fibras a partir de cualquier tipo de material en disolución o mezcla fundida si se elige de forma correcta un disolvente y se escoge una buena configuración del equipo de electrohilado (García, 2017).

Según García, el proceso de electrohilado puede ser definido como la técnica de hilar disoluciones de polímeros o mezclas fundidas (todas ellas conductoras) en fibras de pequeño diámetro usando un campo eléctrico de elevado potencial. Las ventajas más evidentes de esta técnica son su simplicidad y flexibilidad (García, 2017).

De forma más específica, el procedimiento de esta metodología consiste en que la disolución inicial del precursor es bombeada desde la jeringa hasta una aguja, una gota de disolución aparece en la punta de la aguja hiladora donde es aplicada una corriente de alto voltaje (García, 2017). Como resultado las fuerzas repulsivas entre las cargas transportadas por el chorro hacen que este se deforme, adoptando forma cónica denominada cono de Taylor (Figura 8), y se alargue moviéndose hacia un colector (Figura 9) (Chang & Lai, 2020).

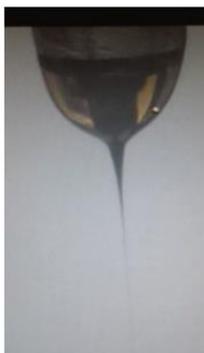


Figura 8. Cono de Taylor, compuesto de una disolución de lignina Alcell y etanol, tomado de (García, 2017).

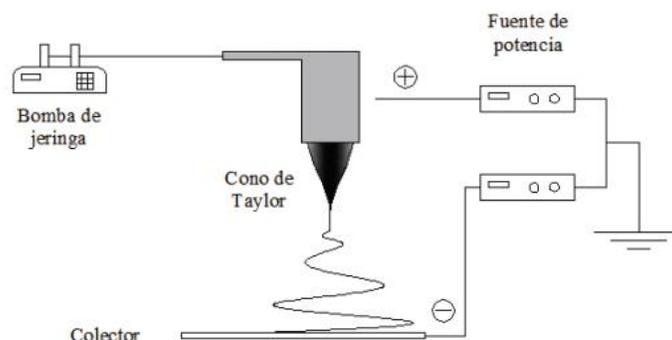


Figura 9. Equipo básico de electrospinning, Tomado de (García, 2017)

Además, el disolvente se evapora rápidamente, produciendo la solidificación de las fibras poliméricas. El proceso de electrohilado no requiere el uso de método de coagulación o alta temperatura para generar hilos. El control de los parámetros del proceso puede producir fácilmente membranas con diferentes porosidades y áreas de superficie específicas, lo que conduce a su aplicación en filtración, suministro de fármacos y pilas de combustible (Rajesh & Natarajan, 2009), (Zong, y otros, 2002), (Chang & Lai, 2020).

En la técnica del electrohilado, comúnmente no se implementa la lignina sola para la fabricación de las fibras carbonosas, ya que este es un material que posee una alta heterogeneidad, baja estabilidad térmica y bajo peso molecular, la aplicación de la lignina en materiales con forma de fibra se encuentra limitada. Para poder implementarla bajo esta técnica se requiere de una modificación y fraccionamiento del material con el fin de obtener fibras de carbono a base de lignina de alto rendimiento. El proceso de modificación y fraccionamiento aumenta efectivamente el peso molecular y reduce la heterogeneidad de la lignina. La introducción de lignina con gran peso molecular y baja heterogeneidad es propicia para reducir la pérdida de peso de carbono de las fibras precursoras, mantener la morfología de las fibras de carbono a base de lignina y luego mejorar significativamente la superficie específica y las propiedades de almacenamiento de energía (Zhu, y otros, 2020).

Tabla 10 Condiciones operativas para la obtención de fibras carbonosas a partir de lignina implementando implementado la técnica de electrohilado y los valores de área superficial específica (SSA).

Lignina	Otros Compuestos	Gas	T <sub>c</sub> (°C)	t <sub>c</sub> (h)	AA	SSA (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Autor
Alcalina con bajo contenido de sulfonato	Poli (óxido de etileno) y tereftalato de polietileno	N <sub>2</sub>	850	0.5	KOH NaOH	-	(Hu, et al, 2014)
Lignina Modificada	Poliacrilonitrilo (PAN) y N, N dimetilformamida	N <sub>2</sub>	1000	4	KOH	2042.86	(Zhu, et al, 2020)
Alcell®	Etanol	N <sub>2</sub>	900	-	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2340	(García-Mateos, et al, 2020)
Alcalina	Polivinilpirrolidona (PVP) y N, N- dimetilformamida	N <sub>2</sub>	800	1	Mg(NO <sub>3</sub> ) 2,6H <sub>2</sub> O	1140	(Ma, et al, 2018)
Alcalina	Polivinilpirrolidona (PVP) y N, N- dimetilformamida	Ar	801	2	Zn (NO <sub>3</sub> ) 2.6H <sub>2</sub> O	1363	(Ma, et al, 2020)

No especificado: (-); R<sub>L/Z</sub>: Relación Lignina-Zeolita; T: Temperatura; t: tiempo; C: carbonización.

En la Tabla 10 se puede evidenciar algunas de las principales condiciones de trabajo del método de electrohilado, y los valores de área superficial específica correspondiente a los métodos reportados, estos datos al ser comparados con las anteriores técnicas registran de forma general altos valores de área superficial específica, llegando a ser estos resultados mayores a  $1100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , indicando que el método de electrohilado parece ser un buen método para obtener materiales carbonosos. Se puede observar también que los mejores valores de área superficial específica se llegan a obtener cuando la temperatura de carbonización es alta, es decir entre  $900$  y  $1000 \text{ }^\circ \text{C}$ . Lo anterior sumado al hecho de que con los agentes activante implementados en las técnicas anteriores como KOH y el  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , son con los que se han registrado buenos resultados.

Por otro lado, se ratifica que la lignina no se utiliza sola para la fabricación de las fibras carbonosas, sino que suele estar acompañada de un precursor y/o un disolvente para la formación del compuesto que sería empleado en la fabricación de las fibras carbonosas. Según investigaciones realizadas, los polímeros precursores más comunes para la fabricación de estos materiales suelen ser fibras a base de celulosa, fibras a base de poliacrilonitrilo (PAN) y fibras a base de brea (Zhu, y otros, 2020). El poliacrilonitrilo (PAN), es el material precursor más común de recursos fósiles para supercondensadores de fibras carbonosas de tamaño nanométrico, ya que exhibe una excelente capacidad de hilado y un alto rendimiento de carbono en electrohilado para preparar electrodos (Zhu, y otros, 2020). Aunque este material presenta una buena capacidad de hilado, las fibras prístinas a base de PAN poseen una capacitancia pobre debido a su baja área de superficie específica (Heo, y otros, 2019), por lo que se implementan métodos adicionales de activación para favorecer la porosidad y aumentar el área superficial específica del material. Además, la sostenibilidad del proceso es baja debido al origen de los combustibles fósiles del PAN y la posible evolución de productos tóxicos (como HCN) durante la carbonización (García-Mateos, y otros, 2020). Por lo tanto, el desarrollo y la utilización de materiales precursores ecológicos, limpios y biorenovables es una estrategia óptima para un mayor desarrollo y una amplia aplicación de los supercondensadores de fibras carbonosas (Cao, y otros, 2020), (Zhu, y otros, 2020). Como una estrategia de innovación ante este proceso de electro hilado, García-Mateos et al, han propuesto un proceso un poco diferente para la fabricación de las fibras carbonosas con el cual se han podido lograr mejores resultados de áreas superficiales específicas al ser comparadas con los otros resultados anteriores. En este trabajo utilizaron como disolvente el etanol y contaron con la presencia del ácido fosfórico.

Con este método se utilizó un tipo de lignina diferente a las anteriores, la lignina tipo Alcell. Al compararla con los otros tipos de lignina se resalta que esta se puede hilar directamente como fibra utilizando un dispositivo de electrohilado coaxial. La lignina Alcell posee un peso molecular relativamente bajo, así que para lograr una viscosidad alta de la solución lignina-etanol, se debe implementar una alta concentración del biopolímero (García-Mateos, y otros, 2020).

Además, otra de las ventajas de utilizar este tipo de lignina es que estas fibras de lignina desarrollan microporosidad durante la carbonización, lo que permite su uso directo como electrodos de supercondensadores y pilas (Berenguer, y otros, 2015). Una de las funciones de utilizar el etanol como disolvente es que se aumenta la sostenibilidad del proceso. Otra de las innovaciones que presenta este proceso es la adición de ácido fosfórico a la solución

de lignina ya que genera ésteres de fosfato y polifosfato que reticulan la estructura de las fibras de lignina, reduciendo el tiempo de estabilización a solo 2 h, que anteriormente podría demorar hasta tres días sin la utilización de un copolímero (García-Mateos, Berenguer, Valero-Romero, Rodríguez-Mirasol, & Cordero, 2017). El ácido fosfórico puede acelerar hasta 40 – 50 veces el proceso de preparación. El ácido fosfórico también actúa como agente activante durante la carbonización de estas fibras, aumentando el área superficial específica de las fibras de carbono resultantes hasta  $1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  en un solo paso. Además, la presencia de complejos que contienen fósforo aumenta la acidez (Bedia J. , Rosas, Márquez, Rodríguez-Mirasol, & Cordero, 2009), la oxidación y las resistencias a la electrooxidación (Berenguer, y otros, 2015) de los materiales de carbono. Generalmente, la carbonización de muestras impregnadas de ácido fosfórico tiene lugar bajo flujo inerte; ya que la activación con oxígeno no se suele utilizar debido a su alta reactividad y su difícil control. Sin embargo, el uso de aire diluido en comparación con otras moléculas activantes, junto con una adecuada selección de la temperatura de activación puede asegurar un control cinético en lugar de un control de difusión de la reacción de gasificación, proporcionando materiales de carbono con una alta reproducibilidad, con mayor porosidad y reduciendo el consumo de energía y los costos de preparación (Berenguer, y otros, 2015), (García-Mateos, y otros, 2020).

Dallmeyer et al., estudiaron el efecto que tenía el tipo de lignina sobre la formación de las fibras de electrohilado. Para esto utilizaron siete tipos de ligninas distintas y encontraron que ninguna de las ligninas técnicas pudo electrohilarse en fibras continuas, aunque se observó la formación de perlas para el sistema de lignina Kraft de madera blanda a una concentración superior al 50 %. Ellos observaron que la adición del poli (óxido de etileno) afecta el comportamiento de electrohilado y la formación de fibras. También registraron un aumento lineal en el diámetro de la fibra al aumentar la concentración de lignina. A la misma concentración, las diversas soluciones de lignina tenían viscosidades variables y un comportamiento de electrohilado diferente, es decir, el diámetro de la fibra y la capacidad de formar fibras uniformes, lo que sugiere que las estructuras específicas de la lignina y las interacciones intermoleculares influyen en las propiedades de la solución y el comportamiento de electrohilado (Dallmeyer, Ko, & Kadla, 2010).

## **2.4 GELES DE CARBONO**

Los geles de carbono son materiales poliméricos carbonosos que permiten el diseño de sus propiedades mediante el control o manejo de los parámetros de síntesis, que pueden variar según las necesidades de su aplicación final. Estos materiales carbonosos sintéticos pueden ser producidos por la síntesis sol-gel mediante una reacción de policondensación entre un benceno hidroxilado (resorcinol, fenol, etc.) y un aldehído (formaldehído, furfural, etc.) en un disolvente (agua, metanol, acetona, etc.) (Hernández A. S., Arenillas, Calvo, & Menéndez, 2012).

Los geles de carbono presentan una alta porosidad, superficie específica y volumen de poros, una estructura porosa controlada con una estrecha distribución de tamaño de poro, baja resistividad y alta conductividad eléctrica, buenas propiedades térmicas y mecánicas (Hernández A. S., Arenillas, Calvo, & Menéndez, 2012). Según la finalidad, se puede diseñar la estructura de los poros en los meso o macroporos independiente de su microporosidad y superficie específica. Adicionalmente se pueden introducir heteroátomos

tales como Nitrógeno, con el propósito de aumentar significativamente la estabilidad térmica de los carbonos grafiticos contra la oxidación en aire y la conductividad eléctrica. (Kiciński, Norek, & Jankiewicz, 2014), (Kiciński & Dziura, 2014).

Los materiales funcionales avanzados son una condición imperativa del progreso tecnológico y tienen potencial como componentes de la electrónica y en los dispositivos futuros de almacenamiento/conversión de energía. Por ejemplo, los carbonos con heteroátomos se proponen como electrodos para baterías o supercondensadores, catalizadores libres de metales (especialmente en celdas de combustible) o materiales para el almacenamiento de hidrógeno y la captura de CO<sub>2</sub>. Los geles pueden doparse con heteroátomos para mejorar su desempeño de acuerdo con una aplicación específica. (Kiciński, Norek, & Jankiewicz, 2014).

El secado del gel es una etapa importante en el proceso de producción de los geles de carbono ya que las condiciones de secado permiten obtener geles con diferentes propiedades texturales y con diferente nombre. Cuando el secado se realiza en condiciones subcríticas, es decir, por simple evaporación del disolvente, al gel orgánico obtenido se le llama *xerogel*. Cuando la eliminación del disolvente se realiza a alta temperatura y presión, es decir, en condiciones supercríticas, al gel de carbono producido se le denomina *aerogel*; mientras que se conoce como *criogel* cuando el secado del gel obtenido se realiza en condiciones criogénicas (Moreno, y otros, 2012).

La lignina es el único recurso natural no petrolero que puede proporcionar compuestos aromáticos renovables, lo cual es muy beneficioso para la reacción de policondensación y la formación de los geles. La lignina tiene propiedades similares a las de las resinas fenólicas y es de bajo costo (Xu, Zhou, Chen, Shi, & Cao, 2018). Los geles de carbono a base de lignina tienen una estructura de red tridimensional única y excelentes propiedades, como baja densidad y alta superficie específica, que los convierten en materiales atractivos para aplicaciones en portadores de catalizadores, supercondensadores, etc. (Xu, Zhou, Chen, Shi, & Cao, 2018).

En un proceso convencional, donde se integre la lignina en la preparación de geles de carbono, se suelen reemplazar parcialmente el resorcinol (R) con la lignina (L) y se mezclan con el formaldehído (F), acompañado de agua desionizada y un catalizador (C) (comúnmente es NaOH) estos pasan a ser mezclados en un agitador magnético a temperatura ambiente. Se toma un vial de vidrio, este sella y en un baño de agua de 85 °C se gelifican por un tiempo aproximado de 2 a 5 días. Los geles se forman y luego se sumergen en una solución ácida diluida (ácido acético al 2 %) con una temperatura constante de 45 °C durante 3 días para eliminar más el agua de los poros de los geles, estos pasan luego en acetona a una temperatura constante de 45 °C durante 3 días. Después de este paso, se pueden obtener los geles húmedos (*sol-gel*) a base de lignina. Los geles húmedos se colocan en un horno a temperatura constante de 50 °C durante un día. Posteriormente, en un horno tubular con atmósfera inerte se carboniza el material a temperaturas de aproximadas de 1050 °C. Cabe resaltar que estos últimos pasos en el proceso de preparación de geles de carbono pueden variar dependiendo el tipo de geles que se quieran obtener. Los geles pueden ser impregnados con KOH 1 M, y proceder después a diferentes tratamientos térmicos (Chen & Li, 2010), (Xu, Zhou, Chen, Shi, & Cao, 2018), para incrementar el desarrollo poroso y su área superficial específica. En la Tabla 11 se presentan las condiciones operativas para la obtención de geles de carbono y los valores de área superficial específica (SSA) registrados por diversos autores.

Tabla 11. Proporciones para la obtención de sol-gel a partir de lignina.

Lignina	Otros precursores	Proporciones	Catalizador	Proporción	T <sub>g</sub> (°C)	t <sub>g</sub> (h)	Autor
-	Resorcinol, formaldehído	LR/F 1:2 L: 50%	NaOH	75 (LR/C)	85	2.5	(Chen & Li, 2010)
-	Resorcinol, formaldehído	LR/F 1:2 L: 10%	NaOH	76 (LR/C)	85	2	(Chen & Li, 2010)
EHL	Resorcinol, formaldehído	LR/F 0,5 L: 20%	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	700 (m/m)	80	9	(Xu, et al, 2018)
Kraft	Resorcinol, formaldehído	RL/F: 1.:86 L: 27%	NaOH	90,3 (RL/C)	85	12 0	(Diossa, et al, 2017)
Kraft	Resorcinol, formaldehído	RL/F: 1:86 L: 27%	NaOH	72,1 (RL/C)	85	12 0	(Diossa, et al, 2017)

No especificado: (-); T: temperatura; t: tiempo; g: gelificación.

De forma general, los valores de área superficial específica reportados con esta práctica en la Tabla 12 son bajos al compararlos con todas las técnicas presentadas anteriormente. Sin embargo, algunos valores son destacables (1272 y 1288 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) y competitivos con los resultados de las anteriores técnicas. También, se puede observar que el NaOH como catalizador ha sido el favorito para esta técnica debido a la fácil disolución de la lignina, y que la temperatura de gelificación es la misma, a excepto del trabajo realizado por Xu et al. donde implementan 5 °C menos que en el resto de los trabajos, aunque sí se hace evidente que el tiempo de gelificación varía mucho entre los métodos utilizados.

La técnica de geles de carbono presenta variantes respecto a los métodos anteriores mencionados, ya que a partir del secado del material se da a lugar a diferentes productos obtenidos puesto que los procedimientos suelen cambiar al final en las últimas etapas. Por lo tanto, no sólo se estará comparando los parámetros utilizados, sino que también se tendrá en cuenta la técnica de secado empleada que proporciona mejores resultados.

Se puede observar que todos los autores implementan resorcinol y formaldehído para dar lugar a la reacción de policondensación, pero cambian las proporciones en las que estos se implementan. Las proporciones de los reactivos son un aspecto fundamental al momento de evaluar los resultados obtenidos porque pequeñas variaciones de ellos pueden ocasionar diferencias considerables en el material final. Cabe resaltar que no es posible la implementación de la lignina sola con el formaldehído para la reacción sol-gel, ya que de esta forma no se logra gelificar el material (*Grishechko, y otros, 2013*), (*Xu, Zhou, Chen, Shi, & Cao, 2018*). Cantidades bajas del compuesto fenólico como el resorcinol en este caso, permiten obtener geles, pero muchas veces estos pueden presentar características desfavorables como la formación de un material heterogéneo o la formación de precipitado (*Grishechko, y otros, 2013*). Por tal motivo, los autores en sus respectivos estudios han implementado diferentes proporciones de lignina entre la fracción compartida por la mezcla (lignina-resorcinol), y, además, entre todos los trabajos fluctúa la proporción de la mezcla del compuesto aromático con el formaldehído.

Tabla 12. Condiciones operativas para la obtención de geles de carbono y los valores de área superficial específica (SSA).

Método	T <sub>s</sub> (°C)	t <sub>s</sub> (h)	Gas	T <sub>c</sub> (°C)	t <sub>c</sub> (h)	AA	T <sub>A</sub> (°C)	t <sub>A</sub> (h)	SSA (m <sup>2</sup> /g)	Autor
Criogeles	-20 y -56	48							191	(Chen & Li, 2010)
Criogeles	-20 y -56	48							479	(Chen & Li, 2010)
Xerogeles	45 y 50	72 y 24	N <sub>2</sub>	1050	3	KOH	800	3	779	(Xu, et al, 2018)
Xerogeles	40	24	-	-	-	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	450	2	1288	(Diossa, et al, 2017)
Xerogeles	40	24	-	-	-	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	450	2	1272	(Diossa, et al, 2017)

No especificado: (-); T: temperatura; t: tiempo; C: carbonización; A: activación.

Chen & Li, estudiaron cómo afectaba la cantidad de lignina en la formación del gel entre la mezcla de L-R, y encontraron que la polimerización sol-gel de LR y formaldehído no puede formarse cuando el contenido de lignina es relativamente alto (> 50%). Chen & Li, encontraron que para una muestra con 50 % de lignina, la cantidad de resorcinol no es suficiente y que la estructura de las moléculas de lignina es muy grande generando mayor impedimento estérico, esto ocasiona que la cantidad de microporos sea menor, con una distribución de tamaños entre 15 – 30 nm, lo que conduce a un bajo volumen de microporos de 0.020 – 0.025 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, con el aumento del resorcinol, la distribución del tamaño de los microporos es inferior a 10 nm y el volumen de los poros es de 0.115 – 0.225 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. La morfología de criogeles LRF preparados se caracterizaron por tener una estructura de celda abierta con porosidad continua y partículas esféricas homogéneas.

También los autores realizaron estudios para evidenciar cómo influía la cantidad de lignina empleada en la mezcla de lignina-resorcinol en varias fracciones, sus resultados coincidieron con los expuestos por Xu et al. Estos concuerdan en que a mayor contenido de lignina menor será el área superficial específica disponible, siendo estos resultados soportados por la teoría de que la lignina presenta una reactividad menor con el formaldehído en comparación con el resorcinol, pudiendo afectar la formación de la estructura nano-red gel (Chen & Li, 2010). De esta forma, se expone que, a menor contenido de lignina, menor será la densidad del gel, pero el área de superficie será mayor, acortando también el tiempo de gelificación (Chen & Li, 2010).

Xu et al, implementaron la lignina de hidrólisis enzimática y justificaron este comportamiento diciendo que la adición de un contenido de Lignina/(Lignina- resorcinol) del 20 % incrementa el diámetro medio de los poros pero que al incrementar más el contenido de lignina hasta un 60 % el diámetro medio de los poros se reduce. Cabe resaltar que el volumen total de los poros se reduce a medida que aumenta el contenido de lignina, pero a su vez se incrementa el porcentaje de microporosidad dentro del volumen en mención. Como el espacio disponible para el almacenamiento de los iones es menor, menor es resultado del área disponible. Sin embargo, caso contrario, es el que se reporta por Castro et al., ya que al incrementar el porcentaje de lignina aumenta el área superficial específica y el volumen total de los poros, donde el porcentaje de microporos es mayor que el de mesoporos, dando como resultado áreas específicas superficiales mayores (Diossa, Castro, Zapata-

Benabithé, & Quintana, 2017). Diossa et al. exponen que el tipo de catalizador influye directamente en el pH de la disolución y en la densidad de los monolitos obtenidos. La importancia que presenta el valor del pH en la disolución radica en que, dependiendo del tipo de lignina, algunas de ellas son solubles a pH básico lo cual favorece a una mejor incorporación o entrecruzamiento de la lignina en la red polimérica (Diossa, Castro, Zapata-Benabithé, & Quintana, 2017). Además, al incrementar la cantidad de catalizador se obtuvo un buen porcentaje de microporos, pero también un alto valor de mesoporos dando como resultados áreas mayores, esto porque a mayor contenido de catalizador se promueve una estructura más estrecha y de menor accesibilidad al interior del xerogel orgánico, lo cual influye levemente en la disminución de la microporosidad. (Diossa, Castro, Zapata-Benabithé, & Quintana, 2017). Es importante tener en cuenta que todas las activaciones registradas en este documento fueron activaciones químicas, donde los agentes más comunes eran KOH,  $K_2CO_3$ ,  $ZnCl_2$  y  $H_3PO_4$ .

Otras de las variantes que pudieron tener un efecto sobre la formación de los geles, es el método de secado, ya que desde allí todos los procedimientos presentan técnicas diferentes, las cuales no se compararon entre sí, ya que en los estudios no se registraban el efecto que esto podría generar en el producto final. Sin embargo, Hernández et al. mencionan que el secado a condiciones subcríticas es una tecnología sencilla, rápida y de bajo costo, pero que aun así son necesarias 24 h para la eliminación total del disolvente, a las cuales se les debe sumar otras 72 h necesarias para que las etapas de gelación y curado se lleven a cabo. A pesar de sus ventajas esta tecnología es la menos utilizada debido a que se puede producir un colapso de la estructura del xerogel. Por otra parte, los métodos de secado supercrítico y criogénico permiten obtener geles con una alta porosidad, sin embargo, su aplicación a escala industrial es difícil debido a que ellos utilizan equipos sofisticados y costosos, y se requiere de varios días para el secado del gel orgánico (Hernández A. , Arenillas, Calvo, & Menéndez).

La activación de los geles secos con  $H_3PO_4$ , proporciona materiales con altos valores de área superficial específica con una estructura micro/mesoporosa y una presencia de heteroátomos de fósforo, lo cual los hace atractivos para su aplicación como electrodos de supercondensadores (Diossa, Castro, Zapata-Benabithé, & Quintana, 2017).

## CAPÍTULO 3

### MATERIALES CARBONOSOS OBTENIDOS A PARTIR DE LIGNINA PARA SUPERCONDENSADORES

Los materiales con alto porcentaje de carbono han recibido una atención significativa y han sido ampliamente investigados como materiales precursores para electrodos de supercondensadores. Estos materiales se caracterizan principalmente por su elevada área superficial específica, propiedades estables, métodos de preparación fácil, alta conductividad eléctrica, estabilidad química, y fácil incorporación de heteroátomos que promueven efectos pseudo-capacitivos y la formación de la doble capa eléctrica (Zhang W. , Zhao, Liu, Wang, & Lin, 2015), (Chang, Yu, & Wang, 2016), (Jiadeng, y otros, 2020). La lignina cuenta con un alto contenido de carbono aproximadamente un 60 wt.% lo que la convierte en un material ideal para preparar materiales de carbono porosos (Jiadeng, y otros, 2020).

En los supercondensadores, el transporte de los electrones dentro del electrodo es lo suficientemente rápido, mientras que el transporte de iones se encuentra limitado por la porosidad del material (Zhang W. , Zhao, Liu, Wang, & Lin, 2015). Es allí donde el tamaño y la distribución de los poros en los carbones porosos del material tienen un papel importante en la funcionalidad del electrodo, ya que esto mejora el rendimiento del supercondensador. Es decir, los poros internos de carbono no sólo deben proporcionar un alto valor de área superficial específica, sino que también deben proporcionar vías de transporte de iones para la difusión rápida del electrolito (Zhang W. , Zhao, Liu, Wang, & Lin, 2015).

Otro aspecto clave a tener en consideración son los grupos funcionales presentes (especialmente los grupos bencilo y fenólico). Los materiales carbonosos proporcionan sitios reactivos, que permiten el almacenamiento de iones para supercondensadores, los grupos hidroxilos son altamente reactivos, lo que puede proporcionar una pseudo-capacitancia mediante la conversión reversible entre el hidroxilo y la quinona (Jiadeng, y otros, 2020).

La estructura del material, las características fisicoquímicas que lo constituyen y el rendimiento obtenido dependen principalmente del precursor como de los parámetros seleccionados durante la transformación del material carbonoso. Por esta razón, se vuelve imperativo investigar y analizar las condiciones de los materiales carbonosos con las que se procederán al desarrollo de los electrodos, dado a que el conocimiento de estos ayudará a evidenciar y reconocer los factores claves que permitirán obtener mejores rendimientos electroquímicos, y permitirá también optimizar las condiciones de preparación de dichos materiales.

Algunas técnicas como microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de electrónico de transmisión (TEM) y espectroscopia de rayos X (XRD) (Li, y otros, 2020) permiten establecer la morfología, composición química y estructura cristalina de cada material. El área de superficie específica, el volumen total de poros y la distribución del tamaño de los poros de los materiales preparados son determinadas mediante la fisorción de gases como N<sub>2</sub> a 77 K o CO<sub>2</sub> a 273 K (Zeng, y otros, 2019). Estas características pueden

dar información sobre la accesibilidad del ion y formación de la doble capa eléctrica. Otras técnicas como análisis termogravimétrico, desorción a temperatura programada (TPD), y FT-IR son implementados para identificar la descomposición química de los materiales.

Por otra parte, el análisis electroquímico se realiza mediante las técnicas de voltamperometría cíclica (CV) que sirve para evaluar la estabilidad electroquímica de los electrodos, análisis de carga-descarga galvanostática (GCD) a diferentes densidades de corriente y espectroscopía de impedancia electroquímica que permiten determinar la capacitancia de los electrodos de carbono, la resistencia en serie equivalente, tiempo de respuesta de carga del electrodo, entre otros. (Salinas-Torres, y otros, Asymmetric capacitors using lignin-based hierarchical porous carbons, 2016).

### **3.1 MATERIALES DE LOS ELECTRODOS PARA SUPERCONDENSADORES**

A continuación, se registrarán algunos trabajos desarrollados por diversos investigadores donde se exponen algunas técnicas empleadas para el tratamiento de la lignina como material precursor de materiales carbonosos y su aplicación en electrodos para supercondensadores.

#### **3.1.1 Electrodos de carbón activado**

Zhao et al. (Zhao X.-Y. , Cao, Morishita, Ozaki, & Takarada, 2010), elaboraron carbones activados a partir del licor negro rico en lignina derivado de un árbol de madera dura y activados con KOH. Este estudio tuvo como objetivo, investigar el efecto de diferentes parámetros de preparación de los carbones activados sobre el rendimiento del carbono, como lo son: la temperatura de carbonización, la temperatura de activación y el tiempo de activación y observar cómo influían estos sobre la estructura y propiedades de los electrodos de carbono. Además, también se encontró que la temperatura de carbonización del licor negro posee un efecto significativo sobre el área de superficie específica del material ya que esta también disminuyó, lo que resultó en la disminución de la capacitancia de los electrodos preparados.

La temperatura de activación desarrolla un papel fundamental en el proceso, ya que el incremento del tiempo de activación (con una temperatura constante de carbonización de 600 °C) y la extensión del tiempo de este mejora el área superficial específica del carbón activado, porque pasa de tener un área superficial específica de 2000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> a una temperatura de activación de 500 °C a tener un área superficial específica de aproximadamente de 3000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> a una temperatura de activación de 900 °C. Sin embargo, la alta superficie específica de un electrodo no siempre conduce a una alta capacitancia específica. Finalmente, los autores encontraron que con un área superficial específica de 1909.9 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> se alcanzó un máximo de capacitancia de 41.4 F g<sup>-1</sup>, con temperaturas de carbonización y activación de 600 °C. El valor máximo de área superficial específica registrado fue de 3089.2 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> a 900 °C (Zhao X.-Y. , Cao, Morishita, Ozaki, & Takarada, 2010).

La activación química ha tenido un enfoque principal en cuanto a la preparación de electrodos derivados de la lignina ya que aún a bajas temperaturas de activación de 500 °C se puede mejorar las características del material (Zhao X.-Y. , Cao, Morishita, Ozaki, &

Takarada, 2010). El agente activante es un factor clave a tener en consideración, ya que afecta significativamente el área superficial específica y la estructura de los poros del electrodo de carbón activado de lignina en este proceso. Por lo tanto, es importante seleccionar una condición de proceso y un activador adecuado para fabricar electrodos de carbón activado a base de lignina (Fang, Yao, Nan, He, & Wang, 2011), (Jiadeng, y otros, 2020).

Fang et al. (Fang, Yao, Nan, He, & Wang, 2011) estudiaron la influencia de la cantidad de KOH sobre la estructura porosa formada por carbón activado a partir de lignina. El mejor rendimiento de un electrodo se obtuvo para una relación de KOH/C de 3:1 con un área superficial específica superior a las demás muestras de  $1506 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , logrando una capacitancia específica de  $267.8 \text{ F g}^{-1}$  a  $50 \text{ mA g}^{-1}$  y una retención del 83.3 % incluso después de 2000 ciclos.

Además, la cantidad y tipo de agente activante son otros factores por considerar, ya que la mayoría de los activantes tienen efectos catalíticos sobre la deshidratación de la matriz de lignina, lo que da como resultado la formación de estructuras porosas de esta. Sin embargo, todavía existen diferencias en los mecanismos de activación de varios activantes, que contribuyen a diferentes estructuras y propiedades (Fang, Yao, Nan, He, & Wang, 2011), (Jiadeng, y otros, 2020). Wu et al. decidieron estudiar el efecto del activante ( $\text{ZnCl}_2$ , KOH,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) sobre la capacitancia de los materiales de carbono basados en lignina. Los grupos funcionales de todos los carbones activados (AC) son similares según la prueba de FTIR, que mostró que los agentes activantes tenían poco efecto sobre los grupos funcionales de los AC. Los AC preparados por los tres tipos de agentes activantes son principalmente microporosos, mientras que los AC activados con  $\text{ZnCl}_2$  y activados con KOH contienen adicionalmente mesoporos. El área superficial específica de la lignina activada con  $\text{ZnCl}_2$  fue la más baja, debido a que el  $\text{ZnCl}_2$  jugó un papel catalizador de la deshidroxilación y la deshidratación durante el proceso de activación, mientras que KOH y  $\text{K}_2\text{CO}_3$  actuaron como agentes deshidratantes y oxidantes. Por lo tanto, la lignina activada con  $\text{K}_2\text{CO}_3$  alcanzó un área superficial específica de  $1158 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y una capacitancia de  $263.46 \text{ F g}^{-1}$  a  $40 \text{ mA g}^{-1}$ . Luego de 500 ciclos, los electrodos mostraron un desempeño estable, alcanzando valores de retención entre 95.82 % y 97.99% (Wu, y otros, 2017).

En otros estudios, Guo et al, desarrollaron carbones porosos jerárquicos 3D por medio de la activación química de hidrocarburos, preparados con una carbonización hidrotermal utilizando lignina de hidrólisis enzimática procedente de la fermentación con butanol de la paja de maíz. El hidrocarburo intermedio se activó usando diferentes relaciones en peso de KOH/hidrocarburo para evaluar la influencia de estas relaciones en sus propiedades electroquímicas. El electrodo de carbono presentó una alta área superficial específica de  $1660 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , una estructura porosa jerárquica y una buena conductividad eléctrica de  $5.4 \text{ S cm}^{-1}$ . Ellos encontraron como resultado una capacitancia de  $420 \text{ F g}^{-1}$  a una densidad de corriente de  $0.1 \text{ A g}^{-1}$ , un buen rendimiento de velocidad (retención del 67 % cuando la densidad de corriente aumentó de  $0.1 \text{ A g}^{-1}$  a  $100 \text{ A g}^{-1}$ ) y una excelente estabilidad de ciclo (99 % de retención de capacitancia después de 10000 ciclos a  $5 \text{ A g}^{-1}$ ) en electrolito de KOH 6 M. El supercondensador simétrico ensamblado mediante el uso de este electrodo de carbono tenía una densidad de energía sobresaliente de  $46.8 \text{ Wh kg}^{-1}$  que podía mantener una densidad de energía de  $22.9 \text{ Wh kg}^{-1}$  a una densidad de potencia ultra alta de  $25\ 400 \text{ W kg}^{-1}$  en sistemas líquidos iónicos (Guo, Li, Sun, Wang, & Yang, 2017).

Siguiendo este método de carbonización hidrotermal para carbones activados, Li et al, desarrollaron carbones porosos tridimensionales por medio de una carbonización y activación hidrotermal. Este método es elegido debido a los bajos requisitos para equipos de reacción junto con el bajo consumo de energía y compatibilidad con estrategias de optimización como dopaje de heteroátomos (Zhu, y otros, 2016), en comparación al método de carbonización tradicional ya que requiere de un mayor gasto energético a causa de las de altas temperaturas requeridas. Bajo este método se logró obtener un material con un gran volumen de mesoporos, gran área superficial específica de  $1504 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y con una capacitancia de  $324 \text{ F g}^{-1}$  a una densidad de corriente de  $0.5 \text{ A g}^{-1}$ . Estos supercondensadores adquieren una excelente estabilidad cíclica con una retención de capacitancia del 99.7 % después de 5000 ciclos. Los supercondensadores simétricos ensamblados también muestran una alta densidad de energía de  $17.9 \text{ W h kg}^{-1}$  y pueden mantenerse a  $5.6 \text{ W h kg}^{-1}$  incluso a una densidad de potencia ultra alta de  $50400 \text{ W kg}^{-1}$  (Li, y otros, 2020).

En la elaboración de los carbones porosos se crean grupos funcionales los cuales cuentan con la presencia de oxígeno, estos a su vez pueden mejorar aún más el rendimiento electroquímico debido a la pseudocapacitancia aportada por estos grupos funcionales. Zhang et al. prepararon carbones porosos de lignina en presencia de KOH, este último actuó esta vez como un agente activante y como molde. Cabe resaltar que durante este proceso no se utilizaron plantillas adicionales y no se indujo a reacciones de polimerización complicada para sintetizar un compuesto carbono/plantilla. Además, el material contó con 12.27 % de grupos que contienen oxígeno de la lignina dado a la presencia del KOH. El material presentó una red porosa jerárquica con numerosos macroporos, mesoporos y microporos. Estos primeros se originaron principalmente a partir de la eliminación del KOH cristalizado en el esqueleto del carbón. Los mesoporos y microporos se originaron principalmente a partir de la activación por KOH. Mediante este proceso, el material entregó una capacitancia específica de  $165 \text{ F g}^{-1}$  a  $0.05 \text{ A g}^{-1}$  debido a la alta área de superficie específica y a la pseudocapacitancia proporcionada por una reacción redox de grupos que contienen oxígeno, el electrodo poroso mantuvo un rendimiento de  $123.5 \text{ F g}^{-1}$  a  $10 \text{ A g}^{-1}$ . El electrodo también mostró una excelente estabilidad cíclica con una retención de capacitancia del 97.3 % después de 5000 ciclos de carga-descarga galvanostática (Zhang, y otros, 2015).

Por otro lado, investigadores como Zeng et al. al activar con  $\text{HNO}_3$  (ASLDC) se presentaron grupos funcionales en la superficie de los materiales de carbono lo que redujo el área superficial específica del material desde  $65.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  hasta  $4.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , pero adquirieron un buen comportamiento electroquímico, reflejado en el aumento de una alta capacidad específica de  $155.6 \text{ F g}^{-1}$ , el cual es tres veces mayor que la del electrodo de carbono no tratado. Además, el electrodo ASLDC muestra poca resistencia de transferencia de carga de aproximadamente  $0.6 \Omega$ . y el supercondensador presenta un excelente comportamiento de 5000 ciclos. Los resultados demuestran que los materiales de electrodo de carbono de bajo costo, renovables y amigables con el medio ambiente preparados pueden ser un material de electrodo prometedor para supercondensadores (Zeng, y otros, 2019).

La estructura macroporosa puede desempeñar el papel de depósitos de amortiguación de iones de materiales de carbono, esta puede lograr que suficientes iones de electrolito lleguen a las superficies interna y externa del material, reduciendo así en gran medida la

resistencia a la difusión de los iones (Li, y otros, 2020), (Guo, Li, Sun, Wang, & Yang, 2017). Los mesoporos acortan la distancia de transferencia de iones a los poros interiores y los microporos proporcionan sitios más efectivos para la acumulación de carga (Guo, Li, Sun, Wang, & Yang, 2017). Este aumento de la porosidad se puede traducir en la reducción del área superficial específica, y es también una de las razones por las cuales a mayor área superficial específica no siempre se llega a obtener mejores resultados de capacitancia; pero se logra asegurar un mayor aprovechamiento de la capacidad de almacenamiento del material poroso.

Los grupos funcionales que presentan oxígeno y nitrógeno, especialmente los materiales que poseen grupos quinonas o ceto oxígeno, grupos éter, grupos fenol y grupos carboxílicos, proporcionan abundantes sitios activos que generan una pseudocapacitancia adicional a través de reacciones faradaicas para mejorar la capacitancia de los supercondensadores basados en la doble capa eléctrica (Li, y otros, 2020), (Guo, Li, Sun, Wang, & Yang, 2017), (Wu, y otros, 2017). Además, los heteroátomos de la superficie aumentan la polaridad y la hidrofilia de los materiales de carbono, los heteroátomos de nitrógeno también pueden mejorar la conductividad de los supercondensadores de doble capa eléctrica mediante la modificación de la banda de conducción (Guo, Li, Sun, Wang, & Yang, 2017). Es por ello que la capacitancia de los materiales carbonosos está determinada tanto por el proceso de la doble capa eléctrica como por las reacciones redox Faradica que involucran a los grupos de nitrógeno y oxígeno de la superficie (Ruiz-Rosas, y otros, 2014).

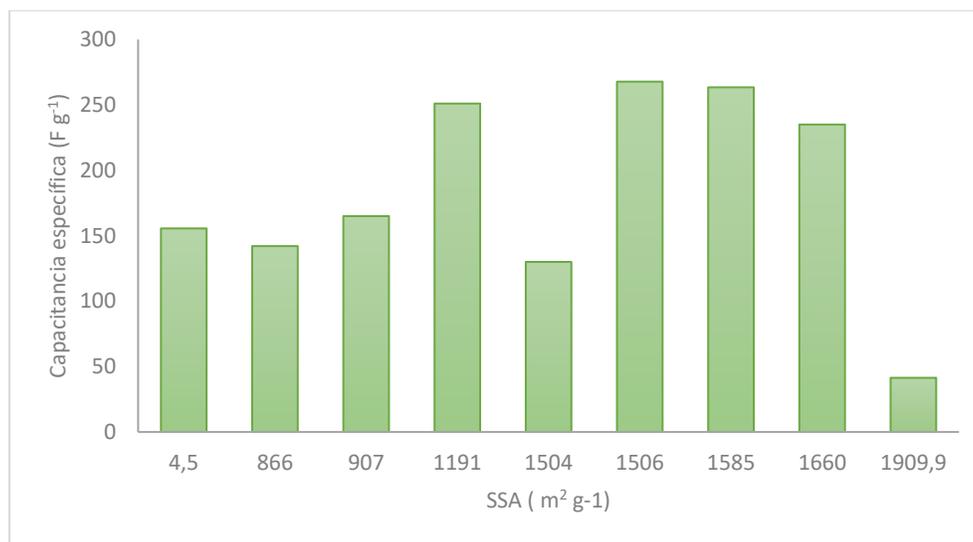


Figura 10. Relación entre la capacitancia específica y el área superficial específica de electrodos obtenidos a partir de carbones activados. Fuente: Elaboración propia a partir de los datos de capacitancia recopilados en la tabla 13.

Además, según Wu et al, la mesoporosidad no sólo influye en la capacitancia, sino que también tiene efectos en los tiempos implementados en la carga y descarga del material, ya que como ellos explican la presencia de una gran cantidad mesoporos, el tamaño de estos y una alto SSA influyen positivamente en la capacidad de energía que se puede almacenar en la interfaz (Wu, y otros, 2017). En la Figura 10 se representa la capacitancia en función del área superficial específica del material (SSA), en ella se puede evidenciar que no existe un comportamiento que permita definir la capacitancia específica en función

de SSA, ya que no se presenta una tendencia definida, sino que hay una constante discontinuidad de los resultados. También se puede observar que el mejor resultado se presenta con una capacitancia de  $267.8 \text{ F g}^{-1}$  (Fang, Yao, Nan, He, & Wang, 2011) correspondiente a un valor de  $1506 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Este resultado obtenido por Fang et al, es debido a la buena relación de agente activante / carbón, que permitió obtener un buen valor de área superficial específica con suficientes mesoporos que permitiera crear canales de difusión hacia los microporos el cual es finalmente el lugar donde se lleva a cabo el almacenamiento de los mismos. Resultados cercanos a este como de  $1585 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y  $1191 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  con capacitancias respectivamente de  $263.46$  y  $251.04 \text{ F g}^{-1}$ , obtenidos ambos por Wu et al, también resaltan el alto valor de una estructura jerárquica para un buen comportamiento capacitivo. Es decir, en la implementación de este tipo de electrodos en supercondensadores, la capacitancia proviene en su mayoría debido a la acumulación de las cargas electrostáticas puras en la interfaz electrodo / electrolito, por ende, esta depende de áreas superficiales y estructura poros del material.

### **3.1.2 Electrodos formados a partir de la técnica de plantilla**

Saha et al, lograron sintetizar un carbono mesoporoso a partir de lignina, utilizando un tensoactivo como plantilla mediante un método de impregnación, eliminación de la plantilla y posteriormente activación. El material obtenido presentó una mesoporosidad uniforme, esto a su vez tiene como funcionalidad incrementar el flujo de iones por medio de los canales del electrodo, para facilitar su movimiento e incrementar la capacitancia. Como resultado, encontraron una superficie específica final del material de  $1148 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y mesoporosidad de casi el 66 % de la lignina utilizando Pluronic F127 como agente formador de poros (plantilla). El electrodo de carbón mesoporoso sintetizado activado por  $\text{CO}_2$  exhibió una capacitancia de  $102.3 \text{ F g}^{-1}$  y un buen rendimiento velocidad en  $\text{KOH } 6 \text{ M}$  (Saha, y otros, 2014).

Otros investigadores, también han utilizado múltiples plantillas para la elaboración de electrodos de carbono a partir de lignina, esto es debido a que la estructura porosa jerárquica puede diseñarse seleccionando diferentes plantillas, que pueden tener propiedades de alta densidad de energía y rápida transferencia de iones de los materiales de carbono obtenido (Jiadeng, y otros, 2020). Este es el caso de la investigación realizada por Li et al., en la cual sintetizaron monolitos de carbonos porosos, pero bajo el método de plantilla dual, es decir una combinación entre dos tipos de plantillas, una blanda (Pluronic  $\text{P}_{123}$ ,  $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ ) y otra dura de sílice mesoporosa (KIT-6), luego el monolito se carbonizó y se procedió con la posterior eliminación de las plantillas. Bajo esta técnica se logró un área específica superficial de  $803 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  con un volumen de poro total de  $0.86 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Respecto a las condiciones electroquímicas, este material presentó una capacitancia específica de  $208.4 \text{ F g}^{-1}$  a una densidad de corriente de  $0.1 \text{ A g}^{-1}$  y a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . El material logró almacenar una capacitancia específica de  $105.0 \text{ F g}^{-1}$ . La estabilidad cíclica a largo plazo, en función del número de ciclos con una densidad de corriente de  $2.0 \text{ A g}^{-1}$ . Lograron obtener una retención de capacitancia de 96 % después de 1500 ciclos, lo que demuestra una buena estabilidad electroquímica. Finalmente, el supercondensador simétrico con este electrodo de carbono tenía una alta capacidad interfacial de  $3.0 \text{ F cm}^{-2}$  y una capacidad de volumen de  $97.1 \text{ F cm}^{-3}$  a una densidad de corriente de  $1.4 \text{ mA cm}^{-2}$  incluso sin utilizar un

aglutinante y aditivo conductor. Además, el supercondensador también logró una alta densidad de energía de área de  $0.16 \text{ mWh cm}^{-2}$  a  $1.75 \text{ mWh cm}^{-2}$  y un excelente rendimiento cíclico de 95 % de retención después de 10 000 ciclos (Li, y otros, 2016), (Jiadeng, y otros, 2020).

Salinas et al. fabricaron materiales porosos jerárquicos (Hierarchical Porous Coals, HPC) a partir de lignina por el método de plantilla dura utilizando Zeolitas Y y  $\beta$  como plantillas. Estos HPC proporcionan una porosidad bien conectada y desarrollada que muestra valores de capacitancia cercanos a  $140 \text{ F g}^{-1}$  en  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  a  $1 \text{ A g}^{-1}$  y una retención de capacitancia aproximadamente de 50 % y 40 % cuando la corriente específica se incrementa de 1 a  $64 \text{ A g}^{-1}$  para los carbonos basados en Y y  $\beta$ , respectivamente. Los supercondensadores simétricos basados en muestras L-Y-900 HPC (obtenida usando zeolita Y como plantilla dura) y L-B-900 mostraron un mejor rendimiento en términos de energía con una alta demanda de energía que un dispositivo preparado a partir de carbón comercial activado. Los resultados de las pruebas que se realizaron mostraron que el capacitor L-B-900 puede operar de manera segura a 1.4 V. Este resultado señala la viabilidad de la lignina como una fuente confiable, renovable y de bajo costo para la producción de electrodos de carbono para supercondensadores (Salinas-Torres, y otros, 2016).

Sin embargo, muchas de las plantillas son muy costosas y por ende el intentar producir este material a gran escala sería poco rentable, por esta razón se busca que los materiales sean de bajo costo, pero igualmente eficientes con el fin de minimizar el valor total de los supercondensadores resultantes (Jiadeng, y otros, 2020).

Con la finalidad de diseñar la estructura de los poros y mejorar la eficiencia de la activación en los materiales de carbón activado a base de lignina, Zhang et al. diseñaron y prepararon microesferas de carbono porosas jerárquicas basadas en lignina mediante deshidratación en fase inversa para dar forma a la morfología esférica. El  $\text{K}_2\text{CO}_3$  no sólo cumplió con la función de plantilla para la formación de una mesoporosidad uniforme, sino que también funcionó como un regulador y activador de pH, este compuesto desempeñó durante el proceso tres funciones importantes que fueron: primero, el  $\text{K}_2\text{CO}_3$  actuó como regulador de pH al mezclarse previamente con la lignina para que esta se disuelva de una mejor forma en agua. En segundo lugar, los cristales de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  se convirtieron en la plantilla dura para formar mesoporos uniformes en las esferas de carbono. En tercer lugar, actuó como agente activador, promovió la formación de una gran cantidad de microporos con un tamaño alrededor de 4 nm, estos microporos funcionaron especialmente para permitir la conexión entre los mesoporos y para reducir la distancia de movimiento de los iones electrolíticos. La relación de masa de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  a lignina se controló por debajo de 0.75. Debido al diseño de la estructura de electrodos porosos jerárquicos, el supercondensador ensamblado por HPCM-0.75 logró una capacitancia de  $140 \text{ F g}^{-1}$  y una retención del 70 %, a una densidad de corriente de  $10 \text{ A g}^{-1}$ . Aunque las aplicaciones a gran escala de carbonos de plantilla son limitadas debido a la complejidad del proceso y las plantillas caras. La plantilla de carbono a base de lignina es muy prometedora para la preparación mediante la selección de plantillas adecuadas de bajo costo (Zhang, y otros), (Zhang & Zhao, 2009), (Wang, Li, & Mitlin, 2014), (Jiadeng, y otros, 2020).

Ruiz-Rosas et al. desarrollaron materiales de carbono con poros jerárquicos a partir de una mezcla de lignina y zeolita, cabe mencionar que el tamaño de los poros se puede modular cambiando la plantilla dura y es independiente de la materia prima elegida para la

formulación o constitución de la plantilla de carbono, estos materiales basados en lignina presentaron características superficiales como una variedad de grupos de oxígeno en la superficie y grupos piridona y piridínicos, contribuyendo de esta forma a mejorar su capacitancia en comparación con los carbonos basados en brea de petróleo obtenidos mediante el mismo procedimiento. Además, se electrooxidan fácilmente en un electrolito de ácido sulfúrico bajo polarización positiva para producir una gran cantidad de grupos de oxígeno en la superficie que aumentan la pseudocapacitancia (Ruiz-Rosas, y otros, 2014).

En el caso del método de plantilla (Figura 11) tampoco se evidencia una tendencia a seguir de los valores de capacitancia, los mejores resultados fueron presentados por Ruiz-Rosas et al. ( $950 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) y Li et al. ( $803 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) con capacitancias de  $250 \text{ F g}^{-1}$  y  $208.4 \text{ F g}^{-1}$ , respectivamente. En el trabajo realizado por Ruiz-Rosas et al., se registra que la cantidad de especies de N es mayor para los materiales porosos obtenidos bajo el método de plantilla en compañía de la lignina y especialmente si se implementa la zeolita Y, la cual tiene un contenido más alto de  $\text{NH}_4^+$  y parece estar más infiltrada. Otros tipos de lignina como la lignina Alcell pueden presentar contenidos de N mucho menor cercanos al 0.2 %. Debido a esto, N parece estar impreso en el carbono porque la plantilla de zeolita está en forma  $\text{NH}_4^+$ . Su et al. obtuvo un resultado similar de los TC preparados a partir de zeolitas en la forma  $\text{NH}_4^+$  (Ruiz-Rosas, y otros, 2014 ). Además, también se registra la cantidad de oxígeno del precursor de carbono que puede llegar hasta un 28.7 % para la lignina y para materiales no lignocelulósicos como la brea pueden contener un valor de 6.6 % (Ruiz-Rosas, y otros, 2014 ).

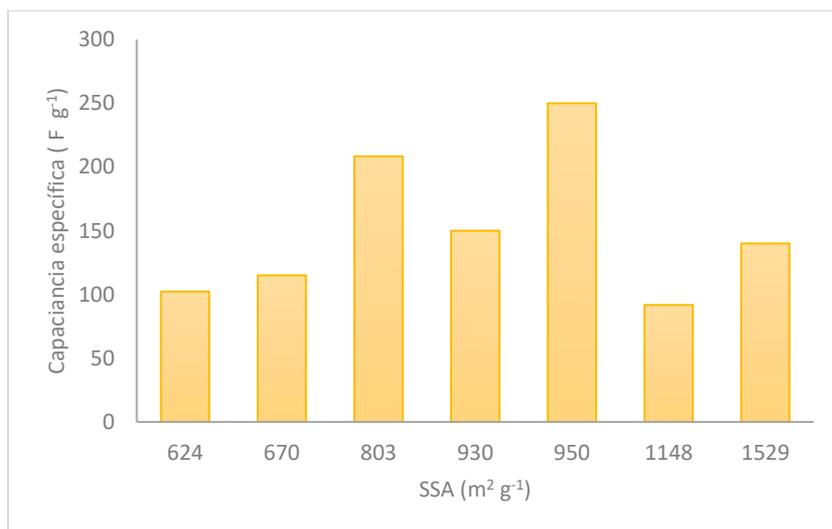


Figura 11. Relación entre la capacitancia específica y el área superficial específica de electrodos obtenidos a partir de materiales carbonosos obtenidos por el método de plantilla. Fuente: Elaboración propia a partir de los datos de capacitancia recopilados en la tabla 13.

Una de las ventajas que resalta Ruiz- Rosas et al, en su investigación sobre el uso de la lignina como precursor de carbono es que al ser comparada con la brea de petróleo encontraron que la capacitancia disminuía en un 50 %, y esta disminución es mayor para las muestras basadas en zeolita Y (Ruiz-Rosas, y otros, 2014 ). Justificando esto a partir de que los grupos de oxígeno de la superficie probablemente estén mejor distribuidos en la

superficie del carbono en la técnica de plantilla basada en lignina debido a su menor aromaticidad y orden estructural que producen una mayor cantidad de sitios reactivos colocados uniformemente sobre toda la superficie del carbono.

También se destaca, que por medio de la implementación de zeolitas Y y  $\beta$ , se logran obtener mesoporosidades adecuadas, las cuales permiten obtener resultados más satisfactorios. Esto está de acuerdo con los resultados de Fuertes et al, quienes informaron que la presencia de mesoporos con tamaños de 3 a 4 nm (similares en tamaño a los generados en los TC de zeolita Y) es suficiente para mejorar la propagación de la carga sobre los TC (Fuertes, Lota, Centeno, & Frackowiak, 2005), (Ruiz-Rosas, y otros, 2014 ).

Por otro lado, Li et al, le atribuyen sus buenos resultados electroquímicos, a la implementación del método de plantilla dual, su enfoque estaba dirigido a la producción de una red de carbono interconectada con una gran superficie y poros jerárquicos de alto volumen que garantizan la alta conductividad electrónica e iónica continua, lo que facilita el transporte rápido de iones del electrolito hacia las superficies interiores del electrodo, aumentando el área de contacto electrolito/electrodo y proporcionando una vía continua para el transporte de electrones, para de esta forma obtener rendimientos típicos de un condensador eléctrico de doble capa (Li, y otros, 2016).

### **3.1.3 Electroodos de carbono mediante la técnica de electrohilado**

En algunos trabajos desarrollados bajo esta metodología se encontró la fabricación de fibras de carbono activado submicrométrico (Submicron Activated Carbon Fibers, ACFs) altamente porosas que se generaron de manera sólida a partir de lignina alcalina con bajo contenido de sulfonatos y se fabricaron en supercondensadores para el almacenamiento de energía capacitiva. La activación de las fibras de carbono con hidróxidos alcalinos convirtió a este material en un nuevo material con propiedades hidrofílicas y fácilmente humectables con agua, esto le atribuye los ACF excelentes propiedades electroquímicas para electrodos de los supercondensadores. Estos presentaron un alto valor de superficie específica y buena conductividad eléctrica para demostrar un rendimiento electroquímico sobresaliente.

Los ACFs resultantes de la activación con KOH, mostraron una capacidad específica de  $344 \text{ F g}^{-1}$  a una carga de masa baja de  $1,8 \text{ mg cm}^{-2}$  y una velocidad de exploración de  $10 \text{ mV s}^{-1}$  en electrolitos acuosos. Incluso a una velocidad de exploración relativamente alta de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  y una carga de  $10 \text{ mg cm}^{-2}$ , se mantuvo una capacitancia específica decente de  $196 \text{ F g}^{-1}$  y una notable capacidad de área de  $0,55 \text{ F cm}^{-2}$ , lo que condujo a una alta densidad de energía de  $8,1 \text{ Wh kg}^{-1}$  basada en el promedio electrodos de masa. Además, se alcanzó una retención de capacitancia mayor al 96 % después de 5000 ciclos de carga/descarga. Este excelente rendimiento demostró un gran potencial de los carbonos derivados de la lignina para el almacenamiento de energía eléctrica (Hu, Zhang, Pan, & Hsieh, 2014).

La lignina posee un gran potencial para la fabricación de materiales funcionales a base de carbono y la electrónica de materiales compuestos. Sin embargo, esta posee una alta heterogeneidad, poca estabilidad térmica y bajo peso molecular, lo que limita en gran parte sus aplicaciones cuando se desea implementar la forma de fibra, especialmente en el campo de supercondensadores (Zhu, y otros, 2020). Debido a ello, Zhu et al., diseñaron

una estrategia de modificación y fraccionamiento con el objetivo de obtener una lignina adecuada para la fabricación de fibras de carbono con alto rendimiento. Este proceso aumenta el peso molecular y reduce la heterogeneidad, siendo propicia para reducir la pérdida de peso de carbono de las fibras precursoras, mantener la morfología de las fibras de carbono a base de lignina y luego mejorar significativamente la superficie específica y las propiedades de almacenamiento de energía. Con este método, lograron registrar un valor de superficies específica de  $2042,86 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , y un valor de capacitancia de  $442,2 \text{ F g}^{-1}$  (Zhu, y otros, 2020).

Se ha estudiado también la producción y activación de electrodos de carbono a partir de fibras de lignina electrohiladas. La adición de ácido fosfórico a la lignina aumenta la producción sostenible de fibras de carbón activado, debido a la combinación deseable de mayores rendimientos de preparación, acortar los tiempos de preparación y mayor desarrollo de porosidad en presencia de oxígeno a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ . A medida que avanza la activación, se generan microporos más anchos y grupos funcionales electroactivos. Las telas de carbón activado obtenidas mostraron un rendimiento prometedor como electrodos supercondensadores independientes. La activación en oxígeno no solo mejora el almacenamiento de energía hasta un 50 % a baja densidad de potencia, sino que también mejora la capacidad de potencia de los electrodos. Las fibras de carbón activado preparadas usando  $\text{H}_3\text{PO}_4$  de masa: relación de masa de lignina de 0,1 y activadas a  $900^\circ\text{C}$  usando presión parcial de oxígeno de 3,5 % muestran los mejores parámetros de rendimiento, con densidad de energía de  $8.4 \text{ Wh kg}^{-1}$ , potencia máxima de entrega de  $47 \text{ kW kg}^{-1}$  y 85 % de retención de capacitancia después de 5000 ciclos a 1.3 V. La hiperactivación de las fibras de carbono puede ser perjudicial, produciendo una disminución en la densidad de potencia máxima, mientras que el uso de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a una relación de masa de lignina mayor a 0.1 parece no ser útil para el rendimiento del supercondensador (García-Mateos, y otros, 2020).

Ma et al., fabricaron fibras de carbono jerárquicas basadas en lignina como precursor, PVP como agente de hilado y  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  como aditivo, e investigaron el efecto del contenido de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sobre las películas de nanofibras de carbono poroso basadas en lignina (Lignin-Based Porous Carbon Nanofiber Films, LCNFs). Se evidenció que el aumento de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  reduce gradualmente el diámetro medio de las fibras de 192 a 124 nm. Las nanofibras de carbono basadas en lignina/PVP sin otros aditivos y después del tratamiento presentaron un volumen de poro superior de  $0,283 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  y un área superficial específica de  $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . La introducción de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en la solución de hilatura aumenta el área de superficie específica y el volumen de poro al producir mesoporos de 2 – 4 nm. Cuando la relación de masa de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /lignina es 2/1, las fibras de carbono resultantes poseen un área superficial específica aumentada de  $1140 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y una mesoporosidad mejorada del 78 %. Los LCNFs se cortaron en electrodo para supercondensadores y se evaluaron directamente en una celda de tres electrodos y dos electrodos. Al aumentar el  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , el rendimiento capacitivo de LCNFs mejora. Para una relación de masa de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /lignina de 2/1, la capacitancia específica de los LCNF alcanzó un valor de  $248 \text{ F g}^{-1}$  a  $0,2 \text{ A g}^{-1}$ , mucho más alta que la de la muestra sin  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $173 \text{ F g}^{-1}$ ). Además, los LCNF mostraron un rendimiento de tasa sobresaliente (retención de capacitancia de 59 – 67 % de 0.2 a  $20 \text{ A g}^{-1}$ ) y una buena estabilidad de ciclo (retención de capacitancia de 97 % después de 1000 ciclos a  $20 \text{ A g}^{-1}$ ) (Ma, y otros, 2018).

Ma et al., también prepararon nanofibras de carbono porosas ultrafinas mediante el método de electrohilado, utilizando una mezcla de lignina/polivinilpirrolidona como precursor de carbono y nitrato de zinc hexahidratado (ZNH) como aditivo, seguido de procesos de preoxidación, carbonización y decapado. Este material podría cortarse directamente para su uso en supercondensadores, propiedades como la alta accesibilidad, grupos funcionales con N y O en la superficie, y a los diámetros de fibra reducidos, le proporcionan al electrodo una capacidad específica de  $289 \text{ F g}^{-1}$  a una densidad de corriente de  $0.1 \text{ A g}^{-1}$ . Para supercondensadores simétricos, la variación de la capacitancia va de  $217 \text{ F g}^{-1}$  a  $0.1 \text{ A g}^{-1}$ , hasta  $152 \text{ F g}^{-1}$  a  $20 \text{ A g}^{-1}$ , mostrando así una retención de la capacitancia hasta de un 70 %, la estabilidad cíclica mediante un proceso de carga y descarga a una densidad de corriente de  $5 \text{ A g}^{-1}$  presentó que hasta después de 10000 ciclos se mantiene el 92 % de su capacidad inicial. (Ma, y otros, 2020).

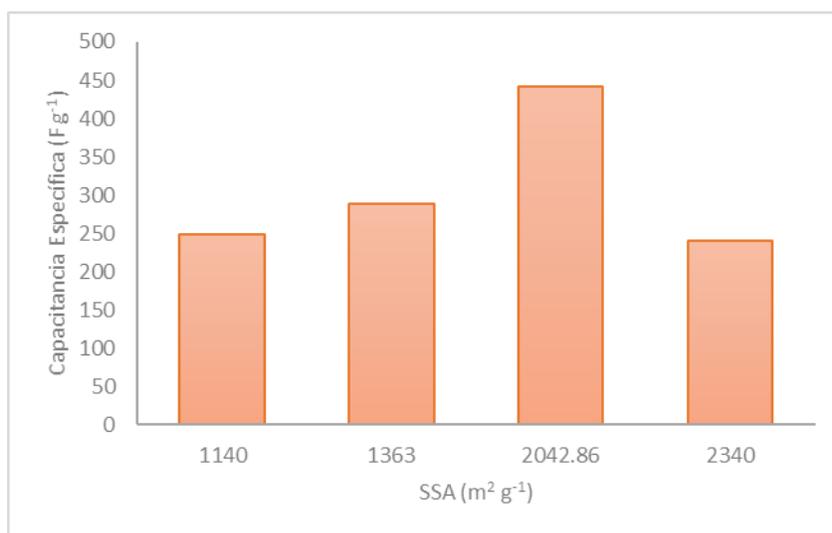


Figura 12. Relación entre la capacitancia y el área superficial específica de electrodos obtenidos a partir de materiales carbonosos obtenidos por electrohilado. Fuente: Elaboración propia a partir de los datos de capacitancia recopilados en la tabla 13.

Con el método de electrohilado se registró una mejor capacitancia específica de  $442.2 \text{ F g}^{-1}$  con un valor de área superficial específica de  $2042.86 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (Zhu, y otros, 2020). Este buen resultado de almacenamiento capacitivo, los autores se los atribuye principalmente a al pequeño espaciado del plano cristalino, a la morfología fibrosa completa, al alto grado de grafitización y superficie específica, dando como resultado un menor consumo de energía del movimiento de los electrones en el interior del electrodo y la interfaz entre el electrodo y el electrolito (Zhu, y otros, 2020).

### 3.1.4 Electrodos a partir de geles de carbono

El estudio de la lignina en los geles de carbono como material de electrodo para supercondensadores se basa principalmente en la búsqueda para obtener óptimas proporciones de lignina/resorcinol en la reacción de policondensación para reducir los costos de producción, pero sin perder las propiedades electroquímicas deseadas y las características de los geles.

Xu et al., prepararon aerogeles de carbono a base de lignina, mezclando lignina de hidrólisis enzimática (L), resorcinol (R) y formaldehído (F) bajo la catálisis de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (C) seguido de un proceso de gelificación, curado y secado ambiental. Los resultados mostraron que se logran mejores condiciones estructurales con una relación de L/(L+R) de 20 %. Donde se alcanza un mayor valor de superficie específica de  $779 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , un gran volumen de poro total de  $0.48 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  y un volumen de microporo de  $0.29 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . El valor de capacitancia específica alcanzada fue de  $142.8 \text{ F g}^{-1}$  con una densidad de corriente de  $0.5 \text{ A g}^{-1}$ . Incluso con una gran densidad de corriente de  $10 \text{ A g}^{-1}$ , la capacitancia específica del electrodo permanece en  $112.5 \text{ F g}^{-1}$ . Después de 2000 ciclos de carga/descarga, la capacitancia específica aún mantiene el 96 % de su valor inicial, indicando así una buena durabilidad (Xu, Zhou, Chen, Shi, & Cao, 2018).

Otros autores encontraron que para los geles de carbono basados en lignina los valores de capacitancia gravimétrica a partir de las curvas voltamperometría cíclica a  $0.5 \text{ mV/s}$  ( $0 - 0.75\text{V}$ ) variaron entre 222 y  $226 \text{ F/g}$ , con una relación másica L/(R+L) de 27 y relación de catalizador (R+L)/C de 90.3 y 72.1 respectivamente (Diossa, Castro, Zapata-Benabithé, & Quintana, 2017).

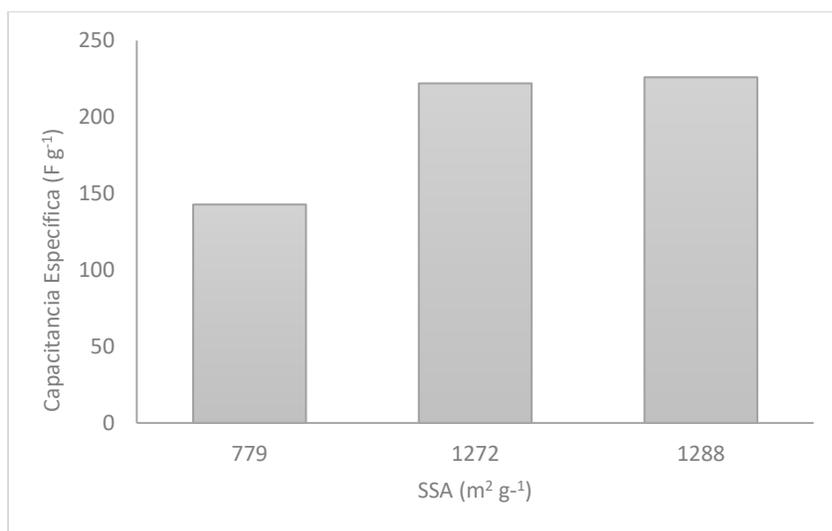


Figura 13. Relación entre la capacitancia y el área superficial específica de electrodos a partir de geles de carbono.  
Fuente: Elaboración propia a partir de los datos de capacitancia recopilados en la tabla 13.

Por último, se analizaron los resultados de capacitancia de los geles de carbono a base de lignina, estos fueron presentados en la Figura 13. Básicamente Xu et al, le otorgaron sus resultados electroquímicos a la estructura porosa interconectada, el alto grado de grafitización y al alto valor obtenido de área superficial específica (Xu, Zhou, Chen, Shi, & Cao, 2018), mientras que los altos valores de capacitancia obtenidos por Diossa et al, fueron mayores que el anterior estudio en gran parte porque el área superficial específica es notablemente superior, además, se le atribuye este resultado a la presencia de grupos funcionales que contienen oxígeno y a la presencia de heteroátomos de fósforo en su superficie ya que como fueron mencionados anteriormente estos contribuyen al aumento de la pseudocapacitancia, lo cual es beneficioso para los resultados finales requeridos respectivamente (Diossa, Castro, Zapata-Benabithé, & Quintana, 2017). La Tabla 13 expone de forma resumida todos los datos recopilados de SSA y capacitancia de cada

técnica anteriormente evaluada en los capítulos 2 y 3. En ella, se puede visualizar que cada técnica expone los resultados en una configuración de 2 o 3 electrodos, esta configuración implementada por cada autor influye en los resultados obtenidos. Es por esta razón que al decidir comparar cada metodología se intentó trabajar bajo el mismo parámetro para evaluar de forma más precisa el método. Sin embargo, al pretender realizar un análisis global para elegir el mejor método que proporciona mejores resultados, este se encuentra restringido debido a que todos los resultados no se expresan bajo la misma configuración de electrodos, lo cual es causado por limitaciones en la información recopilada ya que se trabajó con los resultados proporcionados por cada autor. Pero se puede decir que entre las técnicas que implementan una configuración de 3 electros que son: Plantilla, electrohilado y geles, el método de electrohilado presenta mejores resultados de capacitancia específica que los otros dos métodos, ya que este puede alcanzar resultados de  $442.2 \text{ F g}^{-1}$ , mientras que con plantillas y geles se registran máximos de  $250 \text{ F g}^{-1}$  y  $226 \text{ F g}^{-1}$  respectivamente.

Tabla 13. Resultados de capacitancia de los materiales evaluados

Método	SSA (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Capacitancia (F g <sup>-1</sup> )	Configuración Electrodos	Electrolito	Densidad de Corriente	Autor
<b>Carbones Activados</b>	4.5	155.6	2 electrodos	6 M KOH	1 mV s <sup>-1</sup>	(Zeng, y otros, 2018).
	866	142.09	2 electrodos	6 M KOH	40 mA g <sup>-1</sup>	(Wu, y otros, 2017).
	907	165	2 electrodos	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10 A g <sup>-1</sup>	(Zhang, y otros, 2015)
	1191	251.04	2 electrodos	6 M KOH	40 mA g <sup>-1</sup>	(Wu, y otros, 2017).
	1504	324	3 electrodos	6M KOH	0.5 A g <sup>-1</sup>	(Li, y otros, 2020).
	1506	267.8	2 electrodos	6 M KOH /LiOH	50 mA g <sup>-1</sup>	(Fang, Yao, Nan, He, & Wang, 2011)
	1585	263.46	2 electrodos	6 M KOH	40 mA g <sup>-1</sup>	(Wu, y otros, 2017).
	1660	235	2 electrodos	6 M KOH	0.1 A g <sup>-1</sup>	(Guo, Li, Sun, Wang, & Yang, 2017).
	1909.9	41.4	2 electrodos	0.5 M TEABF <sub>4</sub> /PC	10 mA g <sup>-1</sup>	(Zhao, Cao, Morishita, Ozaki, & Takarada, 2010)
<b>Plantillas</b>	624	102.3	3 electrodos	6 M KOH	2 m V s <sup>-1</sup>	(Saha, y otros, 2014)
	670	115	3 electrodos	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 A g <sup>-1</sup>	(Salinas-Torres, y otros, 2016).
	803	208.4	3 electrodos	6 M KOH	0.1 A g <sup>-1</sup>	(Li, y otros, 2016)
	930	150	3 electrodos	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 A g <sup>-1</sup>	(Salinas-Torres, y otros, 2016).
	950	250	3 electrodos	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50 m A g <sup>-1</sup>	(Ruiz-Rosas, y otros, 2014)
	1148	91.7	3 electrodos	6 M KOH	3 m V s <sup>-1</sup>	(Saha, y otros, 2014)
	1529	140	2 electrodos	1	0.05 A g <sup>-1</sup>	(Zhang, y otros),
<b>Electrohilado</b>	1140	248	3 electrodos	6 M KOH	0.2 A g <sup>-1</sup>	(Ma, y otros, 2018)
	1363	289	3 electrodos	6 M KOH	0.1 A g <sup>-1</sup>	(Ma, y otros, 2020).
	2042.86	442.2	3 electrodos	6 M KOH	1 A g <sup>-1</sup>	(Zhu, y otros, 2020)
	2340	240	3 electrodos	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10 m V s <sup>-1</sup>	(García-Mateos, y otros, 2020)
<b>Geles</b>	779	142.8	3 electrodos	6 M KOH	0,5 A g <sup>-1</sup>	(Xu, Zhou, Chen, Shi, & Cao, 2018)
	1272	222	3 electrodos	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.5 mV s <sup>-1</sup>	(Diossa, Castro, Zapata-Benabithé, & Quintana, 2017)
	1288	226	3 electrodos	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.5 mV s <sup>-1</sup>	(Diossa, Castro, Zapata-Benabithé, & Quintana, 2017)

## CAPÍTULO 4

### EVALUACIÓN DE LA PRE-FACTIBILIDAD DE LA PRODUCCIÓN DE ELECTRODOS DE CARBONO

Mucho se ha hablado sobre las ventajas que se tendría al implementar materiales carbonosos en la elaboración de electrodos de supercondensadores, sin embargo, aunque se ha especificado muchas veces que es un material de bajo costo, en la literatura no se ha registrado aún el costo total de producción de estos electrodos al implementar materiales como la lignina. Por lo anterior, se decide realizar un breve estudio financiero para la producción de electrodos de carbono a escala de laboratorio, donde se tuviera en cuenta todo el proceso de elaboración de la estructura carbonosa hasta la fabricación del producto final.

En el anterior capítulo se encontró que se obtendrían mejores resultados de capacitancia al implementar la técnica de electrohilado y carbones activados respectivamente. Sin embargo, se observó que el primer método mencionado requería de equipos implementados en el proceso de carbones activados como horno tubular horizontal, hornos de secado, medidor de flujos, entre otros, pero además requiere de equipos específicos como bomba de jeringa, cámara de procesado y fuente de alto voltaje que evidentemente aumentan el costo de producción, inversiones alrededor de 3500 dólares.

También hay que considerar que debido a investigaciones realizadas por el grupo de investigación de energía y termodinámica se obtiene una mayor información de los procesos parciales realizados, sobre todo en la formación del electrodo, es por estas razones que se decide realizar un análisis de prefactibilidad financiera de la producción de electrodos bajo el método de carbones activados.

Los costos, para la producción de electrodos se realizaron teniendo en cuenta una activación química con KOH a 800 °C implementando lignina Kraft. Debido a que a estas condiciones se obtuvo un material con un área superficial específica de 1466 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, un rendimiento del 40 % y una capacitancia de 236 F g<sup>-1</sup> a una densidad de corriente de 0.156 A g<sup>-1</sup>. Estos parámetros fueron determinados de acuerdo con los resultados y metodología utilizada en el proyecto “Evaluación de carbones activados obtenidos a partir de lignina para supercondensadores”, realizado por el Grupo de Energía y Termodinámica y el Grupo Pulpa y Papel.

#### 4.1 COSTOS DE INVERSIÓN DEL PROCESO

La inversión de un proyecto incluye los desembolsos o recursos financieros que se necesitan para adquirir los bienes o instrumentos de producción básicos para poner en funcionamiento un proyecto en un periodo de tiempo de largo plazo (Muñoz Cedeño & Muñoz Cedeño, 2013 – 2018). En este caso, para la producción de carbón - activado en el análisis de equipos necesarios y sus costos se tomará como referencia un horno tubular el cual tendrá la capacidad de 3.5 g de lignina impregnada, sometida a un tratamiento térmico

durante 3 h, la muestra es lavada sucesivamente con agua destilada por 3 días hasta obtener un pH constante y finalmente el secado (Ver Figura 14). Se debe aclarar que todo el proceso se realizará por lotes y las capacidades de los implementados son a nivel de laboratorio.

El rendimiento supuesto del material se encuentra alrededor del 40 %, por tanto, se considera una cantidad de producto obtenida por lote de 1.4 g. Los equipos necesarios involucrados en el proceso se presentan en la Tabla 14.

*Tabla 14. Equipos necesarios durante la fabricación de electrodos de carbono por medio de la técnica de geles de carbono y sus respectivos valores de costo en COP*

<b>Equipos</b>	<b>Valor COP</b>
Horno y controlador (1000 W, 110 V 60 Hz)	\$ 10,000,000
Soporte	\$ 200,000
Filtros	\$ 200,000
Medidor de flujo	\$ 7,000,000
Cilindro nitrógeno	\$ 200,000
Soporte material	\$ 100,000
Mangueras	\$ 100,000
Elementos de seguridad	\$ 500,000
Campana de extracción	\$ 2,000,000
Bomba de vacío (230V AC 60 Hz)	\$ 5,000,000
Filtros gases	\$ 500,000
Horno secado	\$ 5,000,000
Refractarias	\$ 100,000
Papel filtro	\$ 1,000,000
Vidriería/insumos laboratorio	\$ 1,000,000
Plancha agitadora	\$ 3,000,000
Desecador	\$ 500,000
Prensa	\$ 5,000,000
Moldes	\$ 200,000
Mortero	\$ 800,000
Balanza	\$ 8,000,000
Celda electroquímica	\$ 700,000
Potenciostato	\$ 90,000,000
Medidor de pH	\$ 8,000,000
Soporte celdas coin	\$ 200,000
Pinzas electrodos	\$ 200,000
Sacabocados	\$ 100,000
Celdas vidriería	\$ 500,000
<b>Total</b>	<b>\$ 150,100,000</b>

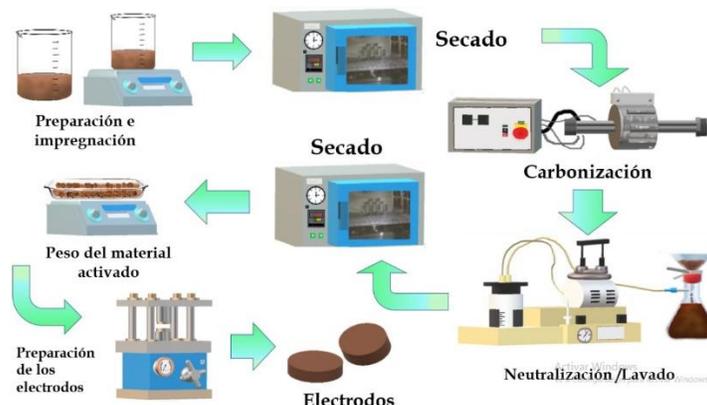


Figura 14. Esquema del proceso de fabricación de materiales carbonosos por medio de la técnica de geles de carbono

## 4.2 MANO DE OBRA (PERSONAL)

La mano de obra directa es aquella donde las personas que realizan un servicio intervienen directamente en los procesos de transformación y la mano de obra indirecta será aquella donde la función es supervisar los procesos más no interferir en él (Muñoz Cedeño & Muñoz Cedeño, 2013 – 2018). En este caso se requerirá como mano de obra directa a una persona para la elaboración de los electrodos con un perfil de tecnólogo, para laborar en un turno de diez horas, con un salario mensual de \$ 1,950,000 y un gerente, en su preferencia un ingeniero para coordinar el proceso y para la administración y ventas del proyecto. Todos los contratos para esta evaluación se definirán a término fijo. Los costos del personal son reportados en la Tabla 15.

Tabla 15 Mano de obra necesaria para el proyecto con sus respectivos costos en COP.

Personas	Ubicación	Salario mensual COP	
1	Elaboración de electrodos	\$	1,950,000
1	Gerente	\$	2,550,000
<b>Total</b>		\$	<b>4,500,000</b>

## 4.3 MATERIA PRIMA

Para el funcionamiento de la planta, se hace necesario conocer el costo de los insumos necesarios para obtener el producto final. En este análisis financiero del flujo de caja de un proyecto para la producción de electrodos de carbono se considera el concepto de costo de la mercancía vendida, que consiste en saber cuanto de materia prima se gasta económicamente para producir una unidad de producto a vender. En la Tabla 16 se presenta los costos de los insumos por unidad de mercancía vendida.

Tabla 16. Costos de los insumos por unidad de mercancía vendida

Insumos	Valor COP
Lignina	\$ 0.022
Agente activante (KOH 1 kg)	\$ 10.0
Agua destilada (L)	\$ 240.0
Nitrógeno Industrial	\$ 41.16
lámina de grafito (0.8 mm x 300 mm x 300 mm)	\$ 526.67
Electrolito (H2SO4 1 L)	\$ 1,000.0
Aditivo conductor (1 kg)	\$ 0.02
Aditivo aglutinante (100 mL)	\$ 0.5

#### 4.4 COSTOS FIJOS DE PRODUCCIÓN

Los costos fijos de producción que se consideraron para este proyecto son aquellos que no presentan una gran variación al aumentar o disminuir la producción. Estos se encuentran relacionados al gasto energético y la caracterización de los materiales, mensualmente.

Tabla 17. Costos fijos de producción mensual

Servicio requerido	Costo COP	Costo mensual
Análisis elemental (1 muestra)	\$ 115,69	\$/mes
XPS (1 muestra)	\$ 115,69	\$/mes
Área superficial (1 muestra)	\$ 138,83	\$/mes
Energía eléctrica Iluminación	\$ 27,98	\$/kWh mes
Potencia horno (1000 W x 5 h)	\$ 4,24	\$/kWh mes
Potencia potencióstato (700 W x 24 h)	\$ 14,25	\$/kWh mes
Potencia horno secado (500 W x 48 h)	\$ 20,35	\$/kWh mes
Alquiler del lugar	\$ 1,000,000	\$/mes
<b>Total</b>	\$ 1,437,024	\$/mes

#### 4.5 CÁLCULO DE LOS COSTOS DE PRODUCCIÓN DE ELECTRODOS

Para obtener la cantidad de electrodos que se pueden fabricar en un tiempo determinado, se contabiliza primero el total de electrodos que se producen por lote y la duración de todo el proceso de producción desde la activación del material como primera fase y la formación de electrodos como la segunda.

Tabla 18. Principales resultados para contabilizar la cantidad de electrodos producidos por 1 lote.

Componente	Valor	Unidad
Masa Inicial	3.5	g
Masa Inicial	3,500	mg
Rendimiento	0.4	
Masa Final	1,400	mg
Porción	80	mg
No. Porciones	17.5	

Par de electrodos	175	
<b>Lote</b>	350	Electrodos

Para el cálculo del número total de electrodos, se tiene en cuenta la capacidad del horno para la obtención del carbonizado. Anteriormente se había mencionado que su capacidad era de 3.5 g y que el rendimiento del material correspondía al 40 %, es decir se obtendrá como material activado 1.4 g, con ese valor se estiman todos los cálculos para producir 1 lote de electrodos de carbono. En la Tabla 18 se presentan algunos de los principales resultados.

La cantidad de electrodos producida fue determinada sabiendo que cada par de electrodos requiere de 8 mg de material activo, para llegar a ello se escogieron grupos de 80 mg cada uno y se mezclaron con los aditivos en proporciones de 80:10:10, en total se obtuvieron 17 grupos con 80 mg de material activo y un grupo con 40 mg de material activo. Al final de los cálculos se obtuvieron 175 pares de electrodos (ánodo y cátodo) y 350 electrodos totales, lo que conformaría un lote de producción.

Para encontrar el tiempo total de producción se suman todas las horas que tarda el proceso en cada etapa. Esta información fue suministrada en capítulos previos a este y la duración total se registra en la Tabla 19.

*Tabla 19 Cálculo del tiempo total del proceso de fabricación de electrodos mediante la técnica de carbones activados.*

Fase	Etapa	Tiempo (h)
I. Preparación del Material Carbonoso	Impregnación y secado	12
	Carbonizado	1
	Lavado	0
II. Preparación del electrodo	Secado	3
	Mezclado	9
	Secado	12
	Montaje y prensado	29
	Ensamble	29
<b>Lote (1)</b>	<b>Tiempo total</b>	95

Al hacer una relación entre la cantidad de electrodos producida y el tiempo que se empleó para la fabricación de estos, se obtuvo una producción de 2 pares de electrodos por hora, 18 por día, 405 por mes y 4859 pares de electrodos por año.

Con la información de producción y el costo de un par de electrodos investigado en diferentes páginas de proveedores, se procedió a realizar un flujo de caja y a calcular el VPN y la TIR para evaluar a 10 y 15 años la viabilidad del proyecto.

## 4.6 FINANCIAMIENTO DEL PROYECTO

La financiación del proyecto estará compuesta por el crédito recibido el cual es un 70 % de la inversión y el capital propio, el cual es el valor restante.

Los valores que se muestran en las próximas tablas serán para el proyecto evaluado a 10 años y los costos registrados desde la Tabla 20 hasta la Tabla 22 se encuentran en millones de pesos.

Tabla 20. Financiamiento del proyecto

Concepto	Valor COP
Inversión	\$ 150
Crédito recibido	\$ 105
Capital propio	\$ 45

#### 4.6.1 Gasto Financiero

Este gasto corresponde a los gastos generados por el financiamiento que se obtendrá para solventar el proyecto (Muñoz Cedeño & Muñoz Cedeño, 2013 – 2018). El financiamiento se puede obtener mediante una gestión ante entidades bancarias u otro tipo de préstamos. En la Tabla 21 se muestra el cálculo de amortización de la deuda.

Tabla 21 Préstamo. Cálculo de amortización de capital

Tiempo (Años)	Cuota	Intereses	Amortización	Saldo
0				\$ 105.07
1	\$ 18.60	\$ 12.61	\$ 5.99	\$ 99.08
2	\$ 18.60	\$ 11.89	\$ 6.71	\$ 92.38
3	\$ 18.60	\$ 11.09	\$ 7.51	\$ 84.87
4	\$ 18.60	\$ 10.18	\$ 8.41	\$ 76.46
5	\$ 18.60	\$ 9.17	\$ 9.42	\$ 67.03
6	\$ 18.60	\$ 8.04	\$ 10.55	\$ 56.48
7	\$ 18.60	\$ 6.78	\$ 11.82	\$ 44.66
8	\$ 18.60	\$ 5.36	\$ 13.24	\$ 31.43
9	\$ 18.60	\$ 3.77	\$ 14.82	\$ 16.60
10	\$ 18.60	\$ 1.99	\$ 16.60	-\$ 0.00

El primer valor de saldo en el tiempo cero es el crédito total prestado por la entidad financiera, este dinero deberá ser pagado en el tiempo total de la evaluación del proyecto, en este caso en 10 años.

Para cancelar el total del crédito recibido se proponen valores de cuotas iguales para cada año. Esta se encuentra comprendida entre el interés y la amortización de la deuda. El interés en este caso se fijó a un 12 % del saldo del año anterior, y la amortización corresponde a la diferencia entre el valor de la cuota a pagar y el interés. El procedimiento descrito se apoya en las ecuaciones (1) y (2).

$$Interés_n = Saldo_{n-1} * 12 \% \quad (1)$$

$$Amortización_n = Cuota_n - Interés_n \quad (2)$$

El valor de las cuotas se halló por medio de un análisis de hipótesis, donde el objetivo establecido era pagar en su totalidad el valor del crédito, de esta forma se logró establecer un valor de cuota anual de \$ 18, 595,726.

#### **4.6.2 Flujo de caja**

Para conocer la rentabilidad del proyecto se realizó un flujo de caja a 10 años, se investigó en el mercado el precio de venta de un par de electrodos y se definió un costo de \$ 4,500 COP. Para el incremento de ventas, costos fijos y gastos de administración anuales se definió un incremento del 3 %. El análisis total de flujo de caja se puede evidenciar en la Tabla 22.

Con el flujo de caja realizado se procedió a calcular el VPN para conocer la viabilidad del proceso, de ante mano se espera que el valor presente neto sea un valor negativo ya que todos los flujos de caja libre dieron negativos a lo largo de los años, indicando que no se evidencian ganancias en el proceso.

El VPN, se calculó por medio de la herramienta de Microsoft Excel implementando la función de VNA, como era de esperarse los resultados no fueron favorables ya que se obtuvo un valor de -\$ 391,104,207, indicando claramente que el proceso no es viable realizarlo por medio de una operación por lotes. Al analizar los resultados obtenidos mediante el flujo de caja se evidencia que la utilidad bruta presenta valores positivos, esto se traduce en que el proyecto operativamente es rentable, porque da algunas ganancias, el problema de ejecutar este proyecto radica principalmente al momento de pagar los gastos de administración y ventas y sobre todo cuando se comienza a pagar la financiación del proyecto, dado a que el valor de inversión es muy alto, comparado con la cantidad de electrodos que se producen y el precio al que se vende, por lo que al intentar solventar el valor de la financiación en diez años, se hace difícil porque sólo se generarían pérdidas o se incrementaría la deuda. Algunas de las alternativas para dar solución a esta problemática serían:

*Incrementar la producción de electrodos en los tiempos muertos*, es decir los cálculos se realizaron mediante una producción por lotes, no continua, si se decidiera seguir preparando material carbonoso al mismo tiempo que se realiza la elaboración de electrodos se podría producir mayor cantidad de unidades de los mismos que podrían ayudar a pagar el crédito solicitando, pero se requeriría mayores gastos de mano de obra y costos fijos mensuales y variables.

*Incrementar el precio de los electrodos*: Si se decide incrementar el valor de los electrodos se debe tener en cuenta de que este ya no sería un producto competitivo a nivel de mercado ya que serían mucho más costosos que los electrodos que se comercializan comúnmente. Sin embargo, se decidió realizar una simulación para determinar el precio de los electrodos que permitiera solventar los pagos del crédito recibido y que permitiera cancelar todas las deudas sin generar ganancias, esto se logra con un VPN igual a cero. El valor del precio del electrodo obtenido mediante la simulación que permitiría hacer esto posible sería de \$ 22,404.

Por otro lado, se decidió evaluar la rentabilidad del proyecto a 15 años, y se encontró que a pesar de haberse extendido la forma de pago el proyecto siguió generando muchos más egresos que ingresos, ya que el valor del VPN obtenido fue de -\$410,301,193 dejando de

esta forma clara que uno de los factores claves para volver esto un proyecto rentable son aumentar la producción o el valor del producto.

Tabla 22. Flujo de caja total del proyecto evaluado a 10 años.

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<b>-Inversión</b>	-\$150										
<b>+Ventas</b>		\$22	\$23	\$23	\$24	\$25	\$25	\$26	\$27	\$28	\$29
<b>+Otros ingresos de operación</b>		\$-	\$-	\$-	\$-	\$-	\$-	\$-	\$-	\$-	\$-
<b>-Costos de mercancía vendida</b>		-\$9	-\$9	-\$9	-\$10	-\$10	-\$10	-\$11	-\$11	-\$11	-\$12
<b>-Costos Fijos</b>		-\$17,244	-\$17,76	-\$18	-\$19	-\$19	-\$20	-\$21	-\$21	-\$22	-\$22
<b>=Utilidad Bruta</b>		-\$4	-\$4,3	-\$4	-\$5	-\$5	-\$5	-\$5	-\$5	-\$5	-\$5
<b>-Gasto de admon. y ventas</b>		-\$54	-\$56	-\$57	-\$59	-\$61	-\$63	-\$64	-\$66	-\$68	-\$70
<b>=Utilidad de la operación</b>		-\$58.21	-\$59.96	-\$61.76	-\$63.61	-\$65.52	-\$67.49	-\$69.51	\$71.60	-\$73.74	-\$75.96
<b>-Gasto Financiero (intereses)</b>		-\$13	-\$12	-\$11	-\$10	-\$9	-\$8	-\$7	-\$5	-\$4	-\$2
<b>-Otros gastos (descontables de imp.)</b>		0	\$-	\$-	\$-	\$-	\$-	\$-	\$-	\$-	\$-
<b>-Depreciación (activos) o Amort. (intangibles)</b>		-15,01	-\$15	-\$15	-\$15	-\$15	-\$15	-\$15	-\$15	-\$15	-\$15
<b>+Valor de salvamento</b>											
<b>=Utilidad antes de impuestos</b>		-\$86	-\$87	-\$88	-\$89	-\$90	-\$91	-\$91	-\$92	-\$93	-\$93
<b>-Impuestos (33%)</b>		\$-	\$-	\$-	\$-	\$-	\$-	\$-	\$-	\$-	\$-
<b>=Utilidad después de impuestos</b>		-\$86	-\$87	-\$88	-\$89	-\$90	-\$91	-\$91	-\$92	-\$93	-\$93
<b>+Ajuste por depreciación</b>		\$15	\$15	\$15	\$15	\$15	\$15	\$15	\$15	\$15	\$15
<b>+Crédito recibido</b>	\$105	\$-	\$-	\$-	\$-	\$-	\$-	\$-	\$-	\$-	\$-
<b>-Amortización(deuda)</b>		-\$6	-\$7	-\$8	-\$8	-\$9	-\$11	-\$12	-\$13	-\$15	-\$17
<b>=Utilidad Neta</b>	-\$45	-\$77	-\$79	-\$80	-\$82	-\$84	-\$86	-\$88	-\$90	-\$92	-\$95
<b>Flujo de caja Libre</b>	-\$45	-\$77	-\$79	-\$80	-\$82	-\$84	-\$86	-\$88	-\$90	-\$92	-\$95

## CONCLUSIONES

A continuación, se presentan algunas conclusiones obtenidas a partir de una exhaustiva recopilación bibliográfica referente a la lignina, identificando algunos aspectos importantes tales como su composición y estructura, propiedades físicas y químicas, y las diferentes formas de producción que existen para la obtención de materiales de mayor valor agregado como los electrodos para supercondensadores.

- La producción de materiales carbonosos para su posterior aplicación en sistemas de almacenamiento de energía se debe a su alto contenido de carbono, el cual es aproximadamente un 60 % y la variedad de grupos funcionales que se encuentran en su estructura, tales como: hidroxilos alifáticos y fenólicos, grupos carbonilos, carboxilos y metoxilos, favorecen las reacciones de oxidación-reducción, y a su vez un incremento de la capacidad debido a la presencia de efectos pseudo-capacitivos.
- Algunas de las diferentes técnicas de elaboración de materiales carbonosos a partir de lignina para la fabricación de supercondensadores estudiadas fueron: carbones activados, método de plantilla, electrohilado y geles de carbono. Se revisaron las características de cada técnica empleada y se evidenció que dentro de cada técnica pueden variar algunas metodologías y parámetros implementados, por lo que los resultados están sujetos a factores como tipo de lignina empleada, temperaturas de carbonización y activación (para las técnicas que lo requieran), tiempos de secado y demás etapas que varían entre cada técnica, esto con la finalidad de diseñar y obtener un material carbonoso poroso con un alto valor de área superficial específica y una buena distribución jerárquica de poros que permita un mejor aprovechamiento del material, las técnicas que presentaron mejores resultados estructuralmente fueron electrohilado con un máximo valor de área superficial específica de  $2340 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y carbones activados con resultados de  $1910 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .
- Al analizar los resultados electroquímicos de las técnicas anteriormente expuestas, especialmente los valores de capacitancia específica, se encontró que estos no solamente dependen de la estructura del material sino también la distribución jerárquica de los poros, siendo este último un factor determinante para mejorar el desempeño electroquímico del material, ya que no siempre a altos valores de área superficial específica se logran obtener los mejores resultados, debido a que la ausencia de canales para el transporte de iones (mesoporos) pueden dificultar un total o mejor aprovechamiento del área disponible. Adicionalmente, otro tipo de factores como la cantidad de grupos funcionales presentes y heteroátomos mejoran la pseudocapacitancia del material, incrementando así la capacitancia total del sistema. Estos grupos funcionales en su mayoría son proporcionados por el tipo de material precursor seleccionado y el tipo y/o la relación de agente activante implementado.
- Mediante los datos obtenidos por experimentaciones previas, se realizó una evaluación de la prefactibilidad de la producción de electrodos de carbono y se encontró que, al decidir realizar la producción del proyecto en forma de lotes, este no sería rentable ya que a 10 años se obtendría un VPN de  $-\$ 391,104,207$  indicando que a lo largo de la ejecución del proyecto se tendría mayores egresos que ingresos.

- Se ha considerado en apartados anteriores que fabricar electrodos de carbono a partir de materiales con gran disponibilidad reduce el costo del producto final, pero en el flujo de caja del capítulo 4 se ha demostrado que no sólo influyen los costos de las materias primas sino también, todos los materiales, equipos y personal involucrado en el proyecto. Aunque se brindaron algunas opciones de solución, cabe aclarar que el proyecto fue evaluado a escala de laboratorio por consecuencia, para una aplicación industrial se debería escalar los procesos y mejorar los tiempos de producción.

Agradecimientos especiales al profesor M.B.A., I.M. Santiago Betancur Mesa, quien aportó sus conocimientos para la elaboración del cuarto capítulo de: Evaluación de la prefactibilidad de la producción de electrodos de carbono, ya que sin su gran ayuda este capítulo no hubiese sido posible.

## REFERENCIAS

- (IDAE), D.y., (CIEMAT), C.d., & (APPA), A.d. (2000). Impactos Ambientales de la producción Eléctrica. *Estudio*.
- Adler, E. (1977). Lignin Chemistry-Past, Present and Future. *Wood Science and Technology*, 169-218.
- Agudelo-  
Álvarez, B. (2017). Estandarización de procesos de producción de carbón activado por activación física a partir de cuesco de palma escalina industrial. *Fundación Universidad DE América, Bogotá*.
- Azizah Riyadi, F., Abdullah Tahir, A., Yusof, N., Ahmad Sabri, N.S., Megat Mohd Noor, J., & Fazrena, N. (2020). Enzymatic and genetic characterization of lignin depolymerization by *Streptomyces* sp. S6 isolate from a tropical environment. *Scientific Reports*, Article number: 7813.
- Bajwa, D., Pourhashem, G., Ullah, A., & Bajwa, S. (2019). A concise review of current lignin production, applications, products and their environmental impact. *Industrial Crops and Products*.
- Baumberger, S., Abaecherli, A., Fasching, M., Gellerstedt, G., Gosselink, R., Hortling, B., ... Jong, E. (2007). Molecular mass determination of lignins by size-exclusion chromatography: towards standardisation of the method. *Holzforschung*, 459-468.
- Becker, J., & Wittmann, C. (2019). A field of dreams: Lignin valorization into chemicals, materials, fuels, and health-care products. *Biotechnol. Adv.*, 24.
- Bedia, J., Rosas, J.M., Márquez, J., Rodríguez-Mirasol, J., & Cordero, T. (2009). Preparation and characterization of carbon based acid catalysts for the dehydration of 2-propanol. *Carbon*, 286-294.
- Bedia, J., Rosas, J., Marqués, M., Guerrero, O., Ruiz-Rosas, R., Cotoruelo, L., ... Cordero, T. (2009). Materiales de Carbono a partir de Lignina. *Grupo Español del Carbón, Universidad de Málaga*.
- Belgacem, M.N., Blayo, A., & Gandini, A. (2003). Organosoluble lignin as a filler in inks, varnishes, and paints. *Industrial Crops and Products*, 145-153.
- Berenguer, R., García-Mateos, F.J., Ruiz-Rosas, R., Cazorla-Amorós, D., Morallón, E., Rodríguez-Mirasol, J., & Cordero, T. (2015). Biomass-derived binderless fibrous carbon electrodes for ultrafast energy storage. *Green Chemistry*, 1-9.
- Berenguer, R., Ruiz-Rosas, R., Gallardo, A., Cazorla-Amorós, D., Morallón, E., Nishihara, H., ... Cordero, T. (2015). Enhanced electro-oxidation resistance of carbon electrodes induced by phosphorus surface groups. *Carbon*, 681-689.
- Berrada, A., Loudiyi, K., & Zorkani, I. (2017). Dynamic modeling and design considerations for gravity energy storage. *Journal of Cleaner Production*, 336-345.
- Boerjan, W., Ralph, J., & Baucher, M. (2003). Lignin biosynthesis. *Annu. Rev. Plant Biol.*, 519-546.

- Bouajila, J., Dole, P., Joly, C., & Limare, A. (2006). Some Laws of Lignin Plasticization. *Wiley InterScience*, 14, 45-1451.
- Brebu, M., & Vasile, C. (2009). Thermal degradation of lignin— a review. *Cellulose chemistry and technology*, 353-363.
- Cai, C., Bao, Y., Zhan, X., Lin, X., Lou, H., Pang, Y., ... Qiu, X. (2019). Recovering cellulase and increasing glucose yield during lignocellulosic hydrolysis using lignin-MPEG with a sensitive pH response. *Química verde*, 1141-1151.
- Cao, Q., Zhang, Y., Chen, J., Zhu, M., Yang, C., Guo, H., ... Zhou, J. (2020). Electrospun biomass based carbon nanofibers as high-performance supercapacitors. *Industrial Crops and Products*.
- Chakar, F. S., & Ragauskas, A. J. (2004). Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. *Industrial Crops and Products*, 131-141.
- Chang, C.-W., & Lai, W.-C. (2020). A strategy for preparing solid polymer electrolytes via the electrospinning process. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*.
- Chang, Z.-z., Yu, B.-j., & Wang, C.-y. (2016). Lignin-derived hierarchical porous carbon for high-performance supercapacitors. *J Solid State Electrochem*, 1405-1412.
- Chatterjee, S., Saito, T., Rios, O., & Johns, A. (2014). Lignin based carbon materials for energy storage applications. *Green Technologies for the Environment, American Chemical Society*, 203-218.
- Chávez Sifontes, M., & Domínguez, M. E. (2013). Lignina, estructura y aplicaciones: Métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 15-46.
- Chen, F., & Li, J. (2010). Synthesis and structural characteristics of organic aerogels with different content of lignin. *Advanced Materials Research Vols. 113-114*, 1837-1840.
- Chen, H., Wang, F., Tong, S., Guo, S., & Pan, X. (2012). Porous carbon with tailored pore size for electric double layer capacitor application. *Applied Surface Science*, 6097-6102.
- Cotana, F., Cavalaglio, G., Nicolini, A., Gelosia, M., Coccia, V., Petrozzi, A., & Brinchi, L. (2014). Lignin as a coproduct of second generation bioethanol production from lignocellulosic biomass. *Energy Procedia*, 52-60.
- Dallmeyer, I., Ko, F., & Kadla, J. (2010). Electrospinning of technical lignins for the production of fibrous networks. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 315-329.
- Dehne, L., Vila, C., Saake, B., & Schwarz, K. (2016). Influence of lignin source and esterification on properties of lignin-polyethylene blends. *Industrial Crops and Products*, 320-328.
- Demir, M., Farghaly, A., Decuir, M., Collinson, M., & R, G. (2018). Supercapacitance and oxygen reduction characteristics of sulfur self-doped micro/mesoporous bio-carbon derived from lignin. *Mater Chem Phys*, 508-516.

- Deng, J., Xiong, T., Wang, H., Zheng, A., & Wang, Y. (2016). Effects of cellulose, hemicellulose, and lignin on the structure and morphology of porous carbons. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 3750-3756.
- Diossa, G., Castro, C. D., Zapata-Benabithé, Z., & Quintana, G. (2017). Evaluación de la capacidad de almacenamiento de energía en xerogeles de carbono activados obtenidos a partir de lignina. *Revista ION*, 17-30.
- Doherty, W., Mousavioun, P., Mousavioun, P., & Fellows, C. (2011). Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers. *Industrial Crops and Products*, 259-276.
- Dong Kim, N., Kim, W., Joo, J. B., Oh, S., Kim, P., Kim, Y., & Yi, J. (2008). Electrochemical capacitor performance of N-doped mesoporous carbons prepared by ammoxidation. *Journal of Power Sources*, 671-675.
- Dorrestijn, E., Laarhoven, L. J., Arends, I., & Mulder, P. (2000). The occurrence and reactivity of phenoxy linkages in lignin and low rank coal. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 153-192.
- Du, J., Zhang, Y., Wu, H., Hou, S., & Chen, A. (2020). N-doped hollow mesoporous carbon spheres by improved dissolution-capture for supercapacitor. *Carbon*, 523-528.
- Dubinin, M. (1985). Generalization of the theory of volume filling of micropore on nonhomogeneous microporous structures. *Carbon*, 373-380.
- El Hage, R., Brosse, N., Chruciel, L., Snachez, C., Sannigrahi, P., & Ragauskas, A. (2009). Characterization of milled wood lignin and ethanol organosolv lignin from miscanthus. *Polym Degrad Stab*, 1632-1638.
- El Mansouri, N., E., & Salvador, J. (2006). Structural characterization of technical lignins for the production of adhesives: Application to lignosulphonate, kraft, soda-anthraquinone, organosolv and ethanol process lignins. *Industrial Crops and Products*, 8-16.
- Fan, J., & Zhan, H. (2008). Optimization of synthesis of spherical lignosulphonate resin and its structure characterization. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 407-410.
- Fang, J., Yao, B., Nan, H., He, X., & Wang, T. (2011). Effect of KOH Char Ratio on The Properties of Lignin-Derived Activated Carbons for Electric Double Layer Capacitors. *Proceedings of the 2011 international conference on materials for renewable energy & environment*, 878-882.
- Fuertes, A., Lota, G., Centeno, T., & Frackowiak, E. (2005). Templated mesoporous carbons for supercapacitor application. *Electrochimica Acta*, 2799-2805.
- García, F. J. (2017). *Preparación de fibras submicrométricas de base carbonos para aplicaciones energéticas asimismo ambientales*. Málaga: Tesis doctoral, Universidad de Málaga.
- García, H., Corredor, A., Calderón, L., & Gómez, M. (2013). *Análisis costo-beneficio de energías renovables no convencionales en Colombia*. Bogotá: Fedesarrollo.
- García-Mateos, F. J., Ruiz-Rosas, R., Rosas, J. M., Morallón, E., Cazorla-Amorós, D., Rodríguez-Mirasol, J., & Cordero, T. (2020). Activation of electrospun lignin-

- based carbon fibers and their performance as self-standing supercapacitor electrodes. *Separation and Purification Technology*.
- García-Mateos, F., Berenguer, R., Valero-Romero, M., Rodríguez-Mirasol, J., & Cordero, T. (2017). Phosphorus functionalization for the rapid preparation of highly porous submicron-diameter carbon fibers by electrospinning of lignin solutions. *Journal of Materials Chemistry A*.
- Gil Mera, I. (2010). Diseño de un sistema de almacenamiento de energía híbrido basado en baterías y supercondensadores para su integración en microredes eléctricas. *Universidad de Sevilla*, 20-31.
- Goring, D. (1963). Thermal softening of lignin, hemicelluloses and cellulose. *Pulp and Paper Canada*, 517-527.
- Grishechko, L. I., Amaral-Labat, G., Szczurek, A., Fierro, V., Kuznetsov, B., Pizzi, A., & Celzard, A. (2013). New tannin-lignin aerogels. *Industrial Crops and Products*, 347-355.
- Guacaneme, J. A., Velasco, D., & Trujillo, C. L. (2014). Revisión de las Características de Sistemas de Almacenamiento de Energía para Aplicaciones en MicroRedes. *Información Tecnológica Vol. 25*, 175-188.
- Guo, N., Li, M., Sun, X., Wang, & Yang, R. (2017). Enzymatic hydrolysis lignin derived hierarchical porous carbon for supercapacitors in ionic liquids with high power and energy densities. *Green Chemistry*, 2595-2602.
- Han, J., Ping, Y., Yang, S., Zhang, Y., Qian, L., Liu, L., ... He, C. (2020). High specific power/energy, ultra-long life supercapacitors enabled by cross-cutting bamboo-derived porous carbons. *Diamond and Related Materials*.
- Hassan, A. H., O'Donoghue, L., Sánchez-Canales, V., Corberán, J. M., Payá, J., & Jockenhöfer, J. (2020). Thermodynamic analysis of high-temperature pumped thermal energy storage systems: Refrigerant selection, performance and limitations. *Energy Reports*.
- Hatakeyama, H., Nakano, J., Hatano, A., & Migita, N. (1969). Variation of infrared spectra with temperature for lignin and lignin model compounds. *Tappi*, 1724-1728.
- Hatti-kaul, R., & Ibrahim, V. (2013). Lignin-degrading enzymes: an overview in Bioprocessing Technologies in Biorefinery for Sustainable Production of Fuels. *Chemicals, and Polymers*, 167-192.
- Heo, Y.-J., In, L. H., Lee, J. W., Park, M., Rhee, K. Y., & Park, S.-J. (2019). Optimization of the pore structure of PAN-based carbon fibers for enhanced supercapacitor performances via electrospinning. *Composites Part B: Engineering*, 10-17.
- Hernández, A. S., Arenillas, A., Calvo, E. G., & Menéndez, J. A. (May 2012). Xerogeles de Carbono Competitivos y a Medida de la Aplicación. Universidad de Alicante, Alicante, España: Conference: XII Congreso Iberoamericano de Materiales (IBEROMAT XII).

- Hou, H., Xu, T., Wu, X., Wang, H., Tang, A., & Chen, Y. (2020). Optimal capacity configuration of the wind-photovoltaic-storage hybrid power system based on gravity energy storage system. *Applied Energy*.
- Hu, S., Zhang, S., Pan, N., & Hsieh, Y.-L. (2014). High energy density supercapacitors from lignin-derived submicron activated carbon fibers in aqueous electrolytes. *Journal of Power Sources*, 106-112.
- Huang, D., Li, R., Xu, P., Li, T., Deng, R., Che, S., & Zhang, Q. (2020). The cornerstone of realizing lignin value-addition: Exploiting the native structure and properties of lignin by extraction methods. *Chemical Engineering Journal*.
- iea. (26 de Marzo de 2019). *Global energy demand rose by 2.3% in 2018, its fastest pace in the last decade*. Obtenido de iea: <https://www.iea.org/news/global-energy-demand-rose-by-23-in-2018-its-fastest-pace-in-the-last-decade>
- Irvine, G. (1984). The glass transition of lignin and hemicellulose and their measurement by differential thermal analysis. *Tappi*, 118-121.
- Isikgor, F. H., & Becer, C. R. (2015). Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. *Polym. Chem*, 4497-4559.
- Isil Gurten Inal, I., & Aktas, Z. (2020). Enhancing the performance of activated carbon based scalable supercapacitors by heat treatment. *Applied Surface Science*.
- Jiadeng, Z., Chaoyi, Y., Xin, Z., Chen, Y., Mengjin, J., & Xiangwu, Z. (2020). A sustainable platform of lignin: From biomass resource to materials and their applications in rechargeable batteries and supercapacitors. *Progress in Energy and Combustion Science*.
- Kadla, J., Kubo, S., Venditti, R., Gilbert, R., Compere, A., & Griffith, W. (2002). Lignin-based carbon fibers for composite fiber applications. *Carbon*, 2913-2920.
- Karmaker, A. K., Rahman, M. M., Hossain, M. A., & Ahmed, M. R. (2020). Exploration and corrective measure of greenhouse gas emission from fossil fuel power stations for Bangladesh. *Journal of Cleaner Production*.
- Kazzaz, A. E., & Fatehi, P. (2020). Technical lignin and its potential modification routes: A mini-review. *Industrial Crops and Products*, 112732.
- Kiciński, W., & Dziura, A. (2014). Heteroatom-doped carbon gels from phenols and heterocyclic aldehydes: Sulfur-doped carbon xerogels. *Carbon*, 56-67.
- Kiciński, W., Norek, M., & Jankiewicz, B. J. (2014). Heterogeneous Carbon Gels: N-Doped Carbon Xerogels from Resorcinol and N-Containing Heterocyclic Aldehydes. *Langmuir*, 14276-14285.
- Kossyrev, P. (2012). Carbon black supercapacitor employing thin electrodes. *Journal of Power Sources*, 347-352.
- Lai, C., Zhou, Z., Zhang, L., Wang, X., Zhou, Q., Zhao, Y., ... Fong, H. (2014). Free-standing and mechanically flexible mats consisting of electrospun carbon nanofibers made from

- anaturalproductofalkaliligninasbinder-freeelectrodesforhigh-performancesupercapacitors.*JournalofPowerSources*,134-141.
- Lallave,M.,Bedia,J.,Ruiz-Rosas,R.,Rodríguez-Mirasol,J.,Cordero,T.,Otero,J.,...Loscertales,I.(2007).FilledandhollowcarbonnanofibersbycoaxialelectrospinningofAlcellligninwithoutbinderpolymers.*AdvancedMaterials*,4292-4296.
- Laurichesse,S.,&Avérous,L.(2014).Chemicalmodificationoflignins:Towardsbiobasedpolymers.*ProgressinPolymerScience*,1266-1290.
- Li,H.,Shi,F.,An,Q.,Zhai,S.,Wang,K.,&Tong,Y.(2020).Three-dimensionalhierarchicalporouscarbonderivedfromligninfor-supercapacitors:Insightintothehydrothermalcarbonizationandactivation.*InternationalJournalofBiologicalMacromolecules*.
- Li,H.,Yuan,D.,Tang,C.,Wang,S.,Sun,J.,Li,Z.,...He,C.(2016).Lignin-derivedinterconnectedhierarchicalporouscarbonmonolithwithlargeareal/volumetriccapacitancesforsupercapacitor.*Carbon*,151-157.
- Liu,W.,Zhou,R.,Zhou,D.,D.G.,Soah,J.M.,Yue,C.Y.,&Lu,X.(2015).Lignin-assisteddirectexfoliationofgraphitetographeneinaqueousmediaanditsapplicationinpolymercomposites.*Carbon*,188-197.
- Lora,J.H.,&Glasser,W.G.(2002).Recentindustrialapplicationsoflignin:Asustainablealternativetononrenewablematerials.*JournalofPolymersandtheEnvironment*,39-48.
- Lora,J.H.,Creamer,A.W.,Wu,C.F.,&Goyal,G.C.(1993).Industrialscaleproductionoforganosolv-lignins;Characteristicsandapplications.*Cellulosics:Chemical,BiochemicalandMaterialAspects*,EllisHorwoodLtd,2,251-256.
- Luna,D.,González,A.,Gordon,M.,&Martín,N.(2007).Obtencióndecarbónactivadoapartirdelacáscaradecoco.*Universidadautónomametropolitana*,39-48.
- Ma,C.,Li,Z.,Fan,Q.,Wu,L.,Shi,J.,&Song,Y.(2018).Lignin-basedhierarchicalporouscarbonnanofiberfilmswithsuperiorperformanceinsupercapacitors.*AppliedSurfaceScience*,568-576.
- Ma,C.,Wu,L.,Dirican,M.,Cheng,H.,Li,J.,Song,Y.,...Zhang,X.(2020).ZnO-assistedsynthesisoflignin-basedultra-finemicroporouscarbonnanofibersforsupercapacitors.*JournalofColloidandInterfaceScience*,1-11.
- Mahmoud,M.,Ramadan,Olabi,A.,G.,Pullen,K.,&Naher,S.(2020).Areviewofmechanicalenergystoragesystemscombinedwithwindandsolarapplications.*EnergyConversionandManagement*.
- Martínez,J.G.(2006).Sólidosordenadosdesdelananoalamacroestructura.*InvestigaciónQuímica*,5-12.
- Matton,J.,&Mark,H.(1971).Activatedcarbon.*MarcelDekkerInc.*,237.

- Mohan, D., Pittman, C. U., & Steele, P. H. (2006). "Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on kraft lignin— an adsorbent, *Journal of Colloid and Interface Science-Polymer Reviews*, 489-504.
- Moreno, A. H., Arenillas, A., Calvo, E. G., Rey-Raap, N., Bermúdez, J., & Menéndez, J. A. (2012). Xerogels de Carbono Competitivos Diseñados para Aplicaciones Específicas. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 109-120.
- Morishita, T., Tsumura, T., Toyoda, M., Przepiorski, J., Moraws, A., Konno, H., & Inagaki, M. (2010). Unarevisión del control de la estructura de los poros en plantillas de MgO carbonos nanoporos. *Carbon*, 2690-2707.
- Mu, L., Wu, J., Matsakas, L., Chen, M., Rova, U., Christakopoulos, P., ... Shi, Y. (2019). Two important factors for selecting ligninase efficient lubricating additives in poly(ethylene glycol): Hydrogen bond and molecular weight. *International Journal of Biological Macromolecules*, 564-570.
- Mukhopadhyay, A., Hame, J., Katahira, R., & Zhu, H. (2018). Metal-Free aqueous flow battery with novel ultrafiltered ligninase electrolyte. *ACS Sustain Chem Eng*, 5394-5400.
- Muñoz Cedeño, M., & Muñoz Cedeño, P. (2013–2018). Trabajo de grado: Propuesta de un proyecto de inversión para la implementación de una lavadora de autos con un sistema de reutilización de agua. *universidad de cuenca*, Ecuador.
- Nassar, M., & MacKay, G. (1984). Mechanism of thermal decomposition of lignin. *Wood and fiber science*, 441-453.
- Navarro-Suárez, A., Carretero-González, J., Roddatis, V., Goikolea, E., Ségolini, J., Redondo, E., ... Mysyk, R. (2014). Nanoporous carbons from natural lignin: Study of structural-textural properties and application to organic-based supercapacitors. *RSC Adv*, 48336-48343.
- Niemi, H., Lahti, J., Hatakka, H., Kärki, S., Rovio, S., Kallioinen, M., ... Louhi-Kultanen, M. (2011). Fractionation of organic and inorganic compounds from black liquor by combining membrane separation and crystallization. *Chem. Eng. Technol*, 593–598.
- Nimz, H. (1983). Lignin-based wood adhesives. *Wood adhesives chemistry and technology*, 364.
- Olajuyigbe, F. M., Fatokun, C. O., & Oyelere, O. M. (2018). Biodelignification of some agro-residues by *Stenotrophomonas* CFB-09 and enhanced production of ligninolytic enzymes. *Biocatal. Agric. Biotechnol.*, 120–130.
- Parit, M., & Jiang, Z. (2020). Towards lignin derived thermoplastic polymers. *International Journal of Biological Macromolecules*.
- Pérez Lobo, E. (2016). Estudio de Supercondensadores suviabilidad como sistema de almacenamiento energético en instalaciones fotovoltaicas. (Proyecto de fin de carrera). Sevilla: Universidad de Sevilla.

- Ponomarev, N., & Sillanpää, H. I. (2019). Combined chemical-templated activation of hydrolytic lignin for producing porous carbon. *Industrial Crops and Products*, 30-38.
- Ragauskas, A., Beckham, G., Biddy, M., Chandra, R., Chen, F., Davis, M., ... Wyman, C. (2014). Lignin valorization: Improving lignin processing in the biorefinery. *Science*, 1246843.
- Rajesh, K., & Natarajan, T. (2009). Electrospun polymer nanofibrous membrane for filtration. *J Nanosci Nanotechnol*, 402-5405.
- Rawal, S., Joshi, B., & Kumar, Y. (2018). Synthesis and characterization of activated carbon from the biomass of *Saccharum bengalense* for electrochemical supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 418-426.
- Rodríguez-Mirasol, J., Cordero, T., & Rodríguez, J. (1993). Preparation and characterization of activated carbons from eucalyptus kraft lignin. *Carbon*, 87-95.
- Rodríguez-Mirasol, J., Cordero, T., & Rodríguez, J. (1996). High-temperature carbons from kraft lignin. *Carbon*, 43-52.
- Rodríguez-Reinoso, F. (2005). Carbón activado-estructura, preparación y aplicaciones. *Revista Uniandes*, 66-69.
- Rosas, J., Berenguer, R., Valero-Romero, M., Rodríguez-Mirasol, J., & Cordero, T. (2014). Preparation of different carbon materials by thermochemical conversion of lignin. *Frontiers in Materials*, 29.
- Ruiz-Rosas, R., Bedia, J., Lallave, M., Loscertales, I., Barrero, A., Rodríguez-Mirasol, J., & Cordero, T. (2010). The production of submicron diameter carbon fibers by the electrospinning of lignin. *Carbon*, 696-705.
- Ruiz-Rosas, R., Valero-Romero, M. J., Salinas-Torres, D., Rodríguez-Mirasol, J., Cordero, T., Morallón, E., & Cazorla-Amorós, D. (2014). Electrochemical performance of hierarchical porous carbon materials obtained from the infiltration of lignin into zeolite templates. *ChemSusChem*, 1-11.
- Saake, B., & Lehnen, R. (2007). Lignin. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
- Saha, D., Li, Y., Bi, Z., Chen, J., Keum, J. K., Hensley, D. K., ... Naskar, A. K. (2014). Studies on supercapacitor electrode material from activated lignin-derived mesoporous carbon. *Langmuir*, 900-910.
- Salinas-Torres, D., Ruiz-Rosas, R., Valero-Romero, M. J., Rodríguez-Mirasol, J., Cordero, T., Morallón, E., & Diego, C.-A. (2016). Asymmetric capacitors using lignin-based hierarchical porous carbons. *Journal of Power Sources*, 641-651.
- Sánchez, R. (2006). Síntesis de Tamicés Moleculares de carbón a partir de materiales lignocelulósicos. *Tesis de Doctorado, CBI, UAM-A, México*.
- Sandía-Manchado, J., Alexandre-Franco, M., Fernández-González, C., & Gómez-Serrano, V. (2017). Meso-

ymacroporosidadenmaterialescarbonosospreparadosportratamientotérmicoyquímicode m aterialeslignoculósicos.AdsorcióndeCu(II)yZn(II).*DepartamentodeQuímicaOrgánicaeInorgánica,UniversidaddeExtremadura,España.*

- Sannigrahi,P.,Ragauskas,A.,&Miller,S.(2009).Ligninstructuralmodificationsresultingfrommethanolorg anosolvtreatmentofloblollypine.*EnergyFuels*,683-689.
- Sarkanen,K.,&Ludwig,C.(1971).*Lignins:occurrence,formation,structureandreactions*.NewYork:Wiley-Interscience.
- Sen,S.,Sadeghifar,H.,&Argyropoulos,D.(2013).Kraftligninchainextensionchemistryviapargylation ,oxidativecoupling,andclaisenrearrangement.*Biomacromolecules*,3399-3408.
- Simon,P.,&Gogotsi,Y.(2008).Materialsforelectrochemicalcapacitors.*NatureMaterials*,845-854.
- Smolarski,N.(2012).High-valueopportunitiesforlignin:unlockingitspotential.*Frost&Sullivan*,15pp.
- Su,F.,&Wu,Z.-S.(2020).Aperspectiveongrapheneforsupercapacitors:Currentstatusandfuturechallenges.*JournalofEnergyChemistry*.
- Suhas,Carrott,P.,&RibeiroCarrott,M.(2007).Lignin–fromnaturaladsorbenttoactivatedcarbon:Areview.*BioresourceTechnology*,2301–2312.
- Sun,F.,Gao,J.,Liu,X.,Pi,X.,Yang,Y.,&Wu,S.(2016).Porouscarbonwithalargesurfaceareaandanultrahigh carbonpurityviatemplatingcarbonizationcouplingwithKOHactivationasexcellentsupercapacit oreelectrodematerials.*AppliedSurfaceScience*,857-863.
- Svensson,S.(2008).Minimizingsulphurcontentinkraftlignin.*DegreeProject*.
- Taylor,P.,Bolton,R.,Stone,D.,Zhang,X.-P.,Martin,C.,&Upham,P.(2012).*PathwaysforEnergyStorageintheUK*.York:CentreforLowCarbonFutures.
- Tejado,A.,Peña,C.,Labidi,J.,Echeverría,J.M.,&Mondragon,I.(2007).Physico-chemicalcharacterizationofligninsfromdifferentsourcesforuseinphenol–formaldehyderesinsynthesis.*BioresourceTechnology*,1655-1663.
- Valero-Romero,M.,Márquez-Franco,E.,Bedia,J.,Rodríguez-Mirasol,J.,&Cordero,T.(2014).Hierarchicalporouscarbonsbyliquidphaseimpregnationofzeolite templateswithligninsolution.*MicroporousandMesoporousMaterials*,68-78.
- Vázquez,G.,Antorrena,G.,González,J.,&Freire,S.(1997).Theinfluenceofpulpingconditionsonthestruct ureofacetosolveucalyptuslignins.*JWoodChemTechnol*,147-162.
- Vishtal,A.,&Kraslawski,A.(2011).Challengesinindustrialapplicationsoftechnicallignins.*BioResources*, 3547-3568.
- Wang,D.-W.,Li,F.,Liu,M.,Lu,G.Q.,&Cheng,H.-M.(2008).3DAperiodicHierarchicalPorousGraphiticCarbonMaterialforHigh-RateElectrochemicalCapacitiveEnergyStorage.*AngewandteChemie*,373–376.

- Wang, H., Li, Z., & Mitlin, D. (2014). Tailoring biomass-derived carbon nanoarchitectures for high-performance supercapacitors. *ChemElectroChem*, 332-337.
- Wei, L., & Yushin, G. (2012). Nanostructured activated carbons from natural precursors for electrical double layer capacitors. *NanoEnergy*, 552-565.
- Wormeyer, K., Ingram, T., Saake, B., Brunner, G., & Smirnova, I. (2011). Comparison of different pretreatment methods for lignocellulosic materials. Part II: Influence of pretreatment on the properties of free lignin. *Bioresource Technology*, 4157-4164.
- Wu, Y., Cao, J.-P., Hao, Z.-Q., Zhao, X.-Y., Zhuang, Q.-Q., Zhu, J.-S., ... Wei, X.-Y. (2017). One-step Preparation of Alkaline Lignin-based Activated Carbons with Different Activating Agents for Electric Double Layer Capacitor. *International Journal of Electrochemical Science*, 7227-7239.
- Xi, Y., Wang, Y., Yang, D., Zhang, Z., Liu, W., Li, Q., & Qiu, X. (2019). K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> activation enhancing the graphitization of porous lignin carbon derived from enzymatic hydrolysis lignin for high performance lithium-ion storage. *Journal of Alloys and Compounds*, 706-714.
- Xiong, F., Han, Y., Wang, S., Li, G., Qin, T., Chen, Y., & Chu, F. (2017). Preparation and formation mechanism of size-controlled lignin nanospheres by self-assembly. *Ind Crops Prod*, 146-152.
- Xu, F., Sun, J., X., Sun, R. C., Fowler, P., & Baird, M. S. (2006). Comparative study of organosolv lignins from wheat straw. *Industrial Crops and Products*, 180-193.
- Xu, J., Zhou, X., Chen, M., Shi, S., & Cao, Y. (2018). Preparing hierarchical porous carbon aerogels based on enzymatic hydrolysis lignin through ambient drying for supercapacitor electrodes. *Microporous and Mesoporous Materials*.
- Yadav, P., Athanassiadis, D., Antonopoulou, I., Rova, U., Christakopoulos, P., Tysklind, M., & Matsakas, L. (2021). Environmental impact and cost assessment of a novel lignin production method. *Journal of Cleaner Production*.
- Yang, L., Guo, X., Jin, Z., Guo, W., Liu, X., & Li, Y. (2021). Emergence of melanin-inspired supercapacitors. *Nanotoday*.
- Yu, B., Chang, Z., & Wang, C. (2016). The key pre-pyrolysis in lignin-based activated carbon preparation for high performance supercapacitors. *Materials Chemistry and Physics*, 1-7.
- Zeng, L., Lou, X., Zhang, J., Wu, C., Liu, J., & Jia, C. (2019). Carbonaceous mudstone and lignin-derived activated carbon and its application for supercapacitor electrode. *Surface & Coatings Technology*, 580-586.
- Zhang, D., Wang, J., Lin, Y., Si, Y., Huang, C., Yang, J., & Huang, B. (2017). Present situation and future prospect of renewable energy in China. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 865-871.
- Zhang, L., & Zhao, X. (2009). Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chem Soc Rev*, 2520-2531.

- Zhang, W., Lin, H., Lin, Z., Yin, J., Lu, H., Liu, D., & Zhao, M. (2015). 3D Hierarchical Porous Carbon for Supercapacitors Prepared from Lignin through a Facile Template-Free Method. *ChemSusChem*, 2, 114–2122.
- Zhang, W., Zhao, M., Liu, R., Wang, X., & Lin, H. (2015). Hierarchical porous carbon derived from lignin for high performance supercapacitor. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 5, 18-527.
- Zhang, Y., Yu, B., Zhang, J., Ding, X., Zeng, J., Chen, M., & Wang, C. (10.1002/celc.201800488). Design and preparation of lignin-based hierarchical porous carbon microspheres by high efficient activation for electric double layer capacitors. *ChemElectroChem*.
- Zhao, X.-Y., Cao, J.-P., Morishita, K., Ozaki, J.-i., & Takarada, T. (2010). Electric double-layer capacitors from activated carbon derived from black liquor. *EnergFuel*, 1889-1893.
- Zhu, J., Yildirim, E., Aly, K., Shen, J., Chen, C., Lu, Y., ... Zhang, X. (2016). Hierarchical multi-component nanofiber separators for lithium polysulfide capture in lithium-sulfur batteries: an experimental and molecular modeling study. *MaterChem*, 13572-13581.
- Zhu, M., Liu, H., Cao, Q., Zheng, H., Xu, D., Guo, H., ... Li, Y. (2020). Electrospun Lignin-Based Carbon Nanofibers as Supercapacitor Electrodes. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 12831-12841.
- Zong, X., Kim, K., Fang, D., Ran, S., Hsiao, B., & Chu, B. (2002). Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes. *Polymer (Guildf)*, 4403-4412.