

OBTENCIÓN DE CARBONES ACTIVADOS A PARTIR DEL CISCO DE CAFÉ Y EL  
CUESCO DE LA PALMA AFRICANA PARA APLICACIONES EN EL ÁREA DE  
ENERGÍA

DANIEL ISIDORO ARANGO CÁRDENAS



UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA  
ESCUELA DE INGENIERÍAS  
MAESTRÍA EN DISEÑO Y GESTIÓN DE PROCESOS INDUSTRIALES  
MEDELLÍN  
2018

OBTENCIÓN DE CARBONES ACTIVADOS A PARTIR DEL CISCO DE CAFÉ Y EL  
CUESCO DE LA PALMA AFRICANA PARA APLICACIONES EN EL ÁREA DE  
ENERGÍA

DANIEL ISIDORO ARANGO CÁRDENAS

Tesis para optar al título de Magister en diseño y gestión de procesos industriales

Directora

ZULAMITA ZAPATA BENABITHE

Doctora en Ingeniería

Ingeniero Químico

UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA  
ESCUELA DE INGENIERÍAS  
MAESTRÍA EN DISEÑO Y GESTIÓN DE PROCESOS INDUSTRIALES  
MEDELLÍN  
2018

7 de Febrero de 2019

Daniel Isidoro Arango Cárdenas

“Declaro que este trabajo de grado no ha sido presentado para optar a un título, ya sea de igual forma o con variaciones, en esta o cualquier otra universidad” Artículo 82 Régimen Discente de Formación Avanzada.

Firma

DANIEL ARANGO CARDENAS

## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar me gustaría dar las gracias a mi madre y abuela. Gracias por brindarme el espacio y amor que he necesitado para hacer todos mis objetivos posibles. También me gustaría dar las gracias a las doctoras en ingeniería, PhD. Erika Arenas Castiblanco y PhD. Zulamita Zapata Benabithe por guiarme entre los pormenores de las labores investigativas, por su acompañamiento, ayuda y apoyo incondicional durante todo este proceso.

Además, quisiera dar un enorme gracias a los técnicos de los diferentes laboratorios y todos los estudiantes de pregrado por su duro trabajo y dedicación para realizar una contribución a este proyecto. Por último y no menos importante, agradezco al CIDI por el apoyo a la realización de los estudios de maestría y a Colciencias por la financiación del proyecto “Elaboración de supercondensadores tipo Coin a partir de residuos agroindustriales”.

## RESUMEN

Los materiales como el endocarpio del fruto del café (cisco) y la cáscara del fruto de la palma africana (cuesco), debido a sus propiedades fisicoquímicas, su alta abundancia, disponibilidad, importancia económica y bajos costos de adquisición, pueden ser considerados como los residuos agrícolas colombianos más promisorios para la producción de materiales carbonosos y su implementación en aplicaciones como las celdas de combustible y dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica y gases combustibles. Además, son considerados una alternativa importante para la generación de mayor valor agregado y manejo integral de residuos sólidos al sector agrícola. En este trabajo se realizó la activación química del cisco de café y el cuesco de palma africana con hidróxido de potasio (KOH) y cloruro de zinc ( $ZnCl_2$ ), a diferentes temperaturas de activación, relaciones másicas de impregnación ( $RI$ : masa agente activante/masa precursor) y velocidades de calentamiento. Los materiales obtenidos se caracterizaron morfológica, físico-química, porosa y texturalmente, para relacionar las condiciones de activación con estas propiedades e identificar posibles aplicaciones en el área de la energía.

El material con mayor desarrollo poroso fue el obtenido a partir de la activación del cisco de café con KOH a una  $RI$  de 2/1 y 800 °C, presentando un valor alto de  $S_{BET}$ , diámetro medio de microporos y volumen de microporos aproximadamente de 2000 m<sup>2</sup>/g, 0.90 nm y 0.80 cm<sup>3</sup>/g, respectivamente, lo que indica un alto desarrollo microporoso. Sin embargo, el material que presentó el mejor desempeño electroquímico como electrodo para supercondensadores en ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 1 M, fue el obtenido mediante la activación del cuesco de palma con KOH a una  $RI$  de 2/1 y 700 °C con un valor de capacidad gravimétrica de 46 F/g y una resistencia en serie equivalente de 1.7 Ω. Esto fue atribuido principalmente a una mayor presencia de grupos carboxílicos, fenólicos, éteres y quinonas que favorecen la mojabilidad y efectos pseudocapacitivos en medios ácidos, y un ancho medio de microporos de 1.2 nm, correspondiente al tamaño de los iones sulfatos solvatados en medios acuosos  $SO_4^{2-}(H_2O)_{12}$ .

A partir de los resultados obtenidos y en comparación con la revisión bibliográfica, se encontró que los materiales a partir del cuesco y/o cisco activados con  $ZnCl_2$  a una  $RI$  de 1/1 a 800 °C y 5 °C/min, podrían ser utilizados en aplicaciones de almacenamiento de H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> por tener química superficial apolar y un diámetro medio de microporos de 1.5 nm lo más ajustado posible al tamaño del gas combustible solvatado. Por otra parte, carbones activados para celdas de combustible podrían ser obtenidos con  $ZnCl_2$  a partir del cuesco y/o cisco con  $RI$  mayores de 1/1 a 550 °C y 5 °C/min, a causa del posible desarrollo de área superficial específica ( $S_{BET}$ ) mayor de 1000 m<sup>2</sup>/g y constituidas con un 70 % de mesoporos, alta densidad de carga y actividad electroquímica.

**Palabras clave:** Residuos agroindustriales, activación química, carbones activados, grupos funcionales, almacenamiento de gases combustibles, supercondensadores.

## ABSTRACT

The materials such as the endocarp of the coffee fruit (cisco) and the palm kernel shell (cuesco), due to its natural structure and physical-chemical properties, its high abundance, availability, economic importance and low acquisition costs; they are considered the most promising Colombian agricultural residues in order to the production of carbonaceous materials for applications related to energy storage and conversion, such as fuel cells and electrochemical energy storage and fuel gases storage devices. Thus, they are considered an important alternative for the generation of greater added value and integral management of solid waste in the agricultural sector.

Therefore, in this work, the use of the cisco and cuesco was carried out by chemical activation with potassium hydroxide (KOH) and zinc chloride ( $\text{ZnCl}_2$ ) taking into account the influence of the activation temperature, mass ratio of impregnation ( $RI$ : g activating agent/ g precursor) and heating rate, on the textural, chemistry and morphological properties of activated carbons and their corresponding performances as electrochemical supercapacitors.

The highest porous development was obtained by activation of cisco with KOH at 2/1 and 800 °C with  $S_{BET}$ ; average width of micropores and micropore volume of approx. 2000  $\text{m}^2/\text{g}$ , 0.90 nm and 0.80  $\text{cm}^3/\text{g}$ , respectively. However, the best electrochemical performance as a supercapacitor (46 F/g; 1.7  $\Omega$ ) in sulfuric acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) was by activation of cuesco with KOH at 2/1 and 700 °C. This was attributed to greater presence of carboxylic groups, phenolic, ethers and quinones that favor wettability and pseudocapacitive effects in acid media, and an average width of micropores of 1.2 nm, which corresponds to the size of solvated sulfate ions in aqueous media  $\text{SO}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})_{12}$ .

Based on the results obtained and in comparison with the bibliographic review, it was found that the materials from the cuesco and/or cisco activated with  $\text{ZnCl}_2$  at  $RI$  of 1/1 to 800 °C and 5 °C/min, could be used in storage applications of  $\text{H}_2$  and  $\text{CH}_4$  by having apolar surface chemistry and an average micropore diameter of 1.5 nm the most adjusted to the size of the solvated fuel gas. On the other hand, activated carbons for fuel cells could be obtained with  $\text{ZnCl}_2$  from the cuesco and/or cisco with  $RI$  greater than 2/1 at 550 °C and 5 °C/min, because of the possible development of apparent specific surface area ( $S_{BET}$ ) greater than 1000  $\text{m}^2/\text{g}$  constituted for 70 % of mesopores, high charge density and electrochemical activity.

**Key words:** Agro industrial waste, chemical activation, activated carbon, functional groups, storage of combustible gases, supercapacitors

## CONTENIDO

<b>1</b>	<b>Introducción.....</b>	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>Objetivos.....</b>	<b>22</b>
	2.1 Objetivo general.....	22
	2.2 Objetivo específico.....	22
<b>3</b>	<b>Producción de carbón activado y principales aplicaciones en el área de energía....</b>	<b>23</b>
	3.1 Carbon activado.....	23
	3.2 Obtención de carbón activado.....	26
	3.2.1 Biomasa residual y composición.....	27
	3.2.2 Activación asistida por microondas.....	28
	3.2.3 Activación física (térmica).....	28
	3.2.4 Activación química.....	29
	3.2.5 Carbonización hidrotérmica.....	34
	3.3 Aplicaciones en el área de la energía.....	35
	3.3.1 Almacenamiento de Hidrógeno.....	36
	3.3.2 Almacenamiento de Metano.....	41
	3.3.3 Almacenamiento de energía eléctrica: supercondensadores.....	44
	3.3.4 Celdas de combustible.....	48
<b>4</b>	<b>Materiales y metodología experimental.....</b>	<b>53</b>
	4.1 Precursores de carbón activado.....	53
	4.2 Preparación de carbón activado.....	53
	4.2.1 Clasificación y determinación de tamaño de partícula de los precursores.....	53
	4.2.2 Secado de materias primas.....	54
	4.2.3 Activación química.....	54
	4.2.3.1 Diseño de experimentos.....	54
	4.2.3.2 Impregnación con KOH.....	56
	4.2.3.3 Impregnación con ZnCl <sub>2</sub> .....	56
	4.2.4 Secado de materias primas impregnadas .....	56
	4.2.5 Tratamiento térmico – carbonización.....	56
	4.2.6 Lavado.....	57
	4.2.7 Secado de carbones activados.....	57
	4.3 Caracterización físico-química de carbones activados.....	58
	4.3.1 Caracterización morfológica.....	58
	4.3.2 Caracterización porosa y textural.....	58
	4.3.3 Caracterización química.....	58

4.4	Caracterización electroquímica como electrodos de supercondensadores.....	59
<b>5</b>	<b>Análisis de resultados.....</b>	<b>61</b>
5.1	Clasificación por tamaño de partícula y secado de materias primas.....	61
5.2	Propiedades texturales, porosas y superficiales de los carbones activados.....	63
5.2.1	Caracterización morfológica.....	63
5.2.2	Propiedades porosas y superficiales.....	67
5.2.3	Influencia de las condiciones de activación sobre las propiedades texturales y porosas de los carbones activados.....	72
5.2.3.1	Activación con KOH.....	72
5.2.3.2	Activación con ZnCl <sub>2</sub> .....	76
5.2.4	Propiedades químicas de los carbones activados .....	80
<b>6</b>	<b>Implementación de carbones activados en aplicaciones en el área de la energía.....</b>	<b>89</b>
6.1	Selección de carbones activados para aplicaciones en el área de la energía.....	89
6.2	Evaluación de carbones activados como electrodos de supercondensadores.....	93
6.3	Efecto de los grupos funcionales sobre el desempeño electroquímico.....	103
<b>7</b>	<b>Conclusiones.....</b>	<b>105</b>
<b>8</b>	<b>Recomendaciones y trabajos futuros .....</b>	<b>107</b>
<b>9</b>	<b>Productos de tesis.....</b>	<b>108</b>
<b>10</b>	<b>Referencias.....</b>	<b>109</b>



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Radar tecnológico con sectores (interior) y aplicaciones (exterior) del carbón activado.....	17
<b>Figura 2.</b> Inventario agropecuario en las unidades de producción en Colombia.....	18
<b>Figura 3.</b> Producción de diversos subproductos de la agroindustria del café.....	19
<b>Figura 4.</b> Índices de producción de biomasa y productos asociados de la palma africana en Colombia.....	20
<b>Figura 5.</b> Opciones de uso de los subproductos.....	21
<b>Figura 6.</b> Grupos funcionales nitrogenados y oxigenados en la superficie del carbón activado.....	25
<b>Figura 7.</b> Grupos funcionales oxigenados del carbón activado desorbidos como monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> ) y temperaturas de desorción asociada.....	25
<b>Figura 8.</b> Efectos pseudocapacitivos, Modelo de Bockris, Devanathan y Muller para formación de doble capa eléctrica y Esquematación de supercondensador electroquímico...	45
<b>Figura 9.</b> Diagrama del principio de funcionamiento de una celda de combustible.....	49
<b>Figura 10.</b> Cisco de café y cuesco de palma africana.....	53
<b>Figura 11.</b> Montaje de la unidad de tratamiento térmico implementado en la activación química.....	57
<b>Figura 12.</b> Esquema del montaje de un supercondensador en una celda de prueba de dos electrodos prototipo Swagelok® a escala de laboratorio.....	60
<b>Figura 13.</b> Diagrama de flujo del proceso de activación química y caracterización físicoquímica y electroquímica.....	60
<b>Figura 14.</b> Curva de secado de cisco de café y cuesco de palma a 105 °C.....	62
<b>Figura 15.</b> Composición y estructura de materiales lignocelulósicos.....	63
<b>Figura 16.</b> Micrografías SEM del cuesco x340, x1000 y el cisco x340 y x1000.....	64
<b>Figura 17.</b> Micrografías SEM x 2000 aumentos del cuesco activado con KOH a diferentes temperaturas, PK27005, PK28005, PK28505 y esquematización del carbón activado.....	65
<b>Figura 18.</b> Micrografías SEM x1000 aumentos del cisco activado con KOH a diferentes temperaturas, CK27005, CK28005 y CK28505.....	66
<b>Figura 19.</b> Micrografías SEM x 1000 aumentos del cuesco activado con ZnCl <sub>2</sub> a diferentes $T_{act}$ PZ5505, PZ7355 y PZ8005.....	66
<b>Figura 20.</b> Micrografías SEM x 1000 aumentos del cisco activado con ZnCl <sub>2</sub> a diferentes $T_{act}$ CZ5505, CZ7355, CZ8005 y estructuras grafitizables.....	67
<b>Figura 21.</b> Adsorción/desorción de N <sub>2</sub> A 77 K para carbones activados con KOH.....	68

<b>Figura 22.</b> Adsorción/desorción de $N_2$ para carbones activados con $ZnCl_2$ .	<b>69</b>
<b>Figura 23.</b> Efecto de la $T_{act}$ sobre rendimiento de carbones activados con $V_{Cal}$ de 10 y 5 °C/min y $RI$ de 2/1 y 4/1.	<b>72</b>
<b>Figura 24.</b> Efecto de la $T_{act}$ sobre el área superficial específica ( $S_{BET}$ ) de carbones activados con $V_{Cal}$ de 10 y 5 °C/min y $RI$ de 2/1 y 4/1.	<b>74</b>
<b>Figura 25.</b> Efecto de la $T_{act}$ sobre el volumen de microporos ( $V_{micro}$ ) y volumen de mesoporos ( $V_{meso}$ ) de carbones activados con $V_{Cal}$ de 10 y 5 °C/min y $RI$ de 2/1 y 4/1.	<b>74</b>
<b>Figura 26.</b> Efecto de la $T_{act}$ sobre el ancho medio de microporos ( $D_p$ ) y densidad real ( $\rho_p$ ) de carbones activados con $V_{Cal}$ de 10 y 5 °C/min y $RI$ de 2/1 y 4/1.	<b>76</b>
<b>Figura 27.</b> Influencia de la $T_{act}$ sobre el rendimiento de carbones activados con $ZnCl_2$ a $RI$ de 1/1 y diferentes $V_{Cal}$ .	<b>77</b>
<b>Figura 28.</b> Influencia de la $T_{act}$ sobre el $S_{BET}$ de carbones activados con $ZnCl_2$ a $RI$ de 1/1 y diferentes $V_{Cal}$ .	<b>78</b>
<b>Figura 29.</b> Influencia de la $T_{act}$ sobre $V_{micro}/V_{Meso}$ de carbones activados con $ZnCl_2$ a $RI$ de 1/1 y diferentes $V_{Cal}$ .	<b>79</b>
<b>Figura 30.</b> Influencia de la $T_{act}$ sobre $D_p$ y $\rho_p$ de carbones activados con $ZnCl_2$ a $RI$ de 1/1 y diferentes $V_{Cal}$ .	<b>80</b>
<b>Figura 31.</b> Espectros IR de las materias primas cisco de café y cuesco de palma.	<b>81</b>
<b>Figura 32.</b> Espectros IR del cuesco activado con KOH a diferentes $T_{act}$ con $RI$ de 2/1 a 10 °C/min, $RI$ de 2/1 a 5 °C/min, $RI$ de 4/1 a 10 °C/min y $RI$ de 4/1 a 5 °C/min.	<b>83</b>
<b>Figura 33.</b> Espectros IR del cisco y cuesco activados con $ZnCl_2$ con una $RI$ de 1/1 a diferentes $T_{act}$ y $V_{Cal}$ .	<b>85</b>
<b>Figura 34.</b> Espectro $C_{1s}$ del cuesco activado con KOH a $RI$ de 2/1 y diferentes $T_{act}$ , PK27005, PK28005 y PK28505.	<b>86</b>
<b>Figura 35.</b> Espectro $O_{1s}$ del cuesco activado con KOH a $RI$ de 2/1 y diferentes $T_{act}$ , PK27005, PK28005 y PK28505.	<b>87</b>
<b>Figura 36.</b> Espectro $N_{1s}$ del cuesco activado con KOH a $RI$ de 2/1 y diferentes $T_{act}$ , PK27005, PK28005 y PK28505.	<b>88</b>
<b>Figura 37.</b> Potenciostato/galvanostato Metrohm AUTOLAB y configuración de 2 electrodos.	<b>93</b>
<b>Figura 38.</b> Diagramas de Nyquist representativos de carbones activados a partir del cuesco con KOH y $ZnCl_2$ .	<b>95</b>
<b>Figura 39.</b> Influencia de $S_{BET}$ sobre $C_{EIS}$ de carbones activados con KOH a partir de cisco y cuesco.	<b>97</b>
<b>Figura 40.</b> Efecto de la $T_{act}$ sobre la $C_{EIS}$ de carbones activados con KOH a partir de cuesco y cisco.	<b>98</b>

<b>Figura 41.</b> Efecto del $V_{micro}/V_{meso}$ sobre la $C_{EIS}$ y la $ESR$ del cuesco activado con KOH y $V_{micro}/V_{meso}$ sobre la $C_{EIS}$ y la $ESR$ del cisco activado con KOH.....	<b>99</b>
<b>Figura 42.</b> Efecto del $D_p$ sobre la $C_{EIS}$ del cuesco activado y $C_{EIS}$ del cisco activado con KOH.....	<b>100</b>
<b>Figura 43.</b> Influencia de $S_{BET}$ sobre $C_{EIS}$ de carbones activados con $ZnCl_2$ a partir de cisco y cuesco.....	<b>101</b>
<b>Figura 44.</b> Efecto de la $T_{act}$ sobre la $ESR$ y la $C_{EIS}$ del cisco y del cuesco activados con $ZnCl_2$ .....	<b>101</b>
<b>Figura 45.</b> Efecto del $V_{micro}/V_{meso}$ sobre la $C_{EIS}$ y la $ESR$ del cuesco activado con $ZnCl_2$ y $V_{micro}/V_{meso}$ sobre la $C_{EIS}$ y la $ESR$ del cisco activado con $ZnCl_2$ .....	<b>102</b>
<b>Figura 46.</b> Efecto del $D_p$ sobre la $C_{EIS}$ del cuesco activado y $C_{EIS}$ del cisco activado con $ZnCl_2$ .....	<b>102</b>
<b>Figura 47.</b> Influencia del porcentaje de oxígeno de grupos funcionales superficiales oxigenados sobre la capacidad interfásial.....	<b>104</b>
<b>Figura 48.</b> Espectros IR del cisco activado con KOH a diferentes $T_{acts}$ , $V_{Cal}$ y $RI$ .....	<b>124</b>

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Composición elemental de biomásas precursoras de carbón activado.....	<b>17</b>
<b>Tabla 2.</b> Revisión bibliográfica del proceso de activación química con KOH.....	<b>32</b>
<b>Tabla 3.</b> Revisión bibliográfica del proceso de activación química con ZnCl <sub>2</sub> .....	<b>34</b>
<b>Tabla 4.</b> Relación entre H <sub>2</sub> almacenado y presión necesaria mediante adsorción y compresión.....	<b>38</b>
<b>Tabla 5.</b> Grupos funcionales oxigenados y nitrogenados promotores de pseudo capacidad y afinidad química.....	<b>46</b>
<b>Tabla 6.</b> Cuadro comparativo entre aplicaciones revisadas en el área de la energía.....	<b>52</b>
<b>Tabla 7.</b> Diseño exploratorio para la evaluación del proceso de activación química con KOH y ZnCl <sub>2</sub> .....	<b>55</b>
<b>Tabla 8.</b> Proceso de tamizado razón $\sqrt[4]{2}$ clasificación ASTM.....	<b>61</b>
<b>Tabla 9.</b> Composiciones de celulosa, hemicelulosa y lignina de materias primas.....	<b>64</b>
<b>Tabla 10.</b> Propiedades texturales de carbones activados a partir del cuesco de palma africana y cisco de café con KOH.....	<b>70</b>
<b>Tabla 11.</b> Propiedades texturales de carbones activados a partir del cuesco de palma africana y cisco de café con ZnCl <sub>2</sub> a <i>RI</i> de 1/1.....	<b>71</b>
<b>Tabla 12.</b> Ubicación de los grupos funcionales en el espectro IR.....	<b>81</b>
<b>Tabla 13.</b> Propiedades químicas, texturales y morfológicas y selección de carbones activados para aplicaciones de almacenamiento de gases combustibles.....	<b>90</b>
<b>Tabla 14.</b> Propiedades químicas, texturales y morfológicas y selección de carbones activados para aplicaciones de almacenamiento y conversión de energía electroquímica.....	<b>92</b>
<b>Tabla 15.</b> Desempeño electroquímico de carbones activados a partir del cuesco y cisco con KOH y ZnCl <sub>2</sub> .....	<b>96</b>

## ANEXOS

<b>Anexo A</b> Modelos de cálculo para la determinación de propiedades texturales y parámetros electroquímicos.....	<b>120</b>
<b>Anexo B</b> Espectros IR del cisco de café activado con KOH a diferentes condiciones de proceso.....	<b>124</b>

## 1 INTRODUCCIÓN

El incremento masivo de la población global y el alto nivel de desarrollo tecnológico ha implicado un crecimiento anual en la demanda de energía mundial [1]. De acuerdo a la Agencia Internacional de la Energía (IEA) [2], cerca de 81.1 % de la demanda mundial de energía es suministrada por el petróleo (31.3 %), el carbón (28.6 %) y el gas (21.2 %), implicando un aumento anual del 80 % en las emisiones de gases efecto invernadero especialmente de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y consiguientemente, el agotamiento de recursos minerales y fósiles en los últimos 50 años. Los factores anteriores han llevado a leyes más restrictivas para reducir el impacto ambiental y así evitar un futuro no sostenible de las energías tradicionales [1]–[7]. Algunas de estas leyes e iniciativas de los gobiernos mundiales son la declaración de Estocolmo en la conferencia de las Naciones Unidas sobre el medio ambiente (1972), la declaración de Río sobre el medio ambiente y el desarrollo (CNUMAD) (1992), el protocolo de Kyoto (CMNUCC) y la vigésimo primera Conferencia de las Naciones Unidas sobre Cambio Climático en París (COP21) [8]–[10].

En Colombia, el gobierno nacional se comprometió con el programa COP21, el cual tiene como meta, reducir las emisiones de gases de efecto invernadero en un 20 % para el año 2030. Si bien Colombia tan solo ocasiona el 0.4 % de las emisiones globales de CO<sub>2</sub>, existen condiciones y mecanismos gubernamentales que permitan mitigar el daño al medio ambiente, como la ley 1715 del 2014 que incentiva el uso de energías renovables, el Plan Nacional de Desarrollo (2014-2018) con la conformación de la Misión de Crecimiento Verde y la Reforma Tributaria (Ley 1819 del 2016), los cuales introducen el mercado voluntario de bonos de carbono e impuestos por emisiones de CO<sub>2</sub> a la gasolina y al ACPM. [10].

Con el propósito de mitigar el calentamiento global, satisfacer la creciente demanda de energía para mantener los niveles de vida y evitar el agotamiento de recursos no renovables, se ha evidenciado un incremento en el aporte al suministro de energía mundial por la implementación de tecnologías de energías renovables de hasta un 18.9 % [1]. Los porcentajes de contribución más importantes corresponden a un 10.3 % para los combustibles renovables y residuos, 4.8 % para nuclear, 2.4 % para hidráulica y 1.4% para eólica, geotérmica, fotovoltaica y térmica [1], [2]. Por tales contribuciones, las energías renovables se presentan como potenciales sustitutos a mediano y largo plazo del proceso de generación de energía por medio de combustibles minerales y fósiles. De tal forma que la Unión Europea (UE) ha adquirido el compromiso para el año 2020 de alcanzar una contribución a la generación de potencia por medio de las energías renovables de al menos un 25% de la energía total generada [11], [12]. A nivel del territorio colombiano, también se han puesto en marcha mecanismos gubernamentales como los impuestos al carbono, el mercado voluntario de bonos de carbono y algunas normativas como la

ley 1715 del 2014 que promueven e incentivan el uso de energías renovables en Colombia [10], [13].

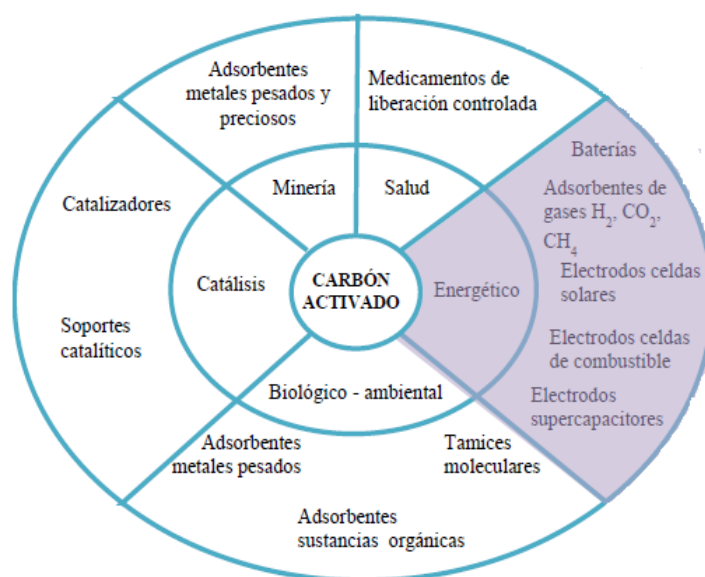
No obstante, uno de los principales inconvenientes que presentan las energías renovables, es la producción de energía intermitente que fluctúa con las condiciones climatológicas. Es por esto que en los sistemas de energías renovables, eólica y fotovoltaica, es indispensable la implementación de dispositivos de almacenamiento de energía para mitigar pequeñas fluctuaciones de potencia y equilibrar el suministro de energía a la red eléctrica, almacenando energía durante las horas de baja conversión y producción energética para su posterior disponibilidad en las horas de mayor demanda [12], [14].

Por lo tanto, diferentes portadores de energía y vectores energéticos se han propuesto como alternativa para permitir el aprovisionamiento de energía a poblaciones alejadas de la red de transmisión de energía eléctrica local y renovable *off grid*, de forma que el suministro de energía sea confiable, seguro y más limpio respecto a los combustibles y formas de suministro de energía renovables. Es por esto que las autoridades y gobiernos han promovido la investigación de dispositivos de almacenamiento de energía como baterías, supercondensadores, sistemas de almacenamiento de metano ( $\text{CH}_4$ ) e hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) y dispositivos de transformación de combustibles como las celdas de combustible. Todo con el objetivo de fortalecer el sector de la energía aumentando la viabilidad técnico-económica de las energías renovables e impulsando la disponibilidad de combustibles alternativos ( $\text{CH}_4$  y  $\text{H}_2$ ), que permitirán en un futuro, el suministro de energía a poblaciones menos beneficiadas y alejadas del suministro de energía eléctrica, de una forma confiable, portátil y segura [15]–[21]. En las últimas décadas, las labores investigativas realizadas a través de todo el mundo han demostrado que el avance de estas tecnologías, depende en gran medida al desarrollo a bajo costo de materiales con altos desempeños en la aplicación, que permitan suplir la creciente demanda tecnológica y energética mundial de forma renovable, eficiente y respetuosa con el crecimiento sostenible de la sociedad y el medio ambiente [19], [22]–[28].

Los materiales de carbono como el grafeno y derivados, nanotubos y nanofibras de carbono, geles de carbono y el carbón activado, han atraído un considerable interés por sus propiedades fisicoquímicas y texturales excepcionales que proporcionan un mayores desempeños, brindando un desarrollo tecnológico en aumento para los sistemas de almacenamiento y transformación de energía como baterías, supercondensadores y celdas de combustible [11], [15], [17], [23], [25], [29]–[36]. En particular, el carbón activado debido a su estabilidad química y térmica, y control de las características fisicoquímicas, porosas y estructurales mediante el proceso de producción [24], [26]–[28], [37]–[40] ha sido uno de los materiales más utilizados en aplicaciones como soportes catalíticos, adsorbentes selectivos, y electrodos para baterías, supercondensadores y celdas de combustibles.

Cabe resaltar que existen otros materiales porosos de alto desempeño que exhiben mejores propiedades fisicoquímicas y una porosidad más controlada que los carbones activados, como por ejemplo plantillas de carbón (template carbons), carbinos y sus derivados (carbine – derived carbons) y redes metálicas con ligandos orgánicos (metal organic frameworks). Sin embargo, los métodos de fabricación de estos materiales, aún se encuentran en fase de desarrollo tecnológico por lo que el proceso de elaboración de estos materiales son poco simples, costosos y no están bien definidos, en comparación con el proceso de obtención de carbón activado que representa una forma adecuada y controlada para la generación de materiales carbonosos para diferentes aplicaciones en el área de energía, la Figura 1 [15]–[21], [26], [35], [41].

Estas virtudes han llevado a los carbones activados a alcanzar especificaciones comerciales que satisfacen los requerimientos en múltiples sectores de interés como el minero, energético, salud, catálisis y medioambiente (Figura 1) [15]–[21]. Referente al sector energético, se busca aumentar la relación beneficio/costo y por tanto mejorar la viabilidad técnico–económica de nuevas tecnologías relacionadas con las energías renovables como los supercondensadores, sistemas de almacenamiento de combustibles gaseosos como CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> y sistemas de transformación electroquímica de hidrógeno y alcoholes livianos como las celdas de combustible, Figura 1 parte sombreada [1], [15]–[17], [19], [24], [26].



**Figura 1.** Radar tecnológico con sectores (interior) y aplicaciones (exterior) del carbón activado. Autoría propia.

En particular, los supercondensadores han presentado en los últimos años un mayor desarrollo tecnológico (alrededor de un 21.1 %) frente a las baterías (3.1 %) y los sistemas de almacenamiento de gases combustibles y transformación electroquímica como las celdas de combustible.

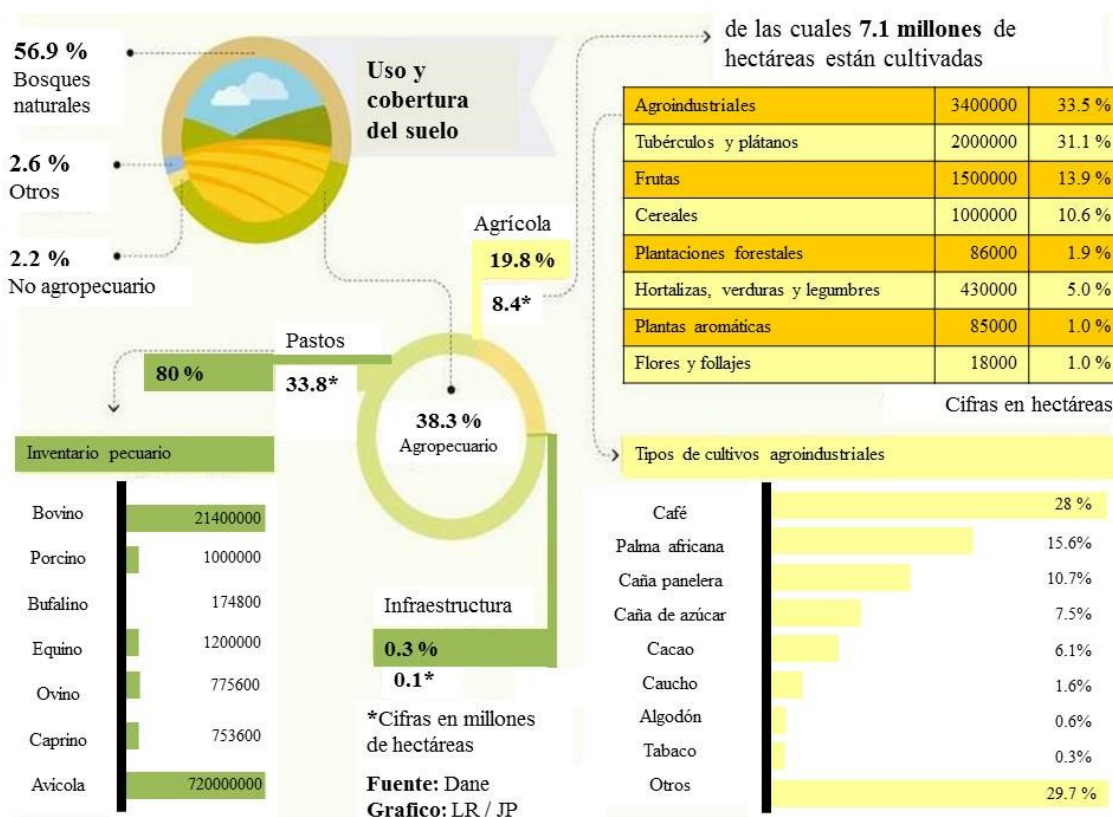


La mayoría de los carbones activados comerciales se producen a partir de precursores tales como antracitas, carbones grasos, coque de petróleo, turba, huesos, lodos, plásticos, breas, neumáticos, entre otros, que hacen que el proceso de producción sea costoso y no amistoso con el medio ambiente [18], [24], [26], [42]–[44]. Por estos factores, se ha presentado un creciente interés sobre los precursores de biomasa residual que son más económicos, fácilmente disponibles, renovables y son considerados susceptibles a ser activados gracias a sus propiedades fisicoquímicas naturales [45]–[47]. Es por esto que, en las últimas décadas, se están elaborando una amplia variedad de carbones activados a partir de precursores renovables como la biomasa, para el aprovechamiento de las propiedades de los carbones mediante la ampliación del espectro de aplicación y el mejoramiento de la relación beneficio/costo en las aplicaciones implicadas.

Entre los residuos reportados a partir de biomasa residual se encuentran granos de café usados [48], [49], las cáscaras de coco y cáscaras de almendra de palma africana [47], [50]–[56], racimos de la palma africana sin fruto [46], [57], cáscaras de arroz [58]–[60], racimos de plátano [61], bagazo de caña [62]–[64], endocarpio del café [65]–[67], cáscara de semilla de argán [68], semillas de girasol, granos y la mazorca de maíz [69] y productos maderosos como el bambú [70]; los cuales se han estudiado según su lugar de cultivo, su abundancia, facilidad y bajo costo en la región de origen.

Es por esto que se presenta como recurso tecnológico a nivel mundial, el recurso renovable - biomasa- con una generación anual alrededor de 220 mil millones de toneladas en base seca, convirtiéndose en uno de los residuos carbonosos más promisorios para reemplazar los recursos derivados del petróleo en la elaboración a bajo costo de materiales a base de carbón [71], [72]. Colombia siendo el segundo país más biodiverso del planeta y en vía de desarrollo con una economía primaria enfocada a la industrialización, produce una cantidad considerable de desechos agrícolas y forestales (biomasa) en proporción a las hectáreas cultivadas en todo el territorio, especialmente de tres de sus principales cultivos como son el café, la palma africana y caña de azúcar, los cuales suman más del 61.5 % del área agroindustrial del país. En la Figura 2, se presenta un diagrama del informe resumido del Censo Nacional Agropecuario (CNA) realizado por el Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural a través del Departamento Administrativo Nacional de Estadística [73]. Este inventario agropecuario para el 2015, indicaba que el mayor aporte a la actividad agrícola colombiana correspondió al sector agroindustrial con 3.4 millones de hectáreas (33.5 % del territorio nacional), tres veces más del aporte de los cereales (maíz y arroz) y aproximadamente dos veces más de la contribución de tubérculos y plátanos [73]. La contribución del sector agroindustrial en la economía colombiana tiene un aporte al PIB del 9 %, una participación del 21 % en las exportaciones y una contribución en la generación de empleo total en el país del 19 %, lo que favorece un mayor

desarrollo empresarial en Colombia y una producción agroindustrial ágil con altas relaciones beneficio/ costo, eficaz y competitiva [73], [74].

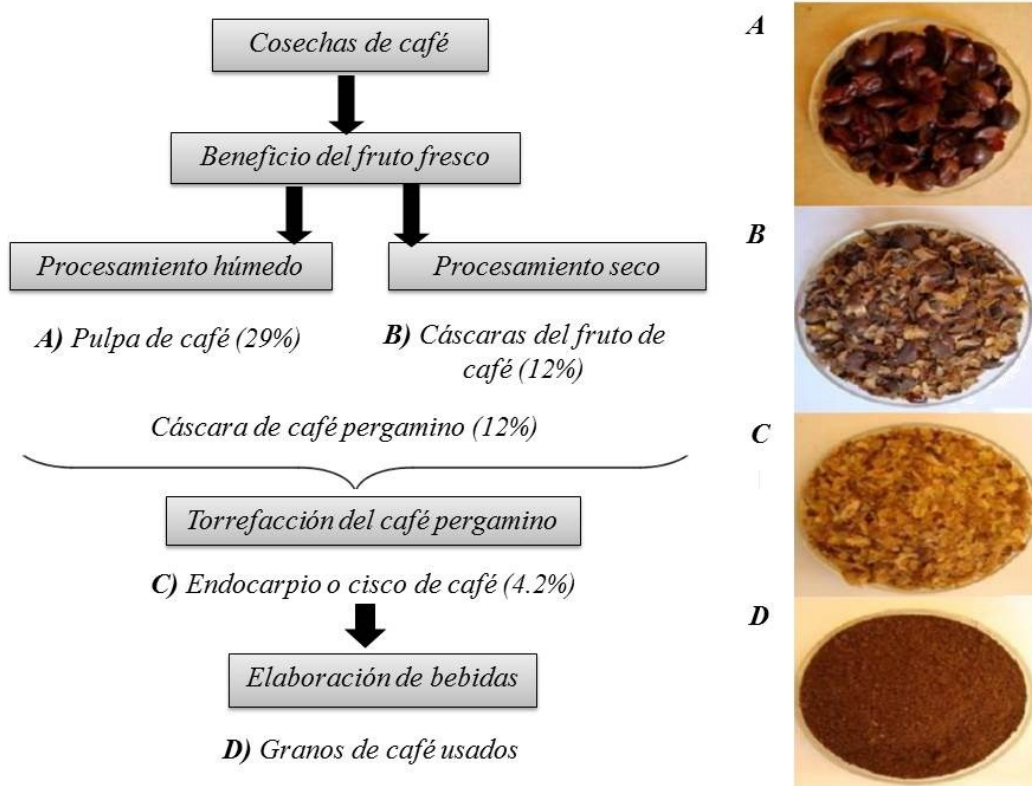


**Figura 2.** Inventario agropecuario en las unidades de producción en Colombia [73].

Algunos cultivos agrícolas como tubérculos, frutas, cereales, hortalizas, verduras y legumbres, entre otros, no requieren procesos de beneficio para llevar al producto comercial asociado al cultivo agrícola (aceites, azúcares y bebidas) como es el caso del sector agroindustrial del café, la palma africana y el sector azucarero, generando mayor valor agregado y subproductos con valor comercial y tecnológico [73], [75]–[79]. Además, el Censo Nacional Agropecuario, a partir de los porcentajes de hectáreas cultivadas, refleja y contrasta la importancia económica mundial del café como segundo producto más comercializado después del petróleo [80], [81]. Por otra parte, este censo agropecuario permitió inferir la expansión de grandes áreas de cultivo de palma africana en América Latina, especialmente en el territorio nacional, convirtiéndose en un sector económico en continuo crecimiento alcanzando para el 2013 un crecimiento alrededor del 6 % equivalente a 25067 hectáreas en el territorio colombiano [8], [76].

Los sectores de la agroindustria del café y la palma africana se presentan como dos de los sectores más importantes generadores de biomasa residual por hectárea cultivada en comparación con otros cultivos agroindustriales como el cacao, caucho, tabaco, algodón, caña de azúcar, caña panelera, entre otros. En las Figuras 3 y 4, se presentan los productos y subproductos con los correspondientes porcentajes en peso del fruto fresco relacionados con el

sector agroindustrial cafetero y palmero del país [73], [75]–[79], [81]–[84]. El rendimiento asociado a la etapa de separación, para el caso específico del endocarpio del café (cáscara alrededor del grano de café o cisco de café) corresponde aproximadamente al 4.2 % en peso del fruto de café a beneficiar [80], [81], [85] y para el caso de la cáscara de la almendra de palma (cuesco de palma africana) entre un 5 a 7 % de los racimos de fruta fresca de cosecha [82], [86]–[89]. Se estima que la cantidad de cisco de café generado es de aproximadamente 206917.2 toneladas y en cuanto al cuesco de palma su producción se encuentra alrededor 556920 toneladas teniendo en cuenta las hectáreas cultivadas en Colombia, como se observa en la Figura 2, y un nivel de producción de cosecha alrededor de 5175 y 21000 kg/ha del fruto fresco del café [90] y la palma africana [91], respectivamente.

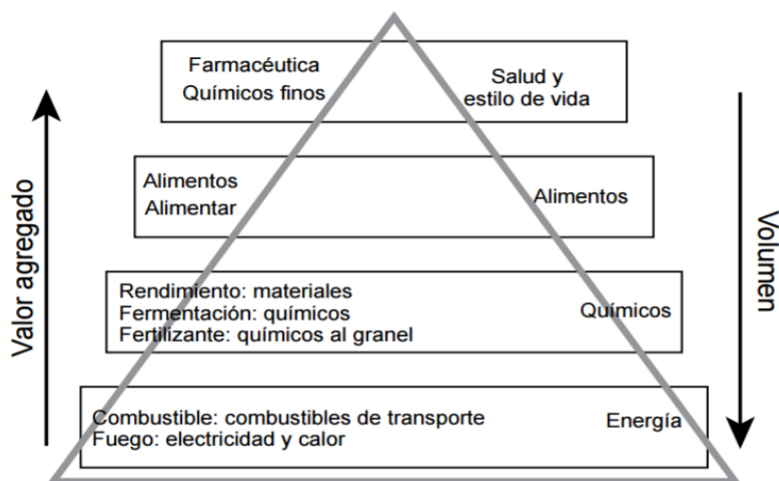


**Figura 3.** Producción de diversos subproductos de la agroindustria del café [85], [90].



**Figura 4.** Índices de producción de biomasa y productos asociados de la palma africana en Colombia [75], [76].

Estos dos residuos debido a sus poderes caloríficos de 17.90 MJ/kg para el cisco de café [90] y 12.56 MJ/kg para el cuesco de la palma africana [89], han sido valorados como recursos energéticos valiosos a través de diferentes procesos industriales como son la combustión directa, co-generación y gasificación, proporcionando en los países subdesarrollados menos del 30 % del suministro local de energía y un 5 % en países desarrollados [8], [26], [81], [82], [87]–[89], [91]. El cisco y el cuesco a nivel comercial e industrial en Colombia, se encuentran valorados como enmiendas en proporciones adecuadas en el área de cultivo, como fertilizantes, compost y por último en suplementos y complementos para alimento animal, generando con ésto, un mayor valor agregado con un menor volumen de subproducto utilizado y un adecuado manejo integral de estos residuos sólidos, por su alta producción y número de hectárea en el país [82], [86]–[92]. Sin embargo, existen otros procesos de aprovechamiento del cisco de café y el cuesco de palma como la producción de carbón activado, que posibilitan la generación de mayor valor agregado al sector agroindustrial mediante la valoración del residuo desde un punto de vista tecnológico, como se muestra en la Figura 5 (segundo nivel). Estos materiales carbonosos son utilizados en diferentes sectores comerciales de interés gracias a sus diversas propiedades fisicoquímicas, porosas y texturales infringidas por el método de activación [93].



**Figura 5.** Opciones de uso de los subproductos [92].

Asimismo, estos procesos de activación de residuos podrían ser una solución alternativa para los problemas asociados con el manejo y disposición final de residuos sólidos en el sector agroindustrial y la disminución de las emisiones asociadas a la combustión directa del cisco de café y cuesco de palma [1], [19], [24], [26]–[28], [37], [43], [94], [95]. Los carbones activados provenientes de residuos agroindustriales, entre ellos el cisco de café y el cuesco de palma africana, pueden ser preparados con características y propiedades específicas para su implementación en dispositivos asociados en las aplicaciones mencionadas, contribuyendo al uso eficiente de los recursos naturales, al mejoramiento de la calidad de vida de la población, sostenibilidad del sector productivo y prevención y cuidado del medio ambiente [1], [15]–[17], [19], [24], [26].

En esta investigación se evaluó el proceso de activación química del cisco de café y cuesco de palma africana con  $ZnCl_2$  y  $KOH$ . Se analizó la influencia de la temperatura de activación, velocidad de calentamiento, relación de impregnación, tipo de agente activante y precursor, sobre las propiedades fisicoquímicas, texturales y morfológicas. Adicionalmente, se identificaron las propiedades fisicoquímicas y texturales más determinantes de los carbones activados en función de las potenciales aplicaciones en el área de la energía como almacenamiento de  $CH_4$  e  $H_2$  y celdas de combustible. Finalmente, los carbones activados producidos se utilizaron como electrodos de supercondensadores en medio acuoso y las propiedades electroquímicas se relacionaron con las propiedades físicas y texturales. Esto con el objetivo principal de evaluar la posibilidad de dar un valor agregado a los residuos agroindustriales y fortalecer el sector energético en cuanto a los sistemas de almacenamiento de energía, aumentando la viabilidad técnico-económica de las energías renovables y promover nuevos vectores energéticos que permitan el suministro de energía a poblaciones menos beneficiadas y alejadas del suministro de energía eléctrica, de una forma confiable, portátil y segura.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GENERAL**

Obtener carbones activados a partir de cisco de café y cuesco de palma africana para posibles aplicaciones en el área de energía de acuerdo con sus características fisicoquímicas, porosas y texturales.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- 2.2.1** Analizar la influencia de los principales parámetros del proceso de activación química sobre el desarrollo poroso y textural de carbones activados obtenidos a partir de residuos agroindustriales.
- 2.2.2** Evaluar el desarrollo poroso y superficial y grupos funcionales de los carbones activados preparados a partir de activación química utilizando como materia prima cisco de café y cuesco de la palma africana.
- 2.2.3** Establecer las características químicas, porosas y texturales más apropiadas para la implementación de carbones activados obtenidos a partir de residuos agroindustriales en aplicaciones del área de energía como almacenamiento de energía electroquímica, celdas de combustible y almacenamiento de gases combustibles.
- 2.2.4** Evaluar el desempeño electroquímico de carbones activados químicamente a partir de cisco de café y cuesco de la palma africana para su implementación como materiales de electrodos en supercondensadores.

### 3 PRODUCCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO Y PRINCIPALES APLICACIONES EN EL ÁREA DE ENERGÍA

El carbono es un elemento versátil que forma diversos alótropos como carbono amorfo y grafitico, diamante, grafeno, nanotubos, fullerenos, etc. Éstos pueden producirse en diferentes formas, incluidos polvos, espumas, monolitos, fibras, películas delgadas y partículas granulares. Las propiedades fisicoquímicas de los materiales de carbono, como el área superficial específica ( $S_{BET}$ ), distribución de tamaño de poro, química de superficie y conductividad, pueden ser ajustadas mediante la elección de materiales precursores, métodos de preparación y diversos tratamientos secundarios. La versatilidad y las posibilidades de controlar las propiedades del carbono han generado materiales como los carbones activados, los cuales han sido utilizados en una amplia gama de aplicaciones, que incluyen adsorbentes para el tratamiento de aguas residuales, la purificación de gases y materiales para el almacenamiento de energía y soporte de catalizadores debido a su bajo costo de producción. Nuevos nanomateriales de carbono como plantillas de carbono (template carbons), carbinos y sus derivados (CDCs), redes metálicas con ligandos orgánicos (MOFs), nanotubos y xerogeles, han demostrado un gran potencial como materiales electrónicos, catalizadores y adsorbentes. Sin embargo, se requieren avances significativos en las técnicas de producción de nanomateriales de carbono para reducir el costo asociado a la obtención de dichos materiales y aumentar sus volúmenes disponibles a un nivel que permita su aplicación industrial generalizada.

En esta sección, se presenta una revisión de las principales técnicas y múltiples precursores utilizados en la elaboración de carbones activados, principalmente a partir de recursos agrícolas. Además, se identificaron las propiedades fisicoquímicas más determinantes de los carbones activados en aplicaciones como almacenamiento de gases combustibles ( $CH_4$  e  $H_2$ ), celdas de combustible y supercondensadores que posibilitan el suministro de energía de una forma confiable, portátil y segura [15]–[17].

#### 3.1 CARBÓN ACTIVADO.

El carbón activado es un material carbonoso sólido, caracterizado por tener una estructura porosa bien desarrollada y propiedades físicas y químicas que le confieren una adecuada superficie específica y capacidad de adsorción de gran cantidad de sustancias. Los carbones activados poseen gran versatilidad en virtud a los diversos precursores utilizados y el proceso de manufactura, lo cual posibilita la modificación y control de la distribución de tamaño de poro en la matriz sólida porosa, así como la distribución de grupos funcionales superficiales que definen la naturaleza química de su superficie [96], [97].

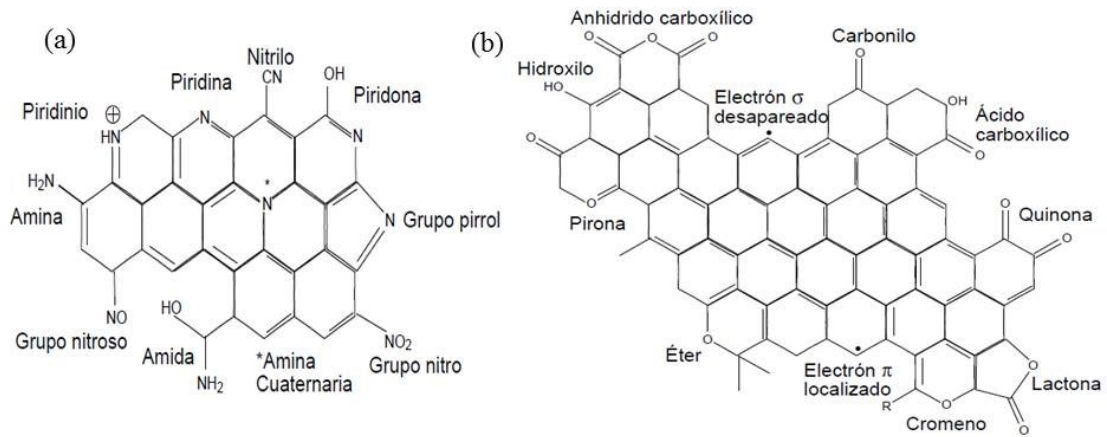
La química superficial de los carbones activados depende de la presencia de heteroátomos tales como azufre, nitrógeno, oxígeno, fósforo, halógenos, entre otros, y de regiones ricas en electrones  $\pi$  en la superficie. Estos heteroátomos pueden provenir del material precursor seleccionado, del agente activante seleccionado, o bien ser introducidos sobre la superficie después de la activación por tratamientos químicos [97], [98].

Bansal y col. [99] detallaron que el conjunto de láminas grafénicas (unidad estructural del grafito) en el carbón activado, se encuentran unidas entre sí de forma irregular y aleatoria formando espacios intersticiales entre las láminas aromáticas dando lugar a la formación de espacios vacíos (poros), electrones desapareados, defectos estructurales y vacantes en el borde de los planos basales. En contraste a lo anterior, Mykola Seredych y col. [100], afirmaron que la estructura del carbón activado está constituida por micro cristales de grafito, conformados por anillos aromáticos entrelazados según la estructura del grafito. Según B. Steenberg y col. [101], en los bordes de la micro estructura grafítica, existe la presencia de grupos funcionales superficiales oxigenados, los cuales son los más abundantes y relevantes en la superficie o en los bordes de la estructura porosa de los carbones activos en comparación a los grupos nitrogenados de carácter básico como piridina, pirrol, piridona, nitrógeno cuaternario, entre otros [98], [102]–[104] mostrados en la Figura 6a.

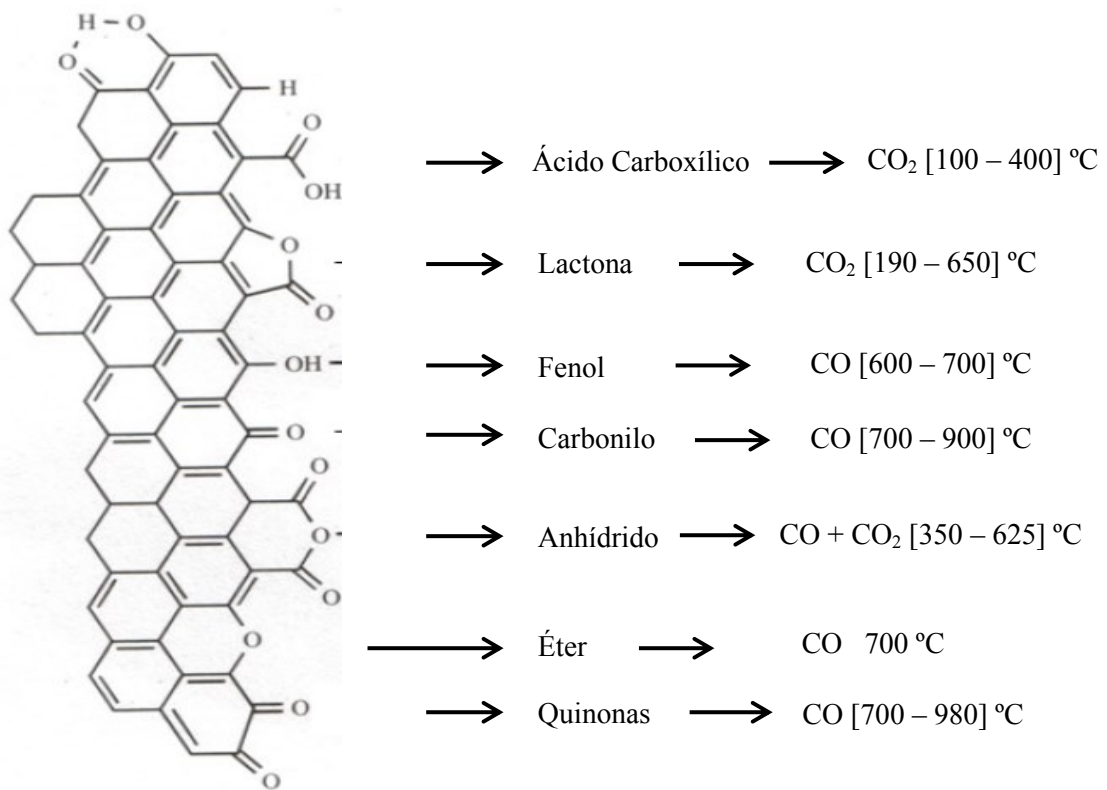
Los grupos funcionales oxigenados (Figura 6b) brindan características a los carbones activados bien sea ácidos por grupos funcionales superficiales de tipo carboxílico, anhídridos, hidroxilos y lactonas o características básicas debido a grupos cromeno, pirona, quinona y electrones  $\pi$  de los planos basales (electrones  $\pi$  deslocalizados) [103], [105], [106]. Estos grupos se forman como consecuencia de la reacción química entre los centros activos del carbón con oxígeno procedente del material precursor o de cualquier otro agente oxidante presente en el proceso de producción. Como se mencionó, dichos grupos funcionales superficiales distribuidos a lo largo de la  $S_{BET}$  definen tanto las propiedades ácido-base como las propiedades hidrofóbicas e hidrófilas de los carbones activados, definiendo en gran proporción sus características adsorbentes [96], [103], [106]–[108].

Además, estos grupos funcionales oxigenados de la superficie carbonosa son susceptibles de ser eliminados al exponerlos a una temperatura determinada. En la Figura 7, se observa la desorción de los grupos funcionales oxigenados del carbón activado como monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y su correspondiente temperatura de desorción en medios reductores como el nitrógeno (N<sub>2</sub>), helio (He), argón (Ar), hidrógeno (H<sub>2</sub>), etc.





**Figura 6.** (a) Grupos funcionales nitrogenados y (b) oxigenados en la superficie del carbón activado [97], [98].



**Figura 7.** Grupos funcionales oxigenados del carbón activado desorbidos como monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y temperaturas de desorción asociada [96].

La química superficial del carbón activado por lo general es hidrófoba debido a la naturaleza de las láminas grafénicas caracterizadas por interacciones intermoleculares de tipo Van der Waals, a pesar de esto, la presencia de grupos superficiales oxigenados otorgan características hidrófilas a la superficie, lo cual puede ser de gran interés para diversas aplicaciones relacionadas con el área de energía como electrodos para supercondensadores [1], [16], [26],

[94], [109], [110], cátodos para baterías ion litio [15], [16], [111], celdas de combustible [112]–[114], y sistemas de almacenamiento de gases [17], [20], [21], [34], [115]–[117].

Los resultados de varias investigaciones demuestran que los carbones activados pueden ser sintetizados prácticamente a partir de cualquier material orgánico, los más empleados son residuos agrícolas o forestales, productos de naturaleza lignocelulósica como cáscaras de coco, cáscaras y almendra de palma africana [47], [50]–[56], racimos de la palma africana sin fruto [52, 63], racimos de plátano [61], recursos minerales no renovables por ejemplo la antracita, carbones grasos y coque de petróleo [17], turba, hulla, carbón bituminoso [16] y recursos alterativos derivados del petróleo como plásticos, breas [123, 124] y neumáticos [125–128], que hacen que el proceso de producción sea costoso o poco amistoso con el medio ambiente al no implementar sistemas de control para la minimización de los impactos ambientales asociados.

Históricamente, los carbones activados provenientes de recursos derivados del petróleo han sido utilizados con fines comerciales gracias a sus propiedades fisicoquímicas adquiridas a partir del método de obtención (físico o químico). Sin embargo, los recursos agroindustriales han demostrado brindar ventajas operativas desde el punto de vista de la disponibilidad y variabilidad de la materia prima y control de las propiedades del producto terminado, lo cual define en gran proporción su funcionalidad y desempeño en diferentes sectores [8], [24], [26]–[28], [37]–[40], [66], [104]. Los métodos utilizados para la producción de estos materiales activados son los procesos de activación física o térmica, activación química por convección o microondas y procesos de carbonización hidrotérmica (HTC) [15], [19], [24], [26], [124]–[126].

### **3.2 OBTENCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO.**

La obtención de carbón activado consiste en primera instancia de un proceso de carbonización y posteriormente un proceso de activación del material precursor. Estos procesos pueden realizarse de forma independiente (dos etapas) o de forma combinada en un proceso de una sola etapa [19]. La etapa de carbonización de diferentes precursores induce la liberación de agua y componentes volátiles, generando así una nueva conformación estructural irregular del material precursor con propiedades fisicoquímicas y texturales no muy bien desarrolladas; este proceso ocurre a temperaturas entre 400 y 750 °C en atmósfera inerte [24]. La activación es un proceso de descomposición térmica mediante la interacción del precursor con un agente activante en un horno bien sea de calentamiento por convección o un horno asistido por microondas en donde se refinan las propiedades fisicoquímicas, porosas y texturales del material carbonizado a temperaturas entre 700 y 1100 °C y diferentes gases según la funcionalización y aplicación deseada [26].

### 3.2.1 BIOMASA RESIDUAL Y COMPOSICIÓN.

Los materiales provenientes de desechos agrícolas han sido ampliamente estudiados debido a que se pueden convertir fácilmente en carbón activado controlando los parámetros de activación, adicional a que son recursos renovables y poco costosos lo que puede representar alta eficiencia en su utilización [43]. Otro motivo por el cual estos materiales son utilizados como precursores es el hecho de que son materiales lignocelulósicos y de bajo contenido inorgánico, beneficiando técnica y ambientalmente el proceso de activación [127]. En la Tabla 1, se reportan composiciones elementales y el porcentaje de cenizas de algunas de las biomásas, entre ellas el cisco de café y el cuesco de palma que presentan contenidos muy similares de carbono (>47 %) y un porcentaje de cenizas para el caso del cisco de café con 6.3 % y cuesco de palma con 1.1 %. Los valores presentados en la Tabla 1 se encuentran sujetos al lugar, clima, época del año y especie de cultivo donde se generó el residuo. Aunque el rendimiento de los carbones activados provenientes de estos materiales puede ser bajo respecto a los derivados del petróleo, la presencia de grupos funcionales con oxígeno, nitrógeno, azufre y otros heteroátomos en la materia prima, pueden mejorar las características fisicoquímicas y superficiales del carbón activado para aplicaciones en el área de la energía [128].

**Tabla 1.** Composición elemental de biomásas precursoras de carbón activado.

<i>Biomasa</i>	<i>C</i> (%wt)	<i>H</i> (%wt)	<i>O</i> (%wt)	<i>N</i> (%wt)	<i>S</i> (%wt)	<i>Ceniza</i> (%wt)	<i>Ref.</i>
Cisco del café	47.3	6.4	37.7	2.7	0.3	6.3	[66]
Cáscara de coco	48.6	6.5	44.6	0.1	0.0	0.1	[53]
Cuesco de palma	50.0	6.9	41.0	1.9	-	1.1	[50]
Cáscara de arroz	36.5	4.8	41.1	0.8	-	16.7	[59]
Bagazo de caña	47.3	6.2	46.2	0.3	-	0.9	[62]
Mazorca de maíz	46.8	6.0	46.3	0.9	-	0.9	[69]
Cáscara de almendra	50.5	6.6	42.6	0.2	0.01	0.6	[52]
Bambú	45.5	4.6	-	0.2	-	6.5	[70]
Racimos de plátano vacíos	41.7	5.1	51.7	1.2	0.2	15.7	[61]
Cáscara de nuez	45.1	6.0	48.6	0.3	-	1.3	[52]
Vástago de la palma	45.5	5.9	47.7	0.8	-	4.0	[129]
Cáscara de maní	45.3	6.1	47.8	0.7	-	1.7	[130]
Semillas de oliva	49.7	6.0	39.0	1.9	0.2	3.0	[131]
Tallos de maíz	72.3	3.1	22.4	1.0	-	16.7	[132]
Cáscara de yuca	59.3	9.7	28.7	2.0	0.1	0.3	[133]
Semillas de granadilla	49.6	7.5	38.1	4.0	0.6	1.8	[134]

*%wt: Porcentaje en peso; C: Carbono; H: Hidrógeno; O: Oxígeno; N: Nitrógeno; S: Azufre.*

### **3.2.2 ACTIVACIÓN ASISTIDA POR MICROONDAS.**

El proceso de activación asistida con microondas es un proceso de calentamiento en vía de desarrollo, en el cual se suministra energía directamente al material carbonoso a través de la conversión de energía en forma de microondas a energía de rotación dipolar y conducción iónica dentro de las partículas del material precursor [135]. Este proceso en las últimas décadas ha sido investigado con el fin de evitar los problemas asociados con el proceso de activación física y química, como el gradiente térmico desde la superficie exterior del carbonizado hasta el interior del precursor; lo que influye en el desarrollo homogéneo de las propiedades porosas del carbón activado [136], [137]. En el proceso de activación asistida con microondas el gradiente térmico es contrario respecto al proceso de activación por convección, implicando una reacción más rápida y eficiente dando como resultado un menor tiempo de procesamiento, mayor ahorro energético y alto nivel de seguridad y automatización según lo reportado en las literaturas revisadas [135]–[140].

### **3.2.3 ACTIVACIÓN FÍSICA (TÉRMICA).**

El proceso de activación física consta en primer lugar de una etapa de carbonización del precursor carbonoso a temperatura entre 400 y 850 °C y consecutivamente la activación del carbonizado por gasificación controlada en presencia de gases oxidantes, como el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), aire, vapor de agua (H<sub>2</sub>O) o una combinación de estos en un rango de temperaturas entre 600 y 900 °C. Uno de los agentes activantes principalmente utilizado es el CO<sub>2</sub>, el cual proporciona una forma fácil, limpia y amigable con el ambiente, ya que no se requieren procesos de lavado ni de recuperación del agente [141], [142]. Además, al utilizar CO<sub>2</sub> como agente activante se promueve una forma sencilla de controlar el desarrollo de la estructura porosa en el proceso de activación física, debido en mayor proporción a la naturaleza endotérmica de la reacción entre el gas y el carbonizado, implicando una velocidad de reacción lenta a temperatura cercanas a 800 °C [18], [43], por lo que al utilizar CO<sub>2</sub> como agente activante, se poseen ventajas operativas en cuanto al control de la activación por ser un proceso endotérmico y amigable con el ambiente. No obstante, carbones activados con vapor de agua han presentado mayor formación de microporos y por tanto mayores áreas superficiales específicas en menor tiempo (> 1000 m<sup>2</sup>/g) en relación con carbones activados con CO<sub>2</sub> (270 – 980 m<sup>2</sup>/g) [122], [123], [143]. Esto fue atribuido al tamaño molecular del H<sub>2</sub>O, el cual es menor que el CO<sub>2</sub>, lo que favorece una mayor velocidad de difusión al interior del precursor carbonizado [123], [144]. Se ha observado que la activación con H<sub>2</sub>O es aproximadamente dos o tres veces más rápida que la activación física con CO<sub>2</sub> según lo informado por Park y col., [145].

### 3.2.4 ACTIVACIÓN QUÍMICA.

En el proceso de activación química a diferencia del proceso de activación física o térmica, el material precursor en primera instancia es mezclado con agentes activantes como hidróxido de potasio (KOH), cloruro de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ), hidróxido de sodio (NaOH), cloruro de calcio ( $\text{CaCl}_2$ ), carbonato de potasio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) y cloruro férrico ( $\text{FeCl}_3$ ). Los agentes químicos alteran el curso normal del proceso de carbonización, debido a su efecto deshidratante y/o oxidante que disminuye la formación de alquitrans, implicando un mayor rendimiento en el carbonizado y un mejoramiento del control y desarrollo de la estructura porosa del material [44], [97], [146]–[149].

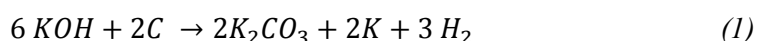
La carbonización y la activación del material precursor ocurre en una sola etapa de proceso en un rango de temperaturas inferior al empleado en la activación física, entre 300 y 900 °C en función del agente activante utilizado y propiedades requeridas del producto terminado [143], [149], [150]. Además, este proceso requiere que el carbón activado obtenido sea lavado para eliminar restos del agente activante empleado, con el fin de que la porosidad desarrollada sea accesible a los fenómenos de transporte y de adsorción implicados en la aplicación deseada [149]. Dentro de los agentes activantes más utilizados se encuentran el KOH,  $\text{ZnCl}_2$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , debido a que son los agentes que generan mayor desarrollo de la microporosidad en el material precursor y por lo general mayores áreas superficiales específicas. Sin embargo, existe una clara diferencia entre estos agentes activantes en términos de la distribución de tamaño de poro y grupos funcionales del carbón activado obtenido, y las condiciones de activación que garantizan el mayor desarrollo textural y poroso [44], [149], [151].

Generalmente, el KOH produce una microporosidad estrecha y ensanchamiento del tamaño de los microporos en mayor proporción por el aumento de la temperatura de activación que por el incremento de la relación másica de impregnación (gramos agente activante/gramos precursor); el  $\text{ZnCl}_2$  promueve el desarrollo de una microporosidad de tamaño uniforme y genera una mesoporosidad controlada conforme incrementa la relación de impregnación, y el  $\text{H}_3\text{PO}_4$  conduce a una distribución de tamaño de poros más heterogénea (micro y mesoporos) en función de la relación de impregnación y la temperatura [16], [20], [44], [149], [151]. Adicionalmente, el  $\text{H}_3\text{PO}_4$  industrialmente es el agente activante que más fácil se recupera para su posterior reutilización en la etapa de impregnación con el material precursor. Por otra parte, Rodríguez-Reinoso y col., [20], [44], [151] investigaron la variación de las condiciones de proceso de activación tales como tipos de agente activante  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y  $\text{ZnCl}_2$  (deshidratantes) y KOH (oxidante), a relaciones másicas de impregnación entre 0 hasta 1.5 y temperaturas de activación entre 450 a 800 °C. Los resultados permitieron confirmar que, para una misma relación másica de impregnación, el máximo desarrollo de  $S_{BET}$  para cada agente activante depende en gran proporción de la temperatura de activación, reportando para carbones activados con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  temperaturas alrededor de 450 – 550 °C, para el caso del KOH 700 – 800 °C y por

último para el  $ZnCl_2$  temperaturas alrededor de 500 – 600 °C. La selección del agente activante obedece al desarrollo de propiedades texturales y ácido-base (grupos funcionales), requeridas en aplicaciones específicas.

Adicionalmente, los autores identificaron que cada agente activante en virtud a su naturaleza (oxidante o deshidratante) y las condiciones de activación como relación de impregnación ( $RI$ ), temperatura de activación ( $T_{act}$ ), tiempo de activación, atmósfera y velocidad de calentamiento ( $V_{cal}$ ), definen un mecanismo de activación en particular que permite el desarrollo de las propiedades fisicoquímicas, porosas y texturales en mayor o menor proporción teniendo en cuenta la funcionalidad y aplicación del producto terminado. Cabe resaltar que los agentes activantes  $KOH$  y  $ZnCl_2$  promueve el desarrollo de microporos en lugar de mesoporos, características apropiadas para la adsorción de gases combustibles y el almacenamiento de energía electroquímica en supercondensadores [44], [97], [146]–[149], [152].

Viswanathan y col. [149], han reportado el siguiente mecanismo de reacción ampliamente aceptado por investigadores para el proceso de activación de materiales carbonosos mediante  $KOH$  [16], [104]. En general, la reacción química entre  $KOH$  y los diferentes materiales carbonosos puede ser escrito de forma global con la Ecuación 1:



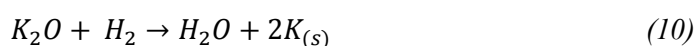
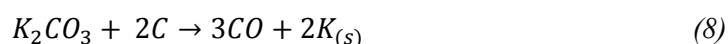
Este proceso consiste en diversas reacciones en simultáneo y consecutivas en donde se desarrolla la microporosidad o mesoporosidad de los carbones activados dependiendo de las condiciones estequiométricas y termodinámicas de las reacciones, es decir, en función de la  $RI$  y  $T_{act}$  empleada en el proceso.

El proceso de activación comienza con reacciones redox de descomposición del  $KOH$  a temperaturas alrededor de 400 °C y finaliza aproximadamente a 800 °C con la formación de potasio metálico tal y como se evidencia en el sistema de reacciones desde las ecuaciones 2 hasta la 10 [16], [149].



Las reacciones 2, 3, 4 y 5 definen la etapa de activación inicial que es caracterizada por la generación de  $K_2CO_3$  a temperatura de 400 °C por descomposición de  $KOH$ . Se ha encontrado

que las reacciones anteriormente descritas no cumplen un orden específico y son espontáneas a temperaturas desde 570 °C hasta 630 °C. Posteriormente, el  $K_2CO_3$  comienza a descomponerse a temperaturas cercanas a 700 °C como se muestra en el sistema de reacciones de activación como sigue.



Por último, cabe destacar que las reacciones de activación 6, 7, 8, 9 y 10, implican la formación de  $K_{(s)}$  entre 700 y 800 °C por descomposición espontánea del  $K_2O$  y  $K_2CO_3$ . Aunque las reacciones 6, 7, 8, 9 y 10, tienen un efecto positivo en mayor proporción sobre el desarrollo del  $V_{Micro}$  respecto al  $V_{Meso}$ , mediante el control de las condiciones de proceso, se podría promover un mecanismo determinado con  $RI$  mayores de 2/1 y temperaturas cercanas a 800 °C, puesto que se favorece el avance de la reacción hasta la formación de mayor cantidad de  $K_2CO_3$  y  $K_{(s)}$  e inclusión de estos elementos al interior de la estructura porosa por medio de reacciones de intercalación, dando como resultado la ampliación, ensanchamiento y expansión del  $V_{Micro}$ .

Tres principales mecanismos de activación han sido ampliamente aceptados como generadores en mayor proporción de microporosidad o mesoporosidad en carbones activados con KOH, estos mecanismos son los siguientes [16]:

- 1) Apertura y conformación de la red estructural microporosa debido a las reacciones redox involucradas entre diversas especies de potasio, la descomposición del KOH en la estructura carbonosa se presenta en las Ecuaciones 6, 7, 8, 9 y 10.
- 2) Desarrollo y refinación de microporos en la nueva matriz carbonosa a partir de la formación de agentes gasificantes como el agua y el  $CO_2$  como se evidencia en las reacciones 2, 3, 7 y 10.
- 3) Ampliación del tamaño de poro a partir de la estructura microporosa a causa de la formación de  $K_{(s)}$ , que implica reacciones de intercalación entre la matriz carbonosa porosa y especies intermediarias del potasio dan como resultado un ensanchamiento y expansión de microporos gracias a la descomposición del  $K_2CO_3$  en la estructura carbonosa como se muestran en las ecuaciones 6, 7, 8, 9 y 10.

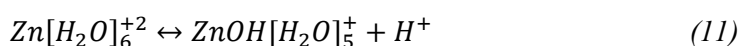
En la Tabla 2 se presenta una recopilación de las condiciones operativas y propiedades porosas y superficiales de carbones activados obtenidos de diferentes residuos agroindustriales utilizando KOH como agente activante.

**Tabla 2.** Revisión bibliográfica del proceso de activación química con KOH.

Agente Activante	Condiciones operativas				Propiedades porosas y superficiales					Ref.
	materia prima	RI (g agente/ precursor)	$T_{act}$ (°C)	$V_{Cal}$ (°C/min)	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_T$ (cm <sup>2</sup> /g)	$V_{micro}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{meso}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{micro}/V_{meso}$	
KOH	Granos de maíz	4	800	10	2690	1.9	1.7	0.2	6.7	[153]
	Semilla de girasol	1	700	3	936	0.5	0.5	0.0	15.7	[154]
		2	700	3	1309	0.7	0.7	0.0	21.7	
		3	700	3	2509	1.3	1.1	0.2	5.1	
	Morera del papel	1.1	600	4	769	0.4	0.3	0.2	1.5	[155]
		1.1	700	4	1212	0.8	0.2	0.6	0.3	
		1.1	800	4	1538	0.9	0.4	0.5	0.7	
	Cuesco de palma	4	500	5	462	0.4	0.2	0.2	0.8	[47]
	Racimos de palma sin fruto	0.053	800	5	723	0.4	0.3	0.1	5.5	[46]
		0.053	800	5	1100	0.6	0.4	0.2	2.3	
		0.053	800	5	1704	0.9	0.6	0.3	2.3	
		0.053	800	5	1219	0.7	0.5	0.2	3.3	
		0.053	800	5	1279	0.7	0.5	0.2	2.0	
	Cisco de café	0.5	750	5	893	0.8	0.4	0.4	0.8	[66]
	Madera de Abeto	1	780	10	1064	0.6	0.5	0.1	0.8	[156]
	Cáscara pistachos	1	780	10	1096	0.6	0.6	0.1	0.9	
	Madera de Abeto	0.5	780	10	891	0.6	0.5	0.1	4.6	[157]
		1	780	10	1371	0.8	0.6	0.2	4.0	
		4	780	10	2179	1.2	1.0	0.3	3.5	
		6	780	10	2794	1.5	1.2	0.4	3.2	
	Cuesco de palma	1	1000	-	217	0.1	0.1	0.0	11.0	[158]
		1	1000	-	155	0.1	0.1	0.0	6.5	
		1	1000	-	141	0.1	0.1	0.0	16.8	
		1	900	-	72	0.0	0.0	0.0	0.3	
		1	900	-	54	0.0	0.0	0.0	0.2	
		1	900	-	73	0.0	0.0	0.0	0.1	
		1	800	-	127	0.1	0.0	0.1	0.0	
1		800	-	17	0.0	0.0	0.0	0.6		
1		800	-	20	0.0	0.0	0.0	0.5		
Amentos de Sauce	1	600	5	645	0.3	0.3	0.0	14.5	[159]	
	1	700	5	1106	0.6	0.4	0.1	4.0		
	1	800	5	1586	0.8	0.6	0.2	3.3		
Residuos de café	2	700	10	934	1.0	0.7	0.3	2.6	[160]	
	3	700	10	1058	1.2	0.9	0.3	2.6		



En el caso del  $ZnCl_2$ , éste es usualmente usado para activar precursores con alto contenido de oxígeno y bajo contenido de carbono, tales como los materiales lignocelulósicos a diferencia del  $KOH$ , que generalmente es utilizado en la activación de precursores con altos contenidos de carbono. Esto puede ser atribuido a la naturaleza deshidratante y alta reactividad del  $ZnCl_2$  frente a los grupos  $OH$  ampliamente distribuidos a lo largo de todo el material lignocelulósico. La naturaleza deshidratante del  $ZnCl_2$  es causada por su comportamiento ácido en presencia de agua según la siguiente reacción [104]:



Cuando el  $ZnCl_2$  entra en contacto con agua presente en la biomasa o por adición en la etapa de impregnación, la solvatación del ion de zinc toma lugar liberando protones como se muestra en la reacción (11), implicando la degradación de los compuestos constituyentes de los materiales lignocelulósicos que son hemicelulosa, celulosa y lignina. En contraste a lo anterior, el  $ZnCl_2$  es considerado como un ácido de Lewis, capaz de interactuar con los electrones no enlazantes de átomos de oxígeno en los materiales lignocelulósicos, los cuales se encuentra como grupos  $OH$  unidos a la cadena principal de estos o como un enlace entre monómeros de azúcar. Estos grupos funcionales pueden reaccionar con el agente mediante la formación de complejos del tipo  $Zn-O$  que forman “moldes” para la generación de estructuras carbonosas aleatorias en función de la relación de impregnación, seguido por la mayor eliminación de agentes gasificantes como el agua por mecanismos similares a los involucrados en el proceso de activación con  $H_3PO_4$  reportados por Rufford y col., [104].

Además, las diferencias observadas entre la activación con  $KOH$  y  $ZnCl_2$ , pueden estar asociadas a la naturaleza deshidratante del  $ZnCl_2$  respecto a la naturaleza oxidante del  $KOH$ . El mecanismo de reacción o activación con  $KOH$  ocurre sobre la matriz carbonosa, específicamente en el carbono volátil y fijo de la materia prima [16], [149], [161] a diferencia de la reacción con  $ZnCl_2$ , que la generación de porosidad no ocurre sobre el carbón fijo sino sobre el oxígeno presente en grupos como fenoles, carboxílicos, carbonilos, anhídridos, etc. Es por esto que para la activación con  $KOH$  se aplica para recursos carbonosos con alto rango de carbono independiente de la morfología natural del precursor [29].

En la Tabla 3 se presenta una recopilación de las condiciones operativas y propiedades porosas y superficiales de carbones activados obtenidos de diferentes residuos agroindustriales utilizando  $ZnCl_2$  como agente activante.

**Tabla 3.** Revisión bibliográfica del proceso de activación química con ZnCl<sub>2</sub>.

Condiciones operativas				Propiedades porosas y superficiales						Ref.	
Agente Activante	materia prima	RI (g agente/ precursor)	T <sub>act</sub> (°C)	V <sub>Cal</sub> (°C/min)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>T</sub> (cm <sup>2</sup> /g)	V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>meso</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>micro</sub> /V <sub>meso</sub>		
ZnCl <sub>2</sub>	Bagazo de caña	1	900		1155	0.6	0.4	0.3	1.3	[64]	
		2	900	5	1373	0.8	0.5	0.2	2.3		
		3.5	900		1788	1.7	0.2	1.6	0.1		
	Granos usados de café	5	900		1021	1.3	0.4	1.0	0.4	[162]	
		1	900	5	1019	0.5	0.2	0.3	0.8		
		3.5	900		940	0.9	0.4	0.6	0.6		
	Residuo agro	0.75	800	5	1635	1.0	0.8	0.2	3.4	[163]	
		1	800		1874	1.0	0.8	0.2	3.8	[164]	
		Cascara de coco	0.5	800	10	1355	0.7	0.6	0.1		5.9
			1.5	800		2011	1.2	0.9	0.3		3.1
		Cascara de palma	2	800		2450	1.6	1.1	0.4	2.6	
			2.5	800	10	2217	1.7	0.6	1.2	0.5	[165]
	3	800	2191	1.9		0.5	1.4	0.4			

En los últimos años se ha presentado un constante avance en el desarrollo y control de las propiedades fisicoquímicas, porosas y texturales de los carbones por activación química a diferencia del proceso de activación física o térmica. El proceso de activación química proporciona mayor versatilidad y control en el procesamiento de materiales con especificaciones y propiedades particulares en múltiples aplicaciones de interés [24], [26], [140]–[142], [149]. El proceso de activación química se ha consolidado como una forma relativamente fácil a bajo costo de producir materiales carbonosos de interés industrial, llevando a los carbones activados a ampliar su espectro de aplicación en los sectores más exigentes como en el área de la energía [15]–[17], [20], [21], [23], [26], [30], [34], [35], [108], [115]–[117], [166], salud [38], [104], [167]–[169] y catálisis [19], [28], [112], [113], [150], [170]–[174].

### 3.2.5 CARBONIZACIÓN HIDROTÉRMICA.

La carbonización hidrotérmica (hydrothermal carbonization - HTC) o pirólisis húmeda, es una técnica de conversión termoquímica de sustancias orgánicas (celulosa, hemicelulosa, lignina, polisacáridos, carbohidratos, residuos agrícolas, etc.) a compuestos solubles en agua derivados de la descomposición de la materia orgánica y un producto sólido rico en carbón. La distribución de estos productos depende de las condiciones de operación como tipo de catalizador (peróxido de hidrógeno -H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-, ZnCl<sub>2</sub>, KOH), tiempo de residencia, tipo de biomasa y las condiciones supercríticas del agua de proceso a presiones mayores de 22.1 MPa y

temperaturas mayores a 374 °C, o bajo condiciones subcríticas, a presiones menores a 22.1 MPa y temperaturas de alrededor de 100 hasta 374 °C [19], [124]–[126].

Titirici y col., [175], a partir del método de carbonización HTC, demostraron la posibilidad de modificar las reacciones de carbonización y por ende brindar al producto final (hidrocarbonizado), diferentes estructuras y grupos funcionales que los materiales porosos obtenidos mediante activación térmica o activación química. Además, los gases liberados durante los procesos de activación, bien sea térmicos o químicos a presión atmosférica, resulta en la pérdida de átomos de carbono desde el precursor carbonoso, lo que implica un mayor rendimiento sólido para el caso de la HTC en comparación con la activación química y física.

Sin embargo, Fechler y col., [176], han reportado que la HTC y variaciones del mismo, entregan productos con áreas superficiales específicas relativamente bajas (673 m<sup>2</sup>/g) a partir de glucosa y solución salina bajo condiciones supercríticas en comparación con carbones activados obtenidos por activación química con KOH (aprox. 3200 m<sup>2</sup>/g) o ZnCl<sub>2</sub> (aprox. 1935 m<sup>2</sup>/g) a partir de cáscaras de *Camellia oleifera* [177] y granos de maíz [153] respectivamente. Es importante mencionar que para desarrollar aún más las propiedades de los hidrocarbonizados, se requiere la activación química o física de este material. Este “precarbonizado” utilizado como precursor, confiere algunas ventajas operativas en el proceso de activación, ya que regularmente el hidrocarbonizado posee conformaciones estructurales porosas establecidas y presenta grupos funcionales en la superficie como grupos carboxílicos, fenólicos y carbonilos, que brinda susceptibilidad a la activación y generación de propiedades texturales [14], [19], [35], [125], [126], [175], [176].

La HTC como proceso de generación de materiales porosos, requiere una etapa de activación para la generación de mayores propiedades texturales y lograr así mayores desempeños en aplicaciones de interés, implicando un incremento en los costos de producción. Algunas de las aplicaciones donde se presencia el uso directo del hidrocarbonizado son en remoción de cationes metálicos y soportes catalíticos. Para otras aplicaciones como electrodo en supercondensadores, no garantiza desempeños satisfactorios como los obtenidos por carbones obtenidos por activación química y física [125], [175], [176].

### **3.3 APLICACIONES EN EL ÁREA DE LA ENERGÍA.**

Las aplicaciones del carbón activado en el sector energético podrían llevar a favorecer el uso eficiente de los recursos naturales, mejorar la calidad de vida de la población, promover el desarrollo sostenible del sector productivo y cuidar del medio ambiente. Además, se busca aumentar la aplicabilidad de los carbones activados en sectores más rentables con respecto a los sectores del mercado actualmente cubiertos por los carbones activados comerciales, como son el

tratamiento, purificación y separación de sustancias en efluentes bien sea en fase líquida, vapor o gas [24], [43], [66], [67], [85], [95], [111].

### 3.3.1 ALMACENAMIENTO DEHIDRÓGENO.

El vector energético que ha presentado mayor atención internacional en los últimos años es el Hidrógeno ( $H_2$ ), ya que es un portador de energía para la próxima generación con una alta energía química de aprox. 39 kWh/kg y una combustión libre de contaminación (combustible limpio). Eso lo hace estar postulado por la comunidad científica como posible sustituto a largo plazo de los combustibles derivados del petróleo en sistemas de transporte, sistemas de almacenamiento de energía portátil y celdas de combustible [178].

El almacenamiento seguro y eficiente de una cantidad suficiente de  $H_2$  es uno de los principales retos para la implementación de aplicaciones de almacenamiento portátil de  $H_2$  como combustible de transporte y celdas de combustible. Hay diferentes formas de almacenamiento de  $H_2$  viables y se limitan a las siguientes:

- 1) **Tanques de almacenamiento de  $H_2$  como líquido criogénico:** Una forma de almacenar  $H_2$  es en estado líquido usando bajas temperaturas (21 K) alcanzándose elevadas densidades, pero es un sistema que resulta costoso y consume grandes cantidades de energía [179].
- 2) **Tanques de almacenamiento de  $H_2$  como gas comprimido:** El  $H_2$  es almacenado en estado gaseoso [180], sin embargo, aunque esta tecnología de almacenamiento es menos costosa que el  $H_2$  líquido, conserva la característica de requerir contenedores pesados y de dimensiones considerables para su comercialización por las características voluminosas del gas, aproximadamente de 4 a 5 contenedores de 250 L o más teniendo como referencia los actuales de gasolina, con un peso mucho mayor y presiones alrededor de 40 MPa [1].
- 3) **Tanques de almacenamiento de  $H_2$  con hidruros metálicos:** Una tercera forma de almacenar cantidades considerables de  $H_2$  en fase de investigación es por medio de MOFs o hidruros metálicos con Níquel (Ni), Cobalto (Co), Lantano (La) [15] mediante adsorción química que es más energética que otros mecanismos de adsorción como la fisisorción. Estos tienen ventajas considerables con respecto a los demás sistemas de almacenamiento en términos del control del proceso de almacenamiento, ya que la inserción y liberación del  $H_2$  es basada en mecanismos electroquímicos irreversibles, los cuales son lentos y se llevan a cabo de forma controlada y no espontánea. Por lo regular estos sistemas presentan capacidades gravimétricas de hidrógeno menores del 2 % ( $g H_2/g$  hidruro metálico), brindándoles a estos sistemas desventajas competitivas ya que son muy poco rentables y pesan 8 veces más que la cantidad equivalente de  $H_2$  líquido o gasolina. En el caso específico

del hidruro de magnesio, la liberación del H<sub>2</sub> es alrededor de 500 °C por consideraciones termodinámicas [181] implicando que en la práctica no sean muy utilizados y sean restringidos a labores de investigación [1], [15]–[17], [111].

**4) Tanques de almacenamiento de H<sub>2</sub> con nano estructuras de carbono:** Las labores de I+D+i en este tema, evidencian la búsqueda del adsorbente ideal para ser utilizado en dispositivos a temperatura ambiente y que permita, con un volumen razonable, almacenar cantidades de H<sub>2</sub> gaseoso en sólidos porosos. Uno de los mayores retos es garantizar que el H<sub>2</sub> se adhiera mediante adsorción física a un material en mayor proporción ultra microporoso (distribución de tamaño de poro menor a 0.8 nm) que microporoso (distribución de tamaño de poro entre 1 y 2 nm), como el carbón activado, nanotubos o nanofibras de carbón, que permitan la implementación de tanques de almacenamiento a presión atmosférica y a temperatura ambiente, que serían mucho más ligeros, baratos y seguros [17], [178], [181]–[184]. La fisisorción del gas H<sub>2</sub> en materiales porosos depende de la interacción débil y de largo alcance tipo Van der Waals entre las moléculas de H<sub>2</sub> no polares y el adsorbente sin centros de polarización relativamente fuertes. Una cantidad significativa de H<sub>2</sub> adsorbido generalmente tiene lugar solo a temperatura criogénica y altas presiones y cantidades limitadas de H<sub>2</sub> adsorbido se pueden lograr a temperatura ambiente y bajas presiones. Esto concuerda con el fenómeno de fisisorción que se ve promovido por altas presiones y bajas temperaturas, lo cual hace al mecanismo de fisisorción más favorable para su implementación en el almacenamiento de H<sub>2</sub> con fines de transporte y movilidad [178]. Por lo tanto, para desarrollar adsorbentes físicos óptimos para una alta capacidad de almacenamiento de H<sub>2</sub>, los materiales porosos normalmente necesitan una superficie de adsorción altamente accesible, áreas superficiales específicas altas con tamaños de poros menores a 1nm, baja densidad aparente y un significativo calor de adsorción dentro del rango de la fisisorción, lo cual promueve mayor movilidad del hidrógeno [183].

De la Casa Lillo [182] evaluó la adsorción de H<sub>2</sub> en fibras de carbón activadas físicamente con CO<sub>2</sub> y vapor de H<sub>2</sub>O, una antracita activada químicamente con KOH y varias muestras de carbón y fibras de carbón comerciales. Todos los materiales evaluados tenían una microporosidad ampliamente desarrollada con una mesoporosidad y macroporosidad despreciables. La mayor disminución de la presión para una misma cantidad de H<sub>2</sub> a diferentes temperaturas, fue presentada por la antracita activada químicamente con KOH a bajas relaciones de impregnación. Esto desarrolló en el material, un  $S_{BET}$  aprox. 1058 m<sup>2</sup>/g, un volumen de microporos 0.5 cm<sup>3</sup>/g y una distribución de tamaño de poro entre 0.36 a 0.66 nm. Adicionalmente, logró establecer el beneficio en los costos de la operación de compresión al utilizar materiales nanoestructurados en los tanques, presentando una disminución de la presión empleada para una misma cantidad de H<sub>2</sub> almacenada.

En la Tabla 4 se observa que mediante compresión asistida por adsorción es necesaria una menor presión para almacenar la misma cantidad de H<sub>2</sub>, es decir, para almacenar por ejemplo 11.8 kg/m<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>, se requieren 10 MPa por adsorción y por compresión 15 MPa. Esta reducción de presión conservando la misma cantidad de H<sub>2</sub> almacenada en el sistema de adsorción hace que el almacenamiento de H<sub>2</sub> pueda hacerse de forma más segura a menores costos al disminuir las presiones de los depósitos y que el peso de ellos disminuya al tener que soportar presiones inferiores sobre sus paredes [1].

**Tabla 4.** Relación entre H<sub>2</sub> almacenado y presión necesaria mediante adsorción y compresión [182].

Cantidad almacenada H <sub>2</sub> (kg/m <sup>3</sup> )	Compresión asistida con adsorción (MPa)	Compresión (MPa)
6.9	5	9
11.8	10	15
15.3	15	22
19	20	27

A partir de estos resultados, De la Casa Lillo concluye que la distribución de tamaño de poro en adsorbentes carbonosos obtenidos por activación química de minerales de carbón con KOH, es una propiedad o requerimiento fundamental para lograr un desempeño significativo en el almacenamiento de H<sub>2</sub> por medio de materiales carbonosos adsorbentes. La distribución de tamaño de poro es ubicada en la región de los ultramicroporos de tal forma que el tamaño óptimo de poro en materiales carbonosos como fibras de carbón activado, así como carbones activados químicamente con KOH, se encuentra alrededor de 0.36 nm. Esto supondría una optimización de la adsorción de H<sub>2</sub> en los sistemas de almacenamiento. Los resultados experimentales a temperaturas de 293 K con 10 y 70 MPa, confirman este tamaño óptimo con un máximo en la cantidad de H<sub>2</sub> adsorbido con 16 kg/m<sup>3</sup> y 45 kg/m<sup>3</sup>, respectivamente. Adicionalmente De la Casa Lillo [182], pudo confirmar que las fibras de carbón activado de uso general, así como algunos carbones activados químicamente, son materiales que presentan un considerable interés para su aplicación como adsorbentes en los sistemas de almacenamiento de H<sub>2</sub>.

Otras formas alternativas de producción de materiales adsorbentes para los sistemas de almacenamiento de H<sub>2</sub> por adsorción, es la carbonización con aire o nitrógeno (N<sub>2</sub>) de materiales minerales como el carbón bituminoso y el coque. Así lo demostraron Hernández y col., [185], los cuales relacionaron la capacidad de adsorción a diferentes condiciones de presión de 10 a 30 atmósferas con las condiciones de activación física de un semicoque como la temperatura desde 300 a 900 °C, tiempo de activación de 70 min hasta 350 min y las

propiedades porosas como  $S_{BET}$  y volumen de microporos. Para este estudio se encontró que a partir del semicoque activado con 300 °C y 245 min, se obtuvieron capacidades de almacenamiento de H<sub>2</sub> de 2.1% en peso a 30 atmósferas con áreas superficiales específicas de aprox. 420 m<sup>2</sup>/g y volumen de microporos de 0.33 cm<sup>3</sup>/g. Además, cabe resaltar que a las presiones trabajadas en esta investigación, obtuvieron buenos resultados por adsorción en comparación con los reportados en la literatura que usualmente no superan el 0.3 % [186], [187].

La revisión de artículos de investigación publicados en las últimas décadas, demuestran que los investigadores se encuentran enfocados en la elaboración de carbones activados destinados al almacenamiento de H<sub>2</sub> mediante carbonización simple de residuos agroindustriales como la pulpa de coco [188] y mediante activación química con NaOH de la cascarilla de arroz [189] y con KOH a partir de fibras de yute [190], semillas de tamarindo [191] y granos de café usados [192]. Entre las observaciones se confirma que el tamaño de volumen micro y área superficial específica tienen un efecto positivo, en cambio el volumen mesoporoso y la densidad tiene un efecto adverso sobre la fijación de H<sub>2</sub>. Además, se observó que los carbones activados a partir de semillas de tamarindo tratados con KOH proporcionaban una capacidad de almacenamiento de H<sub>2</sub> del 4,73 % a 4 MPa y temperatura ambiente. La capacidad obtenida corresponde al 80 % de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno objetivo establecida por el Departamento de Energía de los E.E.U.U (USDOE). Adicionalmente, se detalló que los carbones activados a partir de cascarilla de arroz presentaron uno de los mayores almacenamientos de H<sub>2</sub> hasta el momento revisados, con 7.7 g H<sub>2</sub>/ g carbón activado a 77 K y 1.2 MPa, demostrando así, que los materiales carbonosos fabricados a partir de residuos agrícolas, podrían satisfacer los requerimientos de capacidad de almacenamiento de hidrógeno, a partir de desechos que son de composición variable, según la época de la cosecha, clima y especie.

A parte del almacenamiento de H<sub>2</sub> como gas adsorbido, mediante mecanismos de fisisorción, debido a la buena conductividad electrónica, el peso ligero y propiedades adsorbentes de los materiales provenientes de carbón, la sorción del hidrógeno durante la electro-descomposición catódica del agua en medio alcalino sobre un electrodo de carbono es un método alternativo, viable y eficaz, para el almacenamiento del hidrógeno electroquímico a una temperatura y presión ambiental. En la mayoría de los estudios, los electrodos contenían nanotubos de carbono; estos materiales fueron mezclados en una fracción menor con otras cargas conductoras metálicas, por ejemplo con Ni (> 90%), cobre (Cu) en proporción de 1:3; concluyendo así, que la capacidad gravimétrica de los nanotubos es significativamente limitada por su conductividad [193].

El carbón activado y las fibras de carbono han demostrado ser buenos candidatos para el almacenamiento de hidrógeno electroquímico [181], [182]. Jurewicz K y col. [194] evaluaron

el almacenamiento reversible de hidrógeno por medio de la electro-descomposición galvanostática del agua en KOH 6 M sobre carbones activados en mayor proporción microporosos que mesoporosos (producidos a 1000 °C en atmósfera de CO<sub>2</sub>) y con diferentes grados de oxidación (grupos funcionales oxigenados básicos y ácidos). Las mejores respuestas a la sorción electroquímica de hidrógeno fueron aprox. de 2 % en peso. Estas capacidades fueron presentadas por los materiales con mayor  $S_{BET}$  alrededor de 1500 m<sup>2</sup>/g y contenido de grupos funcionales menores al 0.5 meq/g tanto básicos como ácidos por ejemplo grupos carboxílicos, lactónicos, fenólicos y carbonilos.

Cabe resaltar, que el desempeño alcanzado por este carbón activado (2 % de H<sub>2</sub>) es al menos cuatro veces mayor que los valores obtenidos para el mismo material, bajo el mecanismo de almacenamiento por presión. Esta mejora se interpreta por la formación electrolítica de hidrógeno naciente que penetra fácilmente en la porosidad, útil de la nanoestructura de carbono. Estos resultados confirman totalmente la posibilidad del almacenamiento eficiente de hidrógeno en materiales de carbono, caracterizados por la especial nanoestructura desordenada típica de los carbones activados. Además, el almacenamiento reversible de hidrógeno mediante un método electroquímico, puede ser más eficaz que otros métodos complicados, basados en compresión o bajas temperaturas. La capacidad de adsorción de aprox. 2% en peso, es del mismo orden que el cátodo de aleación Ni/MH utilizada para los acumuladores.

Bleda-Martínez y col. [195] han evaluado la influencia de características texturales como el  $S_{BET}$  (m<sup>2</sup>/g), porosidad menor a 2 nm y características químicas como grupos oxigenados superficiales sobre el almacenamiento electroquímico de H<sub>2</sub> en múltiples carbones activados sintetizados, a partir de antracita mediante activación química con KOH. Estos carbones activados fueron obtenidos a temperaturas de activación entre 350 a 900 °C, relaciones de 1, 2 y 3 g de KOH/g antracita y modificaciones superficiales con ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), con el fin de obtener diferentes propiedades texturales y múltiples químicas superficiales. La mayor capacidad de almacenamiento electroquímico de H<sub>2</sub> (aprox. 1% wt) como en el caso de la fisisorción de H<sub>2</sub>, se ha visto favorecida en carbones activados con  $S_{BET}$  mayores a 1500 m<sup>2</sup>/g con una distribución de tamaño de poro con alta presencia de microporos estrechos menores a 0.7 nm y ausencia de grupos de oxígeno, bien sean ácidos (carboxílicos, lactónicos, anhídridos y fenólicos) o básicos (cromeno, pirona y quinona), lo cual define una química superficial en mayor proporción hidrófoba que hidrófila [195], [196]. Estas características texturales y químicas superficiales corresponden a carbones activados a temperaturas de 900 °C con una relación de 3:1 (KOH: antracita) y menor grado de modificación superficial con HNO<sub>3</sub>. Los investigadores lograron confirmar mediante espectroscopia Raman *in situ* en el proceso de electro descomposición catódica del agua, en medio alcalino, la formación de enlaces C(sp<sup>2</sup>)-H: C=C-H correspondientes a la quimisorción reversible del H<sub>2</sub> durante el proceso de carga y



descarga del material, lo cual confirma que los carbones activados con mayor presencia de insaturaciones en su estructura, aumentan la capacidad electroquímica de almacenamiento de H<sub>2</sub> [195], [197], [198].

### 3.3.2 ALMACENAMIENTO DE METANO

El gas natural compuesto principalmente por metano (CH<sub>4</sub>), presenta considerables ventajas con respecto a los combustibles convencionales, tanto desde una perspectiva ambiental, como por su disponibilidad y abundancia en la naturaleza. Desde el punto de vista ambiental, el gas natural tiene muy poco azufre en forma de compuestos orgánicos y éstos resultan fáciles de separar. Su combustión no supone grandes emisiones de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), dióxido de carbono (CO), hidrocarburos ni emisiones de partículas, lo que hace que el gas natural sea un combustible más limpio que los empleados actualmente [51]. Aun así, la aceptación del gas natural como combustible está siendo lenta, debido a dos desventajas con respecto a los combustibles convencionales: 1) el gas natural es costoso de transportar y 2) tiene una densidad energética baja, es decir, un calor de combustión por unidad de volumen inferior a los derivados del petróleo [21], [115], [116], [199]. Es necesario tener en cuenta que el gas natural solo podrá competir con los combustibles líquidos convencionales cuando se logre almacenar el gas a una presión entre 20 a 40 bares, y que el volumen sea comparable a los obtenidos mediante compresión a presiones mayores de 80 bares, con el propósito de disminuir el precio del tanque, los costos asociados con la operación de compresión y sobre todo la reducción del peso del contenedor [151].

Una alternativa para estos inconvenientes es el uso de adsorbentes adecuados, que permiten la viabilidad del almacenamiento de CH<sub>4</sub> a presiones del orden de 20 a 40 bares. Los adsorbentes adecuados para esta aplicación, son adsorbentes que, gracias a las características superficiales hidrófobas con pocos centros polares, promueven mecanismos de fisisorción, los cuales son definidos por interacciones débiles de largo alcance, como interacciones tipo Van der Waals. El Departamento de Energía de los E.E.U.U (US.DOE) estableció un objetivo de almacenamiento de 180 V/V a 3.5 MPa y 25 °C en el año 2000 y recientemente, modificó este objetivo a más de 220 V/V, que es la capacidad máxima alcanzable basada en materiales carbonosos adsorbentes basados en adsorción física [200], [201].

Rodríguez-Reinoso y col., [20], [21], [151] determinaron que para alcanzar un desempeño satisfactorio en aplicaciones de captura, almacenamiento y transporte de gases específicamente del gas natural (CH<sub>4</sub>), los carbones activados deberían de adquirir propiedades, tales como alta capacidad de adsorción, debido a elevadas áreas superficiales 1500 m<sup>2</sup>/g con relaciones de microporosidad sobre mesoporosidad altas (> 95 %). Eso corresponde según reportes, a

moderadas densidades aparentes, química superficial hidrófoba que implica bajos calores de adsorción/desorción y una distribución de tamaño de poro centrada alrededor de 0.8 nm con aportes de microporos (1 – 2 nm) suficiente para permitir el transporte y maximizar la capacidad de adsorción del gas (tamaño molecular  $\text{CH}_4 \approx 0.4$  nm) [34], [115]–[117]. Además, se sabe que precursores activados químicamente para esa aplicación, deberían de tener bajas cenizas, alto rango de carbón y dentro de lo posible, evitar pasos de carbonización para obtener el producto adsorbente [201]. En virtud a estas propiedades y la utilización de carbones activados como adsorbentes se puede alcanzar un almacenamiento de  $\text{CH}_4$  de 180 v/v (volumen de gas/volumen de recipiente), que equivalen a gas comprimido a más de 16 MPa. [20], [21].

Romanos y col., [202], concuerdan con los resultados anteriores, ya que afirman que áreas superficiales mayores a  $2000 \text{ m}^2/\text{g}$  con microporos entre 1 – 3 nm, son óptimas para el almacenamiento de metano ( $\text{g CH}_4/\text{g recipiente}$ ), sin comprometer la posterior entrega o descarga del gas. Por otra parte, se demostró conservando la misma  $S_{BET}$ , que la contribución de poros subnanométricos (poros  $< 1$  nm) en vez de microporos o mesoporos, son ideales para almacenamiento volumétrico de metano contrario al gravimétrico, almacenando  $120 \text{ g CH}_4/\text{L}$  equivalentes a 184 v/v a 35 bar y  $22 \text{ }^\circ\text{C}$  [202]. Sin embargo, estudios relacionados con la implementación de materiales carbonosos para el almacenamiento de gas natural en sistemas de transporte [203], confirman que para la adsorción en estos materiales, la energía de unión es mayor en los poros menores de 1 nm donde el potencial de las paredes de los microporos, se superponen. Entonces, cuando el vehículo presente menores consumos de gas, la presencia de poros  $< 1$  nm incrementa la energía de unión (potencial del microporo) y reduce el caudal de desorción o descarga disponible para la combustión en sistemas reales, debido al calor adicional por mol de gas que se requiere para la desorción. Es por esto por lo que la falta de mesoporos dará lugar a una difusión más lenta de gas a través del adsorbente. Todos estos factores reducirán la capacidad de trabajo efectiva para aplicaciones que requieren un caudal mínimo grande.

Prauchner, Sapag y Rodríguez-Reinoso [204] recientemente elaboraron carbones activados, destinados al almacenamiento de  $\text{CH}_4$  a base de cáscara de coco mediante activación química con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  o  $\text{ZnCl}_2$  y/o activación física con  $\text{CO}_2$ . Los investigadores enfocaron sus esfuerzos en establecer relaciones entre el procedimiento de activación química y/o física de las cáscaras de coco, las propiedades texturales y fisicoquímicas con la captación volumétrica de  $\text{CH}_4$  de los materiales terminados. Los mejores resultados se lograron utilizando la combinación de una activación química con  $\text{ZnCl}_2$  a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  con relaciones menores a 1/1 para minimizar la presencia de macroporos y mesoporos de la estructura del precursor, seguido por activación física con  $\text{CO}_2$  a  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  para desarrollar una distribución de tamaño de poro centrada principalmente alrededor 0.76 nm, la cual corresponde al ancho de poro óptimo para el

almacenamiento de  $\text{CH}_4$ . Esta metodología combinada, permitió obtener capacidades volumétricas totales de adsorción de  $\text{CH}_4$  a 3.5 MPa y 25 °C de hasta 102, 165 y 163 v/v para los carbones activados granulares, pulverizados y comprimidos y monolíticos, respectivamente. El precursor utilizado fue un subproducto agrícola de bajo costo y abundante, lo cual es muy importante para la producción a gran escala del material y su funcionalidad final como en el transporte y almacenamiento de gas natural en tanques de combustible para vehículos [204].

Otros autores como Hao y col., [205], evaluaron la influencia de las propiedades texturales y la distribución de grupos funcionales oxigenados de carácter ácido (fenólicos, lactónicos y cabonilos) sobre la capacidad de adsorción de  $\text{CH}_4$  en un carbón activado comercial (CAC). El CAC se modificó superficialmente con  $\text{H}_2\text{O}_2$ , tiosulfato de amonio  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_4$  o mezclas de  $\text{H}_2\text{SO}_4/(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_4$  con el fin de modificar tanto las propiedades hidrófilicas y propiedades texturales del CAC original. Los resultados demuestran que el carbón activado con la mayor capacidad de almacenamiento de  $\text{CH}_4$  a 3.5 MPa (3.5 mmol/ g CAC) fue el material que presentó mayor  $S_{\text{BET}}$  (330  $\text{m}^2/\text{g}$ ) con un porcentaje de microporos mayor al 20 % y menor cantidad de grupos ácidos como lactonas, carboxílicos, anhídridos, fenólicos, entre otros (< al 0.3 mmol de grupo ácido/g carbón activado); lo cual corresponde al material con mayores propiedades hidrófobas entre los materiales estudiados y mayor desarrollo textural en términos de  $S_{\text{BET}}$  y porcentaje de microporos.

En contraste a lo anterior, Seok-Min Yun y col., [199] evaluaron el efecto que tienen las propiedades texturales y el comportamiento ácido–base, debido a la cantidad de funcionalidades de carácter ácido o carácter básico sobre el proceso de adsorción de  $\text{CH}_4$  en un carbón activado comercial proveniente de las cáscaras de coco. Para ello obtuvieron carbones activados modificados superficialmente con ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) y úrea ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) con el propósito de otorgar características básicas (tratamiento con  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) o ácidas (tratamiento con  $\text{HNO}_3$ ) al carbón activado comercial tomado como punto de partida. Los resultados permitieron identificar que las cantidades adsorbidas de  $\text{CH}_4$  a 70 kPa y 25 °C fueron alrededor de 40, 28 y 20  $\text{cm}^3 \text{CH}_4/\text{g}$  carbón para los carbones activados modificados con urea, sin modificar y tratados con ácido nítrico, respectivamente. El material que presentó el mayor desempeño en aplicación (40  $\text{cm}^3 \text{CH}_4/\text{g}$  carbón) fue el carbón activado y modificado con úrea, el cual tiene la mayor  $S_{\text{BET}}$  de alrededor de 1310  $\text{m}^2/\text{g}$ , entre todos los materiales estudiados, además, cuenta con un diámetro medio de microporos de 0.73 nm y con el mayor porcentaje de microporos > al 95%. Por otra parte, este material se caracterizó por tener los menores valores de acidez total (0.57 meq grupos ácidos/g carbón activado) y los mayores valores de alcalinidad total (0.54 meq grupos básicos/g carbón activado) lo que demuestra un efecto positivo de los grupos funcionales superficiales de carácter básico sobre la capacidad de adsorción de  $\text{CH}_4$ . Lo anterior coincide con estudios

anteriores, confirmando el efecto negativo de grupos funcionales de carácter ácido como lactonas, fenoles y carbonilos sobre la capacidad de almacenamiento de  $\text{CH}_4$  [199].

### **3.3.3 ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA ELÉCTRICA: SUPERCONDENSADORES.**

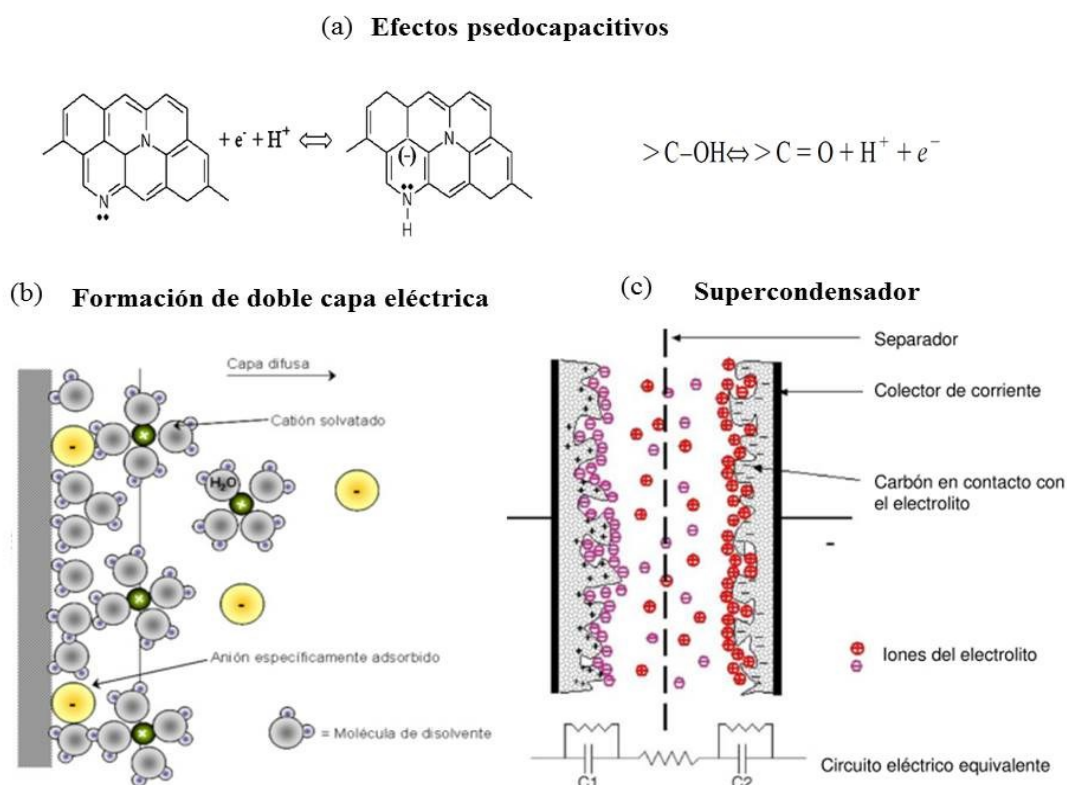
Los supercondensadores son sistemas de almacenamiento de energía en forma electroquímica por campos eléctricos, como consecuencia de la combinación simultánea de la formación de la doble capa eléctrica y reacciones pseudofarádicas en la interfase electrodo/electrolito, una vez que se establece una diferencia de potencial entre ellas. La pseudocapacidad es originada por la existencia de reacciones farádicas o de transferencia de carga que implican tanto al electrodo como al electrolito, en las cuales, debido a razones termodinámicas, la carga necesaria para el desarrollo del proceso electroquímico es dependiente del potencial. En la Figura 8a, se muestran dos reacciones farádicas, la reacción de oxidación del nitrógeno piridínico (lado izquierdo) y la reacción de reducción del ácido carboxílico a carbonilo (lado derecho), las cuales tienen lugar en medios ácidos como el ácido sulfúrico. En general, ambos mecanismos de almacenamiento de energía, electrostático y farádico, coexisten en un supercondensador, sin embargo, en el caso de los condensadores basados en materiales de carbono, el mecanismo de doble capa eléctrica es el predominante [96], [206].

En el mecanismo de doble capa eléctrica, ilustrado en la Figura 8b la energía es almacenada mediante fuerzas electrostáticas en la interfase electrodo/electrolito como consecuencia de la separación de cargas, que se produce al establecerse una diferencia de potencial en el dispositivo. Esta separación de cargas de forma electrostática, da lugar a la formación de la doble capa eléctrica ya que sólo implica el movimiento de los iones desde y hacia la superficie de los electrodos por campos eléctricos.

La Figura 8c muestra la disposición general de un supercondensador. El dispositivo está formado por dos electrodos impregnados con un electrolito en contacto con un colector de corriente químicamente inerte al electrolito, el cual define en gran medida la funcionalidad y aplicación del supercondensador. Entre los electrodos se interpone una lámina de un material poroso, aislante eléctrico y conductor iónico (separador). De este modo, el separador evita el contacto eléctrico entre ambos electrodos (cortocircuito) y a su vez, permite la libre circulación del electrolito a través de sus poros, cerrando el circuito. El empleo de electrolitos acuosos restringe el potencial de la celda a 1 V (potencial de descomposición del agua  $\approx 1.23$  V), lo cual limita la energía almacenada por el supercondensador a costa de una elevada conductividad iónica  $> 1$  S/cm y un bajo costo. Por otra parte, la densidad de energía puede ser mejorada mediante el empleo de un medio aprótico o apolar donde el potencial de descomposición del

electrolito esta entre 3 a 5 V. Sin embargo, la conductividad iónica es mucho menor que en el caso de los electrolitos acuosos, lo que provoca un aumento de la resistencia en serie equivalente (ESR) y consiguiente pérdida de la densidad de potencia del dispositivo [207]–[209].

Actualmente, el estudio de los condensadores de doble capa eléctrica (EDLC) como dispositivos de almacenamiento de energía se ha convertido en un campo importante de la investigación a escala mundial. Estos dispositivos de almacenamiento son tecnológicamente atractivos en aplicaciones de movilidad con sistemas híbridos y eléctricos, sistemas acoplados con baterías (sistemas híbridos o UPS), fuentes de energía portátil, actuadores electroquímicos, redes inteligentes, electrónica de potencia y de compensación o soporte en sistemas de generación de potencia con energía solar y eólica [12], [18], [22], [29]–[31], [49], [108], [143], [209]–[211].



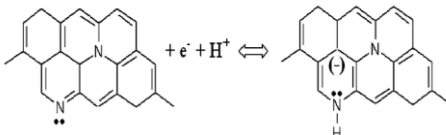
**Figura 8.** (a) Efectos pseudo capacitivos, (b) Modelo de Bockris, Devanathan y Muller para formación de doble capa eléctrica y (c) Esquemmatización de supercondensador electroquímico [102], [110].

Se ha encontrado que las principales limitaciones en las aplicaciones de los supercondensadores son la baja densidad de energía, mayor velocidad de auto descarga y costos de fabricación más elevados que las baterías. Algunas alternativas para mejorar las características de los electrodos y su desempeño electroquímico en términos de la baja densidad de energía son la inserción de funcionalidades superficiales mediante modificaciones superficiales y maximización del  $S_{BET}$

disponible en el proceso de transporte, separación y almacenamiento de carga con procesos de activación, los cuales mejoran la capacidad de formación de la doble capa eléctrica.

En la Tabla 5 se ilustran algunos de los grupos funcionales oxigenados y nitrogenados más abundantes en los carbones activados, a partir de biomasa que presentan aportes por fenómenos pseudo capacitivos, mojabilidad y conductividad a la  $C_{EIS}$ .

**Tabla 5.** Grupos funcionales oxigenados y nitrogenados promotores de pseudo capacidad y afinidad química.

Grupo funcional	Reacción de transferencia de carga	Carácter	Ref.
Hidroxilo y carbonilo o quinona	$>C-OH \leftrightarrow >C=O + H^+ + e^-$	Hidrófilico	
Carboxílico	$-COOH \leftrightarrow -COO + H^+ + e^-$	Hidrófilico	[110]
Carbonilo	$>C=O + e^- \leftrightarrow >C-O^-$	Hidrófilico	
Anhídrido	$\text{Anhídrido (A)} + e^- \rightleftharpoons A^{-1}$ $A^{-1} + e^- \rightleftharpoons A^{-2}$	Hidrófilico	[109]
Piridínico		Hidrófilico	[102]
Cuaternario	Aporte a la capacidad de almacenamiento de energía por densidad de carga positiva	-	[30]
Nitrógeno en asociación con oxígeno	$C^*-NHOH + 2 e^- + 2 H^+ \leftrightarrow C^*-NH_2 + H_2O$	Hidrófoba	[102]
Amina secundaria	$C^*=NH + 2 e^- + 2 H^+ \leftrightarrow C^*H-NH_2$	Hidrófoba	

Los resultados de la ejecución de estas alternativas y la consecuente mejora de la capacitancia y otros parámetros de desempeño, en ocasiones vienen acompañados de dificultades técnico-económicas, como altos costos asociados al ensamble y a la adquisición de materiales necesarios, además de la pérdida de la capacidad cuando el dispositivo es cargado bajo diferentes velocidades de corriente. Por lo tanto, se han propuesto diferentes recursos de bajo costo susceptibles al desarrollo de propiedades texturales, como los residuos agrícolas, mediante

técnicas de activación, modificación y dopaje de los electrodos para supercondensadores electroquímicos [11], [14], [15], [30], [45], [96], [104], [108], [126], [206], [208], [211]–[219].

Por esta razón, se ha intensificado la búsqueda de sistemas más eficientes, que permitan el almacenamiento y suministro de la energía con mayor durabilidad, bajos costos de producción y mejores tiempos de respuesta, durante los ciclos de carga y descarga. Esto ha llevado a que una solución económica, rentable y eficaz depende de la capacidad de producir materiales, mediante fuentes renovables a bajo costo para dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica de alto desempeño [14], [30], [45], [46], [49], [64], [102], [108], [210].

En contraste a lo anterior, Rufford y col., [49] demostraron que bajo condiciones de activación química de granos de café a una velocidad de calentamiento 5 °C/min hasta una temperatura de 900 °C durante 1 hora y una relación de impregnación de 1 g de ZnCl<sub>2</sub>/ g de granos de café usados, es posible producir carbones activados con áreas superficiales específicas de hasta aprox. 1019 m<sup>2</sup>/g y capacidades gravimétricas de hasta 368 F/g en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en una configuración de tres electrodos a 0.05 A/g. Por otra parte, Jiang y col., [220] obtuvieron carbones activados a partir de cáscaras de ginkgo biloba, bajo una relación de impregnación de 2 g de KOH/g de ginkgo con una velocidad de calentamiento 10 °C/min hasta temperaturas de 700 °C durante 1 hora, obteniendo materiales con capacidades gravimétricas de 365 F/g en 2 electrodos a 500 mV/s y áreas superficiales específicas aprox. 1775 m<sup>2</sup>/g.

Subramanian y col., [221] evaluaron las diferencias morfológicas desarrolladas en el proceso de activación química de fibras de banano con ZnCl<sub>2</sub> y KOH, obteniendo para el caso de los carbones activados con ZnCl<sub>2</sub> con  $S_{BET}$  aprox. 1097 m<sup>2</sup>/g y capacidades gravimétricas de 74 F/g en configuración de tres electrodos y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como electrolito. Las morfologías resultantes fueron lisas, articuladas e interconectadas, con estructuras bien definidas, en función de la estructuración natural del precursor, bajo una relación de impregnación de 5 g agente activante/g de fibra de banano con velocidad de calentamiento de 10 °C/min, hasta una temperatura de 800 °C por 1 hora y posterior lavado ácido con ácido clorhídrico (HCl). Por otra parte, caso contrario ocurrió con el KOH, el cual produjo superficies con morfologías corrugadas, desarticuladas y sin interconexión alguna, sin estructuras bien definidas a partir de la estructura natural del precursor, bajo las mismas condiciones de proceso anteriormente mencionadas. Estos carbones activados alcanzaron un  $S_{BET}$  de 686 m<sup>2</sup>/g y una capacidad gravimétrica alrededor de 66 F/g. Este cambio de morfología dependiendo del agente activante utilizado, podría resultar en efectos positivos en términos de desempeños en las potenciales aplicaciones en el área de la energía como sistemas de almacenamiento de energía electroquímica en términos de resistencia óhmica al mecanismo de carga y descarga.

Adicionalmente, las investigaciones reportadas han permitido identificar algunas especificaciones en las propiedades de los carbones activados, que proporcionan una adecuada respuesta, como electrodos en supercondensadores [11], [18], [23], [26], [33], [47]–[49], [64], [96], [98], [100], [102], [104], [108], [149], [166], [222]–[226]. Algunas de las características más importantes:

- 1) Elevadas áreas superficiales específicas 1000 m<sup>2</sup>/g constituidas en mayor proporción por microporos que mesoporos, para maximizar la capacidad de formación de la doble capa electroquímica y permitir el transporte de carga hasta los microporos,
- 2) Distribución de tamaño de poro centrada alrededor de 0.7 nm a 1 nm para H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como electrolito,
- 3) Química superficial polar o hidrófila que mejora el contacto del electrolito acuoso o en su defecto química superficial hidrófoba, para la mojabilidad de la superficie, por electrolitos orgánicos,
- 4) Presencia de grupos funcionales oxigenados (fenoles, quinonas, carboxílicos, carbonilos, anhídridos, lactonas, cromenos o pironas) y nitrogenados (nitrógeno en asociación con oxígeno, pirrol, piridina y nitrógeno cuaternario), favorecen a la capacidad mediante fenómenos pseudo capacitivos, transporte de carga y capacidad de formación de la doble capa eléctrica.

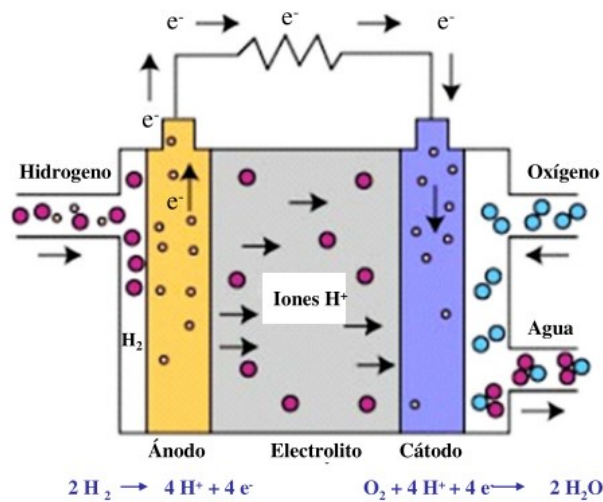
### **3.3.4 CELDAS DE COMBUSTIBLE.**

Las celdas de combustible con hidrógeno de baja temperatura (PEMFC) y celdas de combustible con alcoholes de bajo peso molecular de baja temperatura (celdas de combustible directo de alcohol), son sistemas de generación de energía considerados como herramientas eficaces y ambientalmente sostenibles para producir electricidad. La generación de potencia se lleva a cabo mediante oxidación electroquímica de combustibles de bajo peso molecular (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub>O, etc) y la reducción de oxígeno de forma electroquímica con formación de agua y subproductos de oxidación parcial del combustible utilizado, [15], [19], [173]. Esta aplicación aprovecha recursos que normalmente no son aprovechables (H<sub>2</sub>) con las tecnologías existentes a costa de un impacto ambiental mucho menor que el producido por la generación de potencia mediante recursos derivados del petróleo, por ello es denominada eficiente y ambientalmente sostenible.

El principio de funcionamiento se esquematiza en la Figura 9, el mecanismo de operación comienza justo con el suministro de combustible y oxígeno al ánodo y al cátodo, respectivamente. Los reactivos mencionados se transportan a través de la denominada capa difusora, la cual está constituida por un material poroso para el ánodo y el cátodo a través de cuyos canales se distribuyen los gases reactivos, hasta alcanzar las partículas de catalizador



depositado en el soporte catalítico. Normalmente la capa difusora está constituida por un material carbonoso, papel, tela o bien una espuma metálica. El catalizador se encuentra situado entre los electrodos y la membrana, y está formado por partículas de metales preciosos, soportadas sobre una fina capa de carbón, la anterior combinación, constituye el electrocatalizador, parte fundamental de la tecnología de conversión de energía de forma electroquímica [19], [104], [113], [170], [227], [228].



**Figura 9.** Diagrama del principio de funcionamiento de una celda de combustible.

En el catalizador del ánodo se produce la electrólisis del hidrógeno originando protones, los cuales difunden hacia el cátodo atravesando la membrana, y electrones, que circulan a través del circuito externo. En el lado catódico, se produce la formación de agua, a la vez que se generan energía eléctrica y calor en la pila, a partir del oxígeno suministrado y de los protones generados en la oxidación anódica. Por lo tanto, la pila de combustible se basa en una reacción limpia, en la que el único producto de reacción es el vapor de agua, que puede ser liberado a la atmósfera sin ningún perjuicio para el medio ambiente por su temperatura de descarga [114].

A diferencia de una batería, una pila de combustible no necesita ser recargada, ya que trabaja de forma continua, mientras se suministran los reactivos respectivos al ánodo y al cátodo. El  $\text{H}_2$  es el combustible que ha de ser suministrado a la pila, mientras que el oxígeno se toma del aire circundante. De este modo, el período de operación de una pila de combustible depende únicamente de la existencia de un flujo de combustible y de oxidante. Tan sólo la degradación o el mal funcionamiento de los elementos básicos de la celda de combustible limitan o deterioran la vida útil de este dispositivo. Dentro de las aplicaciones de las pilas de combustible se incluyen prácticamente todas las que requieren energía eléctrica en cualquier rango de potencia, como pueden ser dispositivos portátiles (teléfonos móviles, ordenadores), vehículos de transporte (bicicletas, barcos, naves espaciales), instalaciones remotas (estaciones

meteorológicas) o cogeneración energética (uso combinado de calor y electricidad en hogares y grandes edificios) [96]. Sin embargo, las pilas de combustible constituyen una tecnología emergente en fase de desarrollo. El principal desafío lo representa la producción y almacenamiento del H<sub>2</sub> necesario para su funcionamiento, lo cual supone un importante reto, tanto tecnológico como de seguridad [1], [179], [229], que hace que estos sistemas no puedan competir en la actualidad con las tecnologías convencionales. Además, el alto costo de los electrocatalizadores como de igual forma el control tanto de sus propiedades físicas, químicas y eléctricas, convierte a las celdas de combustible en una tecnología promisoría como sistemas de generación de potencia para futuros cercanos.

Como se mencionó, el elemento base de la tecnología es el catalizador. Entre los metales puros, el platino (Pt) posee la más alta actividad a baja temperatura (100 °C) en medio ácido para la reacción de reducción de oxígeno, de tal forma que, para el cátodo, partículas finas de Pt son depositadas sobre un soporte catalítico conductor de carbono de elevada  $S_{BET}$  (800 m<sup>2</sup>/g). Sin embargo, el alto costo del Pt y sus limitaciones cinéticas en la reacción de reducción de oxígeno ha llevado a desarrollar electrocatalizadores a bajo costo más activos y menos costoso que el Pt puro, tales como aleaciones de Pt-Co (platino-cobalto) y aleaciones Pt-Ni (platino-níquel) [173], [227].

Uno de los mayores problemas de estas aleaciones y del Pt puro es su estabilidad electroquímica en un ambiente alcohólico o medio ácido (entrecruzamiento del alcohol, a través de la membrana de transporte iónico desde el compartimiento anódico al catódico), implicando sinterización del electrocatalizador y ocurrencia de reacciones entre el alcohol y oxígeno en los sitios activos de Pt. Por lo tanto, la búsqueda de materiales de construcción para el cátodo en las celdas de combustible se ha centrado en los últimos años sobre catalizadores sin platino [170], [228], [230]. Entre ellos, se encuentran los materiales de carbono dopados con heteroátomos (Boro, nitrógeno, azufre y fósforo), debido a su bajo costo, alta actividad electrocatalítica y una apreciable tolerancia al envenenamiento por combustible [231]. Dentro de estos materiales se encuentran los carbones activados tratados superficialmente con nitrógeno (melanina, úrea, amonio, ácido nítrico, etc.), caracterizados por elevadas áreas superficiales, con aporte de mesoporos en vez de microporos, que son candidatos para ser usados como electrocatalizador en celdas de combustible de baja temperatura, debido a los múltiples precursores disponibles (biomasa, carbón mineral y derivados del petróleo) y diversas formas de obtención como activación física o química, técnicas sol-gel, moldes de carbón (Zeolite – Templated carbon Materials) con dopado *in situ* o postratamiento con fuentes de nitrógeno [19].

En estudios realizados recientemente por Borghei y col., [232] introducen un método ecológico y de bajo costo, para sintetizar carbón activado rico en nitrógeno para la elaboración de catalizadores electroquímicamente activos en la reacción de reducción del oxígeno en medios

básicos presentes en las celdas de combustible alcalinas. El procedimiento de síntesis incluyó una activación química eficaz (46% de rendimiento) de un solo paso con ácido fosfórico de las cáscaras de coco a 550 °C y 2 g de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/g de precursor, para conseguir una superficie específica elevada alrededor de 1216 m<sup>2</sup>/g y un volumen de poros aprox. de 1.15 cm<sup>3</sup>/g con aporte de 72% de mesoporos y 38% de microporos. Posteriormente, este material se modifica mediante impregnación con úrea y tratamiento térmico a 1000 °C para así obtener el material terminado, el cual exhibe una excelente actividad electrocatalítica, adecuada para su aplicación como catalizador catódico, para pilas alcalinas de combustible. El carbón activado electroquímicamente activo derivado de la biomasa y dopado con úrea, demuestra un desempeño en aplicación superior en términos de una actividad electrocatalítica comparable, mejor tolerancia a los efectos de cruce del metanol y mejor durabilidad a largo plazo hacia la reacción de reducción de oxígeno, en medios alcalinos en comparación con el electrocatalizador comercial de referencia, Pt-C. Aparte de esto, Bae y col., [112], evaluaron el rol de las funcionalidades de nitrógeno en un soporte de negro de carbón sobre el aumento de la actividad y la estabilidad de un electrocatalizador de Pt en la oxidación electroquímica involucrado en las celdas de combustible con H<sub>2</sub>. En este estudio, se utilizó como soporte catalítico un negro de carbón funcionalizado con acetonitrilo, mediante impregnación y tratamiento térmico a 900 °C por 2 horas y como catalizador o fase activa platino, incluido en el soporte por medio de metodologías de reducción de borohidruro de sodio. Los resultados obtenidos fueron traducidos en aumentos, en el área superficial activa electroquímicamente (EAS), desde 44.8 m<sup>2</sup>/g (electrocatalizador sin modificar), hasta aprox. 70 m<sup>2</sup>/g (electrocatalizador funcionalizado con nitrógeno) y además, en incrementos del porcentaje de retención de la actividad electroquímica de hasta un 20%.

El mejoramiento del desempeño electroquímico de los electrocatalizadores modificados con acetonitrilo anteriormente mencionado, permitieron concluir que la unión Pt-N por medio de grupos superficiales como nitrógeno piridínico, cuaternario y en asociación con oxígeno, mejoran la actividad, selectividad, estabilidad e inclusive el transporte electrónico en la reacción de oxidación electroquímica de H<sub>2</sub> en comparación a la unión Pt-C presentes en soportes sin funcionalizar. Lo anterior fue atribuido a las características hidrófilas (mojabilidad y accesibilidad a la superficie), grafiticas (propiedades estructurales) y básicas (afinidad con iones) brindadas por el proceso de inclusión de grupos nitrógenos tanto en el bulk (nitrógeno cuaternario), como superficialmente (piridinas y en asociación con oxígeno), lo cual conlleva tanto a mejores dispersiones del Pt a lo largo de toda la superficie, como a mayores fuerzas de atracción entre las cantidades de la fase activa disponible a ser depositada en la superficie de la estructura porosa y funcionalidades específicas en la misma [112], [232].

En contraste a lo anterior, estudios enfocados a generar catalizadores electroquímicamente activos libres de platino, han demostrado que los materiales nanoestructurados de carbono con porcentajes considerables de grupos superficiales nitrogenados, poseen una notable actividad electrocatalítica en la reacción de reducción de oxígeno en medio alcalino similar al catalizador Pt-C ,generalmente utilizado para celdas de combustible de membrana alcalina [233]. Estos reportes demuestran un desarrollo tecnológico, considerable en la búsqueda de nuevos electrocatalizadores, preferiblemente libres de metales, tanto para procesos anódicos, como catódicos involucrados en los diferentes tipos de celdas de combustible, para suplir la creciente demanda energética y tecnológica mundial [172], [232].

Por último, se presenta en la Tabla 6 un resumen de las aplicaciones revisadas con sus ventajas y desventajas más importantes en el área de la energía. Para todas las tecnologías excepto para los supercondensadores, se evidencia que son tecnologías emergentes en fase de desarrollo y su principal desafío lo representa el funcionamiento acoplado entre celdas de combustible y sistemas de almacenamiento como el CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>. Además, el elevado costo por el alto nivel de especificación en las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores y materiales adsorbentes, representa un reto tecnológico y de seguridad que imposibilita a estos sistemas competir en la actualidad con las tecnologías convencionales de almacenamiento y generación de energía basadas en combustibles líquidos derivados del petróleo como la gasolina, ACPM, etc. Sin embargo, estas tecnologías acopladas representan una alternativa promisoría como sistemas de generación de potencia, para un futuro cercano, en el cual se articulen con sistemas como los supercondensadores, que equilibren y compensen el suministro de energía eléctrica en sistemas portátiles y así aprovechar el alto nivel y tasa de desarrollo tecnológico (21.1 %) de los supercondensadores.

**Tabla 6.** Cuadro comparativo entre aplicaciones revisadas en el área de la energía.

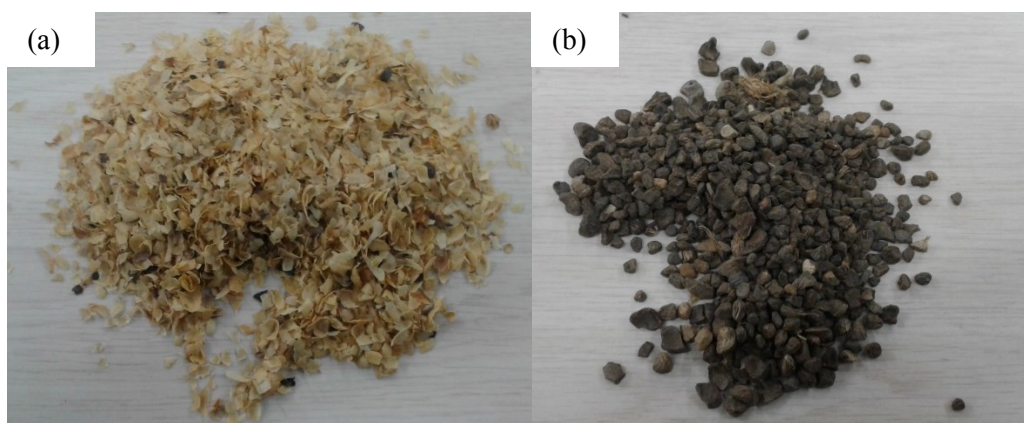
<i>Área de la energía</i>	<i>Aplicación</i>	<i>Ventajas</i>	<i>Desventajas</i>
Almacenamiento y sistemas de respaldo	Supercondensadores	-Almacenamiento limpio y portátil de energía eléctrica de forma eficiente y segura	-Nivel de crecimiento tecnológico de 21.1 % -Moderada relación beneficio costo de materiales de construcción y adsorbentes
	Almacenamiento de gases combustibles	-Almacenamiento eficiente y portátil de gases combustibles de forma limpia y segura	-Tecnologías en fase de desarrollo.
Transformación y generación	Celdas de combustibles livianos (CH <sub>4</sub> y H <sub>2</sub> )	-Generación de potencia libre de impactos ambientales	-Baja relación beneficio – costo de materiales de construcción, catalizadores y adsorbentes

## 4 MATERIALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 4.1 PRECURSORES DE CARBÓN ACTIVADO.

Los residuos agroindustriales utilizados para la obtención de carbón activado por activación química fueron cáscaras de almendra de palma africana (cuesco de palma) y cáscaras del grano del café (cisco de café).

El cuesco de palma proveniente del Magdalena medio fue proporcionado por la Universidad Nacional de Medellín, y el cisco de café fue suministrado por la empresa Los Búcaros, Tostadora y Trilladora adscrita a la Federación Nacional de Cafeteros, Bolívar, Antioquia. En la Figura 10, se presentan los residuos agroindustriales, se observa una textura en hojuelas o escamas frágiles para el cisco de café (Figura 10a) y múltiples formas duras e irregulares para el caso del cuesco de palma (Figura 10b).



**Figura 10.** (a) Cisco de café y (b) cuesco de palma africana.

### 4.2 PREPARACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS

En esta sección se presentan los pasos necesarios para el proceso de obtención de carbón activado a partir del cisco de café y cuesco de palma africana por activación química con KOH y ZnCl<sub>2</sub>.

#### 4.2.1 CLASIFICACIÓN Y DETERMINACIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA DE LOS PRECURSORES.

El cuesco de palma sin secar fue triturado en un molino de martillos (C.S Bell Co., Model 30), luego fue separado y clasificado por tamaños mediante proceso de tamizado. En cuanto al cisco de café sin secar, este fue separado por tamaños con la misma serie de tamices, sin ningún tipo de trituración previa. El proceso de tamizado, se realizó utilizando tamices ASTM en un Ro-Tap (W.S Tyler, EL2) con una carga de 500 g de material durante 20 minutos. Una vez

separados y clasificados por tamaños ambos residuos agroindustriales, se eligió la fracción de residuo con tamaño de partícula entre 2 a 1 mm (-2 mm + 1 mm) para la etapa de activación.

#### 4.2.2 SECADO DE MATERIAS PRIMAS.

Las fracciones de interés del cisco de café y el cuesco de palma, fueron secadas a 105 °C en un horno (DIES, 101102) hasta peso constante y posteriormente fueron almacenados en condiciones controladas de humedad.

#### 4.2.3 ACTIVACIÓN QUÍMICA.

El cuesco de palma africana y el cisco de café luego de ser triturados, tamizados y secados, fueron impregnados con KOH, por medio del método de humedad en exceso [234] y para el caso del ZnCl<sub>2</sub>, mediante el método de humedad incipiente [235].

##### 4.2.3.1 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

En la Tabla 7, se presenta el diseño exploratorio para el proceso de activación del cisco y cuesco con KOH y ZnCl<sub>2</sub>. Las variables independientes o factores fueron materia prima, agente activante, relación másica de impregnación (*RI*), temperatura de activación (*T<sub>act</sub>*) y velocidad de calentamiento (*V<sub>cal</sub>*). Estos factores fueron seleccionados por ser condiciones operativas totalmente manipulables y su alta importancia en el desarrollo poroso según la literatura consolidada en las Tablas 2 y 3. Cabe resaltar que las variables dependientes o de respuesta, fueron las propiedades porosas del material como el área superficial específica (*S<sub>BET</sub>*), volumen de microporos (*V<sub>micro</sub>*), volumen de mesoporos (*V<sub>meso</sub>*), ancho medio de microporos (*D<sub>p</sub>*) y densidad real (*ρ<sub>p</sub>*).

Para validar la reproducibilidad y estandarización del diseño exploratorio para ambas materias primas, se llevaron a cabo réplicas o repeticiones en los puntos centrales de *T<sub>act</sub>* en cada *RI* y *V<sub>cal</sub>*. A partir de las réplicas o repeticiones en los puntos centrales (asteriscos), Tabla 7, se determinó la diferencia definida por la desviación cuadrática respecto al promedio (*Desviación*) expresada con la siguiente ecuación [236].

$$Desviacion = \pm \sqrt{[S_{BET}^{muestra} - \overline{S_{BET}}]^2 + [S_{BET}^{replica} - \overline{S_{BET}}]^2} \quad (12)$$

$$\overline{S_{BET}} = \left( \frac{S_{BET}^{muestra} + S_{BET}^{replica}}{2} \right) \quad (13)$$

Con *S<sub>BET</sub><sup>muestra</sup>* como el área superficial específica de la muestra original o determinada por primera vez, *S<sub>BET</sub><sup>replica</sup>* como el área superficial específica de la réplica o determinada por segunda vez y  $\overline{S_{BET}}$  como el promedio del área superficial específica.

**Tabla 7.** Diseño exploratorio para la evaluación del proceso de activación química con KOH y ZnCl<sub>2</sub>.

Materia prima	Agente activante	RI (g activante/g precursor)	T <sub>act</sub> (°C)	V <sub>cal</sub> (°C/min)	Código de muestra	N° Ensayos
Ciseco de café	ZnCl <sub>2</sub>	1/1	550	10	CZ55010	1
				5	CZ5505	2
			735	10	*CZ73510	3
				5	*CZ7355	4
			800	10	CZ80010	5
				5	CZ8005	6
	KOH	2/1	700	10	CK270010	7
				5	CK27005	8
			800	10	*CK280010	9
				5	*CK28005	10
			850	10	CK285010	11
				5	CK28505	12
	KOH	4/1	700	10	CK470010	13
				5	CK47005	14
			800	10	*CK480010	15
				5	*CK48005	16
			850	10	CK485010	17
				5	CK48505	18
Cuesco de palma africana	ZnCl <sub>2</sub>	1/1	550	10	PZ55010	19
				5	PZ5505	20
			735	10	*PZ73510	21
				5	*PZ7355	22
			800	10	PZ80010	23
				5	PZ8005	24
	KOH	2/1	700	10	PK270010	25
				5	PK27005	26
			800	10	*PK280010	27
				5	*PK28005	28
			850	10	PK285010	29
				5	PK28505	30
	KOH	4/1	700	10	PK470010	31
				5	PK47005	32
			800	10	*PK480010	33
				5	*PK48005	34
			850	10	PK485010	35
				5	PK48505	36

\*Réplicas o repeticiones en los puntos centrales de  $T_{act}$  en cada  $RI$  y  $V_{cal}$  para el ciseco y cuesco.

La nomenclatura seleccionada para identificar los carbones activados hace referencia a la materia prima y condiciones de operación, de tal forma que CK280010 corresponde a un material obtenido del ciseco de café (C), activado con KOH (K) a una  $RI$  de 2/1 (2) y  $T_{act}$  de 800

°C (800) con  $V_{cal}$  de 10 °C/min (10). Por ejemplo, un material denominado como PZ8005, corresponde a un carbón activado proveniente del cuesco de la palma africana (P) impregnado con  $ZnCl_2$  a  $RI$  de 1/1 (Z) y activado a 800 °C (800) y 5 °C/min (5). En la Tabla 7, se muestra el diseño de experimentos y los códigos para todos los carbones activados.

#### **4.2.3.2 IMPREGNACIÓN CON KOH.**

Se pesaron entre 5 a 10 gramos de precursor en un Beaker de 250 mL utilizando una balanza analítica (OHAUS, AR1530), luego fue añadido una solución de KOH 6 M para ajustar la relación másica de impregnación ( $RI$ : g agente activante/ g precursor) en 2/1 o 4/1. Estas  $RI$  fueron elegidas por el desarrollo poroso generado en la materia prima con base en los resultados publicados en la literatura, para el proceso de activación química con KOH los cuales se presentan en la Tabla 5. Por último, el tiempo y la temperatura de impregnación seleccionados fueron de 4 horas y 25 °C a 450 rpm para las  $RI$  de 2/1 y 4/1.

#### **4.2.3.3 IMPREGNACIÓN CON $ZnCl_2$ .**

Se pesaron 15 gramos de precursor mediante balanza analítica en un Beaker de 250 mL y se adicionaron alrededor de 5 mL de agua, obteniendo un precursor húmedo en apariencia. Posteriormente, el precursor húmedo fue mezclado a 450 rpm durante 4 horas y 25 °C con 6 mL de una solución saturada de  $ZnCl_2$  para cumplir la  $RI$  propuesta de 1 g  $ZnCl_2$ / g precursor. La  $RI$  utilizada fue seleccionada debido a la porosidad alcanzada por la materia prima, según la literatura mostrada en la Tabla 6.

#### **4.2.4 SECADO DE MATERIAS PRIMAS IMPREGNADAS.**

Los residuos agroindustriales impregnados con KOH y  $ZnCl_2$  a las  $RI$  de la Tabla 7 del diseño exploratorio, fueron secados a 105 °C en un horno de convección forzada (DIES, 101102) hasta peso constante y almacenados en recipientes con humedad controlada.

#### **4.2.5 TRATAMIENTO TÉRMICO – CARBONIZACIÓN.**

El tratamiento térmico de los precursores impregnados se realizó en un horno tubular con control PID de temperatura y rampa de calentamiento (Eurotherm, 2216e) en atmósfera de nitrógeno ( $N_2$ ). El caudal de gas fue controlado mediante un sistema constituido por una pipeta de  $N_2$  grado industrial con regulador de presión y un medidor de flujo másico (AALBORG, GFC17) a un valor alrededor de 170  $cm^3$  STP  $N_2$ /min. Adicionalmente, se implementó un sistema de condensación empacado con anillos cerámicos en baño de hielo acoplado a la salida del horno tubular, para evitar posibles emisiones peligrosas al medio ambiente por temperatura y carga contaminante. Esta instalación se muestra en la Figura 11.





**Figura 11.** Montaje de la unidad de tratamiento térmico implementado en la activación química.

El tratamiento térmico de los precursores impregnados a las diferentes  $RI$ , se llevaron a cabo transfiriendo 35 g de muestra impregnada a temperatura ambiente hasta la zona de calentamiento. La temperatura ( $T_{act}$ ) y la velocidad de calentamiento ( $V_{cal}$ ) según el diseño de experimentos de la Tabla 7. Luego, se activó el paso de gas durante 10 minutos, garantizando la evacuación del aire al interior de la sección de calentamiento y transcurrido este tiempo, se accionó el controlador PID de temperatura. Una vez alcanzada la  $T_{act}$  a la  $V_{cal}$ , la muestra permaneció 1 hora en el interior del horno para todos los ensayos y posteriormente fue enfriada en flujo de  $N_2$ .

#### **4.2.6 LAVADO.**

Los carbones activados sintetizados bajo diferentes  $RI$ ,  $T_{act}$  y  $V_{cal}$ , estuvieron en contacto con 140 mL de HCl 0.1 M durante 1 hora con 450 rpm a 25 °C. Después del lavado con HCl, los materiales se lavaron y se neutralizaron con agua destilada en un sistema de filtración asistido con bomba de vacío (MEDI – PUM, 1630GL) hasta alcanzar pH 7 (carbones activados con KOH) o pH constante (carbones activados con  $ZnCl_2$ ) del agua de lavado.

#### **4.2.7 SECADO DE CARBONES ACTIVADOS.**

Los carbones activados lavados y neutralizados se transfirieron a bandejas refractarias en un horno secador de convección forzada donde fueron secados a 105 °C hasta peso constante y posteriormente almacenados en recipientes con humedad controlada.

### 4.3 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE CARBONES ACTIVADOS.

En la siguiente sección se describen las técnicas de caracterización de propiedades físicoquímicas de los carbones activados con KOH y ZnCl<sub>2</sub>. Los reactivos químicos utilizados en este estudio como hidróxido de potasio (KOH), cloruro de zinc (ZnCl<sub>2</sub>), ácido clorhídrico (HCl),

#### 4.3.1 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA.

La textura superficial y la estructura de las muestras se caracterizaron por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) en microscopio electrónico de barrido (Jeol, JCM-6000plus) con análisis de rayos X de dispersión de energía (EDXA). Las micrografías se obtuvieron analizando electrones secundarios a alto vacío y una tensión de aceleración de 15 kV. Las muestras antes de ser analizadas se recubrieron con oro a  $4 \times 10^{-2}$  Torr con 20 mA de corriente durante 2 minutos por pulverización iónica (Denton Vacuum, Desk V).

#### 4.3.2 CARACTERIZACIÓN POROSA Y TEXTURAL.

La caracterización porosa y textural se realizó mediante la determinación de la densidad real, el área superficial específica ( $S_{BET}$ ), el volumen y tamaño de poros de los carbones activados. La densidad real se determinó por medio de un picnómetro de Helio (Micromeritics, Accupyc H 1340). Inicialmente, se pesó la cantidad necesaria de material para completar el 70 % del picnómetro de 10 cm<sup>3</sup>, luego se trasladó la muestra en picnómetro al compartimiento o unidad de purga y análisis [237]. La caracterización se realizó mediante 250 ciclos de evacuación de aire o purga de la unidad y posterior cuantificación de la densidad en 200 ciclos de análisis.

El  $S_{BET}$ , el volumen y tamaño de poros se determinaron a partir de la construcción de isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno (N<sub>2</sub>) a 77 K utilizando un Nova 3000 (Quantachrome). Las muestras se desgasificaron previamente a 110 °C a un vacío constante ( $P/P_0$ :  $1 \times 10^{-5}$ ) durante 8 horas. El  $S_{BET}$  se calculó mediante el modelo BET, el tamaño medio del microporo ( $D_p$ ) y el volumen del microporo ( $V_{micro}$ ) por medio del modelo de Dubinin-Radushkevich, y el volumen de mesoporos ( $V_{meso}$ ) aplicando la regla Gurvitch. En el Anexo A1 se presenta una descripción detallada de modelos de cálculo utilizados para la determinación de propiedades texturales ( $S_{BET}$ ,  $V_{micro}$ ,  $V_{meso}$ ,  $V_T$ ,  $D_p$ ).

#### 4.3.3 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA.

La caracterización química se realizó mediante Espectroscopia Infrarroja (IR) por medio de espectrofotómetro infrarrojo (Shimadzu, IRAffinity-1S) con transformada de Fourier y de reflexión total atenuada (FTIR-ATR). Los parámetros de medición o modos de barrido del inverso de la longitud de onda del espectro infrarrojo fueron realizados desde 4000 hasta 400

$\text{cm}^{-1}$  en porcentaje de transmitancia (%T) con apodización de Happ-Genzel y número de scan y resolución de 16 y 8, respectivamente.

La química superficial de los carbones activados con mayor rendimiento en el proceso de activación y desempeño electroquímico fueron caracterizados por Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS) por medio de espectrofotómetro (Omicron, ESCA+) con fuente de emisión  $\text{MgK}\alpha$  (1253.6 eV). El pico  $\text{C}_{1s}$  se estableció como referencia (284.6 eV) y se usó para cuantificar los demás picos. Los sobretonos fueron deconvolucionados por mínimos cuadrados usando modelo de forma Gaussiana-Lorentziana y una línea de fondo de tipo Shirley. El análisis cuantitativo se realizó con el software CASAXPS después de la sustracción de fondo de Shirley.

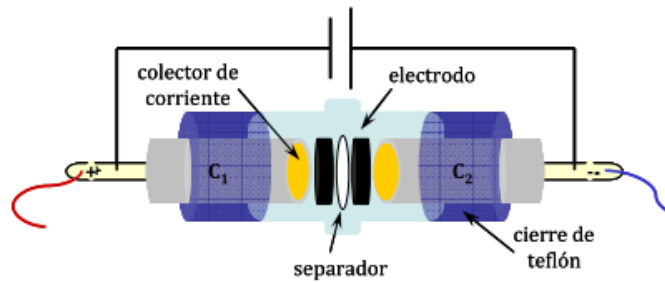
#### **4.4 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA COMO ELECTRODOS DE SUPERCONDENSADORES.**

Los electrodos de trabajo se construyeron utilizando como material activo los carbones activados (CAs) con KOH y  $\text{ZnCl}_2$ . Los diferentes CAs se maceraron hasta obtener un sólido muy fino y posteriormente se mezcló con negro de humo como material conductor y politetrafluoroetileno (PTFE) como aglutinante en una proporción másica de 80:10:10. La mezcla se depositó en un Beaker de 50 mL y se adicionaron 10 mL de agua destilada para formar una pasta en donde se garantizó la homogeneidad de la mezcla. La pasta obtenida se secó en una estufa a 110 °C durante 24 h, luego se depositó 5 mg de mezcla sobre colector de corriente de grafito con una superficie de 0.79  $\text{cm}^2$  tanto para el ánodo como para el cátodo [238]. Finalmente, los electrodos de trabajo se impregnaron con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M por 6 días para su caracterización electroquímica.

El desempeño electroquímico de los electrodos de trabajo se caracterizó utilizando la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M en una configuración de dos electrodos en un potenciostato/galvanostato (Metrohm AUTOLAB, Multi Autolab/M204). La caracterización electroquímica se evaluó mediante el cálculo de la capacidad gravimétrica ( $C_{EIS}$ ), resistencia en serie equivalente ( $ESR$ ), y la capacidad interfacial como ( $C_{INT}: C_{EIS}/S_{BET}$ ). La técnica de EIS se realizó en un rango de barrido de frecuencia entre 100 kHz y 1 mHz, con una perturbación de la señal de una amplitud sinusoidal de  $\pm 10$  mV y 1 mA de corriente. Esta técnica fue seleccionada frente a otras técnicas electroquímicas, debido a que mediante la construcción de diagramas Nyquist y diagrama de Bode se determina la  $ESR$  y el ángulo de fase ( $\phi$ ) que proporcionan información de las diferentes resistencias asociadas del supercondensador y la conductividad del material de electrodo. La  $C_{EIS}$  y  $\phi$  se determinaron a la frecuencia más baja (1 mHz).

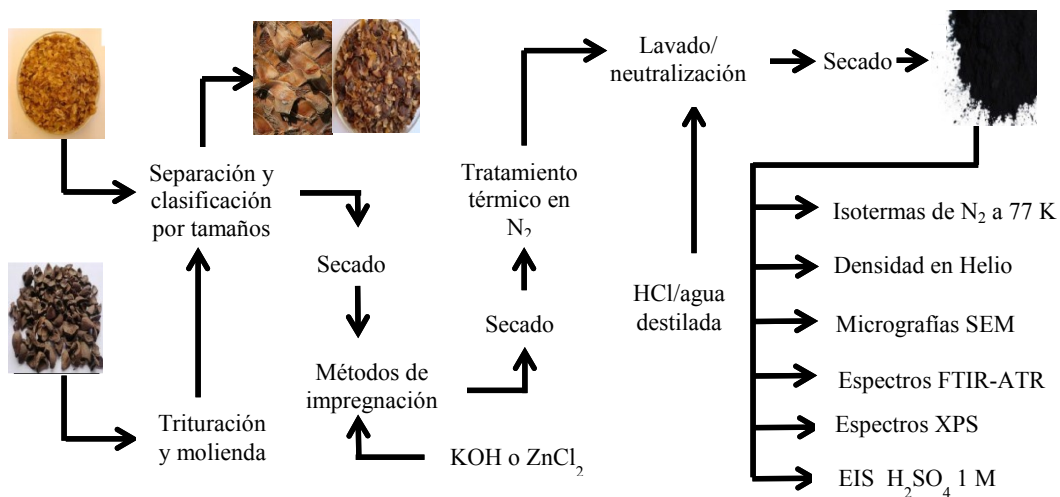
La configuración electroquímica de dos electrodos se asemeja a una configuración de un supercondensador real, es por esto que tiene como ventaja reproducir el comportamiento real en

operación del supercondensador a pequeña escala y es útil para determinar y comparar la  $C_{EIS}$  y la  $ESR$  asociadas de diferentes materiales. En la Figura 12 se presenta el esquema del montaje de un supercondensador en una celda de dos electrodos prototipo Swagelok® a escala de laboratorio. La celda de prueba consta de ánodo y cátodo, en el caso de esta experimentación el ánodo y el cátodo se construyeron del mismo material activo y están separados por fibra de vidrio, los cuales son situados en contacto con dos émbolos denominados  $C_1$  y  $C_2$ , conectados a terminales positivo (izquierda) y negativo (derecha), sellados con cierre de rosta de teflón. En el Anexo A, se presenta una descripción detallada de modelos de cálculo utilizados para la determinación de propiedades y parámetros electroquímicos ( $C_{EIS}$ ,  $ESR$ ,  $C_{INT}$ ).



**Figura 12.** Esquema del montaje de un supercondensador en una celda de prueba de dos electrodos prototipo Swagelok® a escala de laboratorio [96].

En la Figura 13, se esquematiza el procedimiento experimental descrito para la producción de carbón activado y su posterior etapa de caracterización fisicoquímica y electroquímica.



**Figura 13.** Diagrama de flujo del proceso de activación química y caracterización fisicoquímica y electroquímica.

## 5 ANÁLISIS DE RESULTADOS

En esta sección se presentan los resultados a partir de la caracterización morfológica, textural y porosa de los carbones activados con KOH y ZnCl<sub>2</sub> y su posible implementación en el sector energético. Posteriormente, se analizó la influencia de la temperatura de activación ( $T_{act}$ ), velocidad de calentamiento ( $V_{Cal}$ ), relación de impregnación ( $RI$ ), tipo de agente activante y precursor, sobre las propiedades físicoquímicas, porosas y morfológicas.

### 5.1 CLASIFICACIÓN POR TAMAÑO DE PARTÍCULA Y SECADO DE MATERIAS PRIMAS.

En la Tabla 8, se presentan los resultados del proceso de clasificación y separación por tamaños de los residuos agroindustriales. Se observa que el mayor porcentaje de masa retenida para el cisco de café (36.53 %) está constituido por partículas de diámetro mayor a 2.36 mm (+2.36 mm) y para el caso del cuesco de palma (30.18 %) de partículas menores a 1 mm (-1 mm). Esto se encuentra directamente relacionado al proceso de trituración del cuesco en el molino de martillos, el cual redujo el tamaño de partículas hasta tal punto de obtener un 0 % de masa retenida en tamiz N° 8. En cuanto al cisco de café, cabe resaltar que este fue clasificado por tamaños sin trituración previa debido a la fragilidad y forma en escama del mismo, implicando un mayor porcentaje de masa retenida en tamiz N° 8 (+2.36 mm) en comparación al cuesco.

Por otra parte, el cuesco de palma con un 61 % frente a un 31 % de masa retenida del cisco de café, presentó el mayor porcentaje de partículas de tamaño entre 2 y 1 mm (-2 mm + 1mm), las cuales por su diámetro garantizan una carbonización y activación uniforme sin limitaciones de transferencia de calor y masa durante el tratamiento térmico [24], [43], [239]. Por lo tanto, el cuesco de palma africana gracias a su fácil reducción de tamaño por tener una estructura densa y rígida presentó un mayor aprovechamiento o rendimiento en la fase de separación y clasificación.

**Tabla 8.** Proceso de tamizado razón  $\sqrt[4]{2}$  clasificación ASTM.

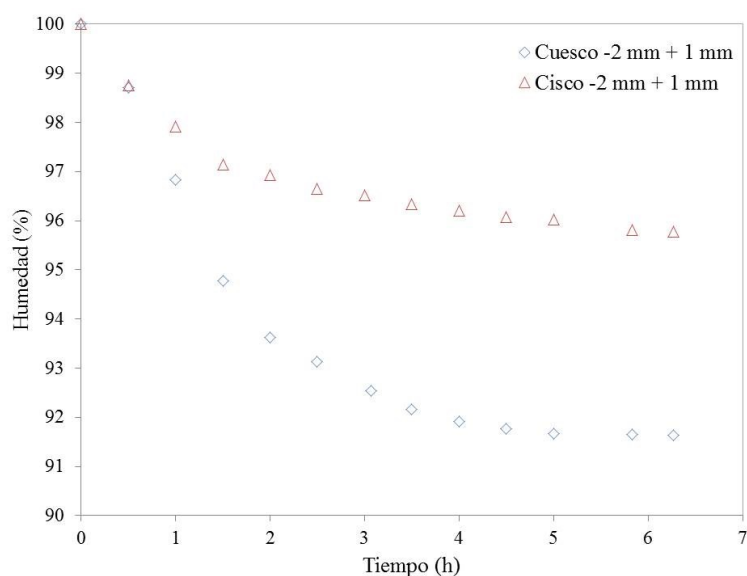
ASTM (N°)	Tamaño (mm)	Porcentaje Retenido (%)	
		Cisco de café	Cuesco de palma
<b>8</b>	2.36	36.53	0.00
<b>10</b>	2	15.73	8.63
<b>12</b>	1.7	16.29	13.14
<b>14</b>	1.4	13.40	18.03
<b>16</b>	1.18	0.86	15.03
<b>18</b>	1	0.38	14.99
<b>Fondos</b>	N/A	16.81	30.18
	<b>Total</b>	100	100

En la Figura 14, se presenta el cambio de humedad en función del tiempo a 105 °C del cuesco de palma y el cisco de café posterior a la etapa de separación y clasificación por tamaños. El porcentaje de humedad (%H) se determinó con la ecuación (12).

$$\%H = \left(1 - \frac{m_{seca}}{m_{humeda}}\right) \times 100 \quad (12)$$

Donde  $m_{seca}$  corresponde a la masa de la materia prima seca después de 6.5 h y  $m_{humeda}$  corresponde a la masa inicial del precursor. La mayor pérdida de masa por humedad la presentó el cuesco con un porcentaje de humedad del 8.34 % en comparación al cisco de café con 4.18 %. Estos resultados pueden estar asociados probablemente a las propiedades del cuesco y el cisco para adsorber humedad (higroscopicidad) debido a los diferentes grupos funcionales naturales [75], [76], [85], [90], [148], [240].

Además, el mayor porcentaje de humedad del cuesco sugiere un almacenamiento más controlado para evitar su degradación, descomposición y crecimiento microbiano a largo plazo. Comparando los porcentajes de humedad con Gómez y col. [8], se observa que los %H obtenidos en este estudio fueron menores a los reportados tanto para el cisco, 10.1 %, como para el cuesco, 11.2 %, posiblemente por las diferentes condiciones de humedad en el proceso de recolección y almacenamiento de la materia prima en los experimentos.



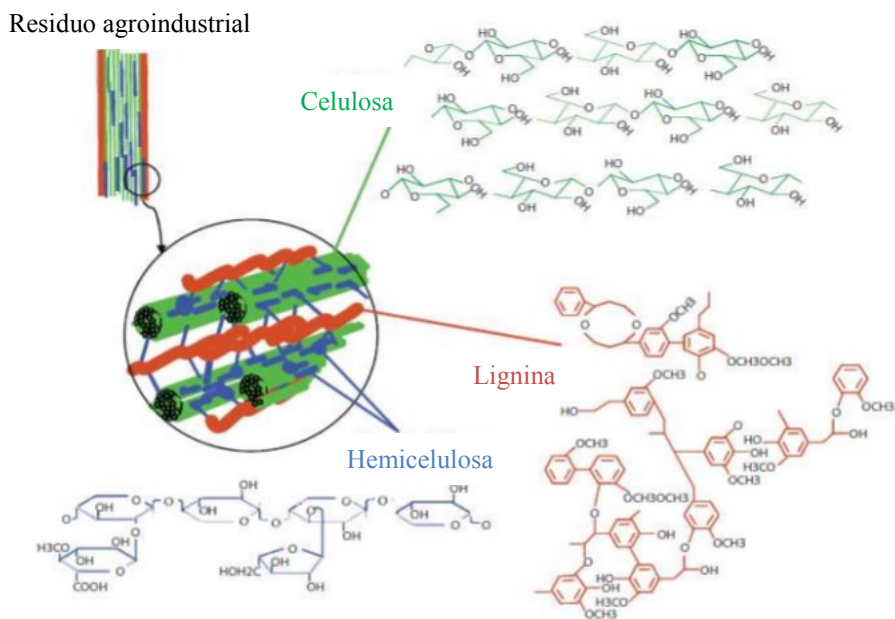
**Figura 14.** Curva de secado de cisco de café y cuesco de palma a 105 °C.

## 5.2 PROPIEDADES TEXTURALES, POROSAS Y SUPERFICIALES DE LOS CARBONES ACTIVADOS.

A continuación, se presentan los resultados en cuanto a la caracterización de las propiedades texturales, porosas y físico-químicas de los carbones activados con KOH y ZnCl<sub>2</sub> y consecutivamente, se analiza la influencia de las condiciones de activación sobre las propiedades texturales, porosas, superficiales y el rendimiento de los procesos de activación (%R: *g carbón activado/ g precursor x 100*).

### 5.2.1 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA.

En la Figura 15, se observa una ejemplificación y disposición espacial de la estructura de materiales lignocelulósicos. Se aprecia que los residuos agroindustriales, están constituidos en grandes rasgos por celulosa y hemicelulosa, estructura rígida del residuo, y la lignina, el soporte estructural entre la celulosa y hemicelulosa según el modelo mostrado a continuación.



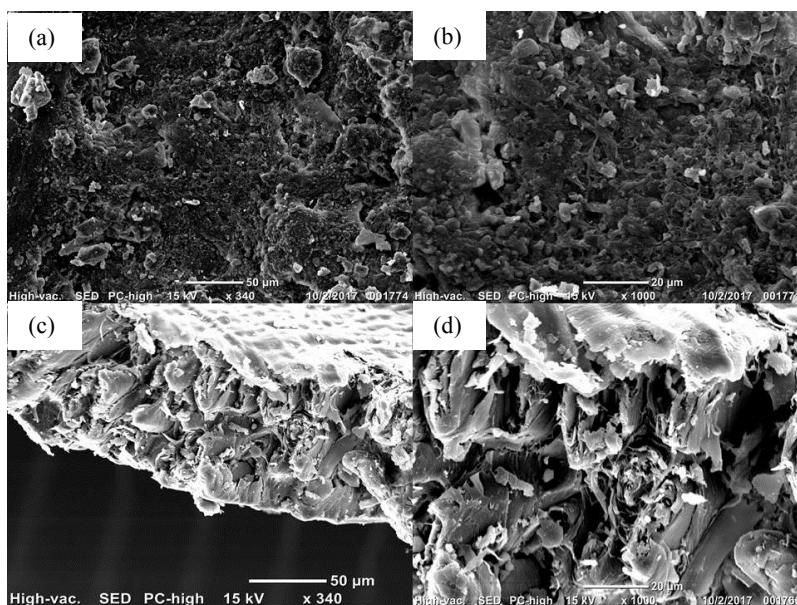
**Figura 15.** Composición y estructura de materiales lignocelulósicos [241].

Adicionalmente en la Tabla 9, se muestra con base al estado del arte revisado, los porcentajes aproximados (%w<sub>i</sub>) de celulosa, hemicelulosa y lignina del cuesco respecto al cisco. Se observa que el residuo agroindustrial con mayor contenido de lignina y derivados fenólicos corresponde al cuesco. La mayor cantidad de estos componentes suponen un incremento en el soporte estructural entre unidades básicas del residuo agroindustrial como hemicelulosa y celulosa, lo cual se ve reflejado en la apariencia compacta y dura del cuesco de palma [8], [242], [243].

**Tabla 9.** Composiciones de celulosa, hemicelulosa y lignina de materias primas.

Unidad estructural	Porcentaje másico (%w <sub>t</sub> )	
	Cuesco [244]	Cisco [241]
Celulosa	30.3	36.7
Hemicelulosa	12.72	47.4
Lignina	49.6	16

En la Figura 16, se muestra la estructura natural del cisco y el cuesco con diámetro medio de partícula entre 1 a 2 mm. En estas micrografías se pueden ver diferencias significativas entre el cuesco de palma y cisco de café. El cuesco, Figuras 16a y 16b, presentó una estructura de apariencia compacta y maciza con poca porosidad, mientras que en las Figuras 16c y 16d, se observa que la morfología del cisco está conformada por una estructura irregular en forma de hojuelas o escamas que forman mayor número de constricciones y poros. Según Wei y Yushin [18], Yahya y col., [24], Ioannidou y Zabaniotou [43], y Molina-Sabio y Rodríguez-Reinoso [44], una porosidad en bruto más elevada del residuo agroindustrial, para este caso el cisco en comparación con el cuesco, hacen que la materia prima sea más susceptible al desarrollo de propiedades texturales mediante procesos de activación.

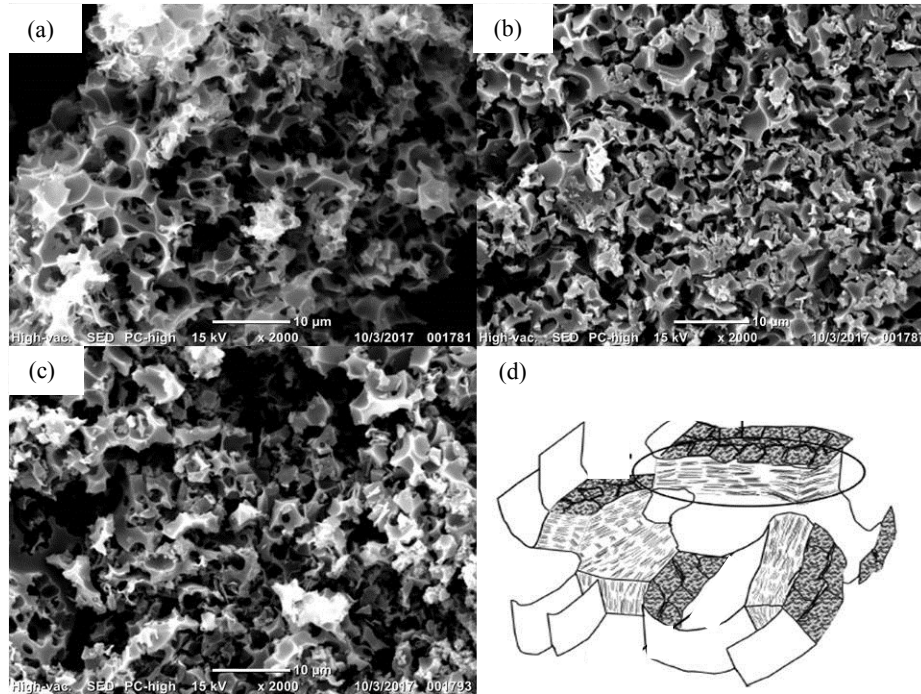


**Figura 16.** Micrografías SEM del cuesco (a) x340, (b) x1000 y el cisco (c) x340 y (d) x1000.

En las Figuras 17a, 17b y 17c, se aprecian las micrografías SEM del cuesco activado con *RI* de 2/1 de KOH a 700 °C, 800 °C, y 850 °C, respectivamente. En la Figura 17d, se esquematiza una aproximación estructural del carbón activado [245]. En la Figura 17a, se observa que el desarrollo de la macroestructura de los carbones activados ha sido alcanzada a 700 °C con la presencia de múltiples partículas o *clusters* irregulares, corrugados, desarticuladas y sin interconexión, tal y como se muestra en la aproximación estructural ejemplificada en el modelo de la Figura 17d, en el cual se evidencia una estructura conformada por *clusters* irregulares

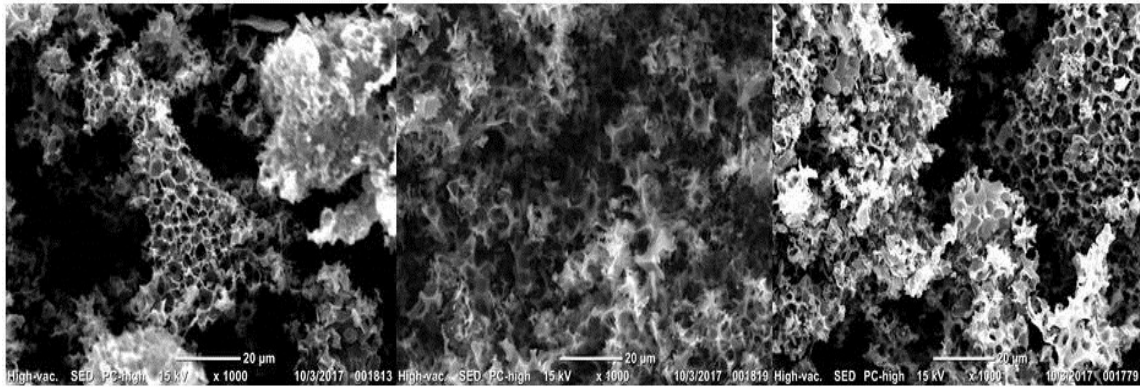


constituidos por planos aromáticos no grafitizables [245]. En el caso de los carbones activados a 800 °C (Figura 17b) se aprecia un incremento en la formación de cavidades estrechas, mayor número de irregularidades en las partículas y la presencia de pequeños poros en la superficie [16], [44], [246].



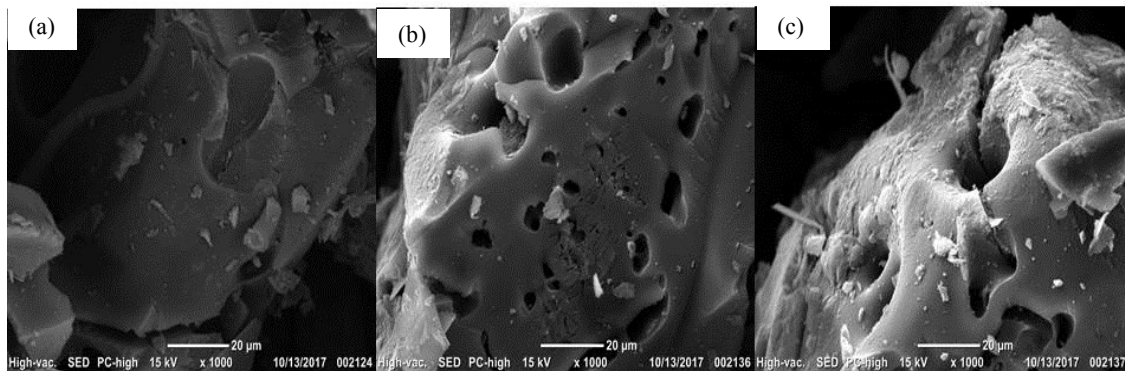
**Figura 17.** Micrografías SEM x 2000 aumentos del cuesco activado con KOH a diferentes temperaturas (a) PK27005, (b) PK28005, (c) PK28505 y (d) esquematización del carbón activado [245].

En las Figuras 18a, 18b y 18c, se presentan las micrografías SEM del cisco activado con  $RI$  de 2/1 de KOH a 700, 800 y 850 °C, respectivamente. En estas figuras se aprecia que la activación del cisco con KOH como en el caso del cuesco, produce superficies con una estructura carbonosa con partículas en forma de esponja, con grandes cavidades y grietas irregulares. Para el caso del cisco en las diferentes  $T_{act}$ , se observa un incremento en la formación de poros, cavidades, grietas estrechas, menor interconexión y mayor número de irregularidades en las partículas. Esto se debe a que el KOH genera poros por la presencia de oxígeno que elimina la interconexión entre átomos de carbono y procesos de intercalación en el carbón que aumenta la distancia interlaminar y disminuyen su cristalinidad a partir de la materia prima [64], [162], [243].



**Figura 18.** Micrografías SEM x1000 aumentos del cisco activado con KOH a diferentes temperaturas (a) CK27005, (b) CK28005 y (c) CK28505.

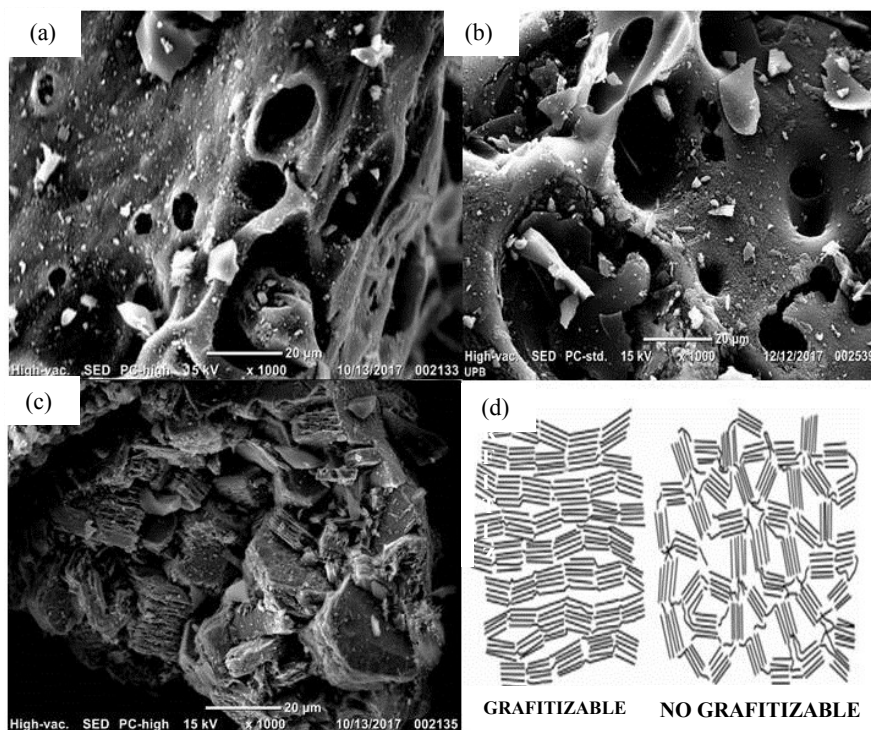
En la Figura 19a, 19b y 19c, se presentan las micrografías SEM para el cuesco activado con  $ZnCl_2$  a  $RI$  de 1/1 y 550 °C, 735 °C y 800 °C, respectivamente. Estos carbones permitieron identificar características y diferencias morfológicas según el agente activante. Se puede observar que la activación del cuesco con  $ZnCl_2$  a 550 y 735 °C, Figuras 19a y 19b, generó y definió poros de tal forma que se conservó gran variedad de las características morfológicas en el cuesco (Figura 16a) [51], [221]. Además, en la Figura 19c se evidencia que el  $ZnCl_2$  produjo morfologías corrugadas y lisas, articuladas e interconectadas por zonas, con estructuras bien definidas a partir de la estructura natural de la materia prima. Esto ocurre por el mecanismo del  $ZnCl_2$  que avanza por la deshidratación de la matriz carbonosa durante el proceso de pirólisis, dando como resultado la carbonización y aromatización del carbón activado.



**Figura 19.** Micrografías SEM x 1000 aumentos del cuesco activado con  $ZnCl_2$  a diferentes  $T_{act}$  (a) PZ5505, (b) PZ7355 y (c) PZ8005.

En la Figura 20, se observa el efecto de la  $T_{act}$  sobre la morfología de las partículas de cisco activadas con  $ZnCl_2$  a  $RI$  de 1/1. El proceso de activación con  $ZnCl_2$  conserva la morfología natural de los materiales precursores hasta una temperatura alrededor de 735 °C (Figura 20a y Figura 20b). A 800 °C (Figura 20c) se evidencia una pérdida de la estructura natural y se aprecia mayor formación de *clusters* constituidos por planos aromáticos característicos de estructuras no

grafitizables con diferentes orientaciones ejemplificadas en la Figura 20d [245]. Esta reorganización y orientación de planos aromáticos dispuestos en estructuras gráficas, podría contribuir a la reactividad [240] y conductividad [64], [148], [162] dependiendo del alto y largo del microstack de grafito en aplicaciones específicas en el área de la energía [57], [247].



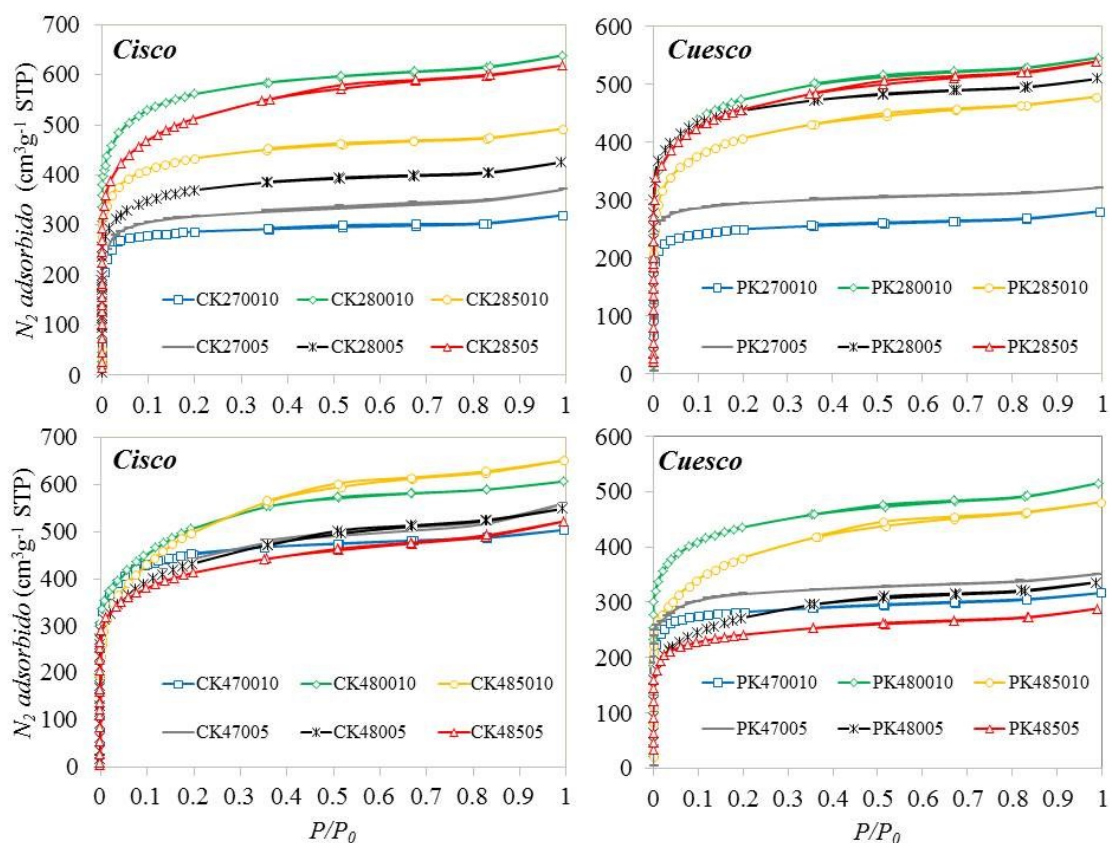
**Figura 20.** Micrografías SEM x 1000 aumentos del cisco activado con  $\text{ZnCl}_2$  a diferentes  $T_{act}$  (a) CZ5505, (b) CZ7355, (c) CZ8005 y (d) estructuras grafitizables [245].

La macroestructura de los carbones activados define en gran proporción el mecanismo de transporte y accesibilidad de moléculas a la estructura micro y mesoporosa y por tanto, delimita el aprovechamiento de las propiedades adsorbentes de los carbones activados (química superficial y propiedades texturales).

### 5.2.2 PROPIEDADES POROSAS Y SUPERFICIALES.

En la Figura 21, se muestran las isothermas de  $\text{N}_2$  a 77 K del cisco y el cuesco activados con KOH a diferentes  $T_{act}$  de 700, 800 y 850 °C, relaciones de impregnación ( $RI$ ) de 2/1 y 4/1 y velocidades de calentamiento ( $V_{cal}$ ) de 10 y 5 °C/min. Se observa que independiente de la materia prima (cisco o cuesco) y las diferentes condiciones de operación, el proceso de activación química con KOH generó materiales con isothermas Tipo I según la clasificación IUPAC, las cuales están dadas por sólidos esencialmente microporosos, que tienen generalmente superficies mesoporosas externas relativamente pequeñas [248]–[250]. Las isothermas de la Figura 21 presentan pequeños ciclos de histéresis, indicando la presencia de mesoporos muy estrechos tipo rendija o cónicos, que aumentan sutilmente conforme incrementa

la  $T_{act}$  desde 700 hasta 850 °C, la  $RI$  de 2/1 a 4/1 y disminuye la  $V_{cal}$  de 10 a 5 °C/min. Asimismo, se nota que la rodilla de las isothermas Tipo I es más gradual y menos respingada para el cisco de café que el cuesco de palma, específicamente, cuando la  $T_{act}$  incrementa, la  $RI$  aumenta desde 2/1 hasta 4/1 y la  $V_{cal}$  aumenta desde 5 hasta 10 °C/min. Por lo tanto, con  $RI$  de 4/1,  $T_{act}$  mayores de 800 °C y  $V_{cal}$  de 5 °C/min, se sintetizan materiales con distribuciones de tamaño de poro en un rango más amplio incluyendo microporos más anchos y mesoporos estrechos con anchos menores de 2.5 nm (rodilla gradual). Por otra parte, con  $RI$  de 2/1,  $T_{act}$  de 700 °C y  $V_{cal}$  de 10 °C/min, correspondientes a PK270010 y CK270010, se favorecen materiales con microporos estrechos de ancho menor a 1 nm (rodilla pronunciada o afilada), especialmente para el cuesco. [248]–[250]. El ligero incremento en el ciclo de histéresis y el cambio gradual de la rodilla o zona BET, están asociados a la aparición de micro y mesoporos de mayor tamaño en el carbón activado. Esta expansión del ancho de poros según reportes [46], [66], [221], [251], puede estar directamente relacionada con las reacciones de intercalación entre especies derivadas del KOH ( $K_2CO_4$ ,  $K_2O$ , etc.) y la estructura carbonosa, que generan un crecimiento del tamaño de la microporosidad por la formación de potasio metálico ( $K_{(s)}$ ) después de 700 °C.

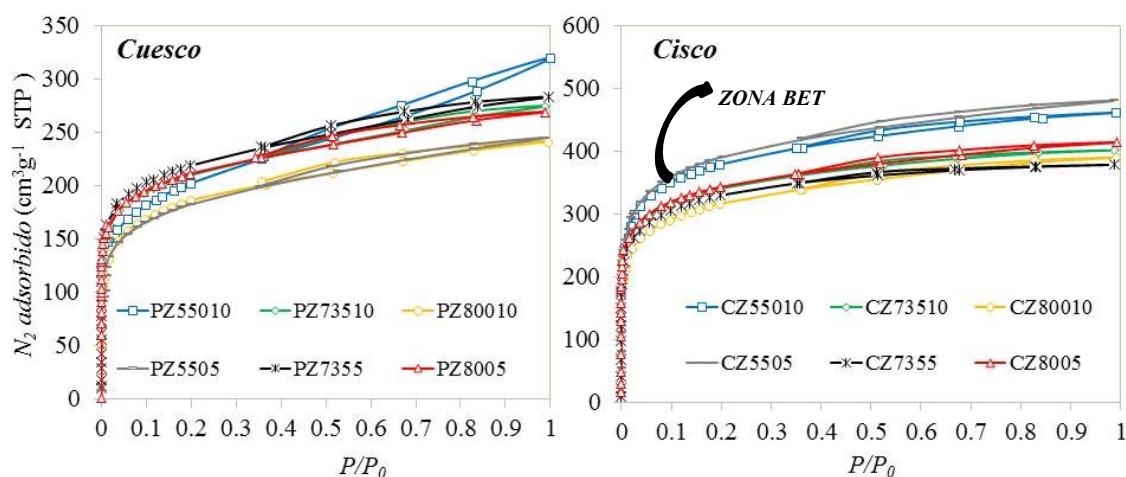


**Figura 21.** Adsorción/desorción de  $N_2$  A 77 K para carbonos activados con KOH.

En la Figura 22, se muestran las isothermas de  $N_2$  para el cisco y el cuesco activados con  $ZnCl_2$  a  $RI$  de 1/1 con  $T_{act}$  de 550, 735 y 800 °C y  $V_{cal}$  de 10 y 5 °C/min. El proceso con  $ZnCl_2$  desarrolló una estructura microporosa bien desarrollada con presencia de mesoporos, correspondiente a

una combinación de isothermas entre Tipo I y IV, debido a una cantidad determinada de  $N_2$  adsorbida en todo el rango de presión relativa (inclinación gradual de la rama de adsorción de la isoterma).

De igual forma que en la activación con KOH, las isothermas tienen ciclos de interés tipo H4, particulares de mesoporos tipo rendija o cónicos de tamaño mayores a 4 nm [248]–[250]. Además, cabe resaltar que el tamaño de los mesoporos de los materiales sintetizados a 550 °C y 10 °C/min, PZ55010 y CZ55010, disminuye conforme aumenta la  $T_{act}$ , efecto que se ve reflejado en la significativa reducción de la histéresis H4 de los demás carbones activados. Sin embargo, en la activación del cuesco con  $ZnCl_2$  a diferencia del proceso con KOH, el incremento de la  $T_{act}$  y la disminución de la  $V_{cal}$  favoreció la presencia de microporos aumentando la rodilla, y para el caso del cisco, generó mayor presencia de microporos de dimensiones inferiores a 0.6 nm debido a la reducción de la zona BET o rodilla [248]–[250]. Por lo tanto, mediante la activación con  $ZnCl_2$  se produce un efecto contrario sobre el desarrollo de la estructura micro y mesoporosa de los carbones activados en comparación con el KOH, presentando un encogimiento de poros conforme aumenta la  $T_{act}$  para el cuesco (PZ55010 → PZ73510 → PZ80010) y el cisco (CZ55010 → CZ73510 → CZ80010). La contracción del poro para la activación con  $ZnCl_2$ , está generalmente asociada a la temperatura de ebullición del agente activante a  $T_{act}$  superiores a 730 °C [252]. Esto promueve la volatilización de la sal de zinc de la estructura porosa de los carbones activados, implicando la reorientación de la estructura gráfica y contracción del ancho de micro y mesoporos generados alrededor de 550 °C [64], [177], temperatura en la cual se reportan las mayores  $S_{BET}$  [20], [44], [151].



**Figura 22.** Adsorción/desorción de  $N_2$  para carbones activados con  $ZnCl_2$ .

En la Tabla 10, se presenta la consolidación de las propiedades texturales como el  $S_{BET}$ ,  $V_{micro}$ ,  $V_{meso}$ ,  $V_T$  y  $D_p$  determinadas a partir de las isothermas de  $N_2$  para todos los carbones activados con KOH. Se observa que la activación con KOH, presentó rangos de  $S_{BET}$  para el cisco de café entre 835 y 1622  $m^2/g$ , y para el cuesco de palma entre 1029 y 1922  $m^2/g$ , respectivamente. Los

carbones activados con mayores  $S_{BET}$  fueron obtenidos a 800 °C, con una  $RI$  de 2/1 y 10 °C/min, lo cual corresponde a CK280010 (1922 m<sup>2</sup>/g) y PK280010 (1622 m<sup>2</sup>/g). Un mayor desarrollo superficial de la muestra CK280010 puede ser atribuido a una mayor presencia de grupos funcionales y a la estructura inicial del cisco de café en comparación con el cuesco de palma [104]. Por otra parte, en términos del rendimiento ( $R$ ) obtenido en la activación con KOH, los rangos para el cisco de café y cuesco de palma se encuentran entre 2.7 – 9.6 % y 3.8 – 19.3 %, respectivamente. El cisco de café presentó rendimientos inferiores respecto al cuesco de palma para las mismas condiciones de activación.

**Tabla 10.** Propiedades texturales de carbones activados a partir del cuesco de palma africana y cisco de café con KOH.

Materia prima	$T_{act}$ (°C)	$RI$	$V_{cal}$ (°C/min)	Código	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{micro}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{meso}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$\rho_{real}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_T$ (cm <sup>3</sup> /g)	$D_p$ (nm)	$R$ (%)	
Cuesco de palma	700	2/1	10	PK270010	1074	0.44	0.03	1.55	0.47	1.3	19.3	
				PK280010	1622	0.68	0.09	1.57	0.77	1.7	15.4	
				<b>*PK280010</b>	<b>1541±57</b>	<b>0.67</b>	<b>0.09</b>	<b>1.47</b>	<b>0.76</b>	<b>1.9</b>	<b>14.0</b>	
	850			PK285010	1467	0.62	0.10	1.51	0.72	1.6	8.6	
	700	2/1	5	PK27005	1056	0.43	0.03	1.57	0.46	1.2	16.0	
				PK28005	1590	0.66	0.06	1.77	0.72	1.5	12.5	
				<b>*PK28005</b>	<b>1440±11</b>	<b>0.61</b>	<b>0.05</b>	<b>1.88</b>	<b>0.66</b>	<b>1.5</b>	<b>12.2</b>	
				850	PK28505	1557	0.64	0.12	1.63	0.76	1.5	8.5
				700	PK470010	1021	0.41	0.04	1.39	0.45	1.1	18.3
				800	4/1	10	PK480010	1504	0.63	0.10	1.42	0.73
	850			<b>*PK480010</b>	<b>1467±26</b>	<b>0.62</b>	<b>0.10</b>	<b>1.57</b>	<b>0.72</b>	<b>1.6</b>	<b>11.3</b>	
	850			PK485010	1276	0.56	0.12	1.42	0.68	2.0	5.7	
700	4/1	5	PK47005	1115	0.46	0.03	1.60	0.50	1.5	15.6		
			PK48005	908	0.40	0.08	1.61	0.48	1.9	9.6		
			<b>*PK48005</b>	<b>855±37</b>	<b>0.39</b>	<b>0.07</b>	<b>1.78</b>	<b>0.46</b>	<b>1.9</b>	<b>8.5</b>		
			850	PK48505	835	0.34	0.07	1.28	0.41	1.8	3.8	
			700	CK270010	1029	0.41	0.04	1.95	0.45	1.04	9.6	
			800	2/1	10	CK280010	1922	0.80	0.10	1.57	0.9	1.50
850			<b>*CK280010</b>	<b>1954±23</b>	<b>0.81</b>	<b>0.099</b>	<b>1.58</b>	<b>0.91</b>	<b>1.50</b>	<b>6.1</b>		
850			CK285010	1520	0.64	0.08	1.78	0.72	1.69	6.8		
Cisco de café	700	2/1	5	CK27005	1122	0.46	0.05	1.62	0.51	1.28	8.8	
				CK28005	1321	0.54	0.07	1.79	0.61	1.56	6.2	
				<b>*CK28005</b>	<b>1367±33</b>	<b>0.55</b>	<b>0.066</b>	<b>1.59</b>	<b>0.61</b>	<b>1.58</b>	<b>5.3</b>	
	850	CK28505	1683	0.71	0.16	1.64	0.86	1.66	5.8			
	700	CK470010	1577	0.66	0.06	1.08	0.72	1.55	5.1			
	800	4/1	10	CK480010	1698	0.73	0.13	1.14	0.86	1.94	4.2	
	850			<b>*CK480010</b>	<b>1709±8</b>	<b>0.72</b>	<b>0.13</b>	<b>1.22</b>	<b>0.85</b>	<b>1.61</b>	<b>5.2</b>	
	850			CK485010	1650	0.72	0.19	1.00	0.91	1.96	2.7	
	700	CK47005	1507	0.64	0.16	1.18	0.8	1.877	3.6			
	800	4/1	5	CK48005	1525	0.62	0.16	1.08	0.78	1.78	2.8	
	850			<b>*CK48005</b>	<b>1452±52</b>	<b>0.62</b>	<b>0.16</b>	<b>1.17</b>	<b>0.78</b>	<b>1.78</b>	<b>3.3</b>	
	850			CK48505	1437	0.60	0.15	0.94	0.75	1.70	1.9	

\*Réplicas o repeticiones en los puntos centrales de  $T_{act}$  en cada  $RI$  y  $V_{cal}$  para el cisco y cuesco.

En la Tabla 11 se presentan todas las propiedades texturales determinadas a partir de las isotermas de N<sub>2</sub> mostradas en la Figura 21 para los carbones activados con ZnCl<sub>2</sub>. Se evidencia que la activación de cisco de café con ZnCl<sub>2</sub> presentó las mayores  $S_{BET}$ , entre 1127 y 1417 m<sup>2</sup>/g frente a 612 y 767 m<sup>2</sup>/g correspondientes a los carbones activados a partir del cuesco de palma. Además, los rangos del rendimiento obtenido en la activación con ZnCl<sub>2</sub> fueron menores para el caso del cisco de café entre 34.48 y 43.49 % respecto al cuesco de palma entre 41.85 y 53.25 %. Por otra parte, los rendimientos para la activación con KOH fueron menores respecto a los rendimientos con ZnCl<sub>2</sub>. Esto se debe al carácter deshidratante del ZnCl<sub>2</sub> que promueve una activación que no consume el carbón de la materia prima a diferencia del KOH que consume la matriz carbonosa por su carácter oxidativo.

En cuanto a las propiedades texturales en función de los agentes activantes, se observan que para la activación con KOH se obtienen prácticamente el doble de  $V_{micro}$  y  $V_T$  respecto a la activación con ZnCl<sub>2</sub>. Estas diferencias se hacen más pronunciadas para el cuesco en comparación con el cisco. En cuanto al ancho medio de microporos, el cuesco activado con ZnCl<sub>2</sub> presentó mayor  $D_p$  respecto al cisco activado con ZnCl<sub>2</sub>. Las propiedades porosas y superficiales concuerdan con las observaciones morfológicas, texturales y superficiales hechas por otros autores [51], [221], ya que el  $S_{BET}$  de los carbones activados con KOH es mayor que los carbones activados con ZnCl<sub>2</sub> como se contrasta en las Tablas 10 y 11, respectivamente.

**Tabla 11.** Propiedades texturales de carbones activados a partir del cuesco de palma africana y cisco de café con ZnCl<sub>2</sub> a  $RI$  de 1/1.

<i>Materia prima</i>	$T_{act}$ (°C)	$V_{cat}$ (°C/min)	Código	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{micro}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{meso}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$\rho_{real}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_T$ (cm <sup>3</sup> /g)	$D_p$ (nm)	$R$ (%)
Cuesco de palma	550	10	PZ55010	675	0.29	0.16	1.60	0.45	1.93	53.2
			PZ73510	716	0.30	0.09	1.81	0.39	1.64	45.8
			<b>*PZ73510</b>	<b>767±36</b>	<b>0.31</b>	<b>0.09</b>	<b>1.93</b>	<b>0.40</b>	<b>1.66</b>	<b>47.0</b>
	800		PZ80010	629	0.27	0.07	1.87	0.34	1.50	44.4
	550	5	PZ5505	612	0.25	0.09	1.62	0.35	1.72	52.3
			PZ7355	746	0.32	0.09	1.80	0.41	1.66	43.3
			<b>*PZ7355</b>	<b>710±25</b>	<b>0.32</b>	<b>0.07</b>	<b>1.77</b>	<b>0.39</b>	<b>1.63</b>	<b>45.4</b>
	800		PZ78005	718	0.30	0.08	1.89	0.38	1.55	41.8
	Cisco de café	550	10	CZ55010	1417	0.55	0.10	1.66	0.65	1.74
CZ73510				1169	0.50	0.06	1.77	0.56	1.72	35.9
<b>*CZ73510</b>				<b>1163±4</b>	<b>0.49</b>	<b>0.08</b>	<b>1.77</b>	<b>0.57</b>	<b>1.61</b>	<b>35.9</b>
800			CZ80010	1076	0.49	0.06	1.87	0.55	1.63	34.5
550		5	CZ5505	1324	0.57	0.11	1.63	0.68	1.79	42.3
			CZ7355	1127	0.48	0.06	1.83	0.54	1.72	34.8
			<b>*CZ7355</b>	<b>1127±0</b>	<b>0.48</b>	<b>0.05</b>	<b>1.74</b>	<b>0.54</b>	<b>1.71</b>	<b>34.7</b>
800			CZ8005	1147	0.48	0.06	1.84	0.54	1.67	34.5

\*Réplicas o repeticiones en los puntos centrales de  $T_{act}$  en cada  $RI$  y  $V_{cat}$  para el cisco y cuesco.

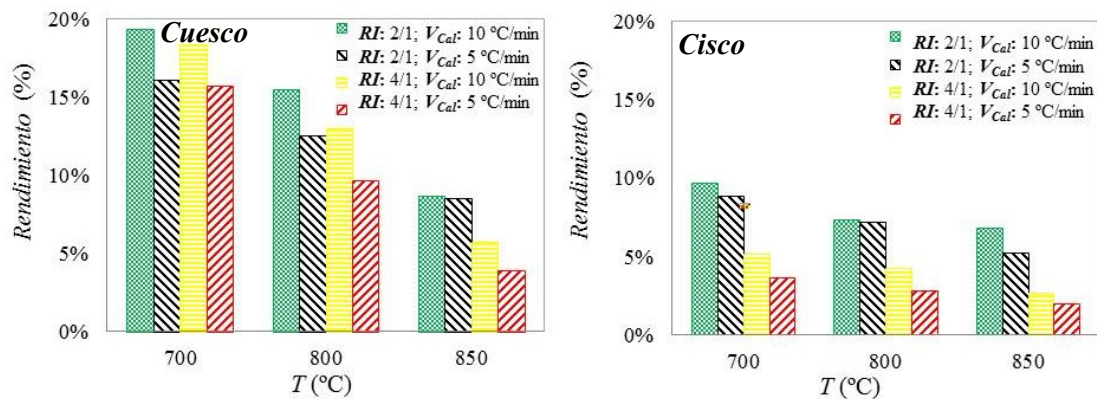
Por otra parte, comparando las repeticiones en los niveles centrales de  $T_{act}$  en cada  $V_{Cal}$  (puntos asterisco) y los puntos originales mostrados en las Tablas 10 y 11, se observa que la mayor diferencia del  $S_{BET}$  entre la primera repetición y su respectiva replica central, no sobrepasa 106  $m^2/g$  correspondiente al 10% de diferencia. Esto indica que los experimentos en todos los niveles de  $T_{act}$  y  $RI$  a las diferentes  $V_{Cal}$ , son reproducibles debido a la estandarización del proceso de elaboración de carbón activado y reducción del error experimental mediante el control y monitoreo de cada una de las etapas [236].

### 5.2.3 INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE ACTIVACIÓN SOBRE LAS PROPIEDADES TEXTURALES Y POROSAS DE LOS CARBONES ACTIVADOS.

En esta sección se presenta para el proceso de activación con KOH y  $ZnCl_2$ , el efecto que tienen las variables operativas  $T_{act}$ ,  $V_{Cal}$  y  $RI$ , sobre las propiedades texturales y desarrollo poroso del cisco de café y el cuesco de palma africana.

#### 5.2.3.1 ACTIVACIÓN CON KOH.

En la Figura 23, se observa el efecto de la  $T_{act}$  sobre el rendimiento obtenido con la activación con KOH a  $V_{Cal}$  de 5 y 10  $^{\circ}C/min$  y  $RI$  de 2/1 y 4/1. Se observa que el rendimiento disminuye conforme aumenta la  $T_{act}$  y la  $RI$  desde 2/1 hasta 4/1, en mayor proporción para el cisco que para el cuesco, gracias a la conformación y dureza proporcionada a la composición elemental y lignocelulósica [8], [26], [43], [104], [253]. Por otra parte, se aprecia que el incremento de la  $V_{Cal}$  tiene un efecto positivo sobre el rendimiento del proceso, ya que se obtuvieron mayores rendimientos a diferentes  $T_{act}$  (700, 800 y 850  $^{\circ}C$ ) y  $RI$  (2/1 y 4/1). Esto es atribuido a un menor avance de la reacción de activación entre el KOH y la materia prima por utilizar una  $V_{Cal}$  de 10  $^{\circ}C/min$  [251].



**Figura 23.** Efecto de la  $T_{act}$  sobre rendimiento de carbones activados con  $V_{Cal}$  de 10 y 5  $^{\circ}C/min$  y  $RI$  de 2/1 y 4/1.



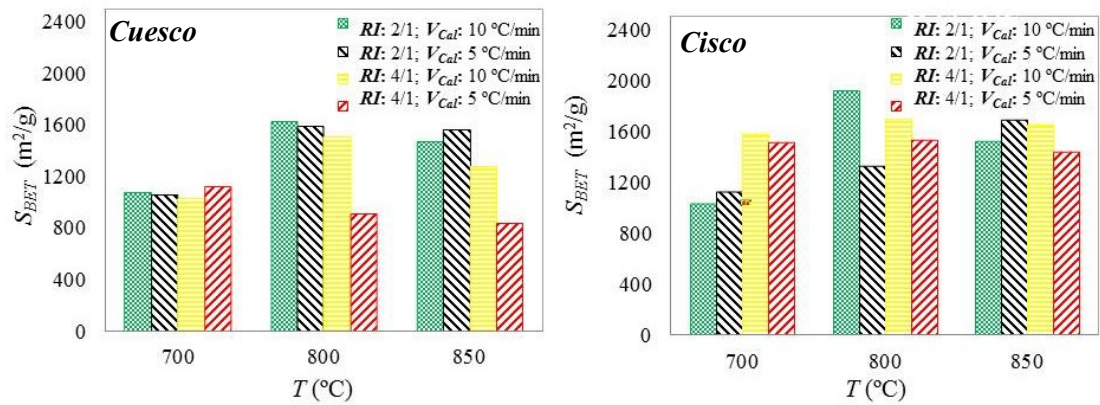
En la Figura 24, se muestra el efecto de la  $T_{act}$  sobre el  $S_{BET}$  obtenida con KOH a  $V_{Cal}$  de 10 y 5 °C/min y  $RI$  de 2/1 y 4/1. Se observa que la  $T_{act}$  tiene un efecto positivo sobre  $S_{BET}$  hasta los 800 °C para ambas materias primas, al incrementar más la temperatura se evidencia una influencia negativa de la  $T_{act}$  sobre  $S_{BET}$ , debido a que ésta disminuye para la mayoría de los carbones activados.

El aumento de  $S_{BET}$  hasta 800 °C, está asociado a la contribución de reacciones secundarias o de gasificación a  $T_{act}$  mayores de 700 °C por la desorción de los complejos oxigenados provenientes de las materias primas o la descomposición del KOH en  $K_2CO_3$ ,  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ , etc. Además, el aumento del  $S_{BET}$  conforme aumenta la  $T_{act}$  hasta 800 °C según reportes [23], [39], [153]–[155], [220], [254], [255], es el segundo paso en el mecanismo de activación con KOH, y es el encargado del desarrollo y refinación de la red estructural microporosa generada a 400 °C, gracias a las reacciones redox entre el KOH en la estructura carbonosa natural.

Por otra parte, se puede observar que con una  $T_{act}$  de 700 °C, se promueve el  $S_{BET}$  al aumentar la  $RI$  de 2/1 a 4/1 y disminuir la  $V_{Cal}$  a 5 °C/min para el cisco en relación con el cuesco. Eso se debe por la mayor cantidad de KOH susceptible a reaccionar con la materia prima y el control del avance de la reacción a una  $T_{act}$  de 700 °C. Para una  $T_{act}$  de 800 °C, tanto la disminución de la  $V_{Cal}$  como el aumento de la  $RI$  tuvieron un efecto negativo sobre el  $S_{BET}$  de la mayoría de los carbones activados, debido a un calentamiento más lento al disminuir la  $V_{Cal}$  que posibilita mayor activación en el proceso de calentamiento entre diversas especies derivadas del KOH y la materia prima [8], [16], [44], [149]. Los diversos comportamientos observados para el  $S_{BET}$  conforme aumenta la  $T_{act}$ , están directamente relacionados a la distribución de unidades lignocelulósicas de las materias primas (hemicelulosa, celulosa y lignina) [256] y a la alta interacción entre condiciones estequiométricas ( $RI$ ) y de activación utilizadas ( $T_{act}$ ,  $V_{Cal}$ ) [23], [39], [153]–[155], [220], [254], [255].

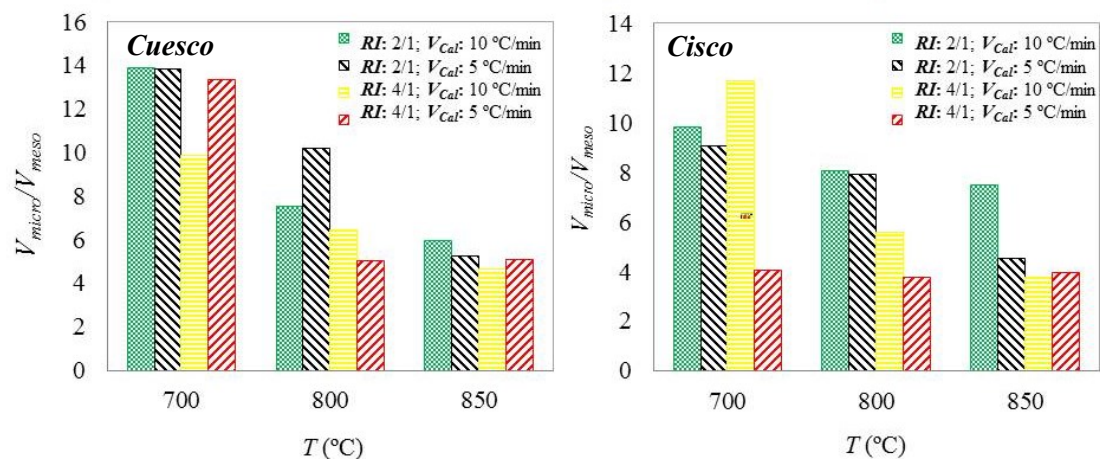
Además, cabe resaltar que para  $T_{act}$  de 850 °C, se observaron leves incrementos en el  $S_{BET}$  de los carbones activados con  $RI$  de 2/1 cuando se disminuyó la  $V_{Cal}$ . Todo lo contrario, ocurrió con  $RI$  de 4/1, puesto que el  $S_{BET}$  disminuyó al reducir la  $V_{Cal}$  del tratamiento térmico por favorecer un mayor avance de las reacciones de activación al tener un proceso de calentamiento más lento.

Adicionalmente, mientras la  $RI$  incrementa desde 2/1 hasta 4/1, conservando cualquier  $V_{Cal}$  y a  $T_{act}$  de 800 y 850 °C, el proceso de activación con KOH en ambas materias primas no afectó significativamente el valor de  $S_{BET}$ . Estos resultados pueden estar sujetos a la culminación de la reacción de activación con KOH a causa de la formación de potasio metálico, que implica el crecimiento y expansión de microporos [16], [21], [44], [149], [151].



**Figura 24.** Efecto de la  $T_{act}$  sobre el área superficial específica ( $S_{BET}$ ) de carbones activados con  $V_{Cal}$  de 10 y 5 °C/min y  $RI$  de 2/1 y 4/1.

En la Figura 25, se presenta la influencia de la  $T_{act}$  sobre la relación entre el volumen de microporos y volumen de mesoporos ( $V_{micro}/V_{meso}$ ) de los carbones activados a  $V_{Cal}$  de 10 y 5 °C/min y  $RI$  de 2/1 y 4/1. Independiente de la materia prima y la  $RI$  utilizada, se observa que  $V_{micro}/V_{meso}$  disminuye cuando la  $T_{act}$  crece desde 700 hasta 850 °C, demostrando así, un efecto negativo de la  $T_{act}$  sobre el  $V_{micro}$  y un efecto positivo sobre el  $V_{meso}$ . Los resultados anteriores concuerdan con lo encontrado por Molina-Sabio y Rodríguez-Reinoso [44], puesto que los carbones activados con KOH a 500 y 700 °C tienen una porosidad inferior en relación con los activados a 800 °C. Esto suele atribuirse según algunos autores [16], [44], [149], [151], a la formación de potasio metálico a 800 °C por reacciones de intercalación entre el carbono de la materia prima y las especies del potasio ( $K_2CO_3$ ,  $K_2O$ ), que dan como resultado un ensanchamiento y expansión de los poros.



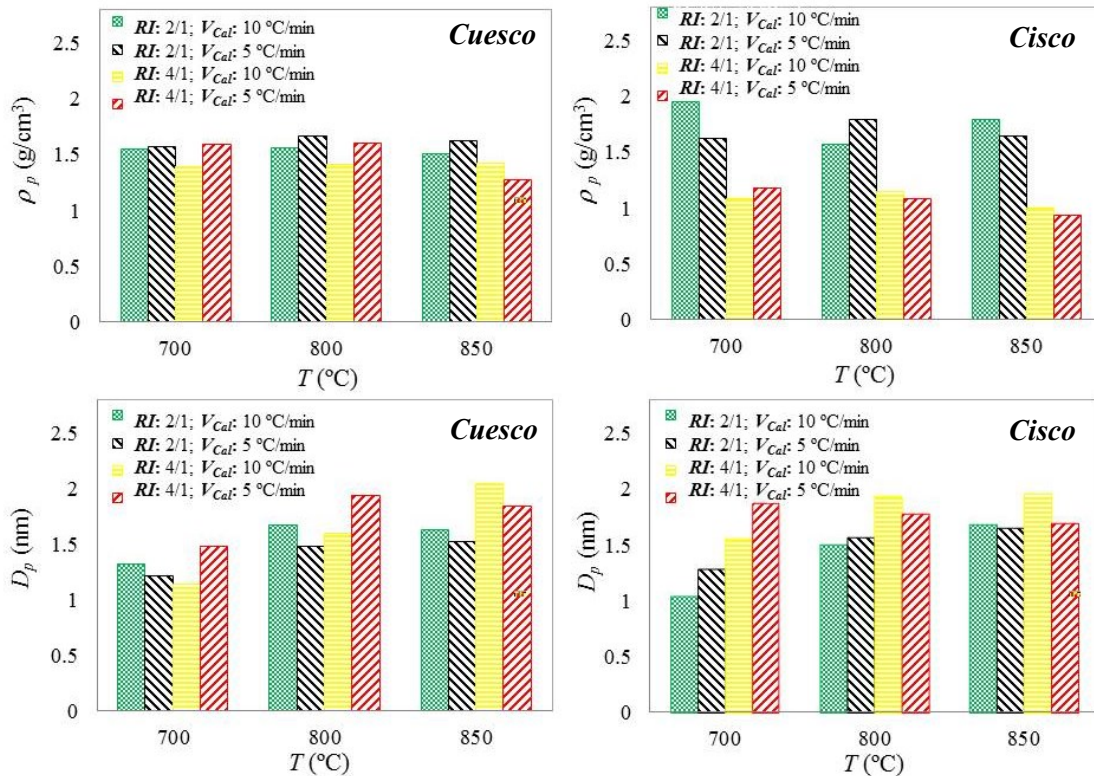
**Figura 25.** Efecto de la  $T_{act}$  sobre el volumen de microporos ( $V_{micro}$ ) y volumen de mesoporos ( $V_{meso}$ ) de carbones activados con  $V_{Cal}$  de 10 y 5 °C/min y  $RI$  de 2/1 y 4/1.

Para el caso de la  $V_{Cal}$ , no se observó una influencia clara sobre el  $V_{micro}$  cuando la  $V_{Cal}$  incrementó desde 5 hasta 10 °C/min para ambas materias primas. En cuanto a la influencia de la

$RI$  para un mismo nivel de  $T_{act}$  (700, 800 y 850 °C), no se evidencia una tendencia general del desarrollo de mesoporos al incrementar la  $RI$  de 2/1 a 4/1, en comparación con la influencia que tiene la  $T_{act}$  sobre los mismos. Estos resultados concuerdan con el comportamiento evidenciado por Viswanathan B y col., [149], ya que al incrementar la  $RI$  no se produjo una mesoporosidad significativa en los carbones activados con KOH como en el caso del aumento de la  $T_{act}$ . Según Viswanathan B [149] y otros autores [23], [39], [46], [149], [153]–[155], [220], [254], [255], esto se debe a que el crecimiento de los microporos hasta el orden de los mesoporos para la activación con KOH, se promueve por la  $T_{act}$  que implica la ampliación del poro por intercalación de potasio metálico en el recurso carbonoso.

En la Figura 26, se presenta el efecto de la  $T_{act}$  sobre la densidad real ( $\rho_p$ ) y el ancho medio de microporos ( $D_p$ ). Se observa para ambas materias primas, que el  $D_p$  incrementa conforme aumenta la  $T_{act}$ , incrementa la  $RI$  y disminuye la  $V_{Cal}$ . Estos resultados según varios autores [24], [256]–[258], sugieren que a  $T_{act}$  mayores de 800 °C y procesos de calentamiento más lentos a  $V_{Cal}$  de 5 °C/min, se promueve el ensanchamiento de poros, puesto que el KOH fundido reacciona con átomos de carbono implicando apertura de poros cerrados y expansión de la micro estructura obteniendo un mayor  $D_p$ .

En términos de la  $\rho_p$  de los carbones activados, se observa para el caso del cuesco una  $\rho_p$  prácticamente constante conformé aumenta la  $T_{act}$ , la  $V_{Cal}$  y la  $RI$ . Por otra parte, la  $\rho_p$  de los carbones activados, a partir del cisco presentó mayores variaciones cuando aumentó la  $RI$  desde 2/1 hasta 4/1. La disminución de la  $\rho_p$  a  $RI$  4/1 y  $T_{act}$  superiores a 700 °C, se encuentra directamente relacionada con el consumo de la microestructura carbonosa, para la generación de leves incrementos en la mesoporosidad. Además, el aumento de la  $\rho_p$  a  $RI$  2/1 y  $T_{act}$  mayores, puede estar asociado a la reestructuración del carbón activado y formación de microcristales de grafito, debido a la desorción de complejos oxigenados y posterior aromatización de la matriz carbonosa a altas temperaturas [47], [56], [57], [251].



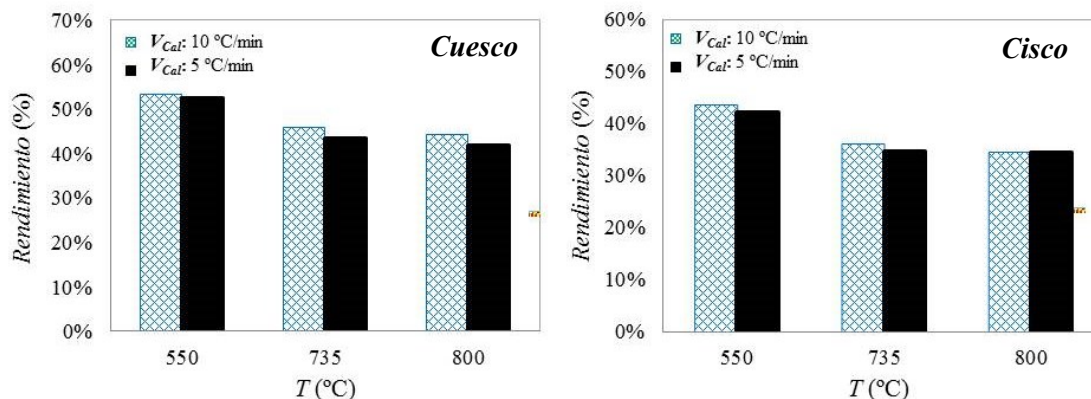
**Figura 26.** Efecto de la  $T_{act}$  sobre el ancho medio de microporos ( $D_p$ ) y densidad real ( $\rho_p$ ) de carbones activados con  $V_{Cat}$  de 10 y 5 °C/min y  $RI$  de 2/1 y 4/1.

### 5.2.3.2 ACTIVACIÓN CON $ZnCl_2$ .

En esta sección se presenta el efecto de la  $T_{act}$  y  $V_{Cat}$  del proceso de activación con  $ZnCl_2$  sobre las propiedades texturales y porosas del cisco de café y el cuesco de palma. El efecto de la  $RI$  sobre las propiedades texturales no fue evaluado debido a que se seleccionó una sola  $RI$  de 1/1 tal y como se muestra en el diseño exploratorio, Tabla 7.

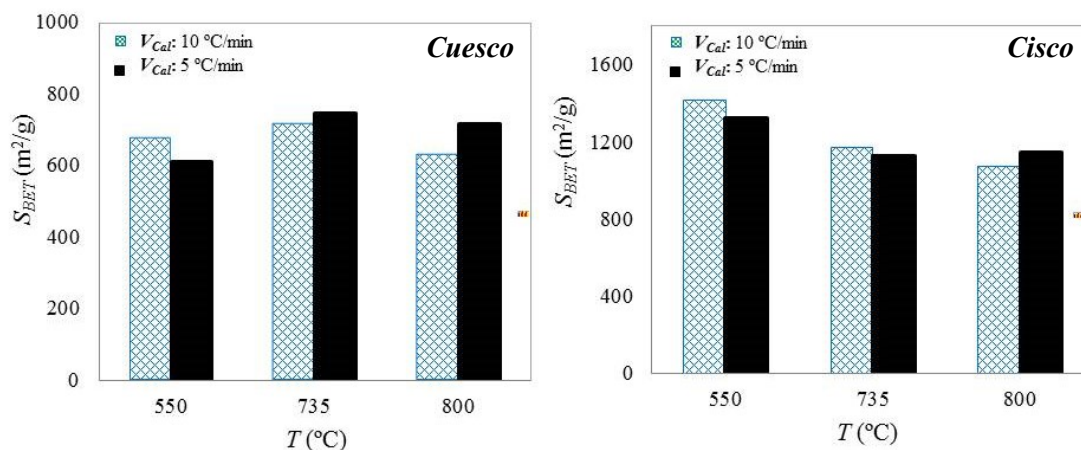
En la Figura 27, se presenta la influencia de la  $T_{act}$  a diferentes  $V_{Cat}$  de 10 y 5 °C/min sobre el rendimiento. El rendimiento del proceso de activación estuvo alrededor de 45% a diferencia de la activación con  $KOH$ , la cual presentó rendimientos inferiores del 20%. Estas diferencias se encuentran asociadas a la naturaleza deshidratante del  $ZnCl_2$ , el cual inhibe o reduce las emisiones de material volátil en forma de alquitranes por modificación del mecanismo de carbonización de la materia prima, implicando un mayor rendimiento en el carbonizado y una disminución en la temperatura y tiempo de activación [16], [21], [44], [64], [104], [149], [151]. En cuanto a las diferencias en el rendimiento alcanzado por el cisco y el cuesco bajo condiciones de proceso similares, en la Figura 27 se observa que los mayores rendimientos fueron obtenidos por el cuesco en vez del cisco. Estos resultados pueden ser atribuidos a la naturaleza deshidratante del  $ZnCl_2$  y las mayores cantidades de carbono (Tabla 1) y lignina (Tabla 9) del cuesco respecto al cisco de café [50], [66], [241], [244]. Además, se observa que el rendimiento del proceso con  $ZnCl_2$  tiende a disminuir conforme aumenta la  $T_{act}$

independientemente de la materia prima y la  $V_{Cal}$  utilizadas. Esta reducción del rendimiento o de la masa final obtenida, posiblemente se debe a la eliminación de los grupos funcionales oxigenados remanentes en el carbón activado y cuya desorción se produce a  $T_{act}$  mayores de 550 °C, Figura 7.



**Figura 27.** Influencia de la  $T_{act}$  sobre el rendimiento de carbones activados con  $ZnCl_2$  a  $RI$  de 1/1 y diferentes  $V_{Cal}$ .

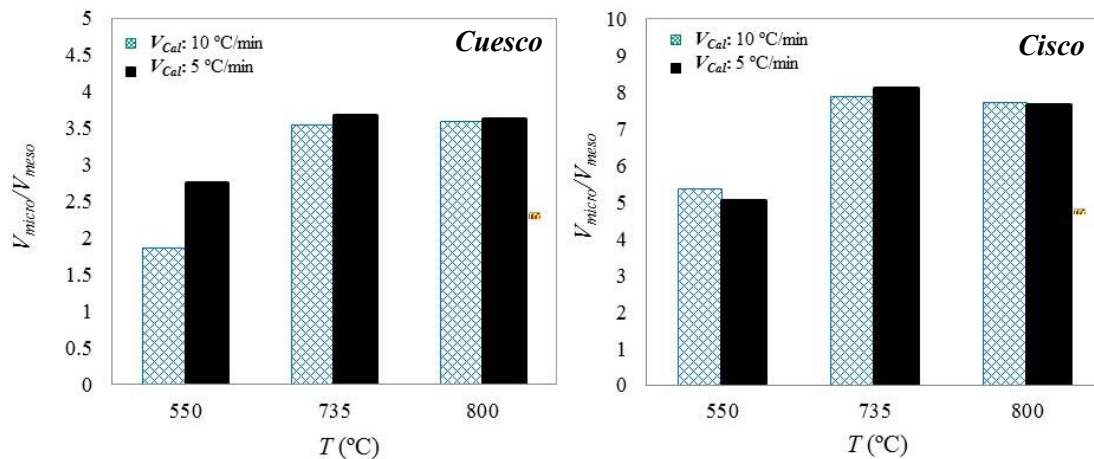
En la Figura 28, se presenta la influencia de la  $T_{act}$  a diferentes  $V_{Cal}$  de 10 y 5 °C/min sobre el  $S_{BET}$ . Se evidencia que la mayor  $S_{BET}$  para este proceso (1416 m<sup>2</sup>/g) fue desarrollada por el cisco activado a 550 °C y 10 °C/min (CZ55010). Estos resultados suelen estar asociados a la composición lignocelulósica y a una mayor cantidad de grupos funcionales oxigenados –OH y C=O en la materia prima, lo cual sugiere que el cisco es un recurso más susceptible al desarrollo textural y superficial mediante agentes deshidratantes frente al cuesco. Comparando el cisco y el cuesco, se observa un efecto adverso sobre el  $S_{BET}$  conforme aumenta la  $T_{act}$  desde 550 hasta 800 °C para el cisco a diferencia del cuesco, el cual presentó un máximo de  $S_{BET}$  alrededor del punto de ebullición del  $ZnCl_2$  (735 °C) y un decrecimiento de esta propiedad posterior a esta  $T_{act}$ . La disminución del  $S_{BET}$  conforme aumenta la temperatura según reportes [49], [64], [147], [148], [177], [259], se debe a la volatilización de los complejos de zinc que promueven la contracción del poro del carbón activado y en consecuencia la restructuración del carbón activado a carbón con mayor orientación o cristalinidad (carbón grafitico) [64].



**Figura 28.** Influencia de la  $T_{act}$  sobre el  $S_{BET}$  de carbones activados con  $ZnCl_2$  a  $RI$  de 1/1 y diferentes  $V_{Cal}$ .

En el caso del cuesco el  $S_{BET}$  presentó un máximo del desarrollo superficial a la temperatura de 735 °C a ambas velocidades de calentamiento, este comportamiento puede estar asociado al mayor contenido de lignina y una mayor ebullición del  $ZnCl_2$  a 735 °C respecto a 550 °C, que implica una eliminación de complejos oxigenados a mayores velocidades de desorción desde el precursor [51], [177]. La disminución de la  $S_{BET}$  a temperaturas mayores a 735 °C puede estar asociado a la reorganización de la estructura porosa en carbono grafítico por reacciones de aromatización y disminución del ancho de poros principalmente por la volatilización de la sal de zinc [49], [64], [147], [148], [177].

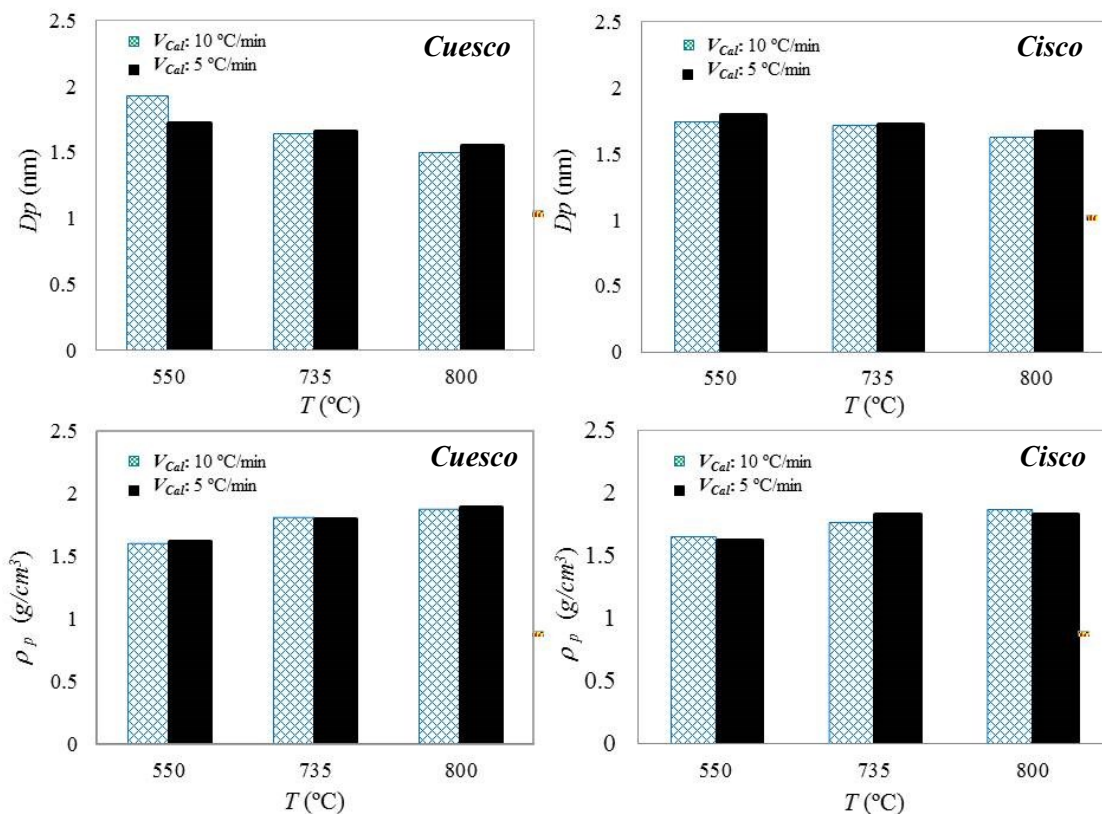
En las Figuras 29 y 30, se presenta el efecto que tiene la  $T_{act}$  y la  $V_{Cal}$  sobre la estructura microporosa expresada como  $V_{micro}/V_{meso}$  y en la contracción o disminución del ancho medio de microporos ( $D_p$ ), respectivamente. En estas figuras se observa que a 550 °C se obtuvo un mayor desarrollo de mesoporos hasta 735 °C para ambas materias primas, Figura 29. Por lo tanto, es evidente que para ambas materias primas, los mayores cambios en el  $V_{micro}$  y  $V_{meso}$ , fueron obtenidos cuando la  $T_{act}$  aumentó desde 550 hasta 735 °C, probablemente por la culminación de las reacciones de carbonización/deshidratación y la volatilización de los complejos de zinc conforme aumenta la  $T_{act}$  [55], [165], [177], [260]. Además,  $T_{act}$  mayores a 550 °C según reportes acerca del tema [51], [221], [222], [261], favorecen reacciones de aromatización del carbón, desorción de volátiles y ebullición del  $ZnCl_2$  desde el carbón activado que no generan cambios sustanciales en la materia prima.



**Figura 29.** Influencia de la  $T_{act}$  sobre  $V_{micro}/V_{Meso}$  de carbonos activados con  $ZnCl_2$  a  $RI$  de 1/1 y diferentes  $V_{Cal}$ .

La Figura 30, muestra el efecto de la  $T_{act}$  sobre el ancho medio de microporos ( $D_p$ ) y la densidad ( $\rho_p$ ) de los carbonos activados obtenidos a diferentes  $V_{cal}$ . La  $\rho_p$  de los carbonos activados con  $ZnCl_2$  presentó un comportamiento similar para ambas materias primas, ya que la  $\rho_p$  tuvo un rango de valores entre 1.5 y 2 g/cm<sup>3</sup> con leves incrementos conforme aumenta la  $T_{act}$ . En cuanto a la  $V_{Cal}$ , no se observó ningún efecto de las  $V_{Cal}$  sobre el  $D_p$  y la  $\rho_p$  para ambos precursores.

Respecto al  $D_p$  se observa que para el cuesco a diferencia del cisco, esta propiedad disminuye conforme aumenta la  $T_{act}$  y decrece la  $V_{Cal}$ . Además, comparando el comportamiento del  $V_{micro}/V_{meso}$  y el  $D_p$ , Figura 29 y 30, respectivamente, se podría afirmar que el aumento de  $V_{micro}/V_{meso}$  está asociado a la disminución del  $D_p$  y a la reestructuración del carbón activado a carbón grafitico con mayor orientación o cristalinidad [64]. Los resultados para el  $D_p$  y la  $\rho_p$  según estudios previos [47], [56], [57], [251], están directamente relacionados a la reestructuración del carbón activado y formación de microcristales de grafito, debido a la desorción de complejos oxigenados y aromatización de la matriz carbonosa a altas temperaturas. Todos los resultados anteriormente mencionados, concuerdan con los resultados morfológicos de los carbonos activados.



**Figura 30.** Influencia de la  $T_{act}$  sobre  $D_p$  y  $\rho_p$  de carbones activados con  $ZnCl_2$  a  $RI$  de 1/1 y diferentes  $V_{Cal}$ .

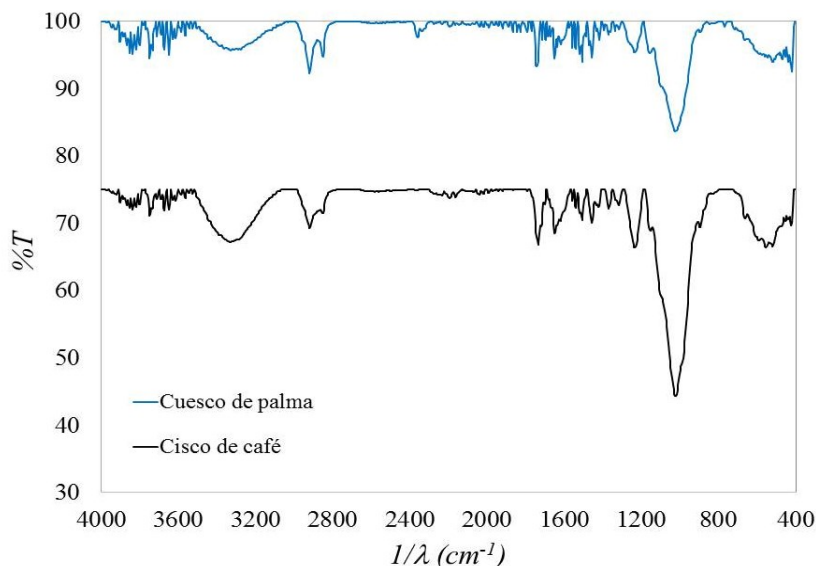
#### 5.2.4 PROPIEDADES QUÍMICAS DE LOS CARBONES ACTIVADOS.

En esta sección se describen el cambio de la química superficial de los carbones activados con  $KOH$  y  $ZnCl_2$ , junto con el efecto que tiene las condiciones de activación ( $T_{act}$ ,  $V_{Cal}$  y  $RI$ ). La técnica de Espectroscopia Infrarroja (IR) se implementó para identificar la presencia de grupos funcionales en los carbones activados de forma cualitativa, y la Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS - por sus siglas en inglés) se utilizó para el análisis cuantitativo de los grupos superficiales oxigenados y nitrogenados.

En la Figura 31, se observan los espectros IR de los precursores, cuesco y el cisco, respectivamente. Estos espectros son característicos de compuestos lignocelulósicos, donde se evidencia la presencia de una banda amplia entre  $3000$  y  $3640\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a enlaces  $-OH$  (fenólicos), la aparición de bandas alrededor de  $2910\text{ cm}^{-1}$  corresponde a enlaces  $-CH_3$  o  $-CH_2-$  de tipo alifático, bandas entre  $1550 - 1680\text{ cm}^{-1}$  a enlaces  $C=O$  (carbonilos), entre  $1160 - 1370\text{ cm}^{-1}$  y  $1675 - 1790\text{ cm}^{-1}$  características de grupos lactonas y alrededor de  $1240\text{ cm}^{-1}$  se observa la presencia de enlaces  $-C-O-C-$  (éter y anhídridos) característicos de materiales orgánicos como celulosa, hemicelulosa y lignina [104]. La presencia de grupos carbonilos ocultan las vibraciones correspondientes a los grupos aromáticos debido a su ancho de banda e intensidad. Además, se logra apreciar la presencia de las bandas del enlace  $O-H$ , anhídridos,  $C-$



O y carbonatos alrededor de  $1035\text{ cm}^{-1}$  tanto para el cuesco de palma como para el cisco de café. La semejanza entre ambos espectros, puede deberse a la similitud de los materiales estudiados, ya que al ser tejidos vegetales que constituyen las cáscaras del fruto de café y el cuesco de palma africana, tienen composiciones y grupos funcionales semejantes [262], [263].



**Figura 31.** Espectros IR de las materias primas cisco de café y cuesco de palma.

Las señales en el espectro del cisco de café son moderadamente más intensas en comparación con el cuesco de palma, lo cual lleva a concluir que el cisco de café tiene mayor presencia de los grupos funcionales anteriormente mencionados y por tanto mayor susceptibilidad al desarrollo de propiedades texturales como se evidenció en la caracterización textural de los carbones activados.

En la Tabla 12 se resume la ubicación de los grupos funcionales oxigenados con mayor ocurrencia en los espectros IR de los carbones activados reportados en la literatura [104], [240].

**Tabla 12.** Ubicación de los grupos funcionales en el espectro IR [104], [240].

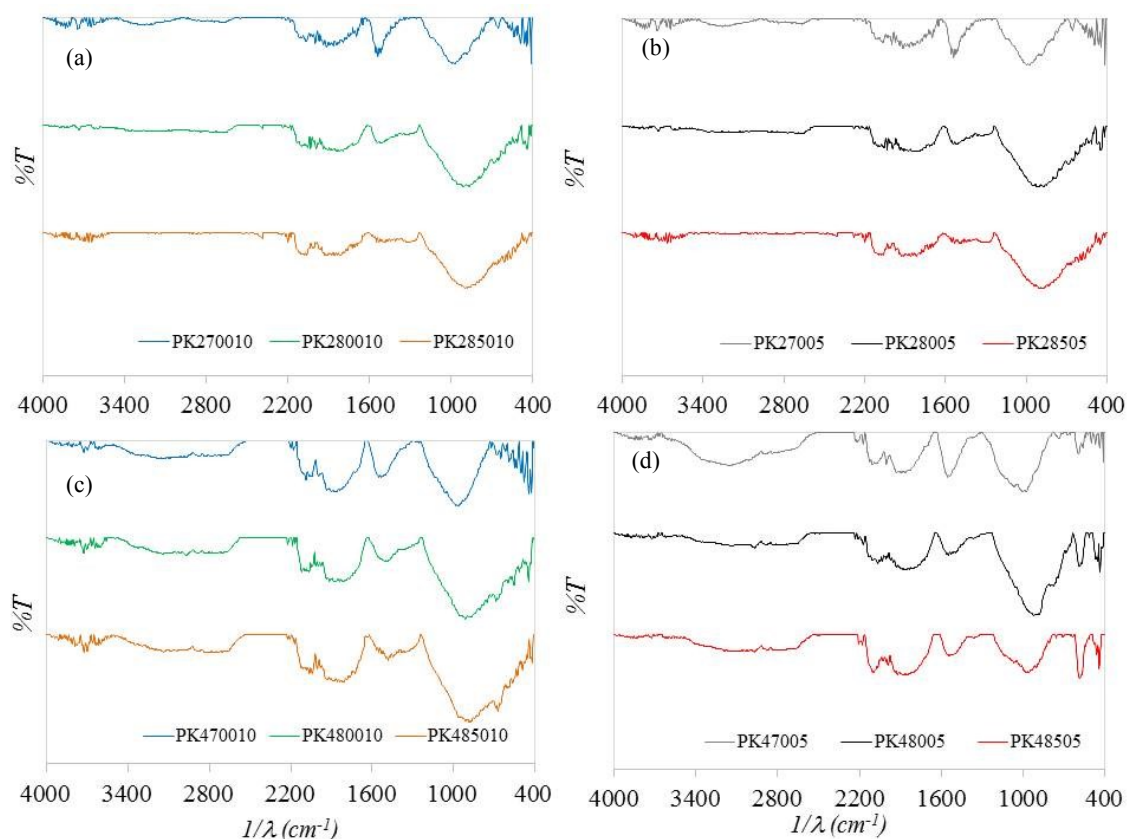
<i>Grupo funcional</i>	<i>Inverso de longitud de onda (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</i>
-OH (fenólico)	3000 – 3640
-CH <sub>3</sub> o -CH <sub>2</sub> - tipo alifático	2910
-C=O (Carbonilo)	1550 – 1680
Lactonas	1160 – 1370 y 1675 – 1790
Éter	1240
O-H, anhídridos, C-O, carbonatos, C=O	1035
Quinonas	1500 – 1680
Anhídrido	980 – 1300, 1740 – 1880 y 2080 – 2200
-C=C-	2200 – 1500

En la Figura 32, se presentan los espectros IR para los carbones activados obtenidos a partir del cuesco de palma con KOH a las dos  $RI$  de 2/1 y 4/1 como se muestra en el diseño exploratorio, Tabla 7. En los espectros IR del cuesco activado con KOH a diferentes  $T_{act}$  con  $RI$  de 2/1 a 10 °C/min, Figura 32a, se observa que después de la activación con KOH, los enlaces de tipo fenol persisten y la aparición y definición de algunos grupos funcionales oxigenados como lactonas, anhídridos y grupos tipo quinona es evidenciado [104], [262], [263]. Esto brinda a la superficie de los carbones activados con KOH, características superficiales polares o hidrófilas que podrían mejorar el desempeño en aplicaciones específicas como en el caso de los supercondensadores electroquímicos [18], [30], [33], [100], [264]. Además, es de notar que la presencia de los grupos funcionales oxigenados de los carbones activados disminuye conforme incrementa la  $T_{act}$  desde 700 hasta 850 °C, llegando a ser más notable la eliminación del grupo C=O tipo quinona.

En las Figura 32a y 32b, se observa que los carbones activados con  $RI$  de 2/1 a 700 °C a diferentes  $V_{Cal}$ , 5 y 10 °C/min, PK27005 y PK270010, respectivamente, perdieron la presencia de grupos  $-CH_3$  o  $CH_2-$  tipo alifático y fenoles respecto la materia prima, Figura 31. Además, se observa que al incrementar la  $RI$  a 4/1 a diferentes  $V_{Cal}$  de 5 (PK47005) y 10 °C/min (PK470010), Figuras 32c y 32d respectivamente, se incrementó el pico correspondiente a enlaces fenólicos y múltiples bandas amplias e intensas desde 2200  $cm^{-1}$  hasta 1500  $cm^{-1}$ , características de anillos aromáticos insaturados como el enlace  $-C=C-$ . Esta aromaticidad probablemente tiene diversas sustituciones con oxígeno en posiciones orto, meta y para, debido a pequeños sobre tonos y señales consecutivas [104], [262], [263], [265], [266].

Comparando los espectros obtenidos con  $RI$  de 2/1, Figuras 32a y 32b, y  $RI$  de 4/1, Figuras 32c y 32d, se observa que las mayores intensidades en las señales de los grupos oxigenados corresponden a los carbones activados con  $RI$  de 4/1 respecto a  $RI$  de 2/1. Esto puede ser atribuido según reportes [16], [17], [104], [149], [265], [266], a una mayor cantidad de KOH disponible a reaccionar con la matriz carbonosa y por ende, mayor formación de enlaces con oxígeno e inserción del agente activante.

Adicionalmente en el Anexo B, se presentan los espectros IR de los carbones activados a partir del cisco de café y KOH a diferentes  $T_{act}$  y  $V_{Cal}$  y  $RI$  de 2/1 y 4/1. En estos espectros se observa que el proceso de activación con KOH a  $RI$  2/1 y 4/1, genera los mismos grupos fenólicos, lactónicos, anhídridos, carbonilos y aromáticos tanto en el cisco como en el cuesco, Figura 31. Además, comparando los espectros del cuesco y cisco activados con KOH, no se observan diferencias significativas en cuanto a la presencia, intensidad y ancho de banda de las funcionalidades.



**Figura 32.** Espectros IR del cuesco activado con KOH a diferentes  $T_{act}$  con (a)  $RI$  de 2/1 a 10 °C/min, (b)  $RI$  de 2/1 a 5 °C/min, (c)  $RI$  de 4/1 a 10 °C/min y (d)  $RI$  de 4/1 a 5 °C/min.

En cuanto a la  $V_{Cal}$ , se observa que una reducción desde 10 hasta 5 °C/min en carbones activados con  $RI$  de 4/1, Figuras 32c y 32d, tiene un efecto positivo sobre grupos fenoles y carbonilos tipo quinona ya que se definió la forma y se pronunció la intensidad de dichas señales. Por otra parte, la reducción de la  $V_{Cal}$  en los carbones activados con  $RI$  de 2/1, Figuras 32a y 32b, no presentó variaciones significativas en los grupos funcionales mencionados. Esto concuerda con lo encontrado por Illán-Gómez [267], porque una  $V_{Cal}$  menor favorece una eliminación de volátiles más controlada de los grupos funcionales superficiales. incrementando la formación de grupos oxigenados cuando una  $RI$  es más alta. Además, según otros autores [8], [109], [213], [223], [268] cuando una  $V_{Cal}$  es más baja y la  $RI$  es más alta, se produce un mejor contacto entre el carbono y el KOH fundido, generándose una desorción más lenta y controlada de los grupos desorbidos como CO y CO<sub>2</sub>, explicando un mejor desarrollo y formación de grupos oxigenados con  $RI$  de 4/1 y  $V_{Cal}$  de 5 °C/min (PK47005, PK48005, PK48505).

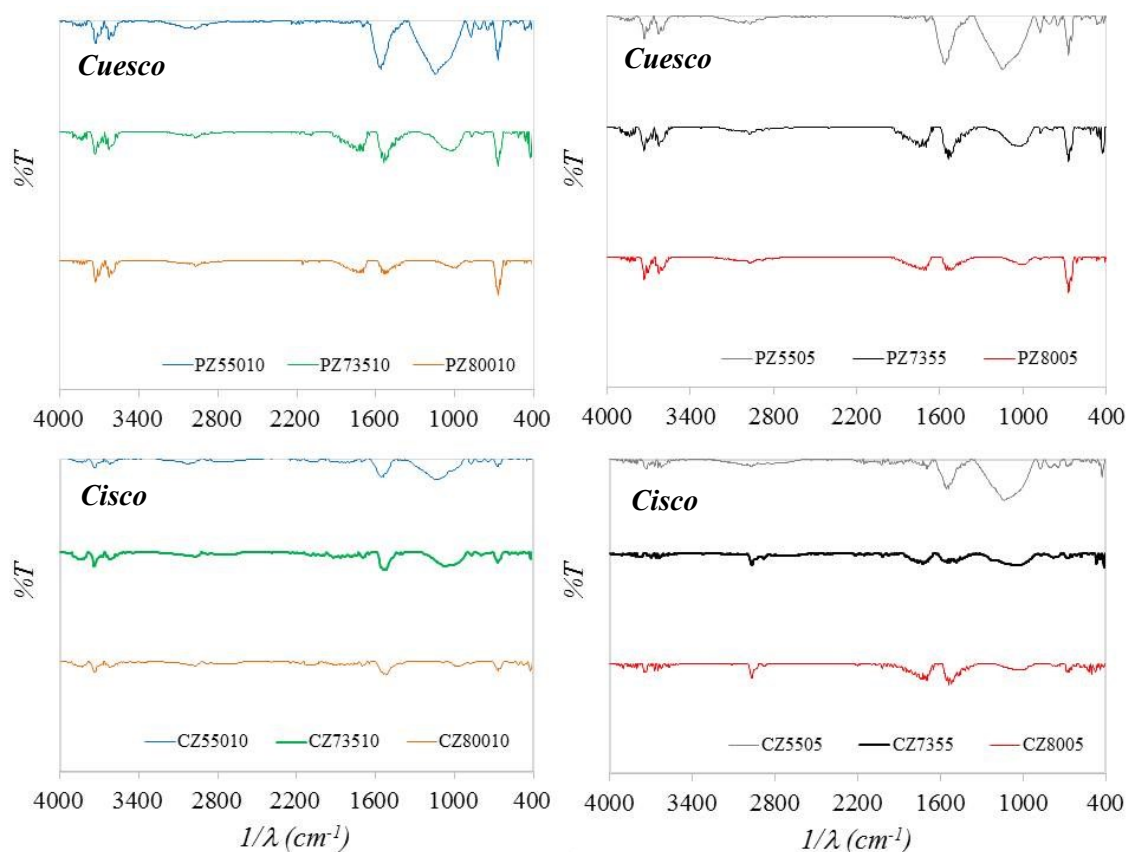
En la Figura 33, se presentan los espectros IR de los carbones activados con ZnCl<sub>2</sub> a diferentes  $T_{act}$  y  $V_{Cal}$ . Se observa la ausencia de los picos correspondientes a los grupos fenólicos, lactónicos, anhídridos y grupos ceto tipo carbonilo, lo cual puede ser asociado con el efecto deshidratante del ZnCl<sub>2</sub> [104], [269]. Estos carbones activados presentaron menor desarrollo de

propiedades texturales en comparación con el proceso de activación con KOH recopiladas en las Tablas 10 y 11. Además, la presencia de señales y sobre tonos de grupos funcionales oxigenados (grupos polares) de los carbones activados, disminuye conforme incrementa la  $T_{act}$  desde 550 hasta 800 °C. Sin embargo, los grupos C=O tipo quinona no son removidos con tal facilidad como los grupos oxigenados anteriormente mencionados [104], [263], [269]

Es importante resaltar que bajo condiciones de ebullición del  $ZnCl_2$  (735 °C) y menores  $V_{Cal}$ , se favorece la eliminación de los grupos quinona, gracias a la evaporación del agente y mayor contacto entre la materia prima y  $ZnCl_2$ . Lo anterior se verifica con la eliminación de enlaces carbono–oxígeno y deshidratación de los carbones activados, debido a la disminución de la señal del enlace O-H, anhídridos, C-O, carbonatos y carbonilos, C=O, ubicada alrededor de  $1035\text{ cm}^{-1}$  conforme avanza la  $T_{act}$  con  $ZnCl_2$  [104], [269].

Por otra parte, se evidencia la superposición de múltiples bandas amplias e intensas desde 2200 hasta  $1500\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a vibraciones de anillos aromáticos insaturados con sustituciones de tipo alifático  $-CH_3$  o  $-CH_2-$ . Además, el aumento de las sustituciones alifáticas y la aromaticidad  $-C=C-$  (banda amplia y pronunciada en  $1705\text{ cm}^{-1}$ ), se promueven a  $V_{Cal}$  de 5 °C/min en mayor proporción para el cisco que el cuesco (Figura 33).

Estas observaciones confirman para ambas materias primas, la presencia de reacciones de reestructuración y aromatización del carbón activado a  $V_{Cal}$  de 5 °C/min (mayores tiempos de residencia en el tratamiento térmico) y  $T_{act}$  mayores de 800 °C. Lo anterior puede verse reflejado en la disminución del  $S_{BET}$  y  $V_{micro}$  (Tabla 11) posiblemente por el cambio de conformación del carbón activado a carbono grafitico. Estas diferencias pueden ser atribuidas a mayores cantidades de lignina en el cuesco y hemicelulosa en el cisco, ya que a mayor lignina en la materia prima (cuesco), se observaron mayores formaciones de carbón aromático en cambio a mayores porcentajes de hemicelulosa (cisco) se obtuvieron incrementos de carbón alifático.



**Figura 33.** Espectros IR del cisco y cuesco activados con  $ZnCl_2$  con una  $RI$  de 1/1 a diferentes  $T_{act}$  y  $V_{Cal}$ .

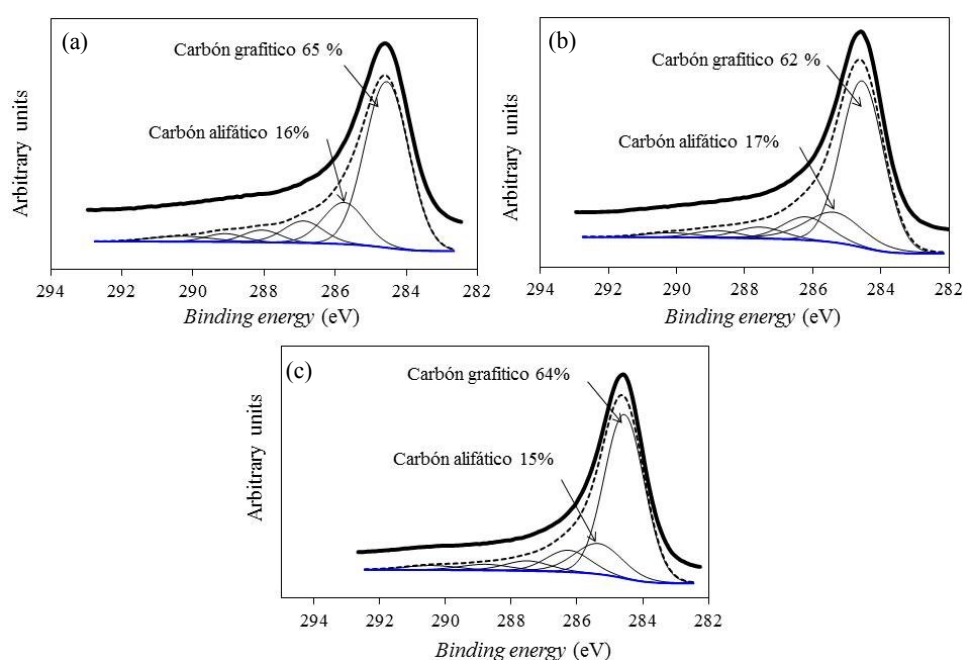
Adicionalmente, comparando los espectros IR de las Figuras 32 y 33, se logra observar que los carbones activados con KOH tienen mayor presencia de grupos funcionales oxigenados respecto a los carbones activados con  $ZnCl_2$ . Esto puede ser por la naturaleza oxidante (KOH) y deshidratante ( $ZnCl_2$ ) de los agentes activantes utilizados, los cuales brindan características polares (hidrófilicas) y apolares (hidrofóbicas) en la superficie del carbón activado según el mecanismo de activación, respectivamente.

Los grupos funcionales nitrogenados tales como aminas, amidas, nitrógeno cuaternario, nitrógeno en asociación con oxígeno, pirrol, piridina, piridonas, entre otros, probablemente están presentes en los carbones activados en menor proporción que los grupos funcionales oxigenados, lo que implica que las señales características de estas especies no son fácilmente detectables debido a la superposición con las señales correspondientes a vibraciones aromáticas y enlaces carbono oxígeno [104], [263].

Además de lo anterior, en las Figuras 34, 35 y 36, se presenta la distribución de grupos funcionales superficiales oxigenados, carbonosos y nitrogenados mediante XPS para el cuesco de palma activado con KOH y  $RI$  de 2/1,  $V_{cal}$  de 5 °C/min y 700, 800 y 850 °C, correspondiente a las muestras PK27005, PK28005 y PK28505. La técnica XPS únicamente fue realizada para

estos materiales ya que, a partir del cuesco y estas condiciones de activación, se obtuvieron los carbones activados representativos y con porcentajes de rendimientos moderados.

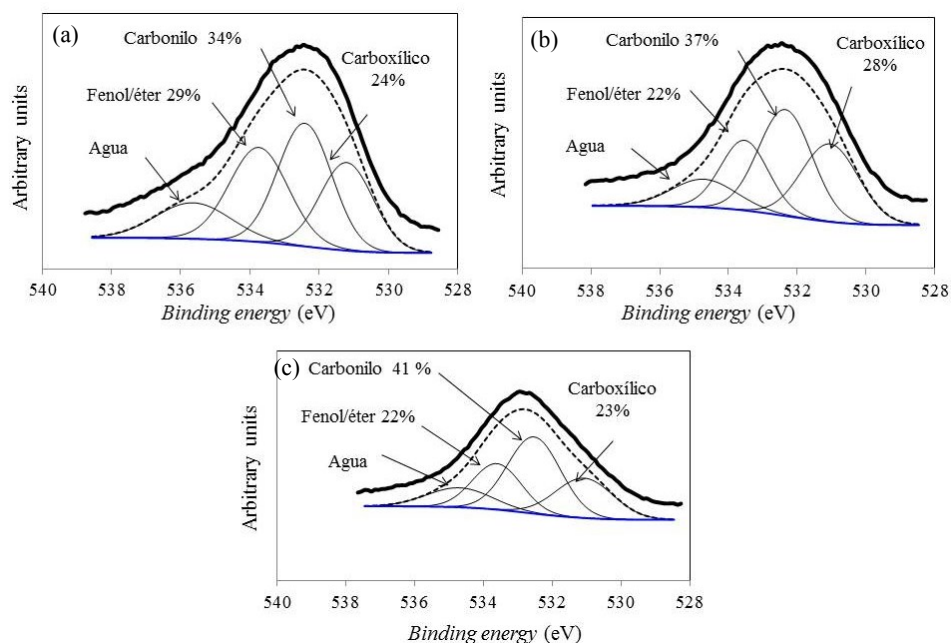
La Figura 34, muestra los espectros XPS en los orbitales  $C_{1s}$  de la serie de carbones activados con KOH. En los espectros  $C_{1s}$ , Figuras 34a, 34b y 34c, conforme aumenta la  $T_{act}$  (PK27005→PK28005→PK28505), se observa que la cantidad porcentual de carbón alifático es prácticamente invariante y el carbón grafitico aumenta levemente, lo que comprueba el avance de las reacciones de aromatización mientras aumenta la  $T_{act}$ . La presencia combinada de grupos alifáticos (-C-H) y aromáticos (-C=C-) según reportes [270], proveen más hidrofobicidad, basicidad y densidad de carga superficial positiva lo cual puede contribuir a la transferencia de electrones causada por la carga positiva de grupos funcionales en electrolitos ácidos sobre el electrodo [30], [35], [100], [102], [109], [110], [264].



**Figura 34.** Espectro  $C_{1s}$  del cuesco activado con KOH a  $RI$  de 2/1 y diferentes  $T_{act}$ , (a) PK27005, (b) PK28005 y (c) PK28505.

Por otra parte, en la Figura 35 se muestra los espectros XPS en los orbitales  $O_{1s}$  de la serie de carbones activados con KOH. En los espectros  $O_{1s}$  se evidencia una disminución porcentual de la relación fenol/éter y un aumento de los grupos carbonilos debido a la disminución de las unidades arbitrarias a una misma energía de enlace (eV) conforme aumenta la  $T_{act}$ . Cabe resaltar que los grupos carboxílicos presentaron un incremento porcentual a 800 °C y una posterior reducción a 850 °C. Los grupos funcionales superficiales que presentaron mayor desorción fueron los fenólicos, carboxílicos y éteres a diferencia de los carbonilos que persisten conforme aumenta la  $T_{act}$  como se evidenció en los espectros IR de las Figuras 32 y 33. Cabe resaltar que los grupos funcionales oxigenados liberados en forma de CO como fenoles, éteres y quinonas,

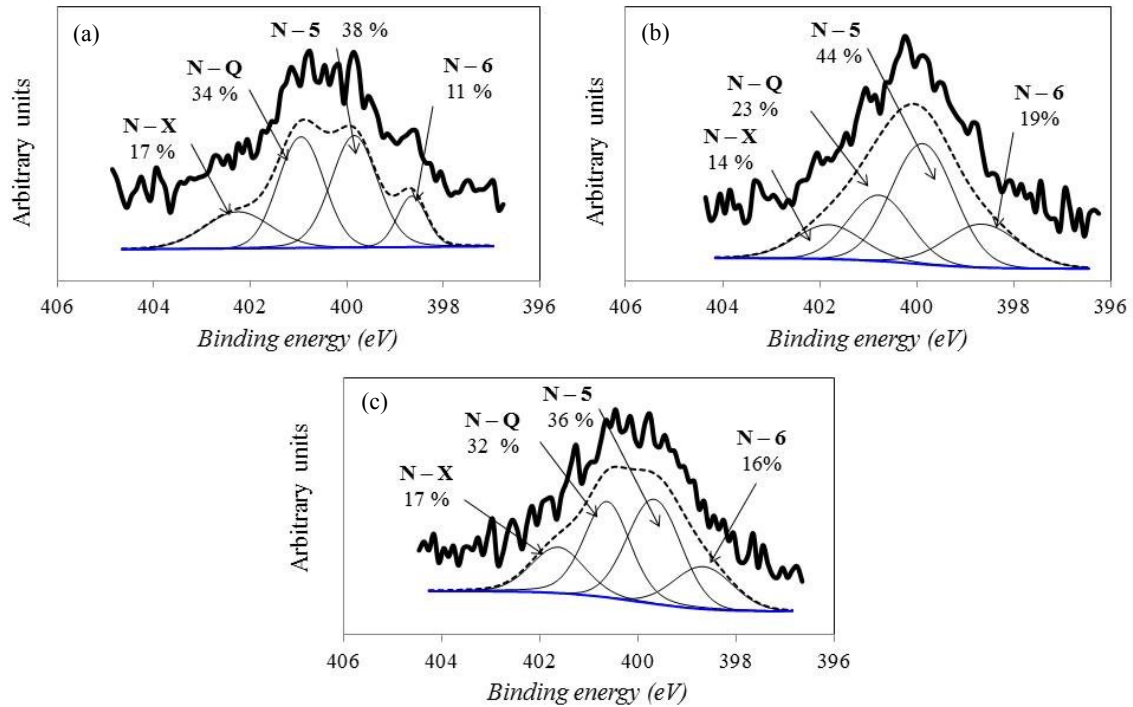
obtenidos en mayor proporción a 700 °C, favorecen al desempeño electroquímico debido al aporte de carácter hidrófilo, densidad de carga y contribuyen a la formación de la doble capa eléctrica en el material por polaridad [47], [66], [96], [206], [251], [271].



**Figura 35.** Espectro  $O_{1s}$  del cuesco activado con KOH a  $RI$  de 2/1 y diferentes  $T_{act}$ , (a) PK27005, (b) PK28005 y (c) PK28505.

Los grupos funcionales nitrogenados tales como aminas, amidas, nitrógeno cuaternario y en asociación con oxígeno, pirrol, piridina, piridonas, entre otros, están presentes en los carbones activados, ya que son provenientes de residuos agroindustriales como el cisco y el cuesco. Sin embargo, estos grupos se encuentran en menor proporción expresados en porcentaje en peso de nitrógeno ( $\%N_{XPS} < 0.6 \%$ ) que los grupos funcionales con oxígeno ( $\%O_{XPS} > 7 \%$ ), debido al proceso de activación con KOH y ausencia de modificaciones y precursores ricos en nitrógeno [166], [214], [272]–[279].

En la Figura 36, se evidencian los espectros XPS en los orbitales  $N_{1s}$  con el porcentaje en masa relativo de las especies nitrogenadas de los carbones activados (PK27005, PK28005 y PK28505). Se observa la presencia de nitrógeno piridínico en asociación con oxígeno (N–X), nitrógeno cuaternario o grafitico (N–Q), pirrol (N–5) y nitrógeno piridínico (N–6). Estos espectros permiten ver que los porcentajes relativos de los grupos nitrogenados no presentan grandes variaciones conforme aumenta la  $T_{act}$ . A pesar de esto, es importante resaltar que el carbón activado, PK28005, presentó una redistribución de la cantidad porcentual de las especies nitrogenadas, lo cual puede ser atribuido a la transformación de N–Q y N–X a N–5 y N–6 por estabilidad térmica [104].



**Figura 36.** Espectro  $N_{1s}$  del cuesco activado con KOH a  $RI$  de 2/1 y diferentes  $T_{act}$ , (a) PK27005, (b) PK28005 y (c) PK28505.

Contrastando el desarrollo poroso y textural ( $S_{BET}$ ,  $V_{micro}$  y  $D_p$ ) con la química superficial de los carbones activados, específicamente los grupos oxigenados, Figura 35, es importante resaltar que mientras la  $T_{act}$  aumenta desde 700 hasta 850 °C, el incremento del  $S_{BET}$ ,  $V_{micro}$  y  $D_p$  concuerda con la disminución de la relación fenol/éter hasta una  $T_{act}$  de 800 °C, punto en el cual se presenta una leve disminución de estas propiedades y un comportamiento invariante de la relación fenol/éter. Cabe resaltar que a partir de 800 °C, se observa que el  $S_{BET}$  y  $V_{micro}$  disminuyen y el  $D_p$  permanece prácticamente constante, probablemente por el incremento de los grupos carbonilos que son de mayor tamaño en comparación a los grupos fenoles o éteres que ocupan menor espacio en los poros de los carbones activados [96]–[98]. .



## 6 IMPLEMENTACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS EN APLICACIONES EN EL ÁREA DE LA ENERGÍA

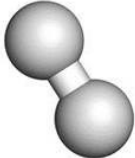
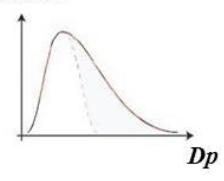

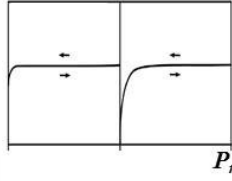
A partir de los resultados encontrados sobre las propiedades fisicoquímicas y texturales de los carbones activados obtenidos se indica a continuación cuáles de éstos podrían llegar a tener desempeños satisfactorios en aplicaciones de almacenamiento de CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>, supercondensadores y celdas de combustible. Por último, se muestran los resultados de la implementación de los carbones activados producidos como electrodos de supercondensadores en medio ácido y la relación entre las propiedades fisicoquímicas y el desempeño electroquímico.

### 6.1 SELECCIÓN DE CARBONES ACTIVADOS PARA APLICACIONES EN EL ÁREA DE LA ENERGÍA.

En las Tablas 13 y 14, se presentan los resultados del estado del arte y la revisión tecnológica acerca de las características morfológicas, químicas, porosas y texturales de carbones activados que implican desempeños satisfactorios como electrodos de supercondensadores, celdas de combustible y almacenamiento de gases combustibles, específicamente, H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>.

En la Tabla 13, se observa que los carbones activados para el almacenamiento de H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> deben de tener estructuras jerárquicas con poros en forma de rendija que definan áreas superficiales específicas ( $S_{BET}$ ) en su mayoría microporosas, superiores de 700 m<sup>2</sup>/g y química superficial en mayor proporción hidrófoba. Estas aplicaciones comparten grandes similitudes en las propiedades morfológicas, texturales y químicas superficiales, posiblemente por la naturaleza apolar y pequeño tamaño molecular del H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>. Estas características, definen mecanismos de adsorción física o de fisiorción basados en interacciones débiles y de largo alcance tipo Van der Waals en materiales carbonosos, gracias a su carácter hidrófobo [98]. Por lo tanto, los grupos funcionales superficiales de los carbones activados para estas aplicaciones no deberían de representar grandes variaciones en el comportamiento hidrofóbico del carbón activado ,a causa de centros de polarización fuertes como grupos oxigenados ácidos (fenoles, anhídridos, carboxílicos, lactonas). En cuanto a las propiedades texturales, es de notar que los mejores desempeños reportados en la literatura para las aplicaciones revisadas en el capítulo 2, son presentadas por carbones activados con áreas superficiales específicas considerables ( $S_{BET} > 700 \text{ m}^2/\text{g}$ ) formadas por Distribuciones de Tamaño de Poro (PSD) centradas o ajustadas al tamaño y naturaleza de las moléculas o iones involucrados en la aplicación específica como se muestra en la Tabla 13.

**Tabla 13.** Propiedades químicas, texturales y morfológicas y selección de carbones activados para aplicaciones de almacenamiento de gases combustibles [183], [189], [200], [202], [203], [206], [249], [280].

Propiedad Aplicación	Isoterma y PSD	Morfología	Grupos funcionales	Materiales seleccionados
<b>Almacenamiento H<sub>2</sub></b> (0.29 – 0.34 nm) 	$dV/dW$  $S_{BET} > 700 \text{ m}^2/\text{g}$ $\%V_{Micro} \approx 90 \%$ $\%V_{Meso} \approx 10 \%$	<b>Estructuras carbonosas de poros jerárquicos en forma de grietas o rendijas cónicas</b>	<b>Funcionalidades superficiales de naturaleza hidrófoba o apolar, defectos estructurales que proporcionen hidrofobicidad</b> Carbón alifático (insaturado) y aromático, electrones $\pi$ de los planos basales (electrones deslocalizados)	<b>Cisco y cuesco activados con ZnCl<sub>2</sub> a RI 1/1, 800 °C y 5 °C/min por 1 hora</b> $S_{BET} = (718 - 1147) \text{ m}^2/\text{g}$ $D_p = (1.5 - 1.67) \text{ nm}$ $\%V_{micro} = (79 - 89) \%$ <b>Cisco y cuesco activados con KOH a RI 2/1, 700 y 800 °C, 10 y 5 °C/min por 1 hora</b> $S_{BET} = (1029 - 1954) \text{ m}^2/\text{g}$ $D_p = (1.0 - 1.9) \text{ nm}$ $\%V_{micro} = (89 - 91) \%$
<b>Almacenamiento CH<sub>4</sub></b> (0.4 nm) 	$Vads$  $P_r$		<b>Especies o funcionalidades de naturaleza básica de preferencia apolar o hidrófoba</b> Carbón alifático y aromático, grupos cromeno, pirona, quinona, electrones $\pi$ de los planos basales, especies nitrógeno básicas	<b>Cisco y cuesco activados con ZnCl<sub>2</sub> a RI 1/1, 800 °C y 5 °C/min por 1 hora</b> $S_{BET} = (718 - 1147) \text{ m}^2/\text{g}$ $D_p = (1.5 - 1.67) \text{ nm}$ $\%V_{micro} = (79 - 89) \%$ <b>Cisco y cuesco activados con KOH a RI 2/1, 700 y 800 °C, 10 y 5 °C/min por 1 hora</b> $S_{BET} = (1029 - 1954) \text{ m}^2/\text{g}$ $D_p = (1.0 - 1.9) \text{ nm}$ $\%V_{micro} = (89 - 91) \%$



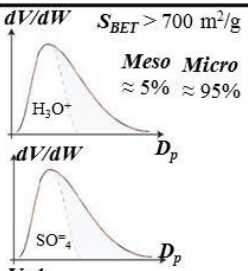
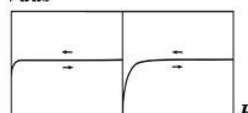
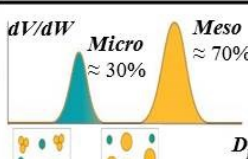
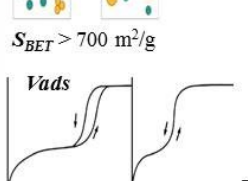
Para el almacenamiento de gases combustibles, Tabla 13, la PSD según la literatura tendría que tener aportes o contribuciones de microporos de ancho mayor al tamaño molecular del gas combustible almacenado, de tal forma que para el H<sub>2</sub>, poros < 1 nm [183], [184] y para el CH<sub>4</sub>, poros < 2 nm [200]. Estas características en combinación con la naturaleza apolar por funcionalidades aromáticos y alifáticas, permite la correcta fijación, accesibilidad y movilidad de los gases en los procesos de carga (adsorción) y descarga (desorción) en aplicación, a pesar de que la estructura porosa no se encuentre perfectamente ajustada al tamaño de los gases combustibles [183], [184], [189], [191], [192], [216]. Las propiedades porosas anteriormente mencionadas, son atribuidas a PSD correspondientes a isothermas tipo I según la catalogación de la IUPAC [249], las cuales son generadas por materiales carbonosos con altos aportes de microporos y mínimos de mesoporos como se evidencio en la sección 5.2 de caracterización porosa y superficial. Por otra parte, según autores [280]–[283], carbones activados con conformaciones jerárquicas en forma de ranura o rendija cónica, micro cristales de grafito, satisfacen los requerimientos en las aplicaciones estudiadas puesto que estas estructuras jerárquicas con forma de ranura, maximizan la densidad empacada de las especies adsorbidas

implicando mayor capacidad de adsorción a diferencia de estructuras jerárquicas con poros cilíndricos y esféricos.

En la Tabla 14, se muestran las propiedades morfológicas, texturales y químicas superficiales para los electrodos de supercondensadores y soportes catalíticos para celdas de combustible. La PSD para supercondensadores según reportes, se caracteriza por una distribución de tamaño de poro con aportes de microporos ajustados a 0.34 nm y 0.56 nm correspondiente al tamaño de los iones hidronios en el cátodo y sulfatos en el ánodo, respectivamente. La PSD tiene un aporte de ultramicroporos (poros < 1 nm) y microporos (1 – 2 nm) para facilitar el acceso a la superficie de almacenamiento, de tal forma que una PSD óptima, corresponde a una PSD centrada o ajustada al tamaño de los iones solvatados. Por lo tanto, las isotermas con las características mencionadas son tipo I según la clasificación IUPAC [249]. Adicionalmente, investigaciones relativas a los tamaños de los iones, revelan que los microporos contribuyen a la formación de la doble capa eléctrica y por tanto a la separación y almacenamiento iónico junto con el avance de las reacciones pseudo-capacitivas durante el proceso de carga y descarga. Respecto a los mesoporos, se sabe que proporcionan rutas rápidas de transporte masivo a la superficie interna reflejándose en altas velocidades de carga y descarga de los electrodos. Mientras que los macroporos, pueden actuar como reservorios de iones para minimizar las distancias de difusión [280]. En cuanto a las propiedades químicas para aplicaciones relacionadas con el almacenamiento y conversión de energía eléctrica presentadas en el capítulo 2 y la Tabla 14, los mejores desempeños como electrodos y soportes catalíticos para celdas fueron reportados por carbones activados con superficies que favorecen el transporte electrónico por su densidad de carga, actividad electroquímica, polaridad y reactividad de la red estructural carbonosa definida por la densidad de defectos de borde de los *stacks* de grafito (relación de planos basales sobre defectos de borde) [104], [161], [240].

Por otra parte, las PSD de soportes de catalizadores para celdas de combustible son bimodales a diferencia de las necesarias para supercondensadores electroquímicos con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Para las celdas de combustibles según la literatura revisada, Tabla 14, la mayoría de las PSD de los soportes de catalizadores son bimodales con aportes de microporos que fijan los catalizadores y en mayor proporción de mesoporos (2-4 nm), hasta algunas veces de macroporos, que ajustan la relación dispersión/fijación de catalizadores y promueven las movilidades del combustible y productos asociados a la reacción de celdas de combustible [170], [280]. Las isotermas con las características mencionadas son tipo IV según la catalogación de la IUPAC [249], Tabla 14. Cabe resaltar que estas características porosas y superficiales no corresponden a ninguna isoterma obtenida experimentalmente en esta investigación.

**Tabla 14.** Propiedades químicas, texturales y morfológicas y selección de carbones activados para aplicaciones de almacenamiento y conversión de energía electroquímica [15], [30], [109], [113], [114], [172], [232], [249], [256], [258], [264], [280], [281].

Propiedad Aplicación	Isoterma y PSD	Morfología	Grupos funcionales	Material seleccionado
<b>Supercondensador</b>  $H_3O^+$ (0.34 nm)   $SO_4^{2-}$ (0.54 nm) 	$dV/dW$ $S_{BET} > 700 \text{ m}^2/\text{g}$  <i>Meso</i> <i>Micro</i> $\approx 5\%$ $\approx 95\%$  $dV/dW$ $SO_4^{2-}$ $D_p$  <i>Vads</i>  $P_r$	Estructuras carbonosas de poros jerárquicos cortos en forma de ranura, grietas o rendija cónica (boca ancha)	<b>Electroquímicamente activos y con características polares</b>  Fenoles, anhídridos, carbonilos, quinonas, piridinas, nitrógeno cuaternario, carbón grafitico y alifático, defectos estructurales ( $e^-$ $\pi$ deslocalizados)	<b>Cisco y cuesco activados con KOH a RI 2/1, 700 y 800 °C, 10 y 5 °C/min por 1 hora</b> $S_{BET} = (1029 - 1954) \text{ m}^2/\text{g}$ $D_p = (1.0 - 1.9) \text{ nm}$ $\%V_{micro} = (89 - 91) \%$  <b>Cisco y cuesco activados con ZnCl<sub>2</sub> a RI 1/1, 800 °C y 5 °C/min por 1 hora</b> $S_{BET} = (718 - 1147) \text{ m}^2/\text{g}$ $D_p = (1.5 - 1.67) \text{ nm}$ $\%V_{micro} = (79 - 89) \%$
<b>Celda de combustible</b>  <b>Catalizador :</b> <b>Pt (2-4 nm)</b>	$dV/dW$ <i>Micro</i> <i>Meso</i> $\approx 30\%$ $\approx 70\%$  $S_{BET} > 700 \text{ m}^2/\text{g}$  <i>Vads</i>  $P_r$	Estructuras carbonosas de poros jerárquicos por lo general en forma de ranura o rendija	<b>Funcionalidades electro catalíticas que mejoran el transporte de carga</b> Especies conductivas de naturaleza básica, apolar o hidrófoba, piridina, nitrógeno cuaternario y en asociación con oxígeno, carbón grafitico o aromático	<b>Materiales obtenidos no cumplen los requerimientos reportados.</b>  A partir de la activación del cuesco o cisco y ZnCl <sub>2</sub> con RI > 2/1 a 550 °C y 5 °C/min, se podrían alcanzar las propiedades deseadas

En las Tablas 13 y 14, se observa los materiales seleccionados que probablemente implican un alto desempeño como material de almacenamiento de H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> y como electrodos en supercondensadores y soportes catalíticos en celdas de combustible, respectivamente. Para el caso de las celdas de combustible, en esta investigación no se encontró un carbón activado que cumpla con las propiedades fisicoquímicas mínimas requeridas por la aplicación, debido en mayor proporción al leve porcentaje de mesoporos obtenidos en los carbones activados que imposibilitan la dispersión/fijación de catalizadores y el transporte de reactivos y productos en aplicación. Por lo tanto, se sugiere algunas condiciones de activación para la obtención de un carbón activado que cumpla con las propiedades descritas en la literatura revisada. En estas tablas, también se encuentran las condiciones de operación de esta investigación que conllevan a propiedades porosas y químicas superficiales necesarias y suficientes, para tener un desempeño satisfactorio según la revisión tecnológica realizada. Los grupos funcionales superficiales encontrados en los carbones activados con ZnCl<sub>2</sub> son más acordes para el almacenamiento de gases combustibles por los grupos apolares alifáticos, aromáticos y levemente polares de naturaleza básica como la quinona. Los carbones activados con KOH, podrían llegar a ser más apropiados para los electrodos de supercondensadores por sus características superficiales

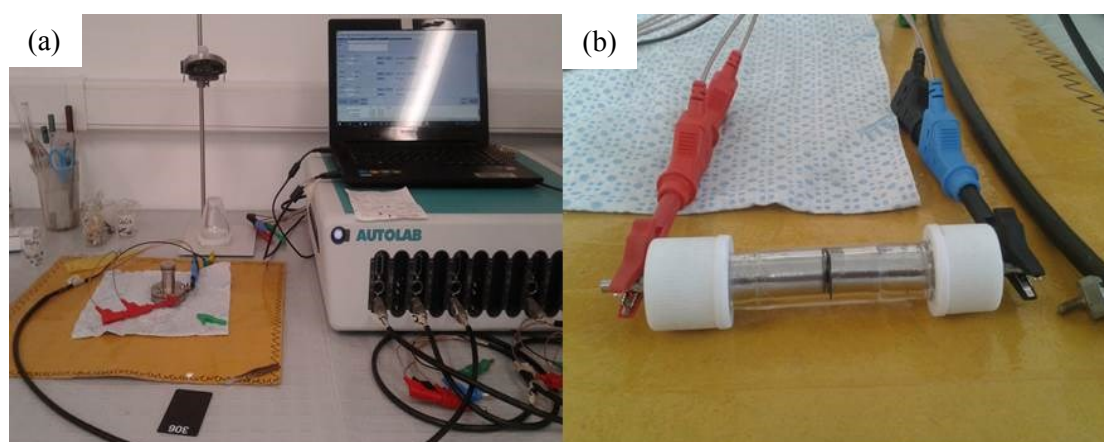
polares con grupos fenólicos, anhídridos, carbonilos y el aporte a la densidad de carga superficial gracias a los grupos alifáticos y aromáticos y defectos estructurales.

Algunas de estas características en términos generales, son estructuras carbonosas conformadas en orden jerárquico, las cuales definen poros en forma de ranura o rendija con áreas superficiales específicas mayores de  $700 \text{ m}^2/\text{g}$  constituidas de microporos cercanos al tamaño y química superficial afín a la molécula asociada, apolar para  $\text{H}_2$  y  $\text{CH}_4$  y polar para supercondensadores electroquímicos con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Estas propiedades fueron presentadas de forma más ajustada en los carbones activados seleccionados en las Tablas 13 y 14.

## 6.2 EVALUACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS COMO ELECTRODOS DE SUPERCONDENSADORES.

Para todos los carbones activados con  $\text{KOH}$  y  $\text{ZnCl}_2$  se determinó la capacidad gravimétrica ( $C_{EIS}$ ), la capacidad interfacial ( $C_{INT}$ :  $C_{EIS}/S_{BET}$ ), la resistencia en serie equivalente ( $ESR$ ) y el ángulo de fase ( $\phi$ ), definido como el opuesto del ángulo de desplazamiento entre la corriente y el voltaje aplicado. Esto con el objetivo de relacionar la influencia de las propiedades texturales sobre el desempeño electroquímico de los carbones activados.

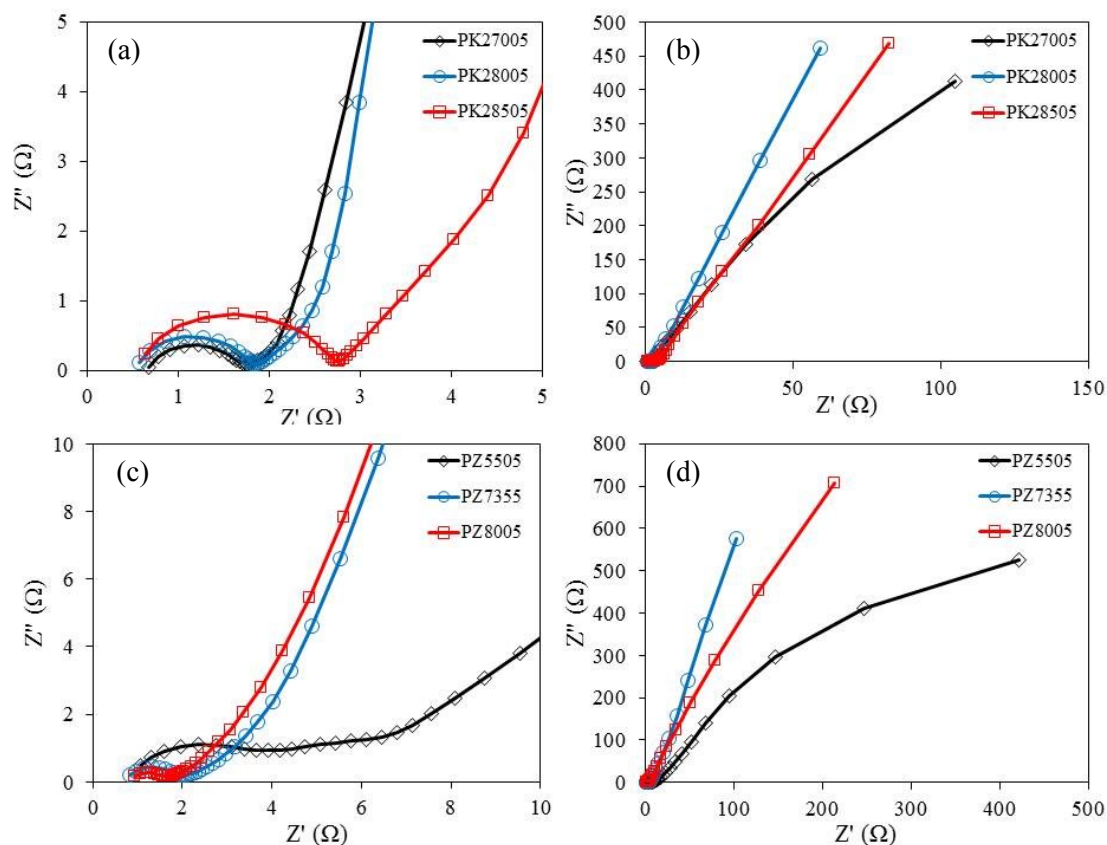
Los diagramas de Nyquist solamente fueron obtenidos para la serie de carbones activados donde se presentó el menor consumo de agente activante con moderados rendimientos y las propiedades texturales y químicas superficiales necesarias para un desempeño satisfactorio en aplicación respecto a carbones activados con diferentes condiciones de activación (Tabla 7) según la revisión tecnológica. Estos carbones activados corresponden a PK27005 y PZ7355 y fueron obtenidos a partir de la serie de activaciones del cuesco con  $\text{KOH}$  a  $RI$  de 2/1 y  $\text{ZnCl}_2$  a  $RI$  de 1/1 con diferentes  $T_{act}$  y  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . En la Figura 37, se muestra el potencióstato/galvanostato, Figura 37a, y la configuración de dos electrodos, Figura 37b, en donde se obtuvo la caracterización electroquímica.



**Figura 37.** (a) Potenciostato/galvanostato Metrohm AUTOLAB y (b) configuración de 2 electrodos.

En la Figura 38, se muestran los diagramas de Nyquist para los carbones activados con KOH, (Figura 38a y 38b) y con  $ZnCl_2$  (Figura 38c y 38d). En estos diagramas de Nyquist, se representa la parte compleja de la impedancia ( $Z''$ ) frente a la parte real ( $Z'$ ), los cuales son muy útiles para obtener parámetros del desempeño electroquímico. A altas frecuencias se presenta una parte resistiva correspondiente al diámetro del semicírculo, el cual define el orden de magnitud de la resistencia en serie equivalente ( $ESR$ ) y a bajas frecuencias corresponde a un comportamiento capacitivo representado por una línea recta. La  $ESR$ , es igual a la suma de varias contribuciones como resistencia del electrolito ( $R_s$ ), resistencia del electrolito dentro de los poros de la materia activa del electrodo y resistencia de la interfase entre el colector y el material de electrodo ( $R_p$ ). Además, la conductividad del electrodo mejora a medida que disminuye la  $ESR$  y su valor se obtiene de la extrapolación de la línea vertical en el límite de frecuencias moderadas del diagrama de Nyquist y su corte con la abscisa.

A frecuencias inferiores de 100 Hz se observa un cambio de comportamiento resistivo a capacitivo con la aparición de una pseudo-línea recta que su inclinación es indicativo indirecto de la conductividad del electrodo. Una inclinación alrededor de  $45^\circ$  de la pseudo-línea recta, está asociada con ángulos de fase cercanos a  $-90^\circ$  como el CK280010 con  $\varphi \approx -86^\circ$  que supondría mayores conductividades y transportes electrónicos por mayor comportamiento capacitivo,  $C_{EIS} \approx 43$  F/g. [206], [284]–[287].



**Figura 38.** Diagramas de Nyquist representativos de carbones activados a partir del cuesco con (a y b) KOH y (c y d)  $ZnCl_2$ .

Las diferencias más notables entre los diagramas de Nyquist fueron el mayor comportamiento resistivo, *ESR* o semi círculo, para los carbones activados a 850 °C con KOH y 550 °C con  $ZnCl_2$ , quizás por el incremento en la *ESR* debido al aumento de la resistencia a la difusión por mayor presencia de grupos funcionales, la disminución de la conductividad contrastada con una inclinación menor de 45° de la pseudo – línea recta, Figuras 38b y 38d, y la disminución del ángulo de fase ( $\phi$ ), Tabla 15. Esta disminución de la conductividad puede estar asociada según Qu [215] y Yong-Jung y col., [288], a mayores densidades de planos basales respecto a densidades de bordes en la estructura, reflejados en mayor presencia de mesoporos en los carbones activados, PK28505 y PZ5505, los cuales aumentan la *ESR* y disminuyen la capacidad electroquímica. Las observaciones anteriores se presentaron para el resto de carbones activados bajo las condiciones de activación evaluadas. En las Figuras 38a y 38c, se muestran las leves diferencias en la parte resistiva a altas frecuencias y en las Figuras 38b y 38d, las distintas inclinaciones de la pseudo-línea recta que define el comportamiento capacitivo del electrodo, como se observa entre PK27005 y PK28005, y entre PZ7355 y PZ8005.

En la Tabla 15 se presentan las propiedades electroquímicas  $C_{EIS}$ , *ESR*,  $\phi$  y  $C_{INT}$ , determinados a partir de los diagramas Nyquist para todos los carbones activados con  $ZnCl_2$  y KOH.

**Tabla 15.** Desempeño electroquímico de carbones activados a partir del cuesco y cisco con KOH y ZnCl<sub>2</sub>.

<i>Cuesco</i>						<i>Cisco</i>					
<i>Muestra</i>	$C_{EIS}$ (F/g)	$ESR$ ( $\Omega$ )	$-\phi$ ( $^{\circ}$ )	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$C_{INT}$ ( $\mu F/cm^2$ )	<i>Muestra</i>	$C_{EIS}$ (F/g)	$ESR$ ( $\Omega$ )	$-\phi$ ( $^{\circ}$ )	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$C_{INT}$ ( $\mu F/cm^2$ )
<b>KOH</b>											
PK270010	40.7	3.5	81.9	1074	3.8	CK270010	36.6	3.6	71.8	1029	3.6
PK280010	37.6	2.4	82.2	1622	2.3	CK280010	43.7	3.0	86.0	1922	2.3
PK285010	38.0	1.9	81.4	1467	2.6	CK285010	37.4	2.0	86.1	1520	2.5
PK27005	45.3	1.7	78.9	1056	4.3	CK27005	39.1	7.9	84.2	1122	3.5
PK28005	42.4	1.8	82.7	1590	2.7	CK28005	39.3	1.8	85.2	1321	3.0
PK28505	41.1	2.7	80.0	1557	2.6	CK28505	42.9	3.7	71.1	1683	2.6
PK470010	42.2	1.8	79.9	1021	4.1	CK470010	39.9	4.7	84.1	1577	2.5
PK480010	39.7	1.9	78.4	1504	2.6	CK480010	41.5	5.4	83.3	1698	2.4
PK485010	37.3	1.6	77.7	1276	2.9	CK485010	33.2	3.9	80.5	1650	2.0
PK47005	45.8	1.8	78.4	1115	4.1	CK47005	38.6	5.5	83.1	1507	2.6
PK48005	39.2	1.8	75.9	908	4.3	CK48005	37.7	5.4	79.5	1525	2.5
PK48505	42.7	2.3	75.7	835	5.1	CK48505	36.0	5.8	79.1	1437	2.5
<b>ZnCl<sub>2</sub></b>											
PZ55010	25.0	4.4	60.1	675	3.7	CZ55010	34.4	5.4	72.7	1417	2.4
PZ73510	25.9	1.9	75.7	716	3.6	CZ73510	32.3	3.2	82.8	1169	2.8
PZ80010	21.3	1.4	79.9	629	3.4	CZ80010	39.8	3.2	84.0	1076	3.7
PZ5505	23.1	5.2	65.4	612	3.8	CZ5505	29.8	6.0	76.3	1324	2.3
PZ7355	33.5	1.9	80.0	746	4.5	CZ7355	36.4	5.8	81.8	1127	3.2
PZ8005	25.8	1.5	74.9	718	3.6	CZ8005	30.7	3.4	80.8	1147	2.7

\* $C_{INT}$ :  $C_{EIS}/S_{BET}$

En la Tabla 15, se observa que la activación con KOH para el cisco y cuesco presentó rangos de  $C_{EIS}$  entre 36.0 – 43.7 F/g y 37.3 – 45.8 F/g, respectivamente. Por otra parte, en términos de las  $ESR$  obtenidas, los rangos para el cisco y cuesco activados con KOH se encuentran entre 1.8 – 5.4  $\Omega$  y 1.6 – 3.5  $\Omega$ . Para el proceso con ZnCl<sub>2</sub>, se evidencia que el cisco respecto al cuesco, presentó las mayores  $C_{EIS}$  entre 30.7 y 39.8 F/g, respecto al rango del cuesco 21.3 y 33.5 F/g. Sin embargo, el valor de la  $ESR$  fue mayor para el caso del cisco entre 3.2 y 6  $\Omega$  en comparación con el cuesco de palma con  $ESR$  entre 1.4 y 4.4  $\Omega$ .

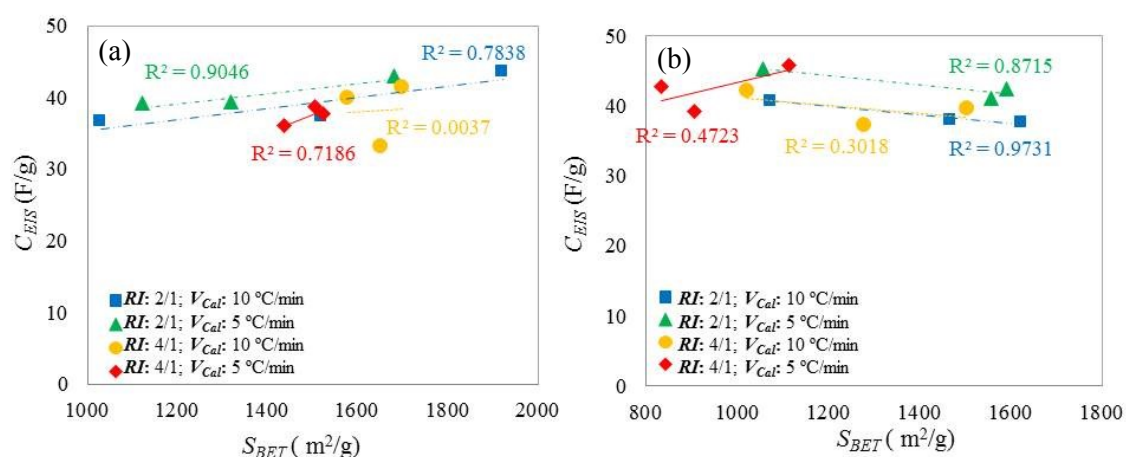
En contraste a lo anterior y según Simon y Gogotsi [211], se puede afirmar que la magnitud de  $C_{EIS}$  y  $ESR$  obtenida por los carbones activados con KOH y ZnCl<sub>2</sub>, se encuentran dentro del rango de magnitud de electrodos para supercondensadores provenientes de residuos agrícolas mediante procesos de activación. Además, cabe destacar que la magnitud de las  $C_{EIS}$  se encuentra dentro del rango y son comparativas con otros trabajos previos reportados e inclusive



si son convertidas de un sistema de 2 electrodos ( $C_{EIS} \approx 42$  F/g) a una configuración de 3 electrodos mediante un factor de 4 ( $C_{EIS} \approx 167$  F/g) [26].

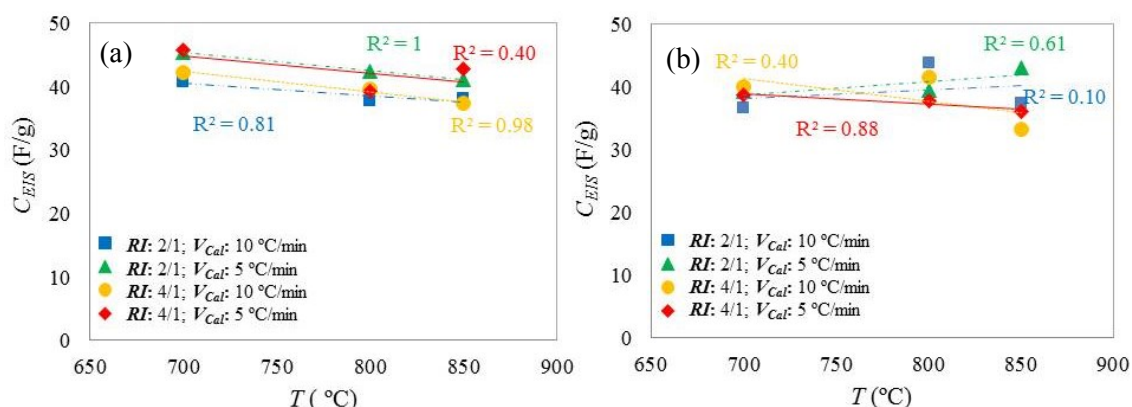
Las diferentes respuestas electroquímicas presentadas por los diferentes carbones activados (Tabla 15), pueden estar relacionadas con el tipo de precursor y con las propiedades texturales, porosas y químicas superficiales desarrolladas [47], [66], [96], [206], [251], [271]. Además, según trabajos previos [18], [30], [108], [223], [224], los diferentes valores obtenidos para  $C_{EIS}$ ,  $C_{INT}$ ,  $ESR$  y  $-\varphi$ , podrían demostrar de manera indirecta la contribución sobre el desempeño electroquímico, no solo de las propiedades porosas, sino también por parte de múltiples efectos como la conductividad eléctrica, mojabilidad y fenómenos pseudo-capacitivos en el supercondensador.

Las Figura 39 muestra la influencia de la  $S_{BET}$  sobre la  $C_{EIS}$  de los carbones activados con KOH a partir del cisco y cuesco. En el caso de la activación del cisco con KOH se observa que al incrementar el área superficial específica, un incremento aproximado de  $1000$   $m^2/g$ , la  $C_{EIS}$  aumentó desde  $36$  F/g hasta  $44$  F/g. En el caso de la activación del cuesco con KOH, se identificó que el máximo valor de  $C_{EIS}$  de aprox.  $46$  F/g corresponde a un carbón activado a  $700$   $^{\circ}C$  con un  $S_{BET}$  de  $1056$   $m^2/g$  en vez del carbón activado con mayor  $S_{BET}$  de aprox.  $1622$   $m^2/g$ . Este resultado puede estar probablemente relacionado por el aporte de fenómenos pseudo-capacitivos debido a la presencia de grupos funcionales oxigenados electroquímicamente activos, específicamente grupos hidrófilicos ácidos como fenoles y anhídridos y básicos como carbonilos y quinonas como se presenta en la sección 6.3 del efecto de los grupos funcionales sobre el desempeño electroquímico [103], [105], [106]. Además de estos grupos, se encuentran lactonas, los cuales también favorecen el desempeño electroquímico por mayor mojabilidad del  $S_{BET}$  del electrodo por el electrolito acuoso [18], [30], [47], [96], [108], [148], [223], [224], [226].



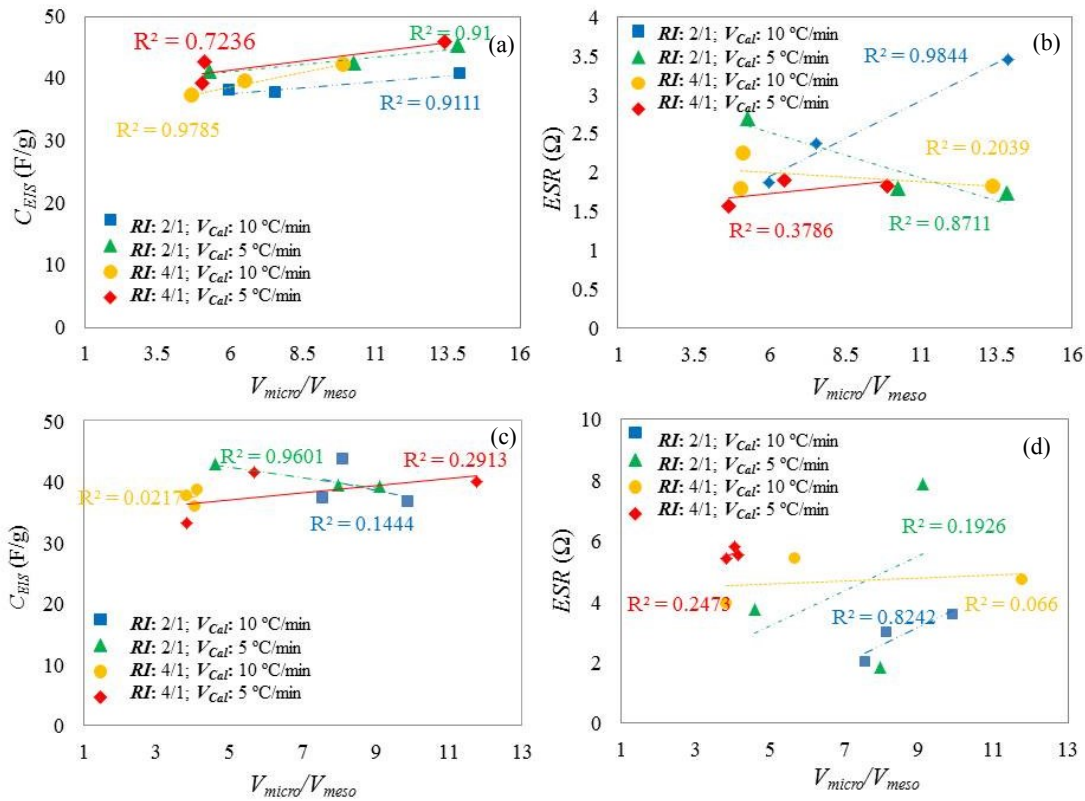
**Figura 39.** Influencia de  $S_{BET}$  sobre  $C_{EIS}$  de carbones activados con KOH a partir de (a) cisco y (b) cuesco.

En la Figura 40 se presenta el efecto de la  $T_{act}$  sobre la  $C_{EIS}$  del cuesco y el cisco activados con KOH. En la Figura 40a, se observa para el cuesco un decrecimiento de la capacidad de almacenamiento respecto a la temperatura de activación, lo cual puede ser atribuido a la pérdida de grupos funcionales superficiales fenólicos, carbonilos y quinonas y por lo tanto mayor influencia sobre la capacidad que el desarrollo superficial. En el caso del cisco no se observa una tendencia clara del efecto de la temperatura de activación sobre la  $C_{EIS}$ . Según reportes [47], [66], [96], [206], [251], [271], los grupos funcionales oxigenados liberados como monóxido de carbono (CO) desde el material posterior a los 700 °C, favorecerían al desempeño electroquímico debido a que estos grupos aportan carácter hidrófilico, densidad de carga y favorecen la formación de la doble capa eléctrica en el material por polaridad.



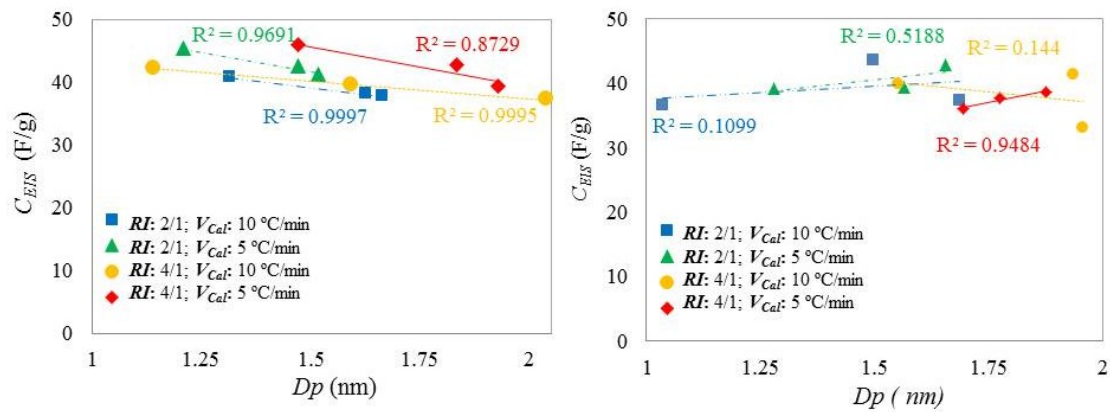
**Figura 40.** Efecto de la  $T_{act}$  sobre la  $C_{EIS}$  de carbones activados con KOH a partir de (a) cuesco y (b) cisco.

En la Figura 41 se muestra la correlación de la micro y meso estructura ( $V_{micro}/V_{meso}$ ) sobre la  $C_{EIS}$  y  $ESR$  del cisco y el cuesco activados con KOH. En la Figura 41a para el cuesco activado con KOH, se observa el efecto positivo al incrementar la relación  $V_{micro}/V_{meso}$  sobre la  $C_{EIS}$ , lo que sugiere que un incremento de la microporosidad favorece el almacenamiento de energía. Al comparar la influencia de la relación de  $V_{micro}/V_{meso}$  sobre la  $ESR$  y su efecto sobre la  $C_{EIS}$  del cuesco activado con KOH, Figura 41b, se puede decir que al incrementar el porcentaje de microporos la  $ESR$  disminuyó, lo cual es consistente con el incremento de la  $C_{EIS}$  [100], Figura 39a. En la Figura 39c y 39d, es claro que para el caso del cisco de café no se presentaron variaciones considerables y en algunos casos contradictorias entre las relaciones del  $V_{micro}/V_{meso}$  sobre la  $C_{EIS}$  y  $ESR$  sin ningún tipo de registro en la literatura revisada [18], [24], [26].



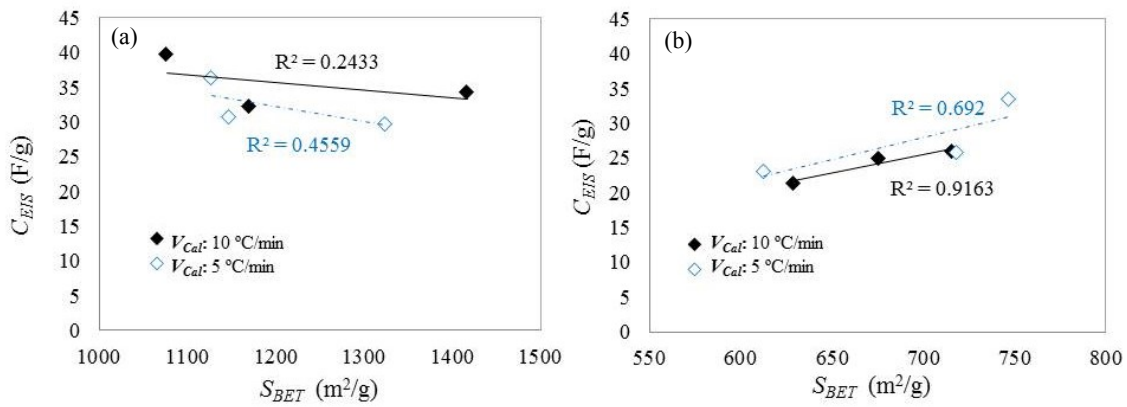
**Figura 41.** Efecto del  $V_{micro}/V_{meso}$  sobre la (a)  $C_{EIS}$  y la (b)  $ESR$  del cuesco activado con KOH y  $V_{micro}/V_{meso}$  sobre la (c)  $C_{EIS}$  y la (d)  $ESR$  del cisco activado con KOH.

En la Figura 42 se relaciona el diámetro de poro sobre la capacidad. Se observa que al incrementar el ancho medio de microporos ( $D_p$ ), la  $C_{EIS}$  disminuyó para el caso del cuesco, Figura 42a, a diferencia del cisco activado con KOH, que su  $C_{EIS}$  incrementó al aumentar el  $D_p$  hasta 1.5 nm, punto donde se observa un decaimiento por debajo de los 40 F/g de esta propiedad. De acuerdo a las tendencias observadas se puede decir que los carbones activados con diámetros de poros entre 1.2 y 1.5 nm presentaron los valores más altos de capacidad para cada una de las series evaluadas. Adicionalmente se puede decir que alrededor de 1.2 a 1.5 nm, el ancho medio de microporos corresponde al tamaño de los iones sulfatos solvatados ( $SO_4^{2-}(H_2O)_{12}$ ) en  $H_2O$  [30], [108] y que promueve la formación de la doble capa electroquímica [280]. Cabe resaltar que estos resultados concuerdan con los registros recopilados en la Tabla 14, debido a que los iones sulfatos solvatados tienen un tamaño aprox. del doble de los iones sulfatos sin ser solvatados ( $SO_4^{2-} \approx 0.54$  nm).



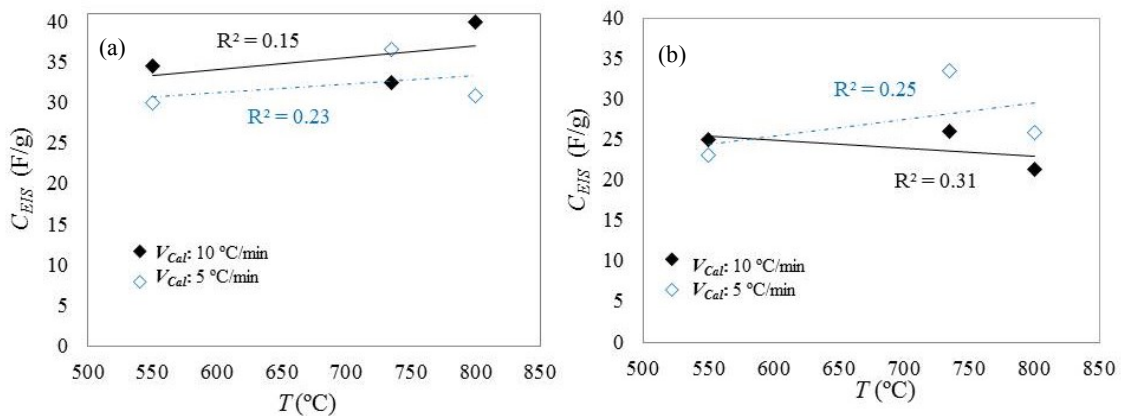
**Figura 42.** Efecto del  $D_p$  sobre la (a)  $C_{EIS}$  del cuesco activado y (b)  $C_{EIS}$  del cisco activado con KOH.

La Figura 43 muestra la influencia de la  $S_{BET}$  sobre el valor de la capacidad para los carbones activados con  $ZnCl_2$ . En el caso del cisco, al incrementar del  $S_{BET}$  se observa una tendencia a la disminución de la capacidad. Según Ostafiychuk y col., [49], [104], [213], estos resultados pueden estar asociados a la disminución de la conductividad eléctrica reflejada en el decaimiento del ángulo de fase, Tabla 15, posiblemente por el aumento de la estructura porosa,  $S_{BET}$ , debido a mayor brecha entre la banda de valencia y conducción por exceso de poros y mayor resistencia al transporte de carga por el incremento de la distancia media de transporte al interior de poros de mayor tamaño [289], [290]. En contraste con lo anterior, Rufford y col., [261], demostraron que aunque el  $S_{BET}$  del carbón activado con  $ZnCl_2$  a 550 °C fue mayor al  $S_{BET}$  del carbón activado a 800 °C y 5 °C/min, la alta conductividad del carbón activado a 800 °C, tuvo una influencia más significativa sobre la  $C_{EIS}$  y  $ESR$  en comparación a la disminución del  $S_{BET}$  y  $V_{micro}$ . En los resultados evidenciados en la Figura 43 y en la Tabla 15, se demuestra que las afirmaciones de Rufford y col., [261] dependen del precursor empleado y por lo tanto de las composiciones lignocelulósicas asociadas. Es importante resaltar que las mayores  $S_{BET}$  del cisco con  $ZnCl_2$  fueron obtenidas a 550 °C y  $V_{Cal}$  de 10 °C/min condición en la cual se favorece la carbonización y deshidratación de la materia prima utilizada. En cambio a 735 °C y 5 °C/min, se fomenta las reacciones de aromatización y mejoramiento de la conductividad del carbón activado en mayor proporción para el cisco que el cuesco, con los mayores ángulos de fase ( $\varphi$ ) cercanos a  $-90^\circ$  para una condición de activación dada, Tabla 15 [284]–[287]. Es importante aclarar que posiblemente la influencia del  $D_p$  sobre el  $C_{EIS}$  pueda explicar de alguna forma el comportamiento observado en la relación  $C_{EIS}$  con  $S_{BET}$ , debido a la obstrucción de la estructura microporosa para el caso del cisco activado a 10 °C/min.



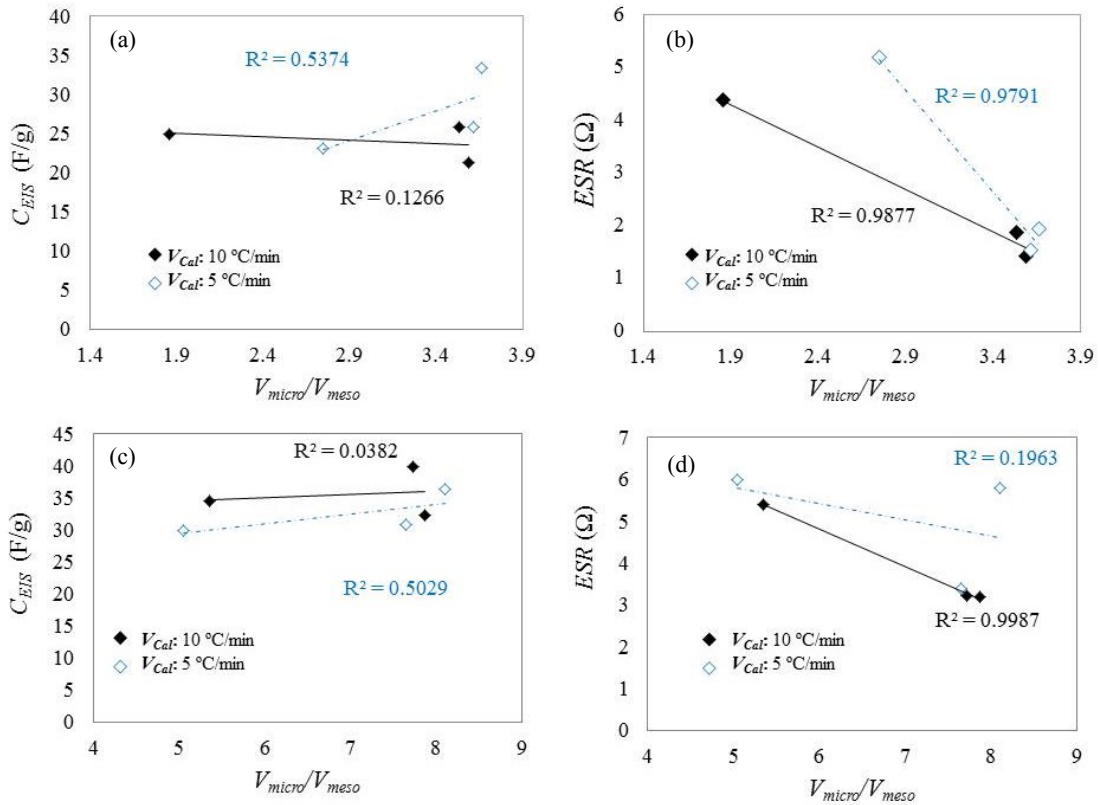
**Figura 43.** Influencia de  $S_{BET}$  sobre  $C_{EIS}$  de carbones activados con  $ZnCl_2$  a partir de (a) cisko y (b) cuesco.

La Figura 44 se presenta la influencia de la  $T_{act}$  sobre el desempeño electroquímico de los carbones activados con  $ZnCl_2$ . Se observa que no hay un efecto claro de la  $T_{act}$  sobre la  $C_{EIS}$  del cisko y cuesco activados. Sin embargo, es importante aclarar que estos carbones activados experimentaron una reducción de la  $ESR$  en todo el rango de operación probablemente por las diferentes conformaciones y estructuras gráficas a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , posiblemente por el tamaño de poro que facilita el acceso a la estructura microporosa para el caso del cuesco activado a  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .



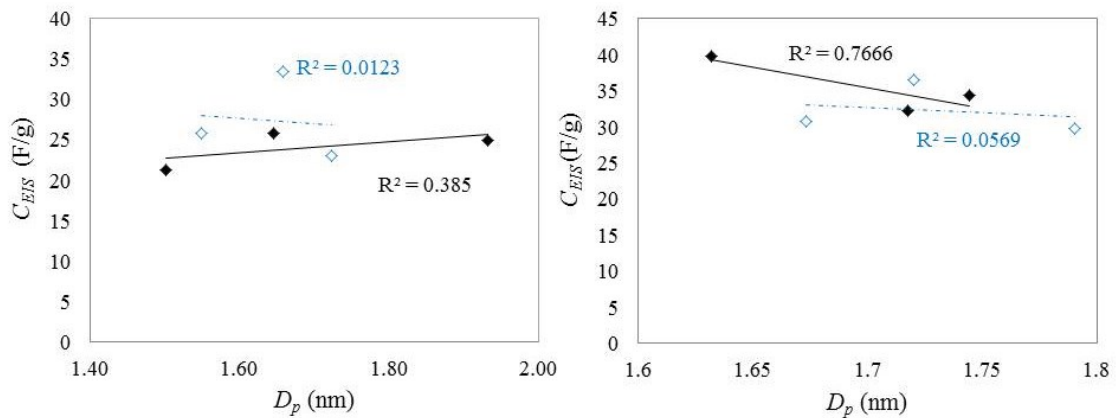
**Figura 44.** Efecto de la  $T_{act}$  sobre la  $ESR$  y la  $C_{EIS}$  (a y b) del cisko y (c y d) del cuesco activados con  $ZnCl_2$ .

La Figura 45 muestra el efecto combinado de la  $V_{micro}/V_{meso}$  sobre la  $C_{EIS}$  y la  $ESR$  conforme aumenta la relación. Para el caso de  $C_{EIS}$  para el cuesco y el cisko, Figura 45a y 45c no se evidencia una tendencia predominante que implique un efecto claro del  $V_{micro}/V_{meso}$  sobre la propiedad. Por otra parte, en la Figura 45b y 45d, se observa una disminución de  $ESR$  conforme incrementa la  $V_{micro}/V_{meso}$ . Estos resultados concuerdan con la literatura revisada [49], [104], [213], [289], [290] y sugieren un efecto positivo de mayores  $V_{micro}/V_{meso}$  sobre el desempeño electroquímico en términos de la resistencia.



**Figura 45.** Efecto del  $V_{micro}/V_{meso}$  sobre la (a)  $C_{EIS}$  y la (b)  $ESR$  del cuesco activado con  $ZnCl_2$  y  $V_{micro}/V_{meso}$  sobre la (c)  $C_{EIS}$  y la (d)  $ESR$  del cisco activado con  $ZnCl_2$ .

La Figura 46 muestra el efecto del  $D_p$  sobre la  $C_{EIS}$ . Cabe destacar que para el caso de la activación del cisco y cuesco con  $ZnCl_2$ , no se logró correlacionar el ancho medio de microporos y la  $C_{EIS}$  para los carbonos activados con  $ZnCl_2$  de manera clara como con KOH. Sin embargo, el cisco y cuesco activados con  $ZnCl_2$ , desarrollaron una reducción de tamaño de poro probablemente por las diferentes conformaciones y estructuras grafiticas a 800 °C hasta tal punto de disminuir la  $C_{EIS}$ , Figura 46a y 46b, posiblemente por la obstrucción de la estructura microporosa para el caso del cuesco activado a 10 °C/min.



**Figura 46.** Efecto del  $D_p$  sobre la (a)  $C_{EIS}$  del cuesco activado y (b)  $C_{EIS}$  del cisco activado con  $ZnCl_2$ .

Comparando las Figuras 41 y 45, se evidencia un efecto contrario del  $V_{micro}/V_{meso}$  obtenido con KOH y  $ZnCl_2$  sobre la  $C_{EIS}$ . Esto se debe al incremento del  $V_{micro}$  conforme aumenta la  $T_{act}$  y la generación de estructuras grafíticas con alta densidad de defectos de borde para el proceso con  $ZnCl_2$  [47]. Caso contrario ocurre para el proceso con KOH, ya que el  $V_{micro}/V_{meso}$  disminuye con la  $T_{act}$ . Esto se debe según Qu [215] y Yong-Jung y col., [288] en terminos de la estructura grafítica, a las altas densidades de planos basales, las cuales no contribuyen a la capacidad de formación de la doble capa eléctrica (mesoporos) a diferencia de altas densidades de borde en los micro cristales de grafito (microporos) que corresponden a  $C_{EIS}$  superiores (mayor número de stack de grafito). Por lo tanto, se podría afirmar que con el aumento de la  $T_{act}$  con KOH, la microestructura de los carbones activados tiende a generar mayor densidad de planos basales reflejados en mesoporos en la superficie y finalmente disminuir la capacitancia gravimétrica ( $C_{EIS}$ ).

Adicionalmente, según Hengxing Ji y col. [291], se puede afirmar que el rango de la capacidad interfásial ( $C_{INT}$ :  $C_{EIS}/S_{BET}$ ) aprox. de 2 – 4.5  $\mu F/cm^2$ , está dentro del rango de magnitud habitual para electrodos a base de materiales carbonosos con  $S_{BET}$  alrededor de 1500  $m^2/g$ . Además, cabe destacar que la magnitud de la capacidad interfásial de todos los carbones, es inferior a la  $C_{INT}$  del grafeno  $\approx 21 \mu F/cm^2$  demostrando una capacidad de formación de la doble capa eléctrica limitada dentro de la estructura porosa de los carbones activados por la alteración de heteroátomos, diferentes hibridaciones y por tanto múltiples conformaciones estructurales [292].

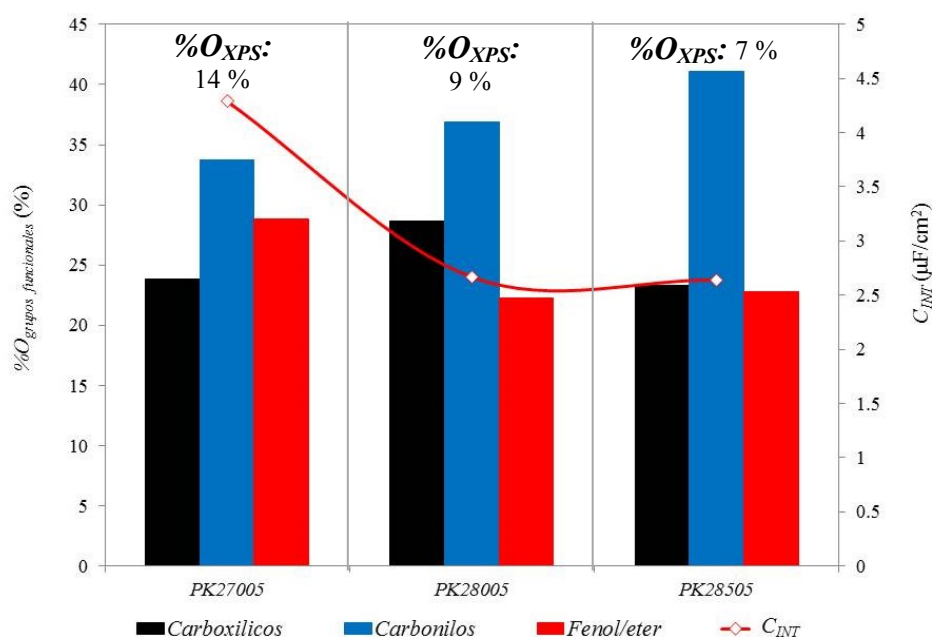
### 6.3 EFECTO DE LOS GRUPOS FUNCIONALES SOBRE EL DESEMPEÑO ELECTROQUÍMICO.

La Figura 47 representa la relación entre el porcentaje en masa de los grupos funcionales oxigenados ( $\%O_{grupos\ funcionales}$ ) en el eje principal de las ordenadas, el porcentaje en masa de oxígeno superficial total ( $\%O_{XPS}$ ) de cada material en el eje de las abscisas (PK27005, PK28005, PK28505) y en el eje secundario de las ordenadas, la capacidad interfásial ( $C_{INT}$ ). Cabe resaltar que al determinar la capacidad de almacenamiento como  $C_{INT}$  ( $\mu F/cm^2$ ) en vez de  $C_{EIS}$  (F/g), se logra discriminar los efectos del  $S_{BET}$  sobre el desempeño electroquímico permitiendo evaluar la influencia de la química superficial.

El aumento en la capacidad interfásial ( $C_{INT}$ ) con el crecimiento del porcentaje de oxígeno total superficial ( $\%O_{XPS}$ ) desde 9 hasta 14 %, confirma la contribución por mojabilidad y efectos pseudo-capacitivos mostrados en la Tabla 3. Sin embargo, de acuerdo con los informes [30], [102], [109], [110], [293] y las observaciones de las composiciones superficiales para cada especie ( $\%O_{XPS}$ ), se evidencia que un aumento de especies carboxílicas (PK28505→PK28005), no tiene una influencia representativa sobre la  $C_{INT}$ , posiblemente por su estado de oxidación mayor respecto a los carbonilos y fenoles, lo cual lo hace menos susceptible a reacciones de óxido/reducción (inactividad electroquímica) [109].

Es decir, la mayor formación de fenoles y éteres respecto a ácidos carboxílicos del PK27005, podría llevar a mayores capacitancias ya que los ácidos carboxílicos pueden ser contraproducentes por tener menos actividad electroquímica en comparación con fenoles que son más susceptibles a las reacciones de óxido-reducción [293]. En contraste a lo anterior, un efecto positivo sobre la  $C_{INT}$  cuando aumenta la relación fenol/éter y disminuyen los grupos carbonilos y carboxílicos (PK28005 → PK27005) fue evidenciado. Además, estos resultados concuerdan con los informes de varios autores [47], [66], [96], [206], [251], [271], que afirman que fenoles y quinonas favorecen al desempeño electroquímico debido al aporte de carácter hidrófilico, transporte de electrones y contribución a la formación de la doble capa eléctrica en el material.

Los grupos funcionales nitrogenados influyentes en la capacidad mostrados en el capítulo 2, tales como aminas, amidas, nitrógeno cuaternario y en asociación con oxígeno, pirrol, piridina, piridonas, entre otros, están presentes en los carbones activados ya que estos fueron obtenidos de residuos agroindustriales (cisco y el cuesco) y procesos de activación. Sin embargo, estos grupos nitrogenados se encuentran en menor proporción expresados en porcentaje en peso de nitrógeno ( $\%N_{XPS} < 0.6\%$ ) en comparación con los grupos funcionales con oxígeno ( $\%O_{XPS} > 7\%$ ), debido seguramente al proceso de activación con KOH y ausencia de modificaciones y precursores ricos en nitrógeno [166], [214], [272]–[279].



**Figura 47.** Influencia del porcentaje de oxígeno de grupos funcionales superficiales oxigenados sobre la capacidad interfasial ( $C_{INT}$ :  $C_{EIS}/S_{BET}$ ). El  $\%O_{XPS}$  reportado, corresponde al porcentaje total de oxígeno superficial de cada muestra.



## 7 CONCLUSIONES

A continuación, se presentan las conclusiones más relevantes observadas a partir de la producción de carbón activado proveniente del cisco de café y el cuesco de la palma africana para su implementación en aplicaciones en el área de energía:

- 1) La estructura natural de la materia prima, la condición térmica ( $T_{act}$ ) y cantidad de agente activante ( $RI$ ) en comparación con la velocidad de calentamiento ( $V_{Cal}$ ), definen en mayor proporción el control del proceso de activación y por tanto la generación de la porosidad con KOH y  $ZnCl_2$ .
- 2) El cisco es una materia prima más susceptible al desarrollo de propiedades texturales mediante procesos de activación con KOH y  $ZnCl_2$  frente al cuesco, debido a que se alcanzaron valores de área superficial específica más altos a diferentes condiciones operativas y mayor intensidad de los picos fenólicos, carbonilos, éteres y anhídridos identificados en los espectros IR.
- 3) El cisco activado con KOH a  $RI$  de 2/1, 800 °C y 10 °C/min, presentó el mayor desarrollo poroso en esta investigación alrededor de 1954 m<sup>2</sup>/g en comparación con 1622 m<sup>2</sup>/g, correspondiente al cuesco de palma activado con KOH bajo condiciones similares.
- 4) La activación con  $ZnCl_2$  originó en el cuesco el mayor rendimiento de la investigación con 53.2 % acompañado de un desarrollo poroso aprox. de 675 m<sup>2</sup>/g en comparación con 1417 m<sup>2</sup>/g y 43 % de rendimiento correspondiente al cuesco de palma activado con  $ZnCl_2$ .
- 5) La presencia de enlaces fenol, carbonilo, anhídrido y éter, fueron observados en los espectros IR de los carbones activados con KOH otorgan unas características superficiales polares o hidrófilas a diferencia de los carbones activados con  $ZnCl_2$ .
- 6) La activación con  $ZnCl_2$  y KOH producen un efecto contrario sobre el desarrollo del volumen de microporos ( $V_{micro}$ ) y de mesoporos ( $V_{meso}$ ), presentando para el  $ZnCl_2$  un encogimiento de poros conforme aumenta la  $T_{act}$ , en vez del aumento del tamaño de los mismos como en el caso del KOH.
- 7) Los carbones activados con  $ZnCl_2$  a  $RI$  de 1/1 a 800 °C y 5 °C/min desarrollan características apolares como grupos alifáticos insaturados, aromáticos y defectos estructurales los cuales son apropiadas para el almacenamiento de H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>.
- 8) El cuesco y cisco activados con  $ZnCl_2$  a  $RI$  de 1/1 a 800 °C y 5 °C/min, podrían obtener desempeños significativos en el almacenamiento de gases combustibles por adquirir características apolares y distribuciones de tamaño de poro centradas al tamaño de las moléculas de H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, correspondiente a 0.63 nm y 0.78 nm, respectivamente.
- 9) El cuesco de palma y cisco de café activados con  $ZnCl_2$  a  $RI$  mayores de 2/1 a 550 °C y 5 °C/min, podrían ser utilizados como soportes en celdas de combustible por desarrollar un

área superficial específica ( $S_{BET}$ ) mayor de 700 m<sup>2</sup>/g con alta mesoporosidad, densidad de carga o polaridad, actividad electroquímica y conductividad.

- 10) La activación química de diferentes residuos agroindustriales con KOH a una  $RI$  de 2/1, permitió obtener mayor diversidad y control de las propiedades texturales como  $S_{BET}$  entre 1074 – 1954 m<sup>2</sup>/g,  $V_{micro}$  entre 0.4 – 0.8 cm<sup>3</sup>/g,  $V_{meso}$  entre 0.03 – 0.1 cm<sup>3</sup>/g y  $D_p$  entre 1 – 1.7 nm. Estas propiedades texturales de los carbones activados con KOH implican  $C_{EIS}$  mayores de 40 F/g y  $ERS$  menores de 2  $\Omega$ .
- 11) Los rangos limitados de la capacidad gravimétrica ( $C_{EIS}$ ) entre 21.3 – 46 F/g obtenidos en esta investigación, se encuentran dentro del rango de magnitud correspondiente a electrodos de supercondensadores provenientes de biomasa mediante procesos de activación.
- 12) Los valores de la capacidad interfásial ( $C_{INT}$ ) entre 2 – 4.5  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  resultantes de esta investigación fueron muy inferiores al valor de capacidad reportado por el grafito de aprox. 16  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ , implicando una menor capacidad de formación de la doble capa eléctrica de los materiales carbonosos obtenidos.
- 13) La máxima capacidad interfásial ( $C_{INT}$ ) de los carbones activados con KOH fue alrededor de 4.3  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  gracias al incremento del oxígeno superficial total ( $\%O_{XPS}$ ) desde 9 hasta 14 %  $wt$  que conlleva un mejoramiento del carácter polar, transporte electrónico y contribución a la formación de la doble capa eléctrica por mayor cantidad de fenoles, éteres y quinonas en el material.
- 14) Los electrodos obtenidos mediante activación con KOH presentaron las mayores capacidades de aprox. de 46 F/g debido a una estructura carbonosa en forma de rendija con mayor desarrollo del porcentaje de microporos del 92% y ancho medio poro ajustado al tamaño y naturaleza polar del electrolito H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

## 8 RECOMENDACIONES Y TRABAJOS FUTUROS

- 1) Revisar, diseñar y ejecutar procesos de modificación superficial y dopaje con fuentes de nitrógeno como la urea, para mejorar el desempeño de los carbones activados en las diferentes aplicaciones en el área de la energía.
- 2) Realizar un reajuste al diseño experimental exploratorio implementado en esta investigación para la valoración de los carbones activados como soporte catalítico en celdas de combustible.
- 3) Ejecutar un diseño de experimental de optimización para confirmar y validar las condiciones operativas óptimas para el desarrollo de propiedades tanto físicas como químicas.
- 4) Evaluar el desempeño en el almacenamiento de  $H_2$  y  $CH_4$  de los diferentes materiales carbonosos elaborados y propuestos según sus propiedades morfológicas, porosas y químicas superficiales.

## 9 PRODUCTOS DE TESIS

- 1) Autor en artículo publicado en revista indexada, Journal of Materials Science: Materials in Electronics. “Influence of superficial treatment with nitric acid on electrochemical performance of activated carbon from agro – industrial waste”.
- 2) Autor en ponencia presentada en congreso internacional, XXVI International Materials Research Congress (IMRC 2017). “Influence of superficial treatment with nitric acid on electrochemical performance of activated carbon from agro – industrial waste”.
- 3) Autor en ponencia presentada en congreso internacional, XXVI International Materials Research Congress (IMRC 2017). “Modified activated carbon with nitric acid and urea for supercapacitors”.
- 4) Autor en ponencia presentada en Segundo Taller Latinoamericano de Materiales de Carbono (TLMC 2). “Influencia de las condiciones de activación sobre la porosidad de carbones activados a partir de biomasa residual”.
- 5) Autor en ponencia presentada en II Seminario Colombiano en Ciencia de Superficies (2<sup>do</sup>SCCS). “Determinación de los grupos funcionales superficiales en carbones activados modificados y su efecto sobre la capacidad de almacenamiento de energía”.
- 6) Ponente en ponencia presentada en 4th International Meeting For Researchers In Materials And Plasma Technology (4<sup>th</sup> IMRMPT). “Effect of activation conditions on functional groups, textural properties and electrochemical performance of activated carbons from agricultural waste”.

## 10 REFERENCIAS

- [1] K. Lu, "Materials in energy conversion, harvesting and storage," John Wiley & Sons, Ed. New Jersey: John Wiley & Sons., 2014, pp. 1–20.
- [2] International energy agency (IEA), "2016 Key World Energy Statistics," 2016.
- [3] D. J. MacKay, *Sustainable Energy Without the Hot Air*. Cambridge: UIT Cambridge Ltd., 2008.
- [4] B. Fichman, R. Recipe, R. Adler, J. Berry, R. Schmitt, R. King, and N. Ko, "Annual Energy Review 2010," Pittsburgh, 2011.
- [5] International energy agency (IEA), "Renewables in Global Energy Supply," Bogota, 2007.
- [6] Organización para la cooperación y el desarrollo (OECD) and International energy agency (IEA), "Renewables Information 2011 with 2010 data.," Paris, 2011.
- [7] A. Ruiz, "La cooperación e integración energética en América Latina y el Caribe," *Puente@Europa*, pp. 8–62, 2010.
- [8] A. Gomez, W. Klose, and S. Rincón, "Pirólisis de Biomasa: Cuesco de Palma," Universidad de Kassel - Alemania; Universidad Nacional - Colombia, Alemania, 2008.
- [9] Ministerio de ambiente y desarrollo sostenible de la república de Colombia (Minambiente), "Manual de Tratados Internacionales en Medio Ambiente y Desarrollo Sostenible," Bogota, Colombia, 2003.
- [10] S. Clavijo and S. Joya, "Bonos de carbono y mercado de capitales," 2017.
- [11] E. Calvo, A. Arenillas, J. Menéndez, M. González, and J. Viera, "Propiedades, ventajas e inconvenientes de los materiales utilizados en supercondensadores," *Afinidad*, vol. 66, no. 543, pp. 380–387, 2009.
- [12] M. A. Guerrero, E. Romero, M. Milanés, V. Miñambres, and E. González, "Aplicación de sistemas de almacenamiento de energía con supercondensadores en plantas de generación fotovoltaica," *Sistemas eléctricos y electrónicos de Potencia (PE&ES)*, Universidad de Extremadura, Badajoz, España, pp. 1–6, 2009.
- [13] Congreso De Colombia, *LEY 1715 DE 2014*. Colombia, 2014, p. Capítulos 2, 3, 4 y 5.
- [14] J. Goodenough, H. Abruña, and M. Buchanan, "Basic research needs for electrical energy storage," 2007.
- [15] C. Liu, F. Li, L. P. Ma, and H. M. Cheng, "Advanced Materials for Energy Storage," *Advanced Materials*, vol. 22, no. 8, p. E28–+, 2010.
- [16] J. Wang and S. Kaskel, "KOH activation of carbon-based materials for energy storage," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, no. 45, p. 23710, 2012.
- [17] M. Sevilla and R. Mokaya, "Energy storage applications of activated carbons: supercapacitors and hydrogen storage," *Energy & Environmental Science*, vol. 7, no. 4, pp. 1250–1280, 2014.
- [18] L. Wei and G. Yushin, "Nanostructured activated carbons from natural precursors for electrical double layer capacitors," *Nano Energy*, vol. 1, no. 4, pp. 552–565, 2012.
- [19] E. Antolini, "Nitrogen-doped carbons by sustainable N- and C-containing natural resources as nonprecious catalysts and catalyst supports for low temperature fuel cells," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 58, pp. 34–51, 2016.
- [20] M. J. Prauchner and F. Rodríguez-Reinoso, "Preparation of granular activated carbons for adsorption of natural gas," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 109, no. 1–3, pp. 581–584, 2008.
- [21] F. Rodríguez-Reinoso, Y. Nakagawa, J. Silvestre-Albero, J. M. Juárez-Galán, and M. Molina-Sabio, "Correlation of methane uptake with microporosity and surface area of chemically activated carbons," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 115, no. 3, pp. 603–608, 2008.
- [22] C. L. Benson and C. L. Magee, "On improvement rates for renewable energy technologies: Solar PV, wind turbines, capacitors, and batteries," *Renewable Energy*, vol. 68, pp. 745–751, 2014.
- [23] Q. Xie, R. Bao, A. Zheng, Y. Zhang, S. Wu, C. Xie, P. Zhao, and J. Accepted, "Sustainable Low-Cost Green Electrodes with High Volumetric Capacitance for Aqueous Symmetric Supercapacitors with High Energy Density," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, pp. 1–37, 2016.
- [24] M. A. Yahya, Z. Al-Qodah, and C. W. Z. Ngah, "Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 46, pp. 218–235, 2015.
- [25] X. Chaohe, S. Jing, and G. Lian, "Synthesis of novel hierarchical graphene / polypyrrole nanosheet composites and their superior electrochemical performance," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, pp. 11253–11258, 2011.
- [26] A. M. Abioye and F. N. Ani, "Recent development in the production of activated carbon electrodes from agricultural waste biomass for supercapacitors: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 52, pp. 1282–1293, 2015.
- [27] T. Tsoncheva, N. Velinov, R. Ivanova, I. Stoycheva, B. Tsyntsarski, I. Spassova, D. Paneva, G. Issa, D. Kovacheva, I. Genova, I. Mitov, and N. Petrov, "Formation of catalytic active sites in iron modified activated carbons from agriculture residues," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 217, pp. 87–95, 2015.
- [28] T. Fu and Z. Li, "Review of recent development in Co-based catalysts supported on carbon materials for Fischer-Tropsch synthesis," *Chemical Engineering Science*, vol. 135, pp. 3–20, 2015.
- [29] J. Ángel and M. Díaz, "Residuos de biomasa para la producción de carbones activos y otros materiales de interés tecnológico," in *csic, Instituto Nacional de Carbón*, 2008, p. 10.
- [30] D. Hulicova-Jurcakova, M. Seredych, G. Q. Lu, and T. J. Bandoz, "Combined effect of nitrogen- and oxygen-containing functional groups of microporous activated carbon on its electrochemical performance in supercapacitors," *Advanced Functional Materials*, vol. 19, no. 3, pp. 438–447, 2009.

- [31] R. Nickolov, D. Kovacheva, M. Mladenov, N. Velichkova, R. Raicheff, and P. Tzvetkova, "On the relation between texture parameters and double layer capacitance of activated carbons," *Journal of the university of chemical technology and metallurgy*, vol. 46, no. 3, pp. 275–282, 2011.
- [32] V. V. N. Obreja, A. Dinescu, and A. C. Obreja, "Activated carbon based electrodes in commercial supercapacitors and their performance," *International Review of Electrical Engineering*, vol. 5, no. 1, pp. 272–281, 2010.
- [33] L. Fan, S. Qiao, W. Song, M. Wu, X. He, and X. Qu, "Effects of the functional groups on the electrochemical properties of ordered porous carbon for supercapacitors," *Electrochimica Acta*, vol. 105, pp. 299–304, 2013.
- [34] M. Tagliabue, D. Farrusseng, S. Valencia, S. Aguado, U. Ravon, C. Rizzo, A. Corma, and C. Mirodatos, "Natural gas treating by selective adsorption: Material science and chemical engineering interplay," *Chemical Engineering Journal*, vol. 155, no. 3, pp. 553–566, 2009.
- [35] L. L. Zhang and X. S. Zhao, "Carbon-based materials as supercapacitor electrodes," *Chemical Society Reviews*, vol. 38, no. 9, pp. 2520–2531, 2009.
- [36] M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, and R. S. Ruoff, "Graphene-Based Ultracapacitors," *Nano Letters*, vol. 8, no. 10, pp. 3498–3502, 2008.
- [37] C. Y. Yin, M. K. Aroua, and W. M. A. W. Daud, "Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions," *Separation and Purification Technology*, vol. 52, no. 3, pp. 403–415, 2007.
- [38] A. Alabadi, S. Razzaque, Y. Yang, S. Chen, and B. Tan, "Highly porous activated carbon materials from carbonized biomass with high CO<sub>2</sub> capturing capacity," *Chemical Engineering Journal*, vol. 281, pp. 606–612, 2015.
- [39] K. Wang, N. Zhao, S. Lei, R. Yan, X. Tian, J. Wang, Y. Song, D. Xu, Q. Guo, and L. Liu, "Promising biomass-based activated carbons derived from willow catkins for high performance supercapacitors," *Electrochimica Acta*, vol. 166, pp. 1–11, 2015.
- [40] S. E. Abechi, C. E. Gimba, A. Uzairu, and Y. Dallatu, "Preparation and Characterization of Activated Carbon from Palm Kernel Shell by Chemical Activation," *Research Journal of Chemical Sciences*, vol. 3, no. 7, pp. 54–61, 2013.
- [41] K. Y. Foo and B. H. Hameed, "Utilization of oil palm biodiesel solid residue as renewable sources for preparation of granular activated carbon by microwave induced KOH activation," *Bioresource Technology*, vol. 130, pp. 696–702, 2013.
- [42] J. M. Dias, M. C. M. Alvim-Ferraz, M. F. Almeida, J. Rivera-Utrilla, and M. Sánchez-Polo, "Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review," *Journal of Environmental Management*, vol. 85, no. 4, pp. 833–846, 2007.
- [43] O. Ioannidou and A. Zabaniotou, "Agricultural residues as precursors for activated carbon production-A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 11, no. 9, pp. 1966–2005, 2007.
- [44] M. Molina-Sabio and F. Rodríguez-Reinoso, "Role of chemical activation in the development of carbon porosity," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 241, no. 1–3, pp. 15–25, 2004.
- [45] P. Simon and Y. Gogotsi, "Materials for electrochemical capacitors," *Nature materials*, vol. 7, no. 11, pp. 845–854, 2008.
- [46] R. Farma, M. Deraman, A. Awitdrus, I. A. Talib, E. Taer, N. H. Basri, J. G. Manjunatha, M. M. Ishak, B. N. M. Dollah, and S. A. Hashmi, "Preparation of highly porous binderless activated carbon electrodes from fibres of oil palm empty fruit bunches for application in supercapacitors," *Bioresource Technology*, vol. 132, pp. 254–261, 2013.
- [47] I. I. Misnon, N. K. M. Zain, R. A. Aziz, B. Vidyadharan, and R. Jose, "Electrochemical properties of carbon from oil palm kernel shell for high performance supercapacitors," *Electrochimica Acta*, vol. 174, pp. 78–86, 2015.
- [48] D. Mishima, Y. Hamasuna, T. Kishita, D. Tashima, M. Otsubo, and S. Kumagai, "Electrical properties of nano carbon produced from organic waste," *Annual Report - Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, CEIDP*, pp. 113–116, 2011.
- [49] T. E. Rufford, D. Hulicova-Jurcakova, Z. Zhu, and G. Q. Lu, "Nanoporous carbon electrode from waste coffee beans for high performance supercapacitors," *Electrochemistry Communications*, vol. 10, no. 10, pp. 1594–1597, 2008.
- [50] D. Adinata, W. M. A. Wan Daud, and M. K. Aroua, "Preparation and characterization of activated carbon from palm shell by chemical activation with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>," *Bioresource Technology*, vol. 98, no. 1, pp. 145–149, 2007.
- [51] A. Arami-Niya, W. M. A. W. Daud, and F. S. Mjalli, "Using granular activated carbon prepared from oil palm shell by ZnCl<sub>2</sub> and physical activation for methane adsorption," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 89, no. 2, pp. 197–203, 2010.
- [52] J. F. González, S. Román, J. M. Encinar, and G. Martínez, "Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 85, no. 1–2, pp. 134–141, 2009.
- [53] W. M. A. W. Daud and W. S. W. Ali, "Comparison on pore development of activated carbon produced from palm shell and coconut shell," *Bioresource Technology*, vol. 93, no. 1, pp. 63–69, 2004.
- [54] Z. Hu, H. Guo, M. Srinivasan, and N. Yaming, "A simple method for developing mesoporosity in activated carbon," *Separation and Purification Technology*, vol. 31, pp. 47–52, 2003.

- [55] Z. Hu and M. P. Srinivasan, "Mesoporous high-surface-area activated carbon," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 43, no. 3, pp. 267–275, 2001.
- [56] T. I. Imalerio, A. . Amah, D. . Onoja, and A. . Oberafo, "Nano Pores Surface Area Evaluation In Palm Kernel Shells And Masonia Wood Derived Activated Carbons," *Journal of Natural Sciences Research*, vol. 4, no. 15, pp. 95–101, 2014.
- [57] M. Deraman, I. A. Talib, R. Farma, R. Omar, M. M. Ishak, E. Taer, B. N. M. Dolah, N. H. Basri, N. S. M. Nor, M. Deraman, I. A. Talib, R. Omar, J. G. Manjunatha, and M. M. Ishak, "Physical and electrochemical properties of supercapacitor composite electrodes prepared from biomass carbon and carbon from green petroleum coke," *the 5Th Asian Physics Symposium (Aps 2012)*, vol. 8, no. 1, pp. 257–273, 2013.
- [58] K. Y. Foo and B. H. Hameed, "Utilization of rice husks as a feedstock for preparation of activated carbon by microwave induced KOH and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> activation," *Bioresource Technology*, vol. 102, no. 20, pp. 9814–9817, 2011.
- [59] A. Boonpoke, S. Chiarakorn, N. Laosiripojana, S. Towprayoon, and A. Chidthaisong, "Synthesis of activated carbon and MCM-41 from bagasse and rice husk and their carbon dioxide adsorption capacity," *Journal of Sustainable & Environment*, vol. 2, pp. 77–81, 2013.
- [60] X. He, P. Ling, J. Qiu, M. Yu, X. Zhang, C. Yu, and M. Zheng, "Efficient preparation of biomass-based mesoporous carbons for supercapacitors with both high energy density and high power density," *Journal of Power Sources*, vol. 240, pp. 109–113, 2013.
- [61] P. Sugumaran, V. P. Susan, P. Ravichandran, and S. Seshadri, "Production and Characterization of Activated Carbon from Banana Empty Fruit Bunch and Delonix regia Fruit Pod," *Journal of Sustainable Energy & Environment*, vol. 3, pp. 125–132, 2012.
- [62] R. Zanzi and X. Bai, "Pyrolysis of biomass in presence of steam for preparation of activated carbon, liquid and gaseous products," in *6th World Congress of Chemical Engineering*, 2001, pp. 1–8.
- [63] D. Kalderis, S. Bethanis, P. Paraskeva, and E. Diamadopoulos, "Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times," *Bioresource Technology*, vol. 99, no. 15, pp. 6809–6816, 2008.
- [64] T. E. Rufford, D. Hulicova-Jurcakova, K. Khosla, Z. Zhu, and G. Q. Lu, "Microstructure and electrochemical double-layer capacitance of carbon electrodes prepared by zinc chloride activation of sugar cane bagasse," *Journal of Power Sources*, vol. 195, no. 3, pp. 912–918, 2010.
- [65] M. C. Baquero, L. Giraldo, J. C. Moreno, F. Suarez-García, A. Martínez-Alonso, and J. M. D. Tascón, "Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoric acid," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 70, no. 2, pp. 779–784, 2003.
- [66] J. M. V. Nabais, P. Carrott, M. M. L. Ribeiro Carrott, V. Luz, and A. L. Ortiz, "Influence of preparation conditions in the textural and chemical properties of activated carbons from a novel biomass precursor: The coffee endocarp," *Bioresource Technology*, vol. 99, no. 15, pp. 7224–7231, 2008.
- [67] J. M. V. Nabais, J. G. Teixeira, and I. Almeida, "Development of easy made low cost bindless monolithic electrodes from biomass with controlled properties to be used as electrochemical capacitors," *Bioresource Technology*, vol. 102, no. 3, pp. 2781–2787, 2011.
- [68] A. Elmouwahidi, Z. Zapata-Benabithé, F. Carrasco-Marín, and C. Moreno-Castilla, "Activated carbons from KOH-activation of argan (*Argania spinosa*) seed shells as supercapacitor electrodes," *Bioresource Technology*, vol. 111, pp. 185–190, 2012.
- [69] W. T. Tsai, C. Y. Chang, S. Y. Wang, C. F. Chang, S. F. Chien, and H. F. Sun, "Cleaner production of carbon adsorbents by utilizing agricultural waste corn cob," *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 32, no. 1, pp. 43–53, 2001.
- [70] S. Hirunpraditkoon, N. Tunthong, A. Ruangchai, and K. Nuithitikul, "Adsorption Capacities of Activated Carbons Prepared from Bamboo by KOH Activation," *World Academy of Science, Engineering and Technology*, vol. 5, no. 6, pp. 591–595, 2011.
- [71] P. Kalyani and A. Anitha, "Biomass carbon & its prospects in electrochemical energy systems," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 10, pp. 4034–4045, 2013.
- [72] P. Kalyani and A. Anitha, "Refuse Derived Energy - Tea Derived Boric Acid Activated Carbon as an Electrode Material for Electrochemical Capacitors," *Electrochimica Acta*, vol. 31, no. 3, pp. 165–174, 2013.
- [73] Departamento Administrativo Nacional de Estadística (Dane), "Censo Nacional Agropecuario, CNA," Bogotá, Colombia, 2015.
- [74] Sociedad de Agricultores de Colombia (SAC), "Sector Agroindustrial Colombiano," 2009.
- [75] A. García, M. Cárdenas, and E. Yáñez, "Generación y uso de biomasa en plantas de beneficio de palma de aceite en Colombia," *Palmas*, pp. 41–48, 2010.
- [76] Fedepalma y Cenipalma, "Panorama de la agroindustria de la palma de aceite en Colombia y en la zona norte del país: Situación actual, retos y perspectivas," Múnera, Colombia, 2013.
- [77] Asocaña Cenicña y Tecnicña, "El sector Azucarero Colombiano en la actualidad," 2013.
- [78] Federación Nacional de Cafeteros (FNC), "El sector cafetero es motor de la economía y garantía de estabilidad y paz," 2013. [Online]. Available: [http://www.federaciondefcafeteros.org/algrano-fnc/es/index.php/comments/el\\_sector\\_cafetero\\_es\\_motor\\_de\\_la\\_economia\\_y\\_garantia\\_de\\_estabilidad\\_y\\_paz/](http://www.federaciondefcafeteros.org/algrano-fnc/es/index.php/comments/el_sector_cafetero_es_motor_de_la_economia_y_garantia_de_estabilidad_y_paz/).
- [79] M. Giraldo and C. Olarte, "Diseño y estructuración de una central de beneficio ecológico de café en el municipio de palestina," 2001.
- [80] P. Esquivel and V. Jiménez, "Functional properties of coffee and coffee by-products," *Food Research International*, pp. 488–495, 2012.
- [81] S. Mussatto, E. Machado, S. Martins, and J. Teixeira, "Production, Composition, and Application of Coffee

- and Its Industrial Residues,” *Food Bioprocess Technol*, pp. 661–664, 2011.
- [82] S. Yusoff, “Renewable energy from palm oil e innovation on effective utilization of waste. Journal of Cleaner Production, 87-93.,” *Journal of Cleaner Production*, pp. 87–93, 2006.
- [83] Federación Nacional de Cafeteros de Colombia (FNC), “Producción y exportación de café de Colombia crecieron en marzo y en lo corrido del año cafetero,” 2011. [Online]. Available: <http://www.federaciondecafeteros.org/particulares/>.
- [84] N. Rodríguez, “Manejo de residuos en la industria cafetera. Seminario internacional de gestión integral de residuos sólidos y peligrosos, Cenicafe,” 2004.
- [85] P. Murthy and M. Naidu, “Sustainable management of coffee industry by-products and value addition—A review.,” *Resources, Conservation and Recycling*, pp. 45–58, 2012.
- [86] A. Pandey, C. Soccol, P. Nigam, D. Brand, R. Mohanb, and S. Roussos, “Biotechnological potential of coffee pulp and coffee husk for bioprocesses,” *Biochemical Engineering Journal*, pp. 153–162, 2000.
- [87] S. Sumathi, S. Chai, and A. Mohamed, “Utilization of oil palm as a source of renewable energy in Malaysia,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, pp. 2404–2421, 2008.
- [88] N. Abdullah and F. Sulaiman, “The Oil Palm Wastes in Malaysia,” *Biomass Now – Sustainable Growth and Use*, pp. 76–93, 2013.
- [89] C. Forero-Núñez, A. Cediell-Ulloa, J. Rivera-Gil, A. Suaza-Montalvo, and F. Sierra-Vargas, “Preliminary study on the energetic potential of palm cuesco and coconut shell in Colombia,” *Ingeniería Solidaria*, vol. 8, no. 14, pp. 19–25, 2012.
- [90] N. Valencia and D. Zambrano, “Los subproductos del café: fuente de energía renovable,” *Avances técnicos, cenicafe*, no. 3, pp. 1–8, 2010.
- [91] M. Mosquera, M. Valderrama, C. Fontanilla, E. Ruíz, M. Uñate, F. Rincón, and N. Arias, “Production Costs of Oil Palm Agribusiness in Colombia in 2014,” *Palmas*, vol. 37, no. 2, pp. 37–53, 2016.
- [92] W. Elbersen, “Making Palm Oil Residues Available for the Biobased Economy while Recycling Nutrients,” *Palmas*, vol. 34, no. 2, pp. 56–65, 2013.
- [93] S. Irmak, “Biomass as Raw Material for Production of High Value Products,” in *Biomass Volume Estimation and Valorization for Energy*, INTECH open science, 2017, pp. 202–218.
- [94] W. Lu and G. Yushina, “Nanostructured activated carbons from natural precursors for electrical double layer capacitors,” *Nano Energy*, pp. 552–565, 2012.
- [95] J. Diasa, A. Ferraza, and M. Almeidaa, “Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review.,” *Journal of Environmental Management*, pp. 833–846, 2007.
- [96] S. M. Roldán Luna, “Supercondensadores basados en electrolitos redox activos,” Universidad de Oviedo, 2013.
- [97] A. Martínez de Yuso, “Development of activated carbons from lignocellulosic wastes for toluene and n-hexane adsorption and recovery,” Ph. D. Tesis. Universidad San Jorge, 2012.
- [98] Maldonado-Hódar, S. Morales-Torres, A. F. Pérez-Cadenas, and F. Carrasco-Marín, “Química superficial de los materiales de carbón,” 2011.
- [99] R. Bansal, J. Donnet, and F. Stoeckli, *Active carbon*. New York: Marcel Dekker, 1988.
- [100] D. H.-J. Mykola Seredych, G. Q. Lu, and T. J. Bandoz, “Surface functional groups of carbons and the effects of their chemical character , density and accessibility to ions on electrochemical performance,” *Carbon*, vol. 46, no. 1, pp. 1475–1488, 2008.
- [101] B. Steenberg, *Adsorption and exchange of ions on activated charcoal*. Stockholm, Sweden, 1944.
- [102] E. Frackowiak, “Carbon materials for supercapacitor application.,” *Physical chemistry chemical physics*, vol. 9, no. 15, pp. 1774–1785, 2007.
- [103] M. Montes-Morán, D. Suárez, J. Menéndez, and E. Fuente, “On the nature of basic sites on carbon surfaces: An overview,” *Carbon*, vol. 42, no. 7, pp. 1219–1224, 2004.
- [104] T. E. Rufford, D. Hulicova-jurcakova, and J. Zhu, *Green Carbon Materials, Advances And Applications*, Pan Stanfo. Taylor & Francis Group, 2013.
- [105] M. A. Montes-mora, J. A. Mene, E. Fuente, and D. Sua, “Contribution of the Basal Planes to Carbon Basicity : An Ab Initio Study of the H 3 O + -  $\pi$  Interaction in Cluster Models,” vol. 5647, no. 97, pp. 5595–5601, 1998.
- [106] E. Fuente, J. Menéndez, D. Suárez, and M. Montes-Morán, “Basic Surface Oxides on Carbon Materials : A Global View,” *Langmuir* 2, vol. 19, pp. 3505–3511, 2003.
- [107] F. Rodríguez-Reinoso, “The role of carbon materials in heterogeneous catalysis,” *Carbon*, vol. 36, no. 3, pp. 159–175, 1998.
- [108] L. Hao, X. Li, and L. Zhi, “Carbonaceous electrode materials for supercapacitors,” *Advanced Materials*, vol. 25, no. 28, pp. 3899–3904, 2013.
- [109] M. J. Bleda-Martínez, D. Lozano-Castello, E. Morallo, D. Cazorla-Amoro, and A. Linares-Solano, “Chemical and electrochemical characterization of porous carbon materials,” *Carbon*, vol. 44, pp. 2642–2651, 2006.
- [110] E. Frackowiak, “Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors,” *Carbon*, vol. 39, pp. 937–950, 2001.
- [111] K. Lu, “Energy Storage and Materials,” in *Materials in energy conversion, harvesting and storage*, John Wiley & Sons, Ed. New Jersey: John Wiley & Sons., 2014, pp. 325–380.
- [112] G. Bae, D. H. Youn, S. Han, and J. S. Lee, “The role of nitrogen in a carbon support on the increased activity and stability of a Pt catalyst in electrochemical hydrogen oxidation,” *Carbon*, vol. 51, pp. 274–281, 2013.



- [113] J. Shui, M. Wang, F. Du, and L. Dai, "N-doped carbon nanomaterials are durable catalysts for oxygen reduction reaction in acidic fuel cells," *Science Advances*, pp. 1–8, 2017.
- [114] J. Zhang, Z. Xia, and L. Dai, "Carbon-based electrocatalysts for advanced energy conversion and storage," *Science Advances*, pp. 1–19, 2017.
- [115] I. Esteves, M. S. Lopes, P. M. Nunes, and J. P. Mota, "Adsorption of natural gas and biogas components on activated carbon," *Separation and Purification Technology*, vol. 62, no. 2, pp. 281–296, 2008.
- [116] M. Namvar-Asl, M. Soltanieh, and A. Rashidi, "Modeling and preparation of activated carbon for methane storage II. Neural network modeling and experimental studies of the activated carbon preparation," *Energy Conversion and Management*, vol. 49, no. 9, pp. 2478–2482, 2008.
- [117] H. Najibi, A. Chapoy, and B. Tohidi, "Methane/natural gas storage and delivered capacity for activated carbons in dry and wet conditions," *Fuel*, vol. 87, no. 1, pp. 7–13, 2008.
- [118] A. Olajire, T. Gebreegziabher, D. K. S. Ng, and C. Wai, "Mixed-waste pyrolysis of biomass and plastics waste e A modelling approach to reduce energy usage," *Energy*, vol. 75, pp. 127–135, 2014.
- [119] S. L. Wong, N. Ngadi, T. A. T. Abdullah, and I. M. Inuwa, "Current state and future prospects of plastic waste as source of fuel : A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 50, pp. 1167–1180, 2015.
- [120] M. Betancur, J. Daniel, and R. Murillo, "Production of activated carbon by waste tire thermochemical degradation with CO<sub>2</sub>," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 168, pp. 882–887, 2009.
- [121] E. L. K. Mui, W. H. Cheung, M. Valix, and G. Mckay, "Microporous and Mesoporous Materials Mesoporous activated carbon from waste tyre rubber for dye removal from effluents," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 130, no. 1–3, pp. 287–294, 2010.
- [122] G. San Miguel, G. D. Fowler, and C. J. Sollars, "The leaching of inorganic species from activated carbons produced from waste tyre rubber," *Water Research*, vol. 36, no. 8, pp. 1939–1946, 2002.
- [123] G. San Miguel, G. D. Fowler, and C. J. Sollars, "A study of the characteristics of activated carbons produced by steam and carbon dioxide activation of waste tyre rubber," *Carbon*, vol. 41, no. 5, pp. 1009–1016, 2003.
- [124] K. Tekin, S. Karagöz, and S. Bekta, "A review of hydrothermal biomass processing," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 40, pp. 673–687, 2014.
- [125] A. Jain, R. Balasubramanian, and M. P. Srinivasan, "Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity : A review," *CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL*, vol. 283, pp. 789–805, 2016.
- [126] A. Jain, C. Xu, S. Jayaraman, and R. Balasubramanian, "Microporous and Mesoporous Materials Mesoporous activated carbons with enhanced porosity by optimal hydrothermal pre-treatment of biomass for supercapacitor applications," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 218, pp. 55–61, 2015.
- [127] K. Okada, N. Yamamoto, Y. Kameshima, and A. Yasumori, "Porous properties of activated carbons from waste newspaper prepared by chemical and physical activation," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 262, no. 1, pp. 179–193, 2003.
- [128] R. Malik, D. S. Ramteke, and S. R. Wate, "Physico-chemical and surface characterization of adsorbent prepared from groundnut shell by ZnCl<sub>2</sub> activation and its ability to adsorb colour," *Indian Journal of Chemical Technology*, vol. 13, no. 4, pp. 319–328, 2006.
- [129] Z. AlOthman, M. Habila, and R. Ali, "Preparation of Activated Carbon Using the Copyrolysis of Agricultural and Municipal Solid Wastes at a Low Carbonization Temperature," *Carbon*, vol. 24, pp. 67–72, 2011.
- [130] M. Wu, Q. Guo, and G. Fu, "Preparation and characteristics of medicinal activated carbon powders by CO<sub>2</sub> activation of peanut shells," *Powder Technology*, vol. 247, pp. 188–196, 2013.
- [131] G. G. Stavropoulos and A. A. Zabaniotou, "Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 82, no. 1–2, pp. 79–85, 2005.
- [132] Z. Wang, J. Wu, T. He, and J. Wu, "Corn stalks char from fast pyrolysis as precursor material for preparation of activated carbon in fluidized bed reactor," *Bioresource Technology*, vol. 167, pp. 551–554, 2014.
- [133] Y. Sudaryanto, S. B. Hartono, W. Irawaty, H. Hindarso, and S. Ismadji, "High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation," *Bioresource Technology*, vol. 97, no. 5, pp. 734–739, 2006.
- [134] S. Ucar, M. Erdem, T. Tay, and S. Karagoz, "Preparation and characterization of activated carbon produced from pomegranate seeds by ZnCl<sub>2</sub> activation," *Applied Surface Science*, vol. 255, no. 21, pp. 8890–8896, 2009.
- [135] H. Deng, G. Li, H. Yang, J. Tang, and J. Tang, "Preparation of activated carbons from cotton stalk by microwave assisted KOH and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> activation," *Chemical Engineering Journal*, vol. 163, no. 3, pp. 373–381, 2010.
- [136] Y. Fernandez Diez, "Tratamientos Térmicos Asistidos Con Microondas En Procesos De Valoración Energética," Ph. D. Tesis. Universidad de Oviedo, 2010.
- [137] R. Hoseinzadeh Hesas, W. M. A. Wan Daud, J. N. Sahu, and A. Arami-Niya, "The effects of a microwave heating method on the production of activated carbon from agricultural waste: A review," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 100, pp. 1–11, 2013.
- [138] J. A. Menéndez, A. Arenillas, B. Fidalgo, Y. Fernández, L. Zubizarreta, E. G. Calvo, and J. M. Bermúdez, "Microwave heating processes involving carbon materials," *Fuel Processing Technology*, vol. 91, no. 1, pp. 1–8, 2010.
- [139] M. Oghbaei and O. Mirzaee, "Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals,

- advantages and applications,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 494, no. 1–2, pp. 175–189, 2010.
- [140] F. K. Yuen and B. H. Hameed, “Recent developments in the preparation and regeneration of activated carbons by microwaves,” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 149, no. 1–2, pp. 19–27, 2009.
- [141] B. Cagnon, X. Py, A. Guillot, F. Stoeckli, and G. Chambat, “Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors,” *Bioresource Technology*, vol. 100, no. 1, pp. 292–298, 2009.
- [142] A. Aworn, P. Thiravetyan, and W. Nakbanpote, “Preparation and characteristics of agricultural waste activated carbon by physical activation having micro- and mesopores,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 82, no. 2, pp. 279–285, 2008.
- [143] M. Martínez, “Preparación y caracterización de carbón activado a partir de lignita para su aplicación en procesos de descontaminación de aguas,” Ph. D. Tesis, Universidad Autónoma de Madrid, 2012.
- [144] P. Ariyadejwanich, W. Tanthapanichakoon, K. Nakagawa, S. R. Mukai, and H. Tamon, “Preparation and characterization of mesoporous activated carbon from waste tires,” *Carbon*, vol. 41, no. 1, pp. 157–164, 2003.
- [145] B. Park, Y. Lee, H. Shim, S. Ryu, and B. Rhee, “Adsorption of NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> with activated carbon fibres,” *Proc European Carbon Conf “Carbon 96,”* pp. 74–75, 1996.
- [146] M. Chávez Sifontes and M. E. Domine, “Lignina, estructura y aplicaciones: métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial,” *Avances en ciencias e ingeniería*, vol. 4, no. 4, pp. 15–46, 2013.
- [147] L. C. A. Oliveira, E. Pereira, I. R. Guimaraes, A. Vallone, M. Pereira, J. P. Mesquita, and K. Sapag, “Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing FeCl<sub>3</sub> and ZnCl<sub>2</sub> as activating agents,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 165, no. 1–3, pp. 87–94, 2009.
- [148] T. E. Rufford, D. Hulicova-Jurcakova, Z. Zhu, and G. Q. Lu, “A comparative study of chemical treatment by FeCl<sub>3</sub>, MgCl<sub>2</sub>, and ZnCl<sub>2</sub> on microstructure, surface chemistry, and double-layer capacitance of carbons from waste biomass,” *Journal of Materials Research*, vol. 25, no. 08, pp. 1451–1459, 2011.
- [149] B. Viswanathan, P. Neel, and T. Varadarajan, “Activation with Alkali Metal Hydroxides, Alkali Metal Carbonates, Transition Metal Salts and Carbon Materials (as catalyst support) for Electrochemical Applications,” in *Methods of Activation and Specific Applications of Carbon Materials*, 2009, pp. 19–119.
- [150] J. B. García-Matamoros, “Catalizadores Carbonosos obtenidos mediante Activación Química de Residuos Lignocelulósicos,” Ph. D. Tesis. Universidad de Málaga, 2008.
- [151] F. Rodríguez Reinoso, “Retos Actuales en la Síntesis y Aplicación de Carbones Activados,” in *Plenaria 3, I° Simposio sobre Adsorción, Adsorbentes y sus Aplicaciones, SAASA*, 2009.
- [152] N. U. Sawai and F. W. Harun, “Hydrogen Adsorption on Agricultural-Based Activated Carbons, Zeolite Templated-Carbons and Clay-Based Materials: A ...,” *Journal of Industrial Engineering*, vol. 10, no. August, pp. 1–7, 2015.
- [153] M. S. Balathanigaimani, W. Shim, M. Lee, C. Kim, J. Lee, and H. Moon, “Highly porous electrodes from novel corn grains-based activated carbons for electrical double layer capacitors,” *Electrochemistry Communications*, vol. 10, pp. 868–871, 2008.
- [154] X. Li, W. Xing, S. Zhuo, J. Zhou, F. Li, S. Qiao, and G. Lu, “Preparation of capacitor’s electrode from sunflower seed shell,” *Bioresource Technology*, vol. 102, no. 2, pp. 1118–1123, 2011.
- [155] T. Wei, X. Wei, Y. Gao, and H. Li, “Large scale production of biomass-derived nitrogen-doped porous carbon materials for supercapacitors,” *Electrochimica Acta*, vol. 169, pp. 186–194, 2015.
- [156] F.-C. Wu, R.-L. Tseng, C.-C. Hu, and C.-C. Wang, “The capacitive characteristics of activated carbons—comparisons of the activation methods on the pore structure and effects of the pore structure and electrolyte on the capacitive performance,” *Journal of Power Sources*, vol. 159, no. 2, pp. 1532–1542, 2006.
- [157] F.-C. Wu, R.-L. Tseng, C.-C. Hu, and C.-C. Wang, “Effects of pore structure and electrolyte on the capacitive characteristics of steam- and KOH-activated carbons for supercapacitors,” *Journal of Power Sources*, vol. 144, no. 1, pp. 302–309, 2005.
- [158] S. . Abechi, C. . Gimba, A. Uzairu, and Y. . Dallatu, “Preparation and Characterization of Activated Carbon from Palm Kernel Shell by Chemical Activation,” *Research Journal of Chemical Sciences*, vol. 3, no. 7, pp. 54–61, 2013.
- [159] K. Wang, N. Zhao, S. Lei, R. Yan, X. Tian, J. Wang, Y. Song, D. Xu, Q. Guo, and L. Liu, “Promising biomass-based activated carbons derived from willow catkins for high performance supercapacitors,” *Electrochimica Acta*, vol. 166, no. 1, pp. 1–11, 2015.
- [160] L. Giraldo and J. C. Moreno-Piraján, “Synthesis of Activated Carbon Mesoporous from Coffee Waste and Its Application in Adsorption Zinc and Mercury Ions from Aqueous Solution,” *E-Journal of Chemistry*, vol. 9, no. 2, pp. 938–948, 2012.
- [161] T. E. Rufford, D. Hulicova-jurcakova, and J. Zhu, “Preparation of Carbon Materials from Lignocellulosic Biomass,” in *Green Carbon Materials, Advances And Applications*, Pan Stanfo., Taylor & Francis Group, 2013, pp. 35–57.
- [162] T. E. Rufford, D. Hulicova-jurcakova, E. Fiset, Z. Zhu, and G. Q. Lu, “Electrochemistry Communications Double-layer capacitance of waste coffee ground activated carbons in an organic electrolyte,” *Electrochemistry Communications*, vol. 11, no. 5, pp. 974–977, 2009.
- [163] C. Ramirez-castro, C. Schütter, S. Passerini, and A. Balducci, “Microporous carbonaceous materials prepared from biowaste for supercapacitor application,” *Electrochimica Acta*, no. 2015, 2016.
- [164] B. Z. Hu and M. P. Srinivasan, “Preparation of Mesoporous High-Surface-Area Activated Carbon,” *Advanced Materials*, no. 1, pp. 1998–2001, 2000.

- [165] Z. Hu and M. P. Srinivasan, "Mesoporous High-surface-area Activated Carbon," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 43, no. 5, pp. 267–275, 2001.
- [166] T. A. Centeno and F. Stoeckli, "The role of textural characteristics and oxygen-containing surface groups in the supercapacitor performances of activated carbons," *Electrochimica Acta*, vol. 52, no. 2006, pp. 560–566, 2009.
- [167] M. S. Shafeeyan, W. M. A. W. Daud, A. Houshmand, and A. Shamiri, "A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 89, no. 2, pp. 143–151, 2010.
- [168] A. L. Chaffee, G. P. Knowles, Z. Liang, J. Zhang, P. Xiao, and P. A. Webley, "CO<sub>2</sub> capture by adsorption: Materials and process development," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 1, no. 1, pp. 11–18, 2007.
- [169] C. Pevida, M. G. Plaza, B. Arias, J. Feroso, F. Rubiera, and J. J. Pis, "Surface modification of activated carbons for CO<sub>2</sub> capture," *Applied Surface Science*, vol. 254, no. 22, pp. 7165–7172, 2008.
- [170] R. Othman, A. L. Dicks, and Z. Zhu, "Non precious metal catalysts for the PEM fuel cell cathode," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 1, pp. 357–372, 2011.
- [171] N. Febrero, "Materiales en Adsorción y Catálisis," 2012.
- [172] W. Xia, J. Masa, M. Bron, W. Schuhmann, and M. Muhler, "Highly active metal-free nitrogen-containing carbon catalysts for oxygen reduction synthesized by thermal treatment of polypyridine-carbon black mixtures," *Electrochemistry Communications*, vol. 13, no. 6, pp. 593–596, 2011.
- [173] H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, and F. T. Wagner, "Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 56, pp. 9–35, 2005.
- [174] R. Cuevas, "Métodos de Preparación de catalizadores sólidos," 2009.
- [175] T. Maria-Magdalena, J. W. Robin, C. Falco, and S. Marta, "Environmental Science Black perspectives for a green future: hydrothermal carbons for environment protection and energy storage," *Energy & Environmental Science*, vol. 5, pp. 6796–6822, 2012.
- [176] N. Fechler and P. Jaker, "Salt and sugar: Direct synthesis of high surface area carbon materials at low temperatures via hydrothermal ...," *Journal of Materials Chemistry*, pp. 6–10, 2013.
- [177] J. Zhang, L. Gong, K. Sun, J. Jiang, and X. Zhang, "Preparation of activated carbon from waste Camellia oleifera shell for supercapacitor application," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 16, no. 6, pp. 2179–2186, 2012.
- [178] S. Sharma and S. K. Ghoshal, "Hydrogen the future transportation fuel: From production to applications," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 43, no. March, pp. 1151–1158, 2015.
- [179] L. M. Das, "ON-BOARD HYDROGEN STORAGE SYSTEMS FOR AUTOMOTIVE APPLICATION," *Journal Hydrogen Energy*, vol. 21, no. 9, pp. 789–800, 1996.
- [180] M. Nilsson, "Hydrogen Generation for Fuel Cells in Auxiliary Power Systems," KTH – Royal Institute of Technology, 2009.
- [181] D. Qu, "Mechanism for electrochemical hydrogen insertion in carbonaceous materials," *Journal of Power Sources*, vol. 179, pp. 310–316, 2008.
- [182] Á. M. De la casa lillo, "Fibras de carbón y carbones activados: caracterización y aplicaciones en separación y almacenamiento de gases," Universidad de Alicante, España, 1999.
- [183] Y. Xia, Z. Yang, and Y. Zhu, "Porous Carbon-based Materials for Hydrogen Storage: Advancement and Challenges," *Journal of Materials Chemistry*, no. 207890, pp. 1–41, 2013.
- [184] J. R. Morris, C. I. Contescu, M. F. Chisholm, V. R. Cooper, J. Guo, L. He, Y. Ihm, E. Mamontov, Y. B. Melnichenko, R. Olsen, S. J. Pennycook, M. B. Stone, H. Zhang, and N. C. Gallego, "Modern approaches to studying gas adsorption in nanoporous carbons," *The Royal Society of Chemistry*, no. 207890, pp. 1–9, 2013.
- [185] D. Hernández, F. J. Iménez, F. Mondragón, and D. López, "Almacenamiento de hidrógeno en carbones activados por oxidación con aire," *Revista Energética*, pp. 5–12, 2007.
- [186] J. M. Blackman, J. W. Patrick, and C. E. Snape, "An accurate volumetric differential pressure method for the determination of hydrogen storage capacity at high pressures in carbon materials," *Carbon*, vol. 44, pp. 918–927, 2006.
- [187] H. Takagi, "Adsorptive hydrogen storage in carbon and porous materials," *Materials Science and Engineering*, pp. 143–147, 2004.
- [188] V. Dixit, A. Bhatnagar, R. R. Shahi, T. P. Yadav, and O. N. Srivastava, "HYDROGEN STORAGE IN CARBON DERIVED FROM SOLID ENDOSPERM OF COCONUT," *Hydrogen Energy Center, Department of Physics, Banaras Hindu University, Varanasi-221005, India*, pp. 1–10, 2014.
- [189] H. Chen, H. Wang, Z. Xue, L. Yang, Y. Xiao, M. Zheng, B. Lei, Y. Liu, and L. Sun, "High hydrogen storage capacity of rice hull based porous carbon," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 24, pp. 18888–18894, 2012.
- [190] T. Ramesh, N. Rajalakshmi, and K. S. Dhathathreyan, "Synthesis and characterization of activated carbon from jute fibers for hydrogen storage," *Renew. Energy Environ. Sustain.*, vol. 4, no. 2, p. 2017, 2017.
- [191] T. Ramesh, N. Rajalakshmi, and K. S. Dhathathreyan, "Activated carbons derived from tamarind seeds for hydrogen storage," *Journal of Energy Storage*, vol. 4, no. November, pp. 89–95, 2015.
- [192] H. Akasaka, T. Takahata, I. Toda, H. Ono, and S. Ohshio, "Hydrogen storage ability of porous carbon material fabricated from coffee bean wastes," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 1, pp. 580–585, 2010.
- [193] E. Frackowiak, "Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons,"

- Carbon*, vol. 40, pp. 1775–1787, 2002.
- [194] K. Jurewicz, E. Frackowiak, and F. Beguin, “Electrochemical storage of hydrogen in activated carbons,” *Fuel Processing Technology*, vol. 78, pp. 415–421, 2002.
- [195] M. Bleda-Martínez, J. Pérez, A. Linares-Solano, E. Morallón, and D. Cazorla-Amorós, “Effect of surface chemistry on electrochemical storage of hydrogen in porous carbon materials,” *Carbon*, vol. 6, pp. 4–10, 2008.
- [196] D. Cazorla-Amorós, J. Alcañiz-Monge, M. de la Casa-Lillo, and A. Linares-Solano, “CO<sub>2</sub> As an Adsorptive To Characterize Carbon Molecular Sieves and Activated Carbons,” *Langmuir*, vol. 7463, no. 14, pp. 4589–4596, 1998.
- [197] B. Fang, H. Zhou, and I. Honma, “Ordered Porous Carbon with Tailored Pore Size for Electrochemical Hydrogen Storage Application,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 110, pp. 4875–4880, 2006.
- [198] K. Kierzek, M. Friebe, A. Jankowska, and J. Machnikowski, “Effect of various porous nanotextures on the reversible electrochemical sorption of hydrogen in activated carbons,” *Electrochimica Acta*, vol. 51, pp. 2161–2167, 2006.
- [199] S. Yun, J. Kim, H. Jin, Y. Kim, and Y. Lee, “Methane storage on surface modified activated carbons,” *Solid State Phenomena*, vol. 135, pp. 73–76, 2008.
- [200] N. Byamba-ochir, W. Geun, M. S. Balathanigaimani, and H. Moon, “High density Mongolian anthracite based porous carbon monoliths for methane storage by adsorption,” *Applied Energy*, vol. 190, pp. 257–265, 2017.
- [201] B. Liu, W. Wang, N. Wang, P. Chak, and T. Au, “Preparation of activated carbon with high surface area for high-capacity methane storage,” *Journal of Energy Chemistry*, vol. 23, no. 5, pp. 662–668, 2014.
- [202] J. Romanos, S. Sweany, T. Rash, L. Firlej, B. Kuchta, and J. C. Idrobo, “Engineered Porous Carbon for High Volumetric Methane Storage,” *Department of Physics and Astronomy, University of Missouri, Columbia*, vol. 1, no. 1, pp. 681–691, 2014.
- [203] T. A. Rash, A. Gillespie, B. P. Holbrook, L. H. Hiltzik, J. Romanos, Y. C. Soo, S. Sweany, and P. Pfeifer, “Microporous carbon monolith synthesis and production for methane storage,” *Fuel*, vol. 200, pp. 371–379, 2017.
- [204] M. J. Prauchner, K. Sapag, and F. Rodriguez-reinoso, “Tailoring biomass-based activated carbon for CH<sub>4</sub> storage by combining chemical activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> or ZnCl<sub>2</sub> and ...,” *Carbon*, vol. 110, no. August, pp. 138–147, 2016.
- [205] S. Hao, Z. Yu, and X. Liu, “Surface modification of activated carbon and its effects on methane adsorption,” *Applied Mechanics and Materials*, vol. 396, pp. 605–609, 2013.
- [206] F. Beguin and E. Frackowiak, *Supercapacitors. Materials, Systems, and Applications*, . Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2013.
- [207] Q. Gao, “Optimizing carbon / carbon supercapacitors in aqueous and organic electrolytes,” 2013.
- [208] L. Wen-wen, Y. Xing-bin, L. Jun-wei, P. Ji-bin, and X. Qun-ji, “Supercapacitors based on graphene nanosheets using different non-aqueous electrolytes,” *New J. Chem*, pp. 2186–2195, 2013.
- [209] P. Jampani, A. Manivannan, and P. N. Kumta, “Advancing the Supercapacitor Materials and Technology Frontier for Improving Power Quality,” *The Electrochemical Society Interface*, pp. 57–62, 2010.
- [210] D. Qu, D. Qu, H. Shi, and H. Shi, “Studies of activated carbons used in double-layer capacitors,” *Construction*, pp. 99–107, 1998.
- [211] P. Simon and Y. Gogotsi, “Capacitive energy storage in nanostructured carbon-electrolyte systems,” *Accounts of chemical research*, vol. 46, no. 5, pp. 1094–1103, 2013.
- [212] E. Frackowiak, “Supercapacitors based on carbon materials and ionic liquids,” *J Brazil Chem Soc*, vol. 17, pp. 1074–82, 2006.
- [213] B. K. Ostafiychuk, I. M. Budzulyak, B. I. Rachiy, M. M. Kuzyshyn, and L. O. Shyyko, “Nanoporous Nitrogen-containing Coal for Electrodes of Supercapacitors,” *Nanoscience and Nanotechnology Research*, vol. 1, no. 2, pp. 17–22, 2013.
- [214] L. Yiju, W. Guiling, W. Tong, F. Zhuangjun, and Y. Peng, “Nitrogen and sulfur co-doped porous carbon nanosheets derived from willow catkin for supercapacitors,” *Nano Energy*, vol. 19, pp. 165–175, 2016.
- [215] D. Qu, “Studies of the activated carbon used in double layer supercapacitors,” *Journal of Power Source*, vol. 109, no. 2, pp. 403–411, 2002.
- [216] J. I. S. Martín, I. Zamora, J. J. S. M. V. Aperribay, and P. Eguía, “Energy Storage Technologies for Electric Applications,” *International Conference on Renewable Energies and Power Quality (ICREPO’11)*, no. 2, 2011.
- [217] A. A. Yadav, “Preparation and electrochemical properties of spray deposited  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from nonaqueous medium for supercapacitor applications,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 27, no. 12, pp. 12876–12883, 2016.
- [218] Z. Li, Z. Liu, D. Li, B. Li, Q. Li, Y. Huang, and H. Wang, “Facile synthesis of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanowires/spherical activated carbon composite for supercapacitor application in aqueous neutral electrolyte,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 26, no. 1, pp. 353–359, 2015.
- [219] W. Chen, X. Tao, D. Wei, H. Wang, Q. Yu, and Y. Li, “High-performance supercapacitor based on activated carbon–MnO<sub>2</sub>–polyaniline composite,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 27, pp. 1357–1362, 2016.
- [220] L. Jiang, J. Yan, L. Hao, and G. Sun, “High rate performance activated carbons prepared from ginkgo shells for electrochemical supercapacitors,” *Carbon*, vol. 56, pp. 146–154, 2013.
- [221] V. Subramanian, C. Luo, A. M. Stephan, K. S. Nahm, S. Thomas, and B. Wei, “Supercapacitors from

- activated carbon derived from banana fibers,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 20, pp. 7527–7531, 2007.
- [222] G. Ma, Q. Yang, K. Sun, H. Peng, F. Ran, X. Zhao, and Z. Lei, “Nitrogen-doped porous carbon derived from biomass waste for high-performance supercapacitor,” *Bioresource Technology*, vol. 197, pp. 137–142, 2015.
- [223] Y. Nian and H. Teng, “Nitric Acid Modification of Activated Carbon Electrodes for Improvement of Electrochemical Capacitance,” *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 149, no. 8, 2002.
- [224] Y. Xie, W. Qiao, W. Zhang, G. Sun, and L. Ling, “Effect of the surface chemistry of activated carbon on its electrochemical properties in electric double layer capacitors,” *New Carbon Materials*, vol. 25, no. 4, pp. 248–254, 2010.
- [225] J. J. Ternero-Hidalgo, J. M. Rosas, J. Palomo, M. J. Valero-Romero, J. Rodríguez-Mirasol, and T. Cordero, “Functionalization of activated carbons by HNO<sub>3</sub> treatment: Influence of phosphorus surface groups,” *Carbon*, vol. 101, pp. 409–419, 2016.
- [226] Y. Liu, Z. Hu, K. Xu, X. Zheng, and Q. Gao, “Surface Modification and Performance of Activated Carbon Electrode Material,” *Acta Physico-Chimica Sinica*, vol. 24, no. 7, p. 143–1148, 2008.
- [227] E. Antolini, J. R. C. Salgado, and E. R. Gonzalez, “The stability of Pt – M ( M = first row transition metal ) alloy catalysts and its effect on the activity in low temperature fuel cells A literature review and tests on a Pt – Co catalyst,” *Journal of Power Sources*, vol. 160, pp. 957–968, 2006.
- [228] Z. Chen, D. Higgins, A. Yu, and J. Zhang, “Environmental Science REVIEW A review on non-precious metal electrocatalysts for PEM fuel cells,” *Energy & Environmental Science*, pp. 3167–3192, 2011.
- [229] M. Maaack, “Generation of the energy carrier Hydrogen: In context with electricity bufferinf generation through fuel cells,” 2008.
- [230] A. Brouzgou, S. Q. Song, and P. Tsiakaras, “Low and non-platinum electrocatalysts for PEMFCs : Current status , challenges and prospects,” *Applied Catalysis B, Environmental*, vol. 127, pp. 371–388, 2012.
- [231] D. Wang and D. Su, “Environmental Science Heterogeneous nanocarbon materials for oxygen,” *Energy & Environmental Science*, vol. 7, pp. 576–591, 2014.
- [232] M. Borghei, N. Laocharoen, E. Kibena-pöldsepp, and L. Johansson, “Porous N , P-doped carbon from coconut shells with high electrocatalytic activity for oxygen reduction : Alternative to Pt-C for alkaline fuel cells,” *Applied Catalysis B, Environmental*, vol. 204, pp. 394–402, 2017.
- [233] S. Ratso, I. Kruusenberg, M. Vikkisk, U. Joost, E. Shulga, I. Kink, T. Kallio, and K. Tammeveski, “Highly active nitrogen-doped few-layer graphene / carbon nanotube composite electrocatalyst for oxygen reduction reaction in alkaline media,” *Carbon*, vol. 73, pp. 361–370, 2014.
- [234] L. M. Caballero Suárez, “Preparación de catalizadores solidos,” in *Introducción a la catálisis heterogénea*, Bogotá, Colombia: Universidad Nacional de Colombia, 2002, pp. 171–172.
- [235] J. B. García-Matamoras, “Catalizadores Carbonosos obtenidos mediante Activación Química de Residuos LignocelulósicosCatalizadores Carbonosos obtenidos mediante Activación Química de Residuos Lignocelulósicos,” Ph. D. Tesis. Universidad de Málaga, 2008.
- [236] C. D. Montgomery, *Diseño y análisis de experimentos*. Arizona: Limusa Wiley, 2004.
- [237] Micromeritics, *1340 Service Manual.book - Micromeritics*. © Micromeritics Instrument Corporation, 2009. All rights reserved., 2009.
- [238] Z. Zapata-Benabithé, “Geles de carbón y carbones activados como electrodos de supercondensadores,” UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA, 2013.
- [239] J. Larfeldt, B. Leckner, and M. Melaaen, “Modeling and measurements of heat transfer in charcoal from pyrolysis of large wood particles,” *Biomass Bioenergy*, vol. 18, pp. 507–14., 2000.
- [240] T. E. Rufford, D. Hulicova-jurcakova, and J. Zhu, “Surface Chemistry of Green Carbons,” in *Green Carbon Materials, Advances And Applications*, Taylor & Francis Group, 2013, pp. 2–10.
- [241] R. A. A. Ortiz and J. D. M. Cruz, “Caracterización físicoquímica de residuos agroindustriales (cascarilla de arroz y cascarilla de café), como materia prima potencial para la obtención de bioetanol,” Universidad Nacional Autónoma de Nicaragua, 2016.
- [242] A. Kundu, B. Sen Gupta, M. A. Hashim, J. N. Sahu, M. Mujawar, and G. Redzwan, “Optimization of the process variables in production of activated carbon by microwave heating,” *RSC Advances*, vol. 5, no. 45, pp. 35899–35908, 2015.
- [243] C. Wang and T. Liu, “Activated carbon materials derived from liquefied bark-phenol formaldehyde resins for high performance supercapacitors,” *RSC Advances*, vol. 6, pp. 105540–105549, 2016.
- [244] A. J. Zapata Saad, “Investigacion del efecto de los parametros de elaboracion de pellets de cuesco de palma en el proceso de pirolisis,” Universidad Nacional de Colombia, 2016.
- [245] K. Li, R. Khanna, J. Zhang, Z. Liu, V. Sahajwalla, and T. Yang, “The evolution of structural order, microstructure and mineral matter of metallurgical coke in a blast furnace: A review,” *Fuel*, vol. 133, no. 30, pp. 194–215, 2014.
- [246] D. Lozano-Castello, M. A. Lillo-Rodenas, D. Cazorla-Amoros, and A. Linares-Solano, “Preparation of activated carbons from Spanish anthracite I. Activation by KOH,” *Carbon*, vol. 39, pp. 741–749, 2001.
- [247] J. C. Moreno-Piraján, *Sólidos porosos: preparación, caracterización y aplicaciones*. Bogotá: Ediciones Uniandes, 2007.
- [248] K. S. . Sing, D. . Everett, R. A. . Haul, L. Moscou, R. . Pierotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniowska, “Reporting physisorption data for gas/ solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity,” *Pure & Appl. Chem*, vol. 57, no. 4, pp. 603–619, 1985.
- [249] M. Thommes, K. Kaneko, A. V Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-reinoso, J. Rouquerol, and K. S. W. Sing, “Physisorption of gases , with special reference to the evaluation of surface area and pore size

- distribution ( IUPAC Technical Report ),” *IUPAC & De Gruter Pure Appl. Chem.*, 2015.
- [250] M. Thommes, “Characterization of Nanoporous Materials,” *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 82, no. 7, pp. 1059–1073, 2010.
- [251] K. Kikuchi, R. Yamashita, and S. Sakuragawa, “Effects of Activation with CO<sub>2</sub>/ KOH on the Pore Structures of Coffee Grounds-derived Carbon,” *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, vol. 562, pp. 557–562, 2012.
- [252] Merck, “Ficha de seguridad MSDS ZnCl<sub>2</sub>,” 2014.
- [253] C. M. Galanakis, “Introduction,” in *Handbook of Coffee Processing By-Products: Sustainable Applications*, Chania, Grecia: Elsevier Inc., 2017, pp. 327–330.
- [254] L. Giraldo and J. C. Moreno-pirajan, “Synthesis of Activated Carbon Mesoporous from Coffee Waste and Its Application in Adsorption Zinc and Mercury Ions from Aqueous Solution,” *E-Journal of Chemistry*, vol. 9, no. 2, pp. 938–949, 2012.
- [255] K. Park, M. S. Balathanigaimani, W. Shim, J. Lee, and H. Moon, “Microporous and Mesoporous Materials Adsorption characteristics of phenol on novel corn grain-based activated carbons,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 127, no. 1–2, pp. 1–8, 2010.
- [256] P. González-García, “Surface Oxygen Functionalities and Microstructure of Activated Carbons Derived from Lignocellulosic Resources,” in *Chemical Functionalization of Carbon Nanomaterials*, 2016, pp. 263–280.
- [257] A. Minoda, S. Oshima, H. Iki, and E. Akiba, “Synthesis of KOH-activated porous carbon materials and study of hydrogen adsorption,” *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS*, pp. 2–5, 2013.
- [258] L. A. I. Yan-qing, M. Science, and C. South, “Influence of KOH activation techniques on pore structure and electrochemical property of carbon electrode materials,” *J. Cent. South Univ. Technol.*, vol. 13, no. 4, 2006.
- [259] V. Boonamnuayvitaya, C. Chaiya, and W. Tanthapanichakoon, “The preparation and characterization of activated carbon from coffee residue,” *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 37, no. 12, pp. 1504–1512, 2004.
- [260] Z. Hu, M. P. Srinivasan, and Y. Ni, “Novel activation process for preparing highly microporous and mesoporous activated carbons Novel activation process for preparing highly microporous and mesoporous activated carbons,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 39, no. July 2015, pp. 877–886, 2001.
- [261] T. E. Rufford, D. Hulicova-Jurcakova, Z. Zhu, and G. Q. Lu, “Empirical analysis of the contributions of mesopores and micropores to the double-layer capacitance of carbons,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 44, pp. 19335–19343, 2009.
- [262] R. Hernández, P. Carrasco, R. Mujica, and M. Espínoa, “Evaluation of the adsorption capacity of agro-industrial waste for acetic acid removal,” *Revista de la Facultad de Ingeniería. Universidad Central de Venezuela*; vol. 22, 2007.
- [263] F. R. Callejas, “Tablas de Espectroscopia Infrarroja,” 2000.
- [264] D. Hulicova-jurcakova, M. Seredych, G. Qing, N. K. A. C. Kodiweera, P. E. Stallworth, S. Greenbaum, and T. J. Bandoz, “Effect of surface phosphorus functionalities of activated carbons containing oxygen and nitrogen on electrochemical capacitance,” *Carbon*, vol. 47, no. 6, pp. 1576–1584, 2009.
- [265] D. Cuhadaroglu and O. A. Uygun, “Production and characterization of activated carbon from a bituminous coal by chemical activation,” *African Journal of Biotechnology*, vol. 7, no. 20, pp. 3703–3710, 2008.
- [266] X. Jianzhong, C. Lingzhi, F. Xiaojie, and C. Lingzhi, “Preparation and Characterization of Activated Carbon from Reedy Grass Leaves in a Two- Step Activation Procedure,” *International Conference on Material and Environmental Engineering*, pp. 99 – 102, 2014.
- [267] M. J. Illán-Gómez, A. García-García, C. S.-M. de Lecea, and A. Linares-Solano, “Activated Carbons from Spanish Coals. 2. Chemical Activation,” *Energy Fuels*, vol. 10, no. 5, pp. 1108–1114, 1996.
- [268] Merck, “Ficha de seguridad MSDS KOH,” 2014.
- [269] H. Demiral, I. Demiral, T. Fatma, and B. Karabacako, “Pore structure of activated carbon prepared from hazelnut bagasse by chemical activation,” *Surface and Interface Analysis*, vol. 40, no. 8, pp. 616–619, 2008.
- [270] F. Ahmad, D. Wan Mohd Ashri, A. M. Ahmad, and R. Radzi, “The effects of acid leaching on porosity and surface functional groups of cocoa (Theobroma cacao)-shell based activated carbon,” *Chemical Engineering Research and design*, vol. 91, pp. 1028–1038, 2013.
- [271] S. Roldan, I. Villar, V. Ruiz, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, and R. Santamaría, “Comparison between electrochemical capacitors based on NaOH- and KOH-activated carbons,” *Energy & Fuels*, vol. 24, pp. 3422–3428, 2010.
- [272] P. E. Raymundo, F. Leroux, and A. F. Beguin, “A high-performance carbon for supercapacitors obtained by carbonization of a seaweed biopolymer,” *Adv Mater*, vol. 8, pp. 1877–82, 2006.
- [273] T. . Byrne, X. Gu, P. Hou, F. . Cannon, N. . Brown, and C. Nieto-Delgado, “Quaternary nitrogen activated carbons for removal of perchlorate with electrochemical regeneration,” *Carbon*, vol. 73, pp. 1–12, 2014.
- [274] Z. Li, Q. Liang, C. Yang, L. Zhang, B. Li, and D. Li, “Convenient preparation of nitrogen-doped activated carbon from Macadamia nutshell and its application in supercapacitor,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 28, no. 18, pp. 13880–13887, 2017.
- [275] L. Wenjing, L. Mingxian, M. Ling, Z. Dazhang, W. Xin, D. Hui, W. Zhiwei, L. Liangchun, X. Zijie, G. Lihua, and C. Longwu, “Nitrogen-containing ultramicroporous carbon nanospheres for high performance supercapacitor electrodes,” *Electrochimica Acta*, vol. 205, pp. 132–141, 2016.
- [276] J. P. Paraknowitsch and A. Thomasa, “Doping carbons beyond nitrogen: an overview of advanced heteroatom doped carbons with boron, sulphur and phosphorus for energy applications,” *Energy & Environmental Science*, vol. 10, no. 6, pp. 2839–2855, 2013.
- [277] W. Guiqiang, Z. Juan, K. Shuai, J. Zhou, X. Wei, and Z. Shuping, “Nitrogen-doped hierarchical porous

- carbon as an efficient electrode material for supercapacitors,” *Electrochimica Acta*, vol. 153, pp. 273–279, 2015.
- [278] F. Gao, J. Qu, Z. Zongbin, W. Zhiyu, and Q. Jieshan, “Nitrogen-doped activated carbon derived from prawn shells for high-performance supercapacitors,” *Electrochimica Acta*, vol. 190, pp. 1134–1141, 2016.
- [279] V. Sahu, S. Grover, B. Tulachan, M. Sharma, G. Srivastava, M. Roy, M. Saxena, Niroj Sethy, K. Bhargava, KumarSinghMainak, D. Philip, H. Kim, G. S. Singh, K. R. Sharma, and M. Das, “Heavily nitrogen doped, graphene supercapacitor from silk cocoon,” *Electrochimica Acta*, vol. 160, pp. 244–253, 2015.
- [280] F. U. Ruo-wen, L. I. Zheng-hui, L. Ye-ru, L. I. Feng, X. U. Fei, and W. U. Ding-cai, “Hierarchical porous carbons : design , preparation , and performance in energy storage,” *New Carbon Materials*, vol. 26, no. 3, pp. 171–179, 2011.
- [281] L. L. Zhang, Y. Gu, and X. S. Zhao, “Advanced Porous Carbon Electrodes for Electrochemical Capacitors,” *Journal of Materials Chemistry A*, no. 207890, pp. 2–30, 2013.
- [282] F. Rodríguez-Reinoso, “Sólidos porosos: preparación, caracterización y aplicaciones,” in *El carbon activado como adsorbente universal*, 2007, pp. 5–40.
- [283] W. J. Roth, B. Gil, W. Makowski, and B. Marszalek, “Layer like porous materials with hierarchical structure,” *Chemical Society Reviews*, no. 12, pp. 1–66, 2016.
- [284] C. Portet, P. L. Taberna, P. Simon, and E. Flahaut, “High power density electrodes for Carbon supercapacitor applications,” *Electrochimica Acta* 50, vol. 50, pp. 4174–4181, 2005.
- [285] P. L. Taberna, P. Simon, and J. F. Fauvarque, “Electrochemical Characteristics and Impedance Spectroscopic Studies of Carbon-Carbon Supercapacitors,” *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 150, no. 3, pp. 292–300, 2003.
- [286] P. L. Taberna, P. Simon, and J. F. Fauvarque, “Electrode surface treatment and electrochemical impedance spectroscopy study on carbon / carbon supercapacitors,” *Applied Physics A*, vol. 82, pp. 639–646, 2006.
- [287] S. Yoon, J. Jegal, C. Roh, and K. Kim, “Electrochemical Impedance Spectroscopic Investigation of Sodium Ion Diffusion in MnO<sub>2</sub> Using a Constant Phase Element Active,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 161, no. 4, pp. 7–13, 2014.
- [288] K. Yong-Juug, Y. Horie, and Y. Matsuzawa, “Structure features necessary to obtain a high specific capacitance in electric double layer capacitor[J].,” *Carbon*, vol. 42, no. 12–13, pp. 2423 – 2432, 2004.
- [289] S. . Revo, I. . Budzulyak, B. . Rachiy, and M. . Kuzishin, “Electrode material for supercapacitors based on nanostructured carbon,” *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, vol. 49, no. 1, pp. 68–72, 2013.
- [290] D. Hulicova-Jurcakova, M. Kodama, S. Shiraishi, H. Hatori, Z. . Zhu, and G. . Lu, “Nitrogen-enriched nonporous carbon electrodes with extraordinary supercapacitance,” *Advanced Functional Materials*, vol. 19, pp. 1800–1809, 2009.
- [291] H. Ji, X. Zhao, Z. Qiao, J. Jung, Y. Zhu, Y. Lu, L. L. Zhang, A. H. MacDonald, and R. S. Ruoff, “Capacitance of carbon-based electrical double-layer capacitors,” *Nature Communications*, vol. 5, no. 3317, 2014.
- [292] Q. Ke and J. Wang, “Graphene-based Materials for Supercapacitor Electrodes - A Review,” *Journal of Materiomics*, vol. 55, pp. 1–15, 2016.
- [293] K. Jurewicz, K. Babel, and H. Wachowska, “Ammoxidation of active carbons for improvement of supercapacitor characteristics,” *Electrochimica Acta*, vol. 48, pp. 1491–1498, 2003.

## ANEXO A

### MODELOS DE CÁLCULO PARA LA DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES TEXTURALES Y PARÁMETROS ELECTROQUÍMICOS

#### - A.1 PROPIEDADES TEXTURALES

El área superficial específica ( $S_{BET}$ ) se calculó usando el modelo de Brunauer-Emmett-Teller (ecuación BET) con criterio de Rouquerol, el cual usa el intervalo de datos que mejor se ajuste a datos de la isoterma de  $N_2$  a 77 K a presiones relativas ( $P/P_0$ ) entre 0,05 y 0,35.

La ecuación BET (1) se expresa de la siguiente forma:

$$\frac{P}{(P - P_0) \times V_{ads}} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C - 1}{CV_m} \times \frac{P}{P_0} \quad (1)$$

Donde  $V_{ads}$  es el volumen de gas adsorbido a la presión  $P$  y a una presión de saturación  $P_0$  del nitrógeno gaseoso.  $V_m$  es el volumen de gas para formar una monocapa completa sobre la superficie del sólido y  $C$  es una constante estadística relacionada con la intensidad de las interacciones entre el adsorbente (sólido) y adsorbato (gas) (calor de adsorción/desorción). La ordenada en el origen y la pendiente de la representación gráfica de  $P/V_{ads} (P_0 - P)$  frente a  $P/P_0$ , permite determinar los valores de  $V_m$  y  $C$ . El  $S_{BET}$  se puede expresar a partir de la ecuación (2) donde  $V_m$  se da en ( $cm^3$  CNTP/g),  $A_m$  el área transversal que ocupa una molécula de  $N_2$  a 77K ( $0,162 \text{ nm}^2/\text{molécula}$ ) y  $N_A$  es el número de Avogadro ( $6.023 \times 10^{23}$  moléculas/mol).

$$S_{BET} (m^2 / g) = \frac{N_A A_m V_m \times 10^{-18}}{22.141} \quad (2)$$

El volumen de microporos se calculó con la ecuación de Dubinin-Radushkevich (3) el cual usa el rango de datos que mejor se ajusta a la isoterma de adsorción a presiones relativas entre  $1 \times 10^{-6}$  y 0,4. La ecuación de Dubinin-Radushkevich (DR) se describe con la ecuación:

$$V_{micro} = V_0 \times e^{\left[-\left(\frac{A}{E}\right)^n\right]} \quad (3)$$

$$A = RT \ln \left( \frac{P}{P_0} \right) \quad (4)$$

$$V_{micro} = V_0 \times e^{\left[-\left(\frac{A}{\beta E}\right)^n\right]} \quad (5)$$

Donde  $V_{micro}$  ( $cm^3_{liq}/g$ ) es el volumen adsorbido como líquido a una presión relativa de equilibrio  $P/P_0$ ,  $V_0$  ( $cm^3_{liq}/g$ ) es el volumen de microporos y  $A$  es el trabajo molar diferencial. Los parámetros  $E_0$  y  $\beta$  son específicos del sistema adsorbato-adsorbente;  $E_0$  es la energía característica de adsorción, la cual es inversamente proporcional a la anchura media de los



microporos ( $L_0$ ) y  $\beta$  es el coeficiente de afinidad del adsorbato. En el caso del  $N_2$  a 77K,  $\beta=0.33$ . El exponente  $n$  depende de la distribución del tamaño de microporos. En la ecuación DR se asume que los microporos son homogéneos en tamaño y que  $n=2$ .

A partir del ajuste del modelo DR al rango de datos de la isoterma de  $N_2$  a 77 K descritos con anterioridad para cada material, se determinó la energía de adsorción ( $E_0$ ) la cual es inversamente proporcional con la anchura media de microporos,  $D_p$  (nm), según la relación de Stoeckli (6) como se muestra a continuación:

$$D_p = \frac{10.8}{(E_0 - 11.4)} \quad (6)$$

Esta relación tiene validez para valores de  $E_0$  comprendidos entre 42.0 y 20.0 KJ/mol. Cuando se obtienen valores inferiores a 20.0 KJ/mol, se aplica la siguiente relación para  $D_p$ :

$$D_p = \frac{24}{E_0} \quad (7)$$

Por ultimo mediante la regla de Gurvitch, se determina el volumen total de poro,  $V_t$ , con la cantidad de  $N_2$  adsorbido a 77 K como líquido a una presión relativa  $P/P_0 > 0.95$  y el volumen de mesoporos ( $cm^3/g$ ),  $V_{meso}$ , se obtuvo por diferencia entre el  $V_{0.95}$  y el volumen de microporos,  $V_{micro}$ , obtenido por el método DR.

$$V_{meso} = V_t - V_{micro} \quad (8)$$

## - A2. PARÁMETROS ELECTROQUÍMICOS

La EIS es una de las técnicas más frecuentemente utilizadas para la caracterización de sistemas y procesos electroquímicos (propiedades eléctricas de los materiales y las interfaces). Esta se basa en la aplicación de un potencial de corriente alterna a una celda electroquímica, midiendo la corriente a través de la celda en equilibrio; la señal de la corriente se puede analizar como la suma de funciones sinusoidales.

Las mediciones para los materiales preparados se realizaron mediante la perturbación del sistema por una variación de potencial de forma sinusoidal:

$$V_t = V_0 \sin(2\pi ft) \quad (9)$$

Donde  $V_t$  es el voltaje aplicado en un tiempo  $t$ ,  $V_0$  es la amplitud máxima del voltaje y  $f$  la frecuencia. Por lo tanto, la respuesta de la corriente también será sinusoidal a la misma frecuencia pero desplazada en fase:

$$I_t = I_0 \sin(2\pi ft + \delta) \quad (10)$$

Donde  $I_t$  es la corriente en un tiempo  $t$ ,  $I_0$  la amplitud de la corriente y  $\delta$  el desplazamiento de fase de la corriente frente al voltaje aplicado.

La EIS se mide normalmente utilizando una pequeña señal de excitación y la respuesta de la celda es pseudo-lineal. La impedancia se define de manera análoga a la resistencia en el caso de un circuito de corriente continua.

$$Z = \frac{V_t}{I_t} \quad (11)$$

La impedancia tiene una magnitud  $Z_0$  y una fase  $\delta$ :

$$Z_0 = \frac{V_0}{I_0} \quad (12)$$

La impedancia en notación compleja se considera como:

$$Z_t = Z_0(\cos 2\pi f + j \sin \delta) \quad (13)$$

$$Z_t = Z' + Z'' \quad (14)$$

Donde  $j: \sqrt{-1}$ ,  $Z'$  es la parte real de la impedancia y  $Z''$  es la parte compleja, con el módulo de impedancia como

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (15)$$

El opuesto del desplazamiento de fase de la corriente frente al voltaje aplicado ( $\delta$ ) es denominado ángulo de fase ( $-\varphi$ ) reportado como el máximo obtenido a frecuencias inferiores de 1 Hz y definido como se muestra

$$Z_t = Z_0(\cos 2\pi f + j \sin \delta) = Z_0(\cos 2\pi f + j \sin -\varphi) \quad (16)$$

$$\varphi = \tan^{-1} \left( \frac{Z''}{Z'} \right) \quad (17)$$

Los valores de impedancia obtenidos experimentalmente se suelen representar principalmente de dos formas, mediante el diagrama Nyquist o mediante el diagrama de Bode. El diagrama de Nyquist representa la parte compleja de la impedancia ( $Z''$ ) frente a la parte real ( $Z'$ ) y son muy útiles para obtener parámetros de los espectros de impedancia con arcos simples o múltiples en el plano complejo. Los materiales de carbón se caracterizan por tener una parte resistiva a altas frecuencias (semicírculo) y un comportamiento capacitivo pseudo – lineal a bajas frecuencias (< 1 Hz).

La capacitancia (F) se puede calcular a partir de los valores de impedancia compleja ( $Z''$ ) y real ( $Z'$ ) de acuerdo a las ecuaciones 16 y 17.

$$C = C'(\omega) + jC''(\omega) \quad (15)$$

$$C_{EIS} = C' = \frac{-Z''}{\omega |Z|^2} \quad (16)$$

$$C'' = \frac{Z'}{\omega |Z|^2} \quad (17)$$

$$\omega = 2\pi ft \quad (18)$$

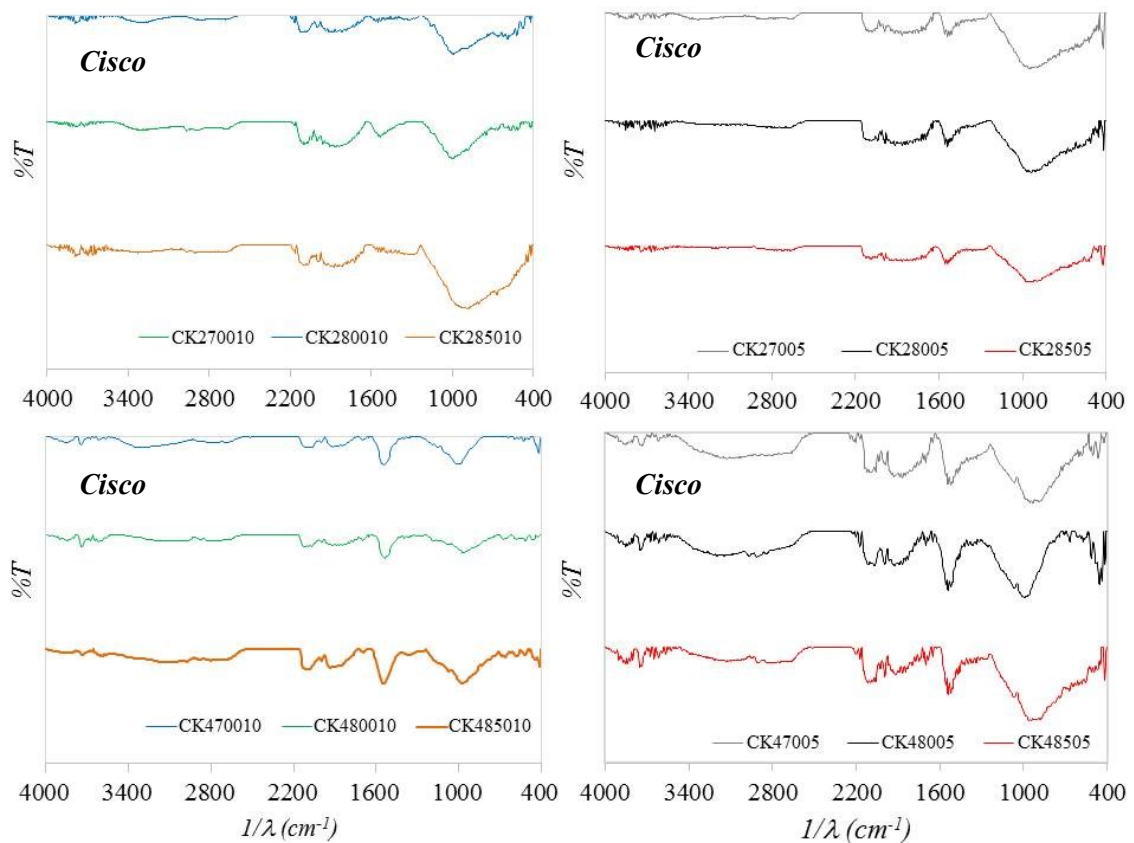
Donde  $C'$  representa la parte real de la capacitancia y representa la variación de la energía almacenada en función de la frecuencia. La  $C_{EIS}$  fue determinada a una frecuencia de 1 mHz.  $C''$  representa la pérdida de la capacitancia que ocurre durante el almacenamiento de energía,  $|Z|$  la magnitud de la impedancia y  $\omega$  el ángulo de frecuencia.

A partir de los diagramas de Nyquist característicos de cada material también se puede calcular la  $ESR$ . Esta es igual a la suma de varias contribuciones las cuales son: resistencia del electrolito ( $R_s$ ), resistencia del electrolito dentro de los poros de la materia activa del electrodo ( $R_p$ ) y resistencia de la interfase entre el colector/material de electrodo. La conductividad del electrodo mejora a medida que disminuye la  $ESR$  y su valor se obtiene de la extrapolación de la línea vertical a frecuencias media-baja del diagrama de Nyquist y su corte con la abscisa.

## ANEXO B

### B1. ESPECTROS IR DEL CISCO DE CAFÉ ACTIVADO CON KOH A DIFERENTES CONDICIONES DE PROCESO

En el presente anexo se muestra los espectros IR del cisco de café activado con KOH a diferentes  $T_{act}$  (700, 800 y 850 °C),  $V_{Cal}$  (10, 5 °C/min) y  $RI$  (2/1 y 4/1).



**Figura 48.** Espectros IR del cisco activado con KOH a diferentes  $T_{act}$ ,  $V_{Cal}$  y  $RI$ .