



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Ciencias en Energía Renovable

**OBTENCIÓN DE CARBÓN A PARTIR DE RESIDUOS DE *Agave angustifolia* PARA SU
POTENCIAL APLICACIÓN EN SUPERCAPACITORES**

Tesis que presenta

Liliana Chena González

En opción al título de

Maestro en Ciencias en Energía Renovable

Mérida, Yucatán a Marzo de 2018

AGRADECIMIENTOS

A CONACyT por la beca nacional otorgada con número 422112.

A CICY y a las unidades de Energía Renovable y Materiales poliméricos.

A la Dra. Daniella Esperanza Pacheco Catalán por el reto de aceptarme como su alumna a pesar de no contar con el perfil académico necesario para el trabajo, por todo su apoyo, comprensión y paciencia durante este trayecto.

Al Dr. Gonzalo Canché Escamilla por sus revisiones y su apoyo para la realización del proyecto.

A mis asesores la Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos, la Dra. Beatriz Escobar Morales, el Dr. Raúl Lucio Porto y la Dra. Ruby Alejandra Valdez Ojeda por sus revisiones, sugerencias y apoyo para la realización del proyecto.

Al técnico I. Q. Santiago Duarte Aranda por su ayuda en la caracterización fisicoquímica del bagazo, la caracterización SEM pero sobre todo por su disponibilidad y amabilidad para llevar a cabo dichas caracterizaciones.

Al técnico M. en C. José Martín Baas López por toda su ayuda, paciencia para explicarme y enseñarme, por el apoyo técnico con el análisis elemental, FT-IR, Raman, BET, la caracterización electroquímica, asesorías de origen y demás; prácticamente por la tesis, pero sobre todo, por su amabilidad, disponibilidad y amistad que me ha brindado desde que llegue al laboratorio. Muchísimas gracias es una expresión que se queda corta para expresar todo mi agradecimiento, tuve suerte de estar con el mejor técnico de la unidad.

A la licenciada Deneb Acevedo por su apoyo administrativo y sus atenciones.

A mis compañeros por sus atenciones y lo vivido: Rosa, Pacheco, Lee, Carlos, Estefanía, Juanjo, David Ricardo, Valero, Pablo, Nancy, Odette, Gaby y Vladimir. A los que no se alejaron Hugo Rojas, Miguel Montiel, Germán Sil y Mauricio Paredes. A Ixchel Quevedo por su compañía, los helados y esos momentos en los que hablar era tarea básica en nuestros días. A Valerio Cano, Andrea Ocotero, Manuel Rivera, Guillermo Avantes, Daniel Bravo, Enrique Sánchez y Elizabeth Portillo por recordarme que a pesar de la distancia, los amigos están presentes. A Henry Martínez y Jimena Luna por ser tan amables y buenas personas conmigo, simplemente mis vecinos favoritos.

A los Moreno: Javier Espinosa y Manuel Rodríguez por soportar todas mis bromas, cambios de humor y mi presencia 24 x 7, por su apoyo y valiosa amistad. A la Dra. Cinthia Mena por sus consejos y amistad.

A las personas que me inspiraron a seguir con una maestría y que invirtieron su tiempo en mi formación profesional al brindarme un lugar en sus dominios, la Dra. Lucía López Reyes y al M. en C. Moisés Carcaño Montiel que sin duda creyeron en mi potencial.

A mis amigos y compañeros de vida: Blanca Clarel Hernández Vázquez mi eterna alma gemela, Irving Xicoténcatl Rugerio, Marcela Sánchez Carrillo, Guadalupe Medina de la Rosa, Ana Medina de la Rosa, Karina Ramírez y Jaime Romero Sierra por todo su apoyo, amistad sincera, cariño y palabras de aliento.

A mi familia, principalmente al Cnte. Federico González, Miguel González, Rosa González, Arturo Chino, Cesar y Mirna Pintor, Diego González, Marisol González, Federico González (molito), Michel González, Ariel González y Oscar Islas porque estuvieron al pendiente de mi cada día, por su apoyo y cariño.

A mi adorada madre Luz María Silvia González Espinoza, que con su luz guía mi camino, quien me ha levantado cada día de oscuridad y que con todo su amor abraza a mi alma a pesar de la distancia. A mi hermanita Mariana Chena González que con su risa alegra mis días, mi confidente, la persona que me impulsa y a la que recurro en mis días más tristes y más felices; a ellas quienes han sufrido mi ausencia, tanto como yo la de ellas. Este logro ha sido posible gracias a ustedes, pues también les pertenece.

A Israel Cervantes Álvarez, porque tu dulzura le ha dado paz a mi ser, por tu calidez hacia mi persona en muchos momentos en los que no la merecía, porque sin tu apoyo y amor no hubiera sido capaz de soportar la distancia, por tu paciencia y espera para que cumpla una de mis metas, por tu compañía que es un privilegio; por todo eso y más, muchas gracias.

ÍNDICE

LISTADO DE TABLAS	VII
LISTADO DE FIGURAS	VIII
RESUMEN.....	XI
ABSTRACT	XII
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPITULO I	3
ANTECEDENTES	3
1 Biomasa	3
1.1 Pared celular de la biomasa	3
1.1.1 Celulosa.....	4
1.1.2 Hemicelulosa	5
1.1.3 Lignina	5
1.2 Género <i>Agave</i>	6
1.2.1 <i>Agave angustifolia</i>	7
1.3 Métodos de conversión de biomasa: Pirolisis	9
1.3.1 Productos de la pirolisis	12
1.4 Sistemas de almacenamiento de energía	16
1.4.1 Supercapacitores	16
1.4.2 Mecanismos de almacenamiento de energía.....	18
1.4.3 Materiales empleados en los electrodos de supercapacitores.....	20
1.5 Biomasa empleada para la obtención de carbón activado y su implementación en los electrodos de supercapacitores	23
Hipótesis	25

Objetivo general	26
Objetivos particulares	26
CAPÍTULO II	27
METODOLOGÍA.....	27
2.1 Esquema metodológico.....	27
2.1.1 Caracterización fisicoquímica del bagazo de <i>Agave angustifolia</i>	27
2.1.2 Porcentaje de humedad.....	28
2.1.3 Composición química del bagazo.....	28
2.1.4 Análisis termogravimétrico	30
2.2 Prueba preliminar de pirolisis para la obtención de bioaceite y biocarbón.....	30
2.3 Activación química y pirolisis	30
2. 4 Caracterización fisicoquímica y morfológica del carbón activado obtenido	30
2.4.1 Análisis elemental (CHNS-O).....	31
2.4.2 Fisisorción de nitrógeno (BET)	31
2.4.3 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)	31
2.4.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	32
2.4.5 Espectroscopia Raman.....	32
2.5 Caracterización electroquímica	32
2.5.1 Elaboración de los electrodos con el carbón activado.....	33
2.5.2 Voltamperometría cíclica	34
2.5.3 Ciclos de carga y descarga	34
2.5.4 Espectroscopia de impedancia.....	35
CAPÍTULO III	36
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	36
3 Caracterización de del bagazo de <i>Agave angustifolia</i>	36

3.1 Porcentaje de humedad	36
3.1.2 Composición química del bagazo de agave	36
3.1.3 Análisis termogravimétrico del bagazo	37
3.2 Prueba preliminar de pirolisis para la obtención de bioaceite y biocarbón.....	39
3.2.1 Pirolisis	39
3.3 Caracterización fisicoquímica del carbón obtenido	40
3.3.1 Análisis elemental	40
3.3.2 FT-IR.....	42
3.3.3 Espectroscopia Raman.....	45
3.3.4 Fisisorción de nitrógeno (BET).....	48
3.3.5 Microscopía electrónica de barrido.....	49
3.4.1 Voltamperometría cíclica.....	51
3.4.2 Ciclos de carga y descarga.....	58
3.4.3 Impedancia electroquímica	65
CONCLUSIONES.....	69
BIBLIOGRAFÍA.....	71
ANEXOS.....	85

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1. 1 Biomasa empleada para la obtención de carbón activado utilizado en electrodos.	24
Tabla 3. 1 Composición química del bagazo.....	37
Tabla 3. 2 Condiciones de pirolisis y de activación.	39
Tabla 3. 3 Resultados del análisis elemental CHNS-O.	41
Tabla 3. 4 Grupos funcionales de los materiales obtenidos [136-138, 142].....	44
Tabla 3. 5 Posición e intensidad de las bandas D y G, y coeficiente de I_D/I_G	47
Tabla 3. 6 Área superficial (BET) de los materiales obtenidos.....	48
Tabla 3. 7 Valores obtenidos a partir de los ajustes de circuitos equivalentes.	68

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1.1 Pared celular de la biomasa [27].	4
Figura 1. 2 Estructura de la celulosa [30].	4
Figura 1. 3 Estructura de la hemicelulosa [30].....	5
Figura 1. 4 Lignina: a) estructura y b) unidades formadoras [35].	6
Figura 1. 5 Distribución de Agave angustifolia [42].....	8
Figura 1. 6 Esquema básico de un supercapacitor [72].	16
Figura 1. 7 Gráfica de Ragone [79].	17
Figura 1. 8 Doble capa: a) Modelo de Helmholtz y b) Modelo actual [77].	19
Figura 1. 9 Grupos oxigenados superficiales en un carbón activado [93].....	21
Figura 1. 10 Difusión del electrolito a través del poro en el carbón [95].....	22
Figura 2. 1 Esquema metodológico.....	27
Figura 2. 2 Extracción de benceno-etanol con equipo sohxlet.	29
Figura 2. 3 Concentración de extraíbles con etanol en rotavapor.....	29
Figura 2. 4 Ensamble de celda.....	33
Figura 3. 1 Termograma del bagazo Agave angustifolia.	38
Figura 3. 2 Espectros FT-IR de los materiales a) bagazo, b) carbones 600, c) carbones 700 y d) carbones 800.....	43
Figura 3. 3 Espectros Raman de los carbones a) carbones 600, b) carbones 700 y c) carbones 800.	46
Figura 3. 4 Micrografías de los materiales a 800 °C: a) Ctrl800, b) KOH800, c) NaOH800 y d) MixOH800.	50
Figura 3. 5 Voltamperogramas de los materiales de carbón sin modificar a distintas velocidades de barrido (2, 5, 10, 20, 50 y 100 mV/s) en celda de dos electrodos en 2M H ₂ SO ₄ : a) Ctrl600, b) Ctrl700 y c) Ctrl800.....	51
Figura 3. 6 Voltamperogramas de los materiales de carbón tratados con KOH a distintas velocidades de barrido (2, 5, 10, 20, 50 y 100 mV/s) en celda de dos electrodos en 2M H ₂ SO ₄ : a) KOH600, b) KOH700 y c) KOH800.....	52
Figura 3. 7 Voltamperogramas de los materiales de carbón tratados con NaOH a distintas velocidades de barrido (2, 5, 10, 20, 50 y 100 mV/s) en celda de dos electrodos en 2M H ₂ SO ₄ . a) NaOH600, b) NaOH700 y c) NaOH800.	53

Figura 3. 8 Voltamperogramas de los materiales de carbón obtenidos empleado la mezcla de NaOH y KOH (50:50 % v/v) a distintas velocidades de barrido (2, 5, 10, 20, 50 y 100 mV/s) en celda de dos electrodos en 2M H ₂ SO ₄ . a) MixOH600, b) MixOH700 y c) MixOH800.....	54
Figura 3. 9 Evaluación del efecto de la temperatura de obtención respecto al comportamiento capacitivo de los dispositivos simétricos a 10 mV/s en 2M H ₂ SO ₄ : a) Carbones 600 °C, b) Carbones 700 °C y c) Carbones 800 °C.	55
Figura 3. 10 Evaluación del efecto de los métodos de activación de los carbones obtenidos respecto al comportamiento capacitivo de los dispositivos simétricos a 10 mV/s en 2M H ₂ SO ₄ : a) Carbones sin modificar, b) Tratamiento KOH, c) Tratamiento NaOH y d) Tratamiento MixOH.	56
Figura 3. 11 Capacitancia específica de los dispositivos simétricos en 2M H ₂ SO ₄ obtenidos a diferentes velocidades de barrido (2, 5, 10, 20, 50 y 100 mV/s).....	57
Figura 3. 12 Últimos ciclos de carga y descarga de los materiales de carbón sin modificar a distintas intensidades de corriente (1, 2, 5 y 10 mA) en celda de dos electrodos en 2M H ₂ SO ₄ : a) Ctrl600, b) Ctrl700 y c) Ctrl800.....	58
Figura 3. 13 Últimos ciclos de carga y descarga de los materiales de carbón tratados con KOH a distintas intensidades de corriente (1, 2, 5 y 10 mA) en celda de dos electrodos en 2M H ₂ SO ₄ : a) KOH600, b) KOH700 y c) KOH800.....	59
Figura 3. 14 Últimos ciclos de carga y descarga de los materiales de carbón tratados con NaOH a distintas intensidades de corriente (1, 2, 5 y 10 mA) en celda de dos electrodos en 2M H ₂ SO ₄ : a) NaOH600, b) NaOH700 y c) NaOH800.....	60
Figura 3. 15 Últimos ciclos de carga y descarga de los materiales de carbón obtenidos empleado la mezcla de NaOH y KOH (50:50 % v/v) a distintas intensidades de corriente (1, 2, 5 y 10 mA) en celda de dos electrodos en 2M H ₂ SO ₄ : a) MixOH600, b) MixOH700 y c) MixOH800.	61
Figura 3. 16 Evaluación del efecto de la temperatura de pirolisis en los carbones obtenidos respecto al comportamiento capacitivo de los dispositivos simétricos a 1 mA en 2M H ₂ SO ₄ : a) Carbones 600 °C, b) Carbones 700 °C y c) Carbones 800 °C.	62
Figura 3. 17 Evaluación del efecto de los métodos de activación de los carbones obtenidos respecto al comportamiento capacitivo de los dispositivos simétricos a 1 mA en	

2M H ₂ SO ₄ : a) Carbones sin modificar, b) Tratamiento KOH, c) Tratamiento NaOH y d) Tratamiento MixOH.	63
Figura 3. 18 Capacitancia específica de los dispositivos simétricos en 2M H ₂ SO ₄ obtenidos a corriente constante y a diferentes intensidades de corriente (1, 2, 5 y 10 mA).	65
Figura 3. 19 ERS de los dispositivos simétricos en 2M H ₂ SO ₄ obtenidos a corriente constante a 4 intensidades de corriente (1, 2, 5 y 10 mA).	65
Figura 3. 20 Diagramas de Nyquist de los dispositivos simétricos en 2M H ₂ SO ₄ agrupados por temperatura de obtención.	66
Figura A. 1 Isotermas de adsorción y desorción de los materiales a) bagazo, b) carbones 600 °C, c) carbones 700 °C y d) carbones 800 °C.	85
Figura A. 2 Distribución de poro DFT de los materiales a) bagazo, b) carbones 600 °C, c) carbones 700 °C y d) carbones 800 °C.	86

RESUMEN

En este trabajo, se empleó el bagazo de agave como precursor para la obtención de carbón y se evaluó su uso como electrodos en supercapacitores. El bagazo fue químicamente activado con dos hidróxidos (KOH y NaOH) y una mezcla de ambos 50 w/w % (MixOH), con una relación de 2:1 (hidróxido:bagazo). El bagazo se pirolizo en atmósfera de nitrógeno y se mantuvo a temperaturas finales de 600, 700 y 800 °C durante 30 min, con una rampa de calentamiento de 2 °C/min. Previo a la activación, el bagazo fue caracterizado mediante análisis termogravimétrico. Todos los carbones obtenidos fueron caracterizados por: 1) análisis elemental, 2) fisisorción de nitrógeno a 77 K (BET), 3) Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR), 4) Espectroscopía Raman y 5) Microscopia electronica de barrido (SEM).

El contenido de carbón fue más alto en los carbones tratados con KOH, mientras que el de oxígeno en muestras Ctrl. Las muestras tratadas con KOH mostraron áreas BET más altas ($394.61-1140.96 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) que con NaOH y MixOH. El FT-IR mostró que los grupos OH, CH y CH₃ están presentes en casi todas las muestras. Todos los carbones exhibieron las bandas D y G.

Las pruebas electroquímicas se llevaron a cabo en celdas tipo sandwich mediante voltametría cíclica, ciclos galvanostáticos de carga/descarga y espectroscopia de impedancia electroquímica; como electrolito se empleó un medio acuoso 2M H₂SO₄. Los valores de capacitancia específica fueron de 2.5 a 59.57 F g⁻¹, por lo que estos materiales podrían ser empleados como electrodos en supercapacitores.

ABSTRACT

In this work, agave bagasse was employed as a precursor to get activated carbon. Then, the activated carbon was tested as supercapacitor electrodes. The bagasse was chemically activated with two hydroxides (KOH and NaOH) and a mix of both 50 w/w % (MixOH), the ratio employed was 2:1 (agent:bagasse). The bagasse was pyrolyzed under nitrogen flow, and kept at final temperatures of 600, 700, and 800 °C for 30 min, with a heating rate of 2 °C/min. Before the chemical activation, the bagasse was characterized by thermogravimetric analysis. All the activated carbons obtained from pyrolysis were characterized by 1) elemental analysis, 2) physical adsorption of nitrogen at 77 K for porous texture and surface area (BET), 3) Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), 4) Raman spectroscopy and 5) Scanning electron microscopy (SEM).

The content of carbon was higher in KOH treated samples, whereas the oxygen content was higher in samples without chemical treatment (only pyrolyzed). The samples treated with KOH exhibit larger BET surface area ($394.61 - 1140.96 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) than those with NaOH and MixOH. The FT-IR showed that OH, CH and CH_3 remains in the samples at 800 °C. All the samples show D and G bands, this indicates sp^2 hybridation.

The electrochemical tests were carried out in a sandwich-type cell by cyclic voltammetry, galvanostatic charge/discharge, and electrochemical impedance spectroscopy; as the electrolyte was employed an aqueous medium 2M H_2SO_4 . Capacitance values range from 2.5 to 59.57 F g^{-1} , so this materials could be applied as electrodes in supercapacitors.

INTRODUCCIÓN

Con la creciente demanda de energía y los problemas ambientales que se originan por su producción, se busca emplear fuentes de energía renovable. Sin embargo, algunas de estas fuentes son dependientes del clima o del estado del tiempo, lo que provoca intermitencia en la producción energética, por lo que se torna necesario almacenar energía para su posterior uso. Entre los dispositivos de almacenamiento más empleados se encuentran las baterías y los supercapacitores [1].

Los supercapacitores son dispositivos que almacenan energía mediante procesos electrostáticos (doble capa), así como por contribuciones farádicas (procesos pseudocapacitivos) [2]; comparados con las baterías su densidad de potencia es mayor, pero su densidad de energía es menor, el tiempo de carga y descarga es más rápido, proporcionan corrientes de carga más altas y el número de ciclos (carga-descarga) es más elevado. La principal desventaja es la limitada capacidad de almacenar energía, su precio y la autodescarga [1].

Las estrategias que se han seguido para resolver las desventajas de los supercapacitores radican en tres tendencias: a) estudio de diversos materiales para la construcción de los electrodos, b) tipo de electrolito (acuoso, no acuoso y soluciones iónicas) y c) configuración. Los materiales utilizados para los electrodos son principalmente de tres tipos: óxidos de metales de transición, polímeros conductores intrínsecos y materiales de carbono activados y/ o funcionalizados, siendo los de carbón los más empleados debido a su bajo costo, área superficial, disponibilidad y presentación [2].

Debido a la limitada densidad de energía y el costo de los supercapacitores, se busca el empleo de materiales que sean más baratos y que al mismo tiempo le proporcionen alcanzar niveles de energía más elevados que los actuales, para así lograr el empleo de estos dispositivos en muchas otras aplicaciones [3].

El carbón activado presenta propiedades importantes para el almacenamiento de energía como su conductividad, área superficial y porosidad; es el producto resultante de una pirolisis y de un proceso de activación, cuenta con una elevada área superficial (>2000 m²/g) [4] y tiene grupos funcionales en su estructura que pueden ser agregados mediante tratamiento químico, por ejemplo, con hidróxidos alcalinos como KOH y NaOH [5] con la finalidad de brindarle contribuciones pseudocapacitivas al material e incrementar la porosidad. Para su producción se ha empleado carbón fósil y madera, pero en los

últimos años se ha buscado utilizar material sustentable como: cáscaras de nuez, cáscara de café, flores, bambú, bagazo de caña, bagazo de agave, entre otros residuos agroindustriales [6]; a estos residuos se les conoce como biomasa.

La biomasa es una fuente de energía, la cual, es materia orgánica de origen vegetal o animal generada por procesos naturales y actividades humanas [7]. La biomasa vegetal está constituida principalmente por celulosa (40-60%), hemicelulosa (15-30%) y lignina (10-30%) [8], así como de extractivos orgánicos y cenizas entre (2-8 %) [9]; la proporción de cada uno de ellos está determinada por el tipo o especie de biomasa [10].

En México una de las industrias que genera grandes cantidades de biomasa vegetal es la de destilados alcohólicos a partir de agaves, ya sea en la producción de tequila o mezcal. De acuerdo con el Consejo Regulador del Mezcal en 2016 se produjeron 3 028 000 L de dicha bebida; por cada litro de mezcal se generan 6 kg de bagazo [11] lo que equivale a 18 168 toneladas en el año, de los cuales sólo se ocupa el 10 % y el restante provoca contaminación al descomponerse por la generación de gases, modificación del pH del suelo y proliferación de patógenos [12]. Esta biomasa cuenta con potencial para ser transformada y obtener un producto final capaz de cubrir alguna necesidad, principalmente energética [13]. Desde hace años se han empleado diferentes tipos de biomasa para la obtención de energía en forma de calor o carbón; el carbón se puede transformar en carbón activado, el cual es un producto con gran demanda en el mercado, pues su producción anual es de 1.2 millones de toneladas [14].

Por lo tanto, para la producción de electrodos basados en carbón activado obtenido a partir de biomasa vegetal, es menester producirlos con una elevada área superficial, con un equilibrio de micro y mesoporos que permitan la entrada y salida de los iones, así como la introducción de procesos pseudocapacitivos (grupos funcionales) que contribuyan a obtener mayor densidad de energía y capacitancia, mediante un proceso sustentable. Para lograr dicho cometido, en este trabajo se empleó bagazo de agave como precursor, el cual se activó químicamente con hidróxidos alcalinos (NaOH y KOH) para su posterior pirólisis a 2 °C/min. Con los carbones activados obtenidos se elaboraron electrodos, los cuales fueron evaluados electroquímicamente en celdas.

CAPITULO I

ANTECEDENTES

A continuación, en el capítulo 1 se presentan los antecedentes que le dan contexto a este trabajo; mientras que en el capítulo 2 se detalla la parte experimental, con una descripción de los materiales y las técnicas empleadas en los análisis. En el capítulo 3 se exponen tanto los resultados como la discusión de los mismos. El escrito finaliza con las conclusiones del trabajo de tesis y un anexo en el que se presenta información adicional.

El empleo de combustibles fósiles ha contribuido al calentamiento global; para disminuir los efectos, recientemente se ha extendido el uso de la biomasa como fuente de energía, ya que esto ha disminuido las emisiones de gases de efecto invernadero [15-17]. Residuos industriales, forestales y desechos municipales son ejemplos de biomasa utilizada para obtener energía por medio de su transformación [17, 18].

1 Biomasa

Un tipo de energía empleado desde la prehistoria es la biomasa; se le conoce como biomasa a los materiales derivados de plantas y animales [19]. En la biomasa, la energía es almacenada en enlaces químicos y cuando estos se rompen, la liberan. Se estima que la biomasa puede contribuir hasta en un 14 % al suministro de la energía mundial [20]; su aprovechamiento está basado en la transformación de la materia orgánica mediante procesos físicos, termoquímicos o bioquímicos [21]. Es la principal fuente de energía empleada para usos domésticos por más de 2,000 millones de personas que no tienen acceso a otro tipo de energía [22]. Generalmente se usan residuos lignocelulósicos que al combustionar producen CO₂, sin embargo, la cantidad que se expide es la misma que captó la planta durante su crecimiento, por lo que al transformarla no se incrementa CO₂ a la atmósfera y al contener una baja cantidad de azufre no contribuye a la lluvia ácida.

1.1 Pared celular de la biomasa

La pared celular está compuesta principalmente por polisacáridos (celulosa y hemicelulosa), lignina, ácidos fenólicos, proteínas, iones y agua; está formada por una serie de capas 1) lámina media, constituida por polisacáridos pécticos 2) pared celular primaria compuesta mayoritariamente por celulosa, hemicelulosa y pectinas, así como bajos niveles de proteínas y lignina y 3) pared celular secundaria formada principalmente

por lignina, la cual aporta rigidez a la planta [23] como se observa en la Figura 1.1. A continuación, se describen los componentes de la pared celular.

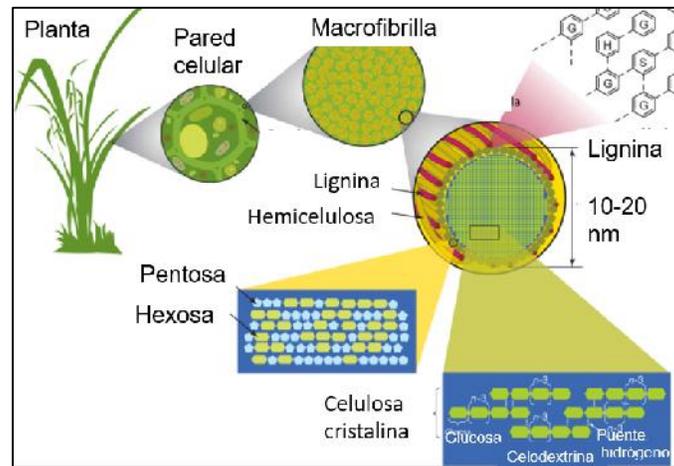


Figura 1.1 Pared celular de la biomasa [24].

1.1.1 Celulosa

Es un polímero constituido por unidades lineales de D-Glucosa unida por enlaces β 1-4 glicosídicos, sin ramificaciones, formado por hasta 15.000 unidades (ver Figura 1.2) [25]. Las cadenas lineales se colocan de forma antiparalela y ordenada formando microfibrillas que favorecen la formación de enlaces y puentes de hidrógeno tanto extra moleculares como intermoleculares que en su mayoría son cristalinas pero con regiones amorfas, todo esto le brinda una mayor rigidez y estabilidad térmica a la molécula de celulosa [26].

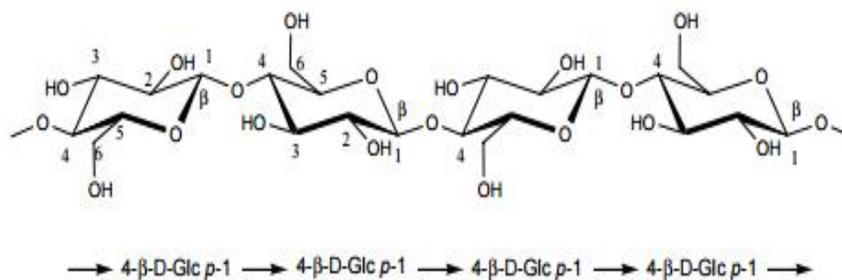


Figura 1. 2 Estructura de la celulosa [27].

porcentaje de lignina presente en las plantas, en donde las maderas suelen tener mayor contenido que las herbáceas.

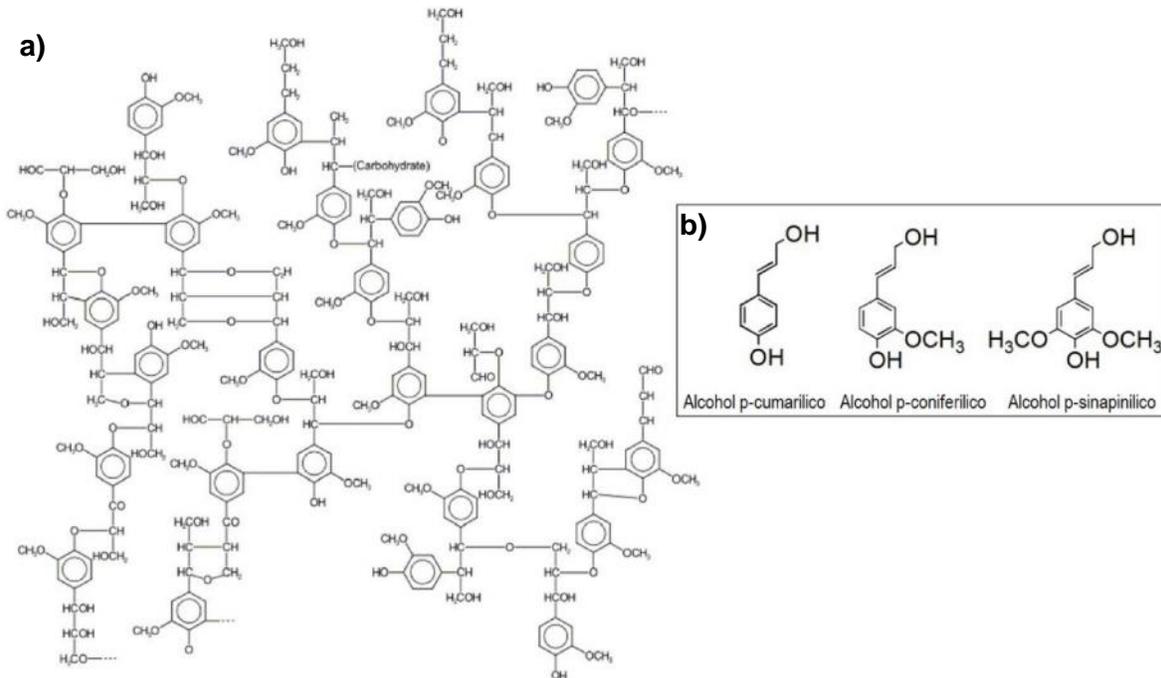


Figura 1. 4 Lignina: a) estructura y b) unidades formadoras [32].

1.2 Género *Agave*

México es un país que cuenta con una gran diversidad biológica, se considera centro de origen y diversificación de los agaves, pues posee 150 especies de las cuales 104 son endémicas. Estas plantas están adaptadas principalmente a ambientes áridos, por lo mismo presentan características peculiares; la mayoría tienen dientes córneos con espinas terminales, lo que les brinda protección contra la depredación, la forma de sus hojas disminuye el área de transpiración por exposición a la radiación solar y dirige el agua hacia el centro de la planta; su metabolismo, lleva el nombre de metabolismo ácido de las crasuláceas (CAM) ya que asimilan CO_2 atmosférico en ácidos de cuatro carbonos y fijan ese CO_2 durante el día mediante el ciclo de Calvin, sus estomas permanecen abiertos durante la noche y cerrados durante la mayor parte del día, lo que se traduce en pérdidas mínimas de agua con respecto a los otros tipos de metabolismos en plantas [31].

Los agaves se desarrollan en climas semisecos, en suelos arcillosos, sin cambios bruscos de temperatura. La ubicación más apropiada para su cultivo es a 1500 metros sobre el nivel del mar y la temperatura ideal es alrededor de 20 °C; la planta madura entre el séptimo y el décimo año y se siembra al comenzar la temporada de lluvias. Los agaves tienen la capacidad de absorber CO₂ y liberar el oxígeno y el vapor de agua durante la noche; la asimilación del CO₂ es favorecida por temperaturas diurnas/nocturnas de bajas a moderadas y disminuye drásticamente en ambientes donde las temperaturas del aire diurnas/nocturnas son altas; esto trae como consecuencia que la pérdida de agua sea mínima [33]. Los agaves se reproducen asexual y sexualmente, su principal polinizador son los murciélagos nectarívoros y en menor grado abejas, abejorros, palomillas, colibríes y aves percheras [31].

Los agaves son uno de los recursos naturales de gran importancia en México, la cual radica en su valor económico, social y agroecológico [34]; han sido utilizados desde la época prehispánica como fuente de alimento, cobijo, medicina, combustible, ornato, fibra, bebida, abono y construcción [31]. Actualmente 74 especies del género son empleadas para distintos fines y 42 especies son utilizadas para la elaboración de mezcal en 26 estados del país [35]; las principales son *Agave angustifolia*, *Agave potatorum*, *Agave cupreata*, *Agave karwinskii* y *Agave marmorata* [36].

1.2.1 *Agave angustifolia*

La especie *Agave angustifolia* es una planta semélpara, es decir que sólo florece una vez en su vida, está constituida por rosetas abiertas, sus hojas miden entre 60 y 120 cm de largo por 3.5 a 10 cm de ancho y presentan espinas a los lados y terminales en el ápice, su coloración va de verde claro a verde grisáceo [37]; alcanza su madurez sexual entre los 8 y 12 años [38]. Esta especie posee un amplio rango de distribución pues se presenta en Sonora, Chihuahua, Durango, Zacatecas, Nayarit, Jalisco, Michoacán, Aguascalientes, Edo. de México, Morelos, Tamaulipas, Veracruz, Campeche, Yucatán, Quintana Roo, Puebla, Guerrero, Oaxaca, Chiapas y Centroamérica (Figura 1.5) [39]. En el estado de Oaxaca es la principal especie empleada para la elaboración de mezcal y por lo tanto su cultivo es intensivo en dicho estado. *Agave angustifolia* contribuye con un 76 % del total de la producción mezcalera nacional [36]. Entre las sustancias que constituyen a esta especie se han determinado: ácido éster etil láurico, ácido éster etil mirístico, ácido

éster etil pentadecílico, ácido éster etil palmitico, ácido éster etil palmitoleico, ácido éster etil margarico, ácido éster etil estearico, ácido éster etil oleico, ácido éster etil linoleico y terpenos p-cimeno, limoneno, -trans-ocimeno, -cis-ocimeno, linalool, -terpineol, nerol, geraniol y trans-nerolidol [40].



Figura 1. 5 Distribución de *Agave angustifolia* [39].

El desarrollo de diversas actividades económicas genera residuos que carecen de manejo, pues sus volúmenes hacen difícil su disposición, ocasionando contaminación y originando focos de infección para los humanos. En México se producen 102 895 toneladas por día de residuos [41], aproximadamente el 40% son materiales celulósicos o lignocelulósicos [42] incluidos aquellos subproductos tanto de origen forestal, como agrícola e industrial [43]. El 78.54 % del total de los residuos son enviados a los rellenos sanitarios y a tiraderos al aire libre pero al menos la mitad, podría ser transformada y utilizada para generar bienes [41].

En México una de las industrias que genera grandes cantidades de residuos orgánicos es la de destilados alcohólicos derivados de agave, para el caso del mezcal, la producción en 2016 alcanzó los 3 028 000 L [36] y ya que por cada litro se generan 6 kg de bagazo [11] se obtuvieron también 18 168 toneladas del mismo, lo que hace que su disposición final sea problemática y los índices de contaminación aumenten. Por estas razones existe el interés de su transformación y posterior aprovechamiento.

Diversos estados contribuyen a la producción nacional de mezcal, sin embargo, Oaxaca es el mayor contribuyente; en el 2016 produjo 2 528 380 L de mezcal y 15 170 toneladas de bagazo. La especie que más se utiliza para la elaboración de mezcal no solamente en dicho estado, sino en el país, es *Agave angustifolia* con un 76 % de la producción mezcalera nacional y por lo tanto, sólo de esa especie se generaron 2 301 280 kg de bagazo [36], por lo que resultaría rentable explotar dicha cantidad de bagazo para la obtención de carbón activado.

Se conoce como bagazo de agave a los residuos que quedan después del proceso de producción de bebidas alcohólicas; está compuesto principalmente por fibras de aproximadamente 12 cm de largo y material no fibroso, lo constituye la celulosa en un 41.9 %. El bagazo ha tenido diversos usos como: combustible para calderas, alimento, sustrato, elaboración de ladrillos, adobe y papel [44].

En México el bagazo de agave es uno de los desechos más abundantes de la industria; pocos estudios se han llevado a cabo sobre el empleo del bagazo en la obtención de carbón activado, los pioneros fueron Nieto *et al.*, estudio en el cual emplearon dicho material (proveniente de *Agave salmiana*) como precursor, encontrando que al activar el carbón con $ZnCl_2$ se presenta mayor área superficial que el activado con H_3PO_4 , desde 2 a 2109 m^2/g . Este estudio brinda las bases para utilizar no sólo el bagazo como precursor sino que también deja en claro que la activación química es una ruta viable para obtener áreas superficiales específicas en dicha materia prima. El emplear el bagazo de agave brinda ventajas comerciales y económicas porque es un residuo altamente disponible (2 301 280 kg), se obtiene un bien y disminuye la contaminación ambiental. También se encontró que el tamaño de poro está dentro de los microporos con un 80% del volumen total de poros presentes, lo que hacen del bagazo de agave una excelente opción para la fabricación de carbón activado [45].

1.3 Métodos de conversión de biomasa: Pirolisis

Existen diversos procesos de conversión de biomasa que van desde los termoquímicos hasta los biológicos que la transforman en otros productos como gas de síntesis, bioaceite y biocarbón [46], los primeros permiten usar la energía contenida en la biomasa y pueden dividirse en: combustión, pirolisis, gasificación y licuefacción [21], con estos procesos se rompen los enlaces moleculares provocando la liberación de energía y

en cada uno se obtienen diversos productos finales e intermedios a los que se les da valor añadido y que sirven para suplir la demanda energética [19].

La pirolisis es la descomposición térmica de cualquier material orgánico en ausencia de oxígeno, se usa un gas de arrastre (nitrógeno, helio o argón) el cual proporciona una atmósfera inerte para la descomposición de la biomasa y retira volátiles de la región caliente, se lleva a cabo bajo condiciones específicas de velocidad de calentamiento, temperatura, presión y tamaño de partícula; la materia orgánica se transforma en combustibles útiles con un alto rendimiento, se obtienen tres productos 1) Gas de síntesis (gas de síntesis), combustible que se puede quemar para la generación de calor y potencia 2) Bioaceite, un producto líquido para equipos de combustión como motores y 3) Biocarbón, un sólido carbonoso que se puede utilizar como precursor para carbón activado [47]. Las proporciones de los rendimientos de los productos dependen de las condiciones de pirolisis y del tipo de biomasa [48]. Existen tres tipos de pirolisis: lenta, rápida y ultrarrápida.

Durante la pirolisis, la hemicelulosa es la primera en descomponerse entre los 220-315°C y deja un rendimiento del 20 % de residuo sólido, la celulosa se descompone entre los 315-400°C dejando 6.5 % de residuo sólido; la lignina tiene una descomposición progresiva hasta los 900 °C, dejando un residuo sólido de aproximadamente 45.7% [8], y es el componente que deja mayor rendimiento en carbón [10]. Se ha observado que al incrementar la temperatura, el porcentaje de sólido decrece mientras que el carbón fijado incrementa [49].

Se han propuesto distintos modelos sobre la cinética de pirolisis de biomasa, sin embargo ha sido necesario considerarlos a todos ya que dependiendo de las condiciones experimentales, será la manera en la que se desarrollará la cinética [18]. En general, durante el proceso de pirolisis existen dos tipos de reacciones: 1) reacciones primarias; corresponden a la deshidratación de la biomasa y formación de anhidrocelulosa y 2) reacciones secundarias, donde se forma la fracción volátil seguida de su despolimerización que da origen a los gases permanentes y continua con una repolimerización dando lugar a la formación de gas, aceite y carbón [50]. Strezov *et al.* evaluaron la carbonización de tres diferentes fuentes de biomasa (aserrín, bagazo y cáscara de nuez) y encontraron que a temperaturas por encima de 230°C la

descomposición térmica fue predominantemente exotérmica donde los óxidos de carbono, hidrocarburos y bioaceites fueron desarrollándose mientras que el hidrógeno lo hizo a temperaturas por encima de los 600°C [19]. Esto indica la importancia de la temperatura durante la formación del biocarbón, gas de síntesis o bioaceites pues cambiando las condiciones operacionales de la pirolisis el rendimiento de los productos finales cambia. La cinética de las reacciones está influenciada por parámetros como: tipo de biomasa, tamaño de partícula, tiempo de residencia, pero principalmente por la temperatura y la rampa de calentamiento [51].

Existen diferentes procesos para la realización de la pirolisis los cuales se enuncian a continuación:

a) Pirolisis lenta

La pirolisis convencional o lenta regularmente emplea temperaturas entre 300 y 700 °C con rampas de calentamiento entre 0.1-1 °C/s, sus tiempos de residencia están entre los 10 a 600 min [51] y el rendimiento de carbón está entre un 40 y 45 % más alto con respecto al bioaceite y al gas de síntesis [10]. Al ser la rampa de calentamiento lenta, permite que las reacciones se den de manera equilibrada [52]. Se ha observado que entre mayor sea el tiempo de residencia, mayor es el rendimiento de biocarbón, pues se favorecen reacciones secundarias como la recondensación y repolimerización de los volátiles e hidrocarburos presentes en la biomasa [53].

b) Pirolisis rápida

En este tipo de pirolisis las temperaturas utilizadas comprenden desde los 600 °C a 1000 °C con un tiempo de residencia de 0.5 a 5 s y una rampa de calentamiento de 10 a 200 °C/s [51] y partículas finas menores a 1 mm ; se emplea para producir vapores orgánicos, gases pirolíticos y biocarbón [54]. Mediante este tipo de pirolisis se produce 60 % de producto líquido, 20 % de sólido, y 10 % de gases no condensables. Bajo estas condiciones se favorece la obtención de bioaceite [10].

c) Pirolisis ultrarrápida

Esta pirolisis maneja temperaturas de 800 a 1000 °C, el tiempo de residencia es < 0.5 s y una rampa de calentamiento 1000 °C [51]; se generan rendimientos de bioaceite en un

70 % y si cambia la temperatura y la rampa de calentamiento se favorece a la obtención de gas de síntesis [55].

1.3.1 Productos de la pirolisis

Como ya se mencionó con anterioridad, los tres productos resultantes de la pirolisis son: bioaceite, gas de síntesis y biocarbón. Sus proporciones dependen del tipo de pirolisis y del material precursor. Estos productos se describen a continuación:

a) Bioaceite

El bioaceite está constituido por compuestos orgánicos y agua de reacción de pirolisis, a temperatura ambiente de color marrón oscuro que contiene alrededor de 25% de agua en su composición, tiene un poder calorífico superior de 17 MJ/kg y puede emplearse como precursor para la generación de otras sustancias [56]; poseen ácidos carboxílicos, ácido acético y fórmico provocando que tenga valores de pH iguales a 2, lo que lo hace más corrosivo que los derivados de petróleo [57]. El bioaceite se forma por la fragmentación de la celulosa, hemicelulosa y lignina al incrementarse la temperatura de manera rápida [10], por eso la pirolisis rápida y ultrarrápida son empleadas para la obtención de este producto.

b) Gas de síntesis

El gas de síntesis es la combinación de gases producidos durante en la pirolisis de la biomasa, se le conoce también como gas de síntesis (syngas). Los principales gases derivados de la descomposición del material precursor son: monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) e hidrógeno (H₂) [58] y la proporción de CO e H₂ es mayor que la de los otros gases. La hemicelulosa produce mayor rendimiento de CO₂, la celulosa de CO y la lignina de H₂ y CH₄ [59].

c) Biocarbón

El biocarbón se define como el residuo carbonoso resultante de la pirolisis de biomasa; su formación comienza con la eliminación de agua y la volatilización de una fracción de compuestos. Tras una rápida volatilización de compuestos orgánicos y generación de gases se origina un precursor del biocarbón (biocarbón primario) que en la etapa final se descompone lentamente formando sólidos residuales con un alto contenido en carbono fijo. Este residuo, se reordena formando el biocarbón como producto final [60].

El rendimiento del biocarbón depende de las condiciones de pirolisis, de la temperatura final y de la composición de la biomasa, pues las proporciones de hemicelulosa, celulosa y lignina van en función de la naturaleza de la misma; en maderas con contenidos altos de celulosa el rendimiento es menor y a mayores contenidos de lignina es mayor. El rendimiento disminuye con el aumento de la temperatura, por lo tanto, bajas temperaturas, velocidad de calentamiento lenta y mayor contenido en lignina favorecen la producción de biocarbón [59].

El biocarbón tiene el mismo poder calorífico equivalente que la mayoría de los carbones pero cuenta con la ventaja de que durante su obtención y utilización las emisiones de SOx y NOx son mucho menores que las producidas por los obtenidos por combustión; además puede ser utilizado como mejorador de suelos, fertilizante, o después de someterlo a un tratamiento de activación puede ser usado como adsorbente para limpiar aguas residuales o en los electrodos de supercapacitores [61].

En diversos estudios la conversión de biomasa ha generado combustibles con un mayor valor energético que el de la biomasa misma [51]. Paris *et al.* encontraron que la carbonización de madera comienza con la formación de estructuras aromáticas y que la forma en la que se orientan las microfibrillas de carbono está fuertemente ligada con la orientación de las microfibrillas de celulosa original concluyendo que la estructura de la celulosa afecta las propiedades del material carbonoso [62].

El biocarbón obtenido a partir de madera de haya por pirolisis a temperaturas de 1000 y 2400°C está constituido por carbón amorfo y nanocristalino de dos tipos, donde el primero produce reflexión en 002 y 004, en el segundo a 100 y 110 mientras que el tamaño de los nanocristalinos va de 12–25 y 28–60 Å, por lo que Parfen'eva *et al.* concluyen que el tamaño de los nanocristalinos aumenta con la temperatura de carbonización [63].

El biocarbón es un producto que sirve como material base para generar carbón activado, pues la demanda de este es de aproximadamente 890 500 toneladas por año. Para obtenerlo es necesario un proceso de activación. Existen dos maneras de activar el carbón, la física y la química; mientras que en la primera se usa O₂, CO₂ a diferentes temperaturas, en la química se usan agentes activadores, como H₃PO₄, ZnCl₂ entre otros

y puede ocurrir con la mezcla directa del agente y la materia prima o se pone en contacto con una disolución a diferente concentración del agente activador [30].

a) Activación física

La activación de este tipo consiste en la reacción del gas oxidante con la materia prima a temperaturas de 400 °C a 700 °C en atmósfera inerte, para lograr una deshidratación del material y la eliminación de volátiles. En seguida, el producto se somete a una oxidación con vapor de agua, CO₂, aire o una combinación de ellos donde estos reaccionan con los átomos de carbón presentes en el material, a temperaturas entre 800 °C y 1100 °C para así lograr la formación de poros o el ensanchamiento de los ya existentes. Una desventaja es que hay sobrecalentamiento en algunas zonas, lo que provoca que la activación no sea uniforme. El vapor de agua y el CO₂ son los más usados por su versatilidad [64]. Puede dividirse en dos etapas, carbonización y activación o llevarse a cabo de manera simultánea.

b) Activación química

Consiste en la reacción que se da al mezclar la materia prima con el agente activador. Generalmente se emplean agentes activadores como ZnCl₂, H₃PO₄, AlCl₃, MgCl₂, KOH, NaOH, pero los más utilizados son ZnCl₂, H₃PO₄ y los hidróxidos alcalinos KOH y NaOH [5]. Este proceso se divide en dos partes, en la primera, el material de partida se pone en contacto ya sea de manera directa con el agente químico o en una disolución concentrada de este último. En la segunda etapa la mezcla se somete a pirolisis en donde las condiciones de temperatura varían y se procede a la eliminación de los restos de agente activador [45].

Una de las principales funciones de los agentes es la deshidratación del material que dará como consecuencia una reducción en la producción de bioaceite y gas de síntesis; estos penetran en el interior de la estructura vegetal provocando el hinchamiento de la misma para generar una porosidad desarrollada [65].

) Activación con hidróxidos alcalinos (NaOH y KOH)

Hidróxidos alcalinos como el NaOH y el KOH son capaces de degradar muchos materiales, el primero es preferido por su costo, más bajo que el del segundo [66]. Dependiendo de las condiciones de reacción durante la pirolisis y después del lavado y

secado del material obtenido, el carbón resultante será un carbón activado con áreas superficiales específicas del orden de hasta 3000 m²/g. Las reacciones de activación ocurren por óxido-reducción en la que ambos hidróxidos son convertidos en H₂, metales alcalinos y carbonatos. Los hidróxidos provocan un incremento en el número de poros así como un ensanchamiento de los ya existentes, brindándole propiedades más altas de adsorción que los carbones activados comerciales [67].

Los carbones activados por hidróxidos alcalinos poseen tres características que los hacen atractivos para diversas aplicaciones; estas características son: a) su bajo nivel de cenizas a pesar de su proporción en el material precursor, b) su alta capacidad de adsorción y c) su controlada distribución de porosidad. Entre las variables que afectan la porosidad final del carbón activado con hidróxidos alcalinos son: 1) la reactividad del carbón precursor, 2) la manera en la que se mezclan ambos reactantes, 3) la naturaleza del hidróxido empleado, 4) la proporción de carbón- hidróxido, 5) la temperatura máxima, 6) el flujo de gas y 7) tipo de gas de arrastre [68].

Se han llevado a cabo estudios en los que se demostró que la activación con hidróxidos alcalinos ha generado una porosidad que permite un aumento en la capacidad de adsorción de los carbones activados; el KOH combinado con una temperatura de pirólisis a 800 °C generó microporos, macroporos y una fracción de mesoporos interconectados [69]; otro estudio mostró que al activar con KOH la microporosidad aumentaba y el volumen de mesoporos era menor que aquellas muestras que se activaron con NaOH, donde no sólo el volumen de mesoporos aumento sino que también la conductividad eléctrica; a su vez, se observó que a mayor temperatura de carbonización, había mayor volumen de mesoporos [70]. Ru-Ling llevo a cabo un estudio en donde empleó activación química con NaOH donde obtuvo un aumento en el volumen de mesoporos debido a que el hidróxido provoco que los microporos se ensancharan [71].

Generalmente la obtención de carbón activado se da en dos etapas: 1) carbonización del material y 2) activación (física o química) [72]; esta manera de proceder ha generado buenos resultados, sin embargo el material se somete a temperatura en las dos etapas provocando que el gasto energético y económico aumenten y generen un impacto negativo al ambiente; una alternativa a esto es llevar a cabo la carbonización y la

activación de manera simultánea lo que reduce los gastos y el impacto ambiental, un estudio demostró que es posible dicho proceso con buenos resultados ya que se obtuvo una área superficial 1210 m²/g con formación de mesoporos en todas las muestras y con un buen desempeño en supercapacitores (314 Fg⁻¹) [73].

1.4 Sistemas de almacenamiento de energía

Las fuentes de energía renovable tienen la desventaja de que los picos máximos de generación de energía eléctrica no concuerdan con las horas de mayor demanda, por tal motivo es indispensable emplear dispositivos que almacenen dicha energía para que esté disponible en el momento en el que se requiera. Existen diversos dispositivos de almacenamiento como: baterías, celdas de combustible, capacitores y supercapacitores. Una alternativa para almacenar energía es el empleo de supercapacitores pues presentan algunas ventajas en comparación a los otros dispositivos.

1.4.1 Supercapacitores

Son dispositivos que almacenan energía, están formados por dos electrodos, un separador y un electrolito [74] como se observa en la Figura 1.6. Los fenómenos de carga y descarga se dan en la interface electrodo- electrolito; están regidos por mecanismos electrostáticos y pseudocapacitivos, lo que permiten una carga y descarga más rápida en comparación con las baterías. Se busca que los materiales en los electrodos cuenten con áreas superficiales más efectivas que los capacitores convencionales, y de esta manera incrementar la capacitancia y energía [75].

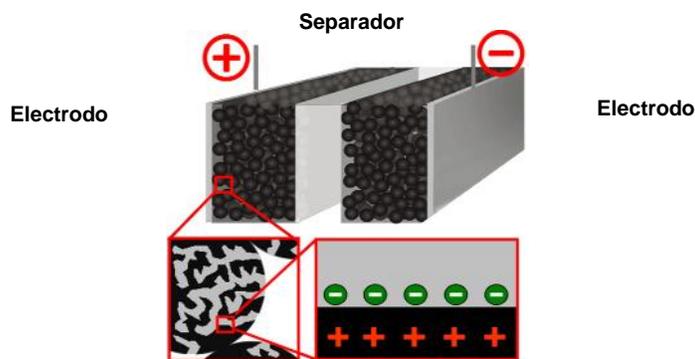


Figura 1. 6 Esquema básico de un supercapacitor [72].

Para lograr dichos objetivos los electrodos son construidos con diversos materiales, principalmente con carbones porosos, los cuales son los más utilizados para su fabricación por su conductividad y aceptable costo; el incremento del área superficial se obtiene a través de su activación ya sea física o química para obtener principalmente poros abiertos [76]. Las propiedades electroquímicas de un supercapacitor están determinadas por el material del electrodo pues es el que determina el mecanismo de almacenamiento de energía y en la actualidad son tres los utilizados: a) carbono, b) óxidos metálicos de transición y c) polímeros conductores [77].

Los supercapacitores pueden cargarse y descargarse cientos de miles de veces sin perder rendimiento pues son procesos reversibles, el mecanismo de almacenamiento es rápido, del orden de segundos, puesto que sólo implica el movimiento de iones mientras que las baterías al estar basadas en reacciones químicas requieren más tiempo, brindan potencia de hasta minutos pero la capacidad de almacenamiento de energía es más limitada que la de las baterías (Figura 1.7) , debido a su baja densidad de energía esta potencia sólo está disponible durante pocos segundos, por lo que sus aplicaciones son sólo a corto plazo y sus costos de fabricación son elevados [78].

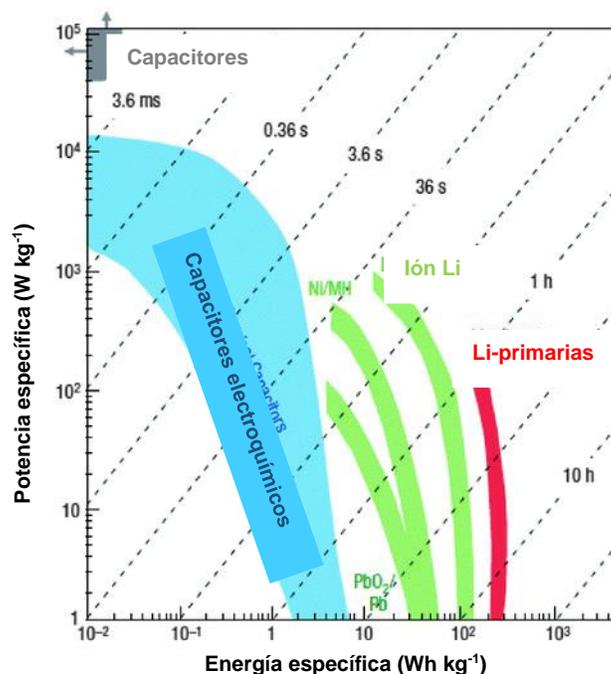


Figura 1. 7 Gráfica de Ragone [79].

1.4.2 Mecanismos de almacenamiento de energía

Existen dos mecanismos por los cuales se almacena la energía en los supercapacitores, uno llamado de doble capa y el otro pseudocapacidad; cabe señalar que ambos mecanismos están presentes en los capacitores, pero uno de ellos es el dominante.

a) Doble capa

En los condensadores en lo que se da este mecanismo, la energía es almacenada mediante fuerzas electrostáticas durante la aplicación de una diferencia de potencial; se lleva a cabo en la interface electrodo-electrolito generándose una separación de cargas.

A lo largo del tiempo se han desarrollado modelos que explican el comportamiento de este fenómeno. El primero en proponer un modelo fue Helmholtz y dio a conocer que los aniones pueden ser atraídos desde la solución hacia la interface formando una capa de carga negativa que equilibra la carga en el electrodo como en la Figura 1.8 (a); en seguida surgió el modelo Gouy-Chapman en donde se reconoce la existencia de dos efectos: a) la carga del electrodo cambia la distribución de los iones por repulsión o atracción de los mismos, lo que reduce la energía interna y consecuentemente la entalpía, y b) la entropía es máxima cuando los iones están distribuidos al azar [80].

Actualmente se utiliza el modelo desarrollado por Bockris, Devanathan y Muller que se muestra en la Figura 1.8 (b) en donde se consideran tres regiones en la interface electrodo/electrolito y se eleva la importancia de los disolventes en el fenómeno de la doble capa. La primera región se le conoce como plano interno de Helmholtz (IHP) que se extiende desde el electrodo hasta el centro de los iones específicamente adsorbidos en el electrodo. En seguida se encuentra el plano externo de Helmholtz (OHP) representando la distancia a la que los iones hidratados se acercan al electrodo. La carga de dichos iones y los del plano interno son opuestas por lo que los primeros son atraídos electrostáticamente. Finalmente, la tercera región es la capa difusa en donde los iones hidratados son distribuidos desde el plano externo hacia toda la disolución y su espesor depende del total de iones en la disolución como se muestra en la Figura 1.8 [3].

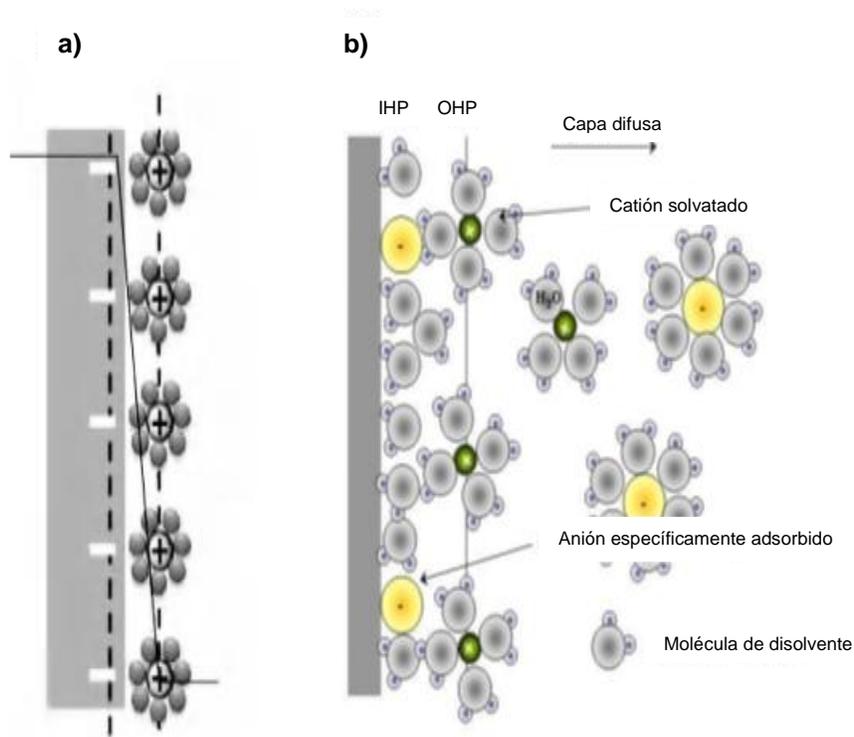


Figura 1. 8 Doble capa: a) Modelo de Helmhontz y b) Modelo actual [77].

Al ser un proceso de naturaleza física que no involucra cambios químicos el proceso de almacenamiento es rápido, con respuesta de la orden de segundos, potencia con valores superiores a 10 kW kg^{-1} , eficiencia entre 90-95% y una ciclabilidad elevada (10^6 ciclos) [3].

b) Procesos pseudocapacitivos

Otro de los mecanismos de almacenamiento de energía en los supercapacitores es mediante procesos pseudocapacitivos (reacciones farádicas). En estos procesos los electrones están involucrados en reacciones de transferencia de carga, donde la carga transferida es proporcional al voltaje. Este mecanismo es fuertemente dependiente del potencial del electrodo, se da en la interface del electrodo-electrolito donde sucede la transferencia de electrones por oxidación y reducción en los electrodos; debe ser un mecanismo reversible o al menos semi-reversible que aseguren una carga y descarga eficientes [81]. Los procesos pseudocapacitivos se generan por tres rutas distintas: 1) reacciones redox, 2) intercalación y 3) adsorción de iones [82].

Para reacciones redox cada molécula reactante contribuye con una más cargas que se traducen en el almacenamiento de energía. Materiales como óxidos metálicos o polímeros conductores poseen propiedades pseudocapacitivas [77].

1.4.3 Materiales empleados en los electrodos de supercapacitores

Para incrementar la capacitancia en los supercapacitores se han empleado materiales electroquímicamente activos en los electrodos; la tendencia de los materiales de este tipo en la fabricación de los electrodos se puede dividir en tres grupos: a) con óxidos de metales de transición, b) con polímeros conductores intrínsecos y c) con carbono.

a) Óxidos de metales de transición

Estos materiales cuentan con una capacitancia específica alta entre 720-900 F g⁻¹ [83] y una resistencia baja, lo que les confiere una elevada potencia específica. Su empleo se basa en que aportan reacciones pseudocapacitivas que incrementan la capacitancia. Al inicio los óxidos utilizados eran los de Ru, W, Mo, Mn, entre otros pero debido a su costo se buscaron alternativas más económicas y surgió el empleo de óxidos de vanadio (V²O⁵), manganeso (MnO²), hierro (Fe³O⁴), níquel (NiO) y cobalto (Co³O⁴) [84]. El RuO₂ es el material más prometedor pues se han obtenido capacitancias específicas de 1580 F g⁻¹ [85].

b) Polímeros intrínsecamente conductores

Son materiales formados por cadenas carbonadas de enlaces sencillos, dobles o triples entre sí. El aumento en la capacitancia está basado en procesos de oxidación y de reducción de estos polímeros. Entre los materiales más empleados están el polipirrol, la polianilina y los derivados del politiofeno [86]. Su conductividad intrínseca en estado cargado va desde S cm⁻¹ hasta 500 S cm⁻¹ [87]. El problema con estos polímeros es que durante el ciclado presentan hinchamiento y contracción, lo que ocasiona degradación en los electrodos [88]. Se han obtenido capacitancias específicas de 715 F g⁻¹ [89].

c) Materiales de carbono

Los supercapacitores con electrodos de carbono el mecanismo de almacenamiento que predomina es el de la doble capa; el empleo de estos materiales ha tenido un auge porque presentan dependiendo del método que se utilice para obtenerlos se pueden conseguir características específicas como, por ejemplo, áreas superficiales >2000 m²/g

[4]. Entre estos materiales se encuentran los nanotubos de carbono, aerogeles y el carbón activado. El más popular es el carbón activado por ser moldeable y de un costo menor que los anteriores. Se han reportado valores de capacitancia específica de 320 F g^{-1} , sin embargo su conductividad eléctrica es más baja que la de los polímeros intrínsecamente conductores y de los óxidos de metales de transición [90].

El carbón activado es el resultado de la carbonización y activación de materia prima, principalmente vegetal y forestal que cuenta con distintos grados de porosidad y una elevada área superficial ($>2000 \text{ m}^2/\text{g}$) [4]; pueden tener grupos funcionales en su estructura que pueden ser modificados por tratamiento químico durante el proceso de activación; al activar el carbón se ha demostrado que pueden existir contribuciones pseudocapacitivas en el material debidas a grupos funcionales presentes en la superficie del mismo [91].

Los carbones activados presentan una estructura amorfa, sus láminas aromáticas se encuentran dispuestas al azar dando como resultado electrones desapareados y vacancias, estas funcionan como centros activos en las reacciones que se dan con azufre, nitrógeno, hidrógeno y oxígeno provocando la formación de determinados grupos superficiales que dependiendo de su naturaleza le brindan diversas propiedades al carbón; los grupos más abundantes son los oxigenados como en la Figura 1.9 [92] que son el resultado de la reacción química entre los centros activos del carbón con oxígeno procedente del material precursor o del agente oxidante [93].

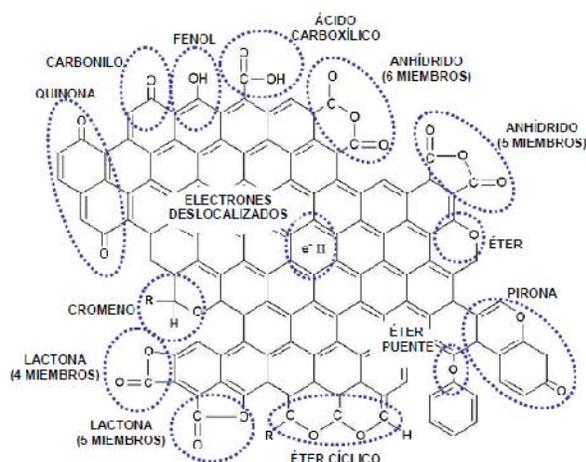


Figura 1. 9 Grupos oxigenados superficiales en un carbón activado [93].

Márquez Montesino *et al.* encontraron que la adsorción de vapores de amoniaco, está relacionada con la adsorción física y con la presencia de grupos funcionales de carácter ácido en la superficie activa de los carbones donde un aspecto importante es el tratamiento empleado para la activación, lo que puede propiciar la formación de ciertos grupos funcionales en el carbón activado [94].

Un aspecto importante dentro de los materiales es su porosidad, pues introducen restricciones de transporte de iones a través de ella. Una alta porosidad está vinculada con una alta capacitancia en los supercapacitores ya que la porosidad restringe la difusión del electrolito pues el movimiento de los iones a través de los poros se encuentra limitado por el tamaño de los mismos y por lo tanto la resistencia aumenta y la capacitancia se reduce como se aprecia en la Figura 1.10 [81]. Estudios han sugerido que poros menores a 0.5 nm no permiten el acceso de iones hidratados [95].

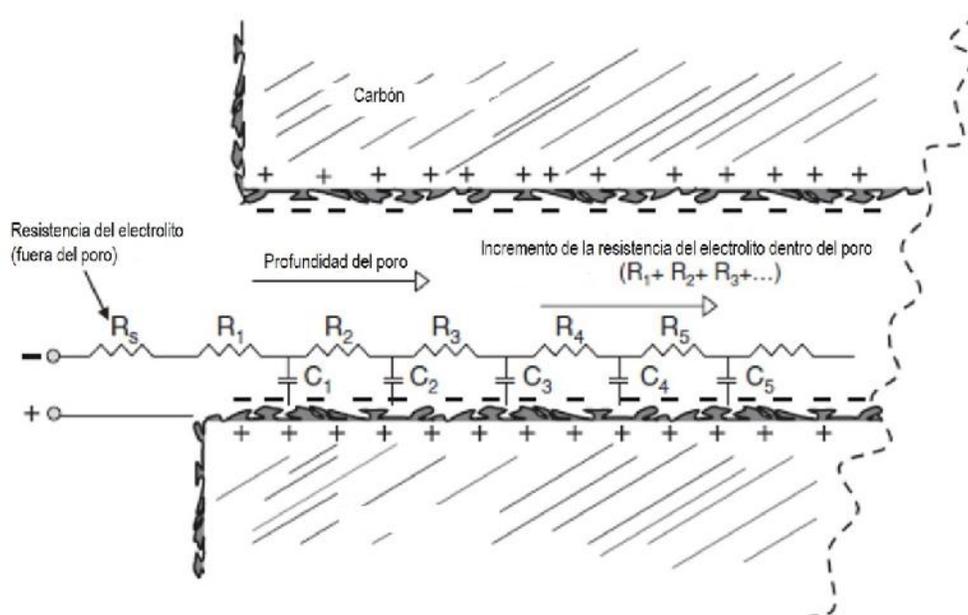


Figura 1. 10 Difusión del electrolito a través del poro en el carbón [95].

Diversos autores sostienen que existe una correlación entre el porcentaje de activación y los tiempos y las temperaturas, en un estudio en semillas de *Mucuna sp.* para la obtención de carbones activados estableció que a mayores temperaturas se favorece el aumento de las áreas superficiales y los volúmenes de microporos, los cuales a su vez están relacionados con los valores de área superficial; además se encontró que el vapor

de agua como activador produce carbones con buena microporosidad y favorece la formación de mesoporos y macroporos volviendo a estos carbones apropiados para ser utilizados en la adsorción de moléculas orgánicas [37]. Savova *et al.* determinaron que los macroporos del carbón de lignina constituyen un 70 % del total de poros, mientras que el carbón de celulosa posee un equilibrio entre micro y macroporos, por lo que las diferencias en los contenidos de celulosa y lignina en los precursores pueden influenciar la estructura porosa de los carbones activados [96].

Giraldo y Moreno obtuvieron carbones activados a partir de la carbonización y posterior activación con una mezcla N₂/vapor de H₂O de semillas de *Mucuna* a una temperatura de 700 °C con diferentes tiempos que iban de 1 y 9 horas donde observaron que el tiempo de activación afecta la adsorción ya que sus resultados muestran que el volumen de CO₂ adsorbido es mayor para los carbones activados obtenidos a mayores tiempos y que las muestras con mayores valores de entalpia de inmersión presentan mayores adsorciones de CO₂ [97].

1.5 Biomasa empleada para la obtención de carbón activado y su implementación en los electrodos de supercapacitores

Recientemente se han empleado carbones porosos derivados de biomasa, eso es debido a su alta disponibilidad, por ser una fuente renovable y por su bajo costo. Como ya se mencionó anteriormente, la biomasa cuenta con potencial para ser empleada en la producción de carbón activado para la preparación de electrodos; en la Tabla 1.1 se enlista el tipo de biomasa utilizada y los valores de capacitancia obtenidos con diferentes tipos de biomasa, tipo de activación y área superficial de los carbones obtenidos.

Un estudio llevado a cabo por Gamby *et al.* sobre carbón activado usado en capacitores concluye que deben desarrollar alta capacitancia específica asociada con baja resistencia y que estas características dependen de la naturaleza del carbón, así como su superficie y la estructura de los poros [98]. Otro estudio mostró que un equilibrio entre micro, meso y macroporos en el carbón activado es óptimo para desarrollar una alta capacitancia (297 Fg⁻¹), destacando la importancia del proceso en donde se empleó una pirolisis a 800 °C con activación química (KOH 3:1) [69].

Tabla 1. 1 Biomasa empleada para la obtención de carbón activado utilizado en electrodos.

Autores	Tipo de biomasa	Capacitancia (F/g)	Configuración	Agente activador	S_{BET} del material (m²/g)
Wu <i>et al.</i> (2005) [99]	Cáscara de pistache	114	Celda de 3 electrodos	Vapor	1131
Li <i>et al.</i> (2011) [100]	Cáscara de semillas de girasol	311	Celda tipo sándwich de 2 electrodos	KOH	2585
Subramanian <i>et al.</i> (2007) [101]	Fibras de plátano	74	Celda de 3 electrodos	ZnCl ₂	1097
Rufford <i>et al.</i> (2010) [102]	Bagazo de caña	300	Celda tipo sándwich de 2 electrodos	ZnCl ₂	1788
Rufford <i>et al.</i> (2008) [103]	Endocarpio de café	368	Celda tipo sándwich de 2 electrodos	ZnCl ₂	1019
Raymundo-Piñero <i>et al.</i> (2006) [104]	Algas	198	Celda de 2 electrodos	-----	270
Evan <i>et al.</i> (2010) [105]	Cassava	264	Celda de 3 electrodos	H ₂ SO ₄ , HNO ₃	1336
Kim <i>et al.</i> (2006) [106]	Bambú	67	Celda de 2 electrodos	KOH	1413
Guo <i>et al.</i> (2003) [107]	Cáscara de arroz	210	Celda de 2 electrodos	NaOH, KOH	1987
Elmouwahidi <i>et al.</i> (2012) [108]	Semillas de argán	355	Celda de 3 electrodos	KOH	2100
Qu <i>et al.</i> (2015) [73]	Olote	314	Celda de 2 electrodos	vapor	1210
Peng <i>et al.</i> (2013) [109]	Hojas de té	330	Celda de 3 electrodos	KOH	2841
Fan <i>et al.</i> (2013) [110]	Thipa	336	Celda de 2 electrodos	KOH	1951

Jin *et al.* encontraron que el biocarbón tratado con óxido nítrico e hidróxido de potasio mostro una mayor capacitancia que los carbones activados comerciales [111]. Jiang *et al.* mostraron que la activación del carbón obtenido a través de pirolisis de madera con ácido nítrico diluido conduce un incremento de 7 veces en la capacitancia del mismo porque aumenta su área superficial, así como su cobertura con grupos oxigenados indicando que el uso de carbón proveniente de madera es potencialmente un buen

producto para su aplicación en supercapacitores. Además encontraron que a más altas densidades de corriente los mesoporos carbonosos hechos por microondas de calor a partir de cáscara de cacahuate y cáscara de arroz usando $ZnCl_2$ como activador mostraron una energía más alta así como un poder de densidad más alto que los mesoporos carbonosos hechos por calentamiento convencional debiéndose al tamaño de poro y la estructura única de los mismos hechos por microondas; sugiriendo que las microondas de calor en conjunción con el $ZnCl_2$ como activador es una técnica eficiente para convertir la biomasa y su posterior uso en supercapacitores [112].

El avance de la tecnología y sus aplicaciones, aunado a la búsqueda de autonomía en los dispositivos móviles, exigen el empleo de sistemas de almacenamiento de menor tamaño, pero sin prescindir de potencia y eficiencia. Es menester que estos dispositivos sean menos contaminantes durante su producción, empleo y disposición final que la que generan los actuales. Los supercapacitores son dispositivos con potencial para ser aplicados de diversas maneras por lo que es necesario aumentar la densidad de energía mediante materiales que cuenten con elevada área superficial, buena conductividad, con grupos funcionales que generen reacciones redox y que a su vez sean baratos y poco contaminantes. Una alternativa sostenible es producir dichos materiales empleando la biomasa existente, como la generada por la industria mezcalera (bagazo de agave) la cual es una fuente con gran disponibilidad, más barata y versátil ya que dependiendo del método que se maneje para producirlo, serán las características de los materiales. Dicha biomasa puede ser utilizada como materia prima en la producción de carbones activados (que potencialmente pueden incorporarse en los electrodos de los supercapacitores) con metodología menos contaminante como la pirolisis lenta para obtener mayor rendimiento en carbón combinada con activación química con hidróxidos alcalinos en un solo paso, pues se ha demostrado que los hidróxidos producen microporos, mesoporos y macroporos. Al utilizar el bagazo para este fin no sólo se contribuye a la investigación y generación de materiales, sino que también se le agrega valor a los desechos que la industria mezcalera produce.

Hipótesis

Es posible obtener carbón activado empleando bagazo de *Agave angustifolia* como precursor, mediante pirolisis lenta y activación con hidróxidos (KOH y NaOH), procesos que generaran materiales aplicables en supercapacitores.

Objetivo general

Obtener mediante pirolisis lenta y activación química (KOH y NaOH) simultaneas, y caracterizar fisicoquímica y electroquímicamente los materiales de carbón activado a partir de bagazo de *Agave angustifolia*, para su posterior implementación como material activo en electrodos para supercapacitores.

Objetivos particulares

-) Caracterizar fisicoquímicamente el bagazo y los materiales obtenidos.
-) Obtener carbón activado mediante pirolisis lenta y activación química con KOH y NaOH a partir de bagazo.
-) Caracterizar morfológicamente el carbón activado utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM).
-) Caracterizar el carbón activado mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopia Raman y fisisorción física de N₂.
-) Ensamblar y caracterizar electroquímicamente electrodos empleando el carbón activado obtenido mediante voltamperometría cíclica, ciclos de carga y descarga galvanostáticos, y espectroscopia de impedancia.

CAPÍTULO II METODOLOGÍA

2.1 Esquema metodológico

En la Figura 2.1 se presenta un diagrama del desarrollo metodológico para la realización de la parte experimental de este trabajo.

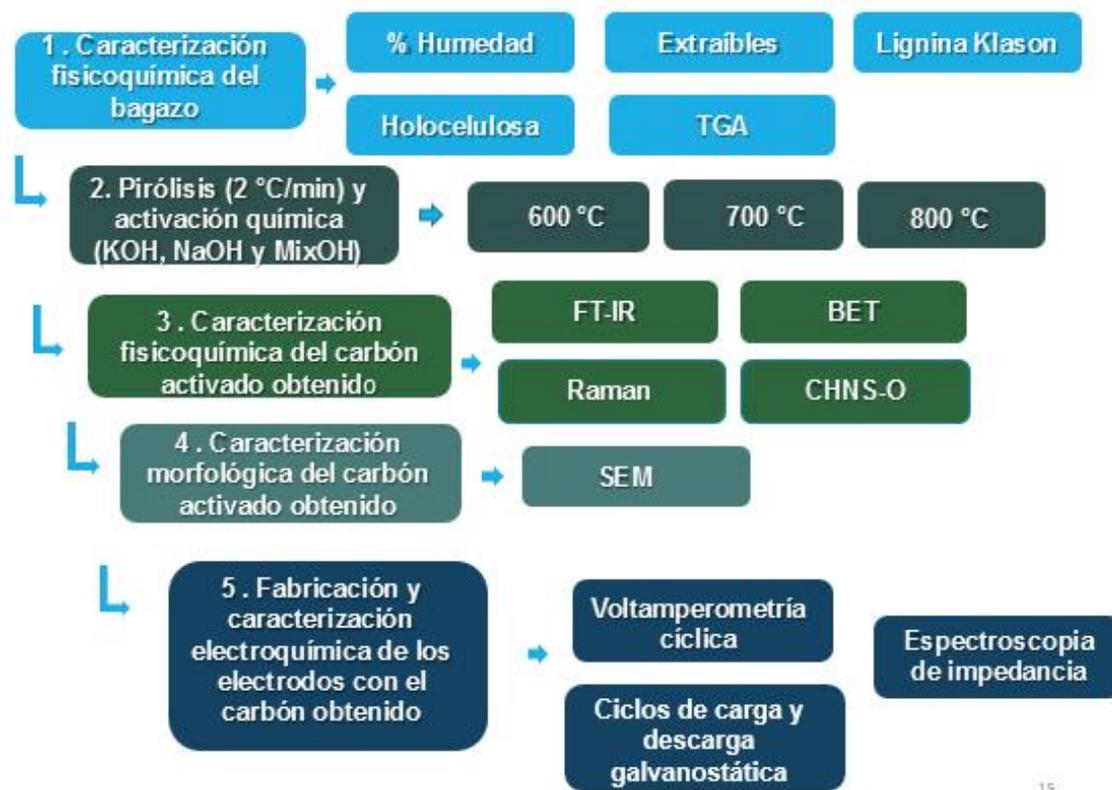


Figura 2. 1 Esquema metodológico.

2.1.1 Caracterización fisicoquímica del bagazo de *Agave angustifolia*

Las muestras de bagazo de *Agave angustifolia* proceden de los residuos generados durante la producción de mezcal en Oaxaca. La muestra se sometió a una reducción de tamaño en un molino comercial, se tamizó y se separaron las fracciones de las mallas >40, 40<mall>60 y <60.

Posteriormente se realizaron la determinación del porcentaje de humedad, análisis elemental (CHNS-O), cuantificación de extraíbles, lignina Klason y holocelulosa para

conocer la composición de la materia prima, mientras que con el análisis termogravimétrico se determinó la temperatura de descomposición.

2.1.2 Porcentaje de humedad

Para la determinación del porcentaje de humedad se pesaron 3 recipientes de aluminio y se agregaron 2 g de bagazo a cada uno. Se dejaron durante 12 h en una estufa de convección a 80 °C hasta alcanzar un peso constante. Después las muestras fueron nuevamente pesadas. Se restaron el peso inicial y el final y se transformó a porcentaje. Esta determinación se realizó por triplicado.

2.1.3 Composición química del bagazo

Para la cuantificación de los extraíbles se siguió la norma TAPPI T-204 y fue realizada por triplicado. Primero, se elaboraron cartuchos de papel filtro secados durante 12 h a 80°C en una estufa de convección, en seguida se pesaron y se llenaron con 2 g de bagazo cada uno y se colocaron dentro de un extractor soxhlet. Se agregaron 300mL de mezcla etanol benceno con una proporción de 1:2 en un matraz de bola y se calentó a 80 °C durante 16 ciclos; como refrigerante se utilizó agua. Se dejaron enfriar y el contenido se colocó en un matraz Erlenmeyer para su refrigeración. Se retiraron los filtros, se secaron en la campana de extracción y después se introdujeron a la estufa de convección por 12 h a 80 °C. Transcurrido el tiempo, se pesaron, y por diferencia se obtuvo la cantidad de extraíbles (Figura 2.2). Se realizó el mismo proceso, pero en lugar de la mezcla, sólo se empleó etanol. Para la extracción con agua se vertió el contenido de cada filtro en vasos de precipitados diferentes y se agregaron 400 mL de agua destilada, se calentaron a 95 °C y la mezcla pasó por filtros previamente llevados a peso constante, estos últimos se dejaron 12 h a 80 °C en una estufa de convección y se pesaron. Los líquidos obtenidos se concentraron en el rotavapor (Figura 2.3) y los concentrados se colocaron en viales.



Figura 2. 2 Extracción de benceno-etanol con equipo sohxlet.



Figura 2. 3 Concentración de extraíbles con etanol en rotavapor.

Para la cuantificación de la lignina Klason y holocelulosa, el proceso se llevó a cabo de acuerdo a la norma TAPPI T-222. La muestra se llevó a peso constante, y en seguida se pesaron 0.5 g de esta, se colocaron en un vaso de precipitados y se le añadieron 15 mL de solución de H_2SO_4 al 72 %. Se realizaron baños de agua a temperatura ambiente durante 2 h con agitaciones manuales. Después la muestra se acopló a un condensador manteniéndola en reflujo continuo por 4 h para luego dejarla reposar por 8 h. Finalmente se filtró y se lavó con agua caliente para llevarla a peso constante. Se tomó el peso de la muestra y se calculó la holocelulosa por diferencia.

2.1.4 Análisis termogravimétrico

Para la realización del análisis se colocó la muestra en un crisol con 20 mg de muestra y se sometió a distintos gradientes de temperatura. Los cambios de masa fueron determinados por la balanza que viene integrada al equipo y se registró el termograma con diferentes pérdidas de masa, correspondientes a cada uno de los procesos presentes en la muestra al incrementar la temperatura. El gas de arrastre que se empleó fue N₂ así como una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta alcanzar los 800 °C.

2.2 Prueba preliminar de pirolisis para la obtención de bioaceite y biocarbón

Se colocaron 20 g de bagazo en un tubo tipo PIREX[®], después se llevó a cabo la pirolisis con un máximo de temperatura de 550 °C en un horno horizontal durante 30 min, con una rampa de calentamiento de 20 °C/min en atmósfera de nitrógeno para evaluar el rendimiento de bioaceite y biocarbón. Para el biocarbón se pesó el tubo antes y después de introducir el bagazo. Para el bioaceite se pesaron los matraces kitasato antes y después de la pirolisis, así como el tubo por el aceite residual en él y se calcularon los rendimientos.

2.3 Activación química y pirolisis

Para la activación del bagazo se empleó una proporción 2:1 % w/w (hidróxido: bagazo) y en el caso de la mezcla de hidróxidos (MixOH) la proporción fue de 50:50 % v/v (NaOH: KOH). El hidróxido se disolvió en agua desionizada y se le agregó el bagazo, se dejó en agitación durante 1 h, en seguida se filtró y el bagazo resultante se colocó a 80°C durante 24 h en una estufa de convección para remover el agua. Después, la pirolisis se llevó a cabo en un horno horizontal con un tubo de cuarzo; el bagazo se sometió a un tratamiento térmico a 3 temperaturas (600 °C, 700 °C y 800 °C) durante 30 min, con una rampa de calentamiento de 2 °C/min en atmósfera de N₂. El carbón obtenido se lavó con una solución de HCl 3M L durante 1 h a 95 °C, se dejó enfriar y se filtró por millipore para lavarse con agua desionizada hasta alcanzar pH 7. Finalmente se secó a 80 °C por 24 h en una estufa de convección.

2. 4 Caracterización fisicoquímica y morfológica del carbón activado obtenido

Para conocer la morfología y las propiedades fisicoquímicas de los materiales se realizaron diversas pruebas que se enuncian a continuación:

2.4.1 Análisis elemental (CHNS-O)

Para conocer la composición elemental orgánica de la materia prima se tomó 1 g del bagazo de la fracción 40<mall> 60 del tamizado y se secó durante 12 horas a 80°C en una estufa de convección. Después se colocaron 10 mg de pentóxido de vanadio (V_2O_5) y 2 mg de muestra en la balanza dentro de una capsula de estaño. Con esta prueba se cuantifica el contenido porcentual de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre del bagazo. El valor de oxígeno se obtiene por diferencia. El procedimiento consiste en oxidar completamente la muestra por combustión para convertir a los elementos en gases simples (CO_2 , H_2O , N_2 y SO_2); estos son arrastrados por helio y separados para su detección en sensores individuales y selectivos. La determinación de análisis elemental del bagazo se realizó por duplicado.

2.4.2 Fisisorción de nitrógeno (BET)

Se empleó un analizador de porosidad y área superficial marca Quantachrome 2000 con software Novawin. El volumen de poros y el tamaño medio de poro se determinó a partir de la adsorción física de N_2 ; se emplearon 60 mg de muestra que se desgasificó a 150 °C durante 4 horas eliminando así la humedad. Para el cálculo de la isoterma de adsorción se empleará un método volumétrico en el que el volumen de gas adsorbido a la presión de equilibrio se calcula por diferencia entre el volumen de gas introducido y el que se requiere para llenar el espacio muerto a una determinada presión. Introduciendo sucesivas cargas de gas y dejando tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio y se construirán las isotermas.

2.4.3 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)

Se utiliza un espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier Marca Bruker Tensor II con software OPUS versión 7.5 Build. La fuente de radiación es proporcionada por un diodo láser de luz infrarroja MIR (longitud de onda de 3-8 μm), todas las muestras se midieron con una resolución de $4cm^{-1}$ en un intervalo de longitud de onda de 500 a $4000 cm^{-1}$. Se elaboraron pastillas de carbón y bromuro de potasio (KBr), las cuales se colocaron en una estufa de convección a 100 °C por 24 h para su posterior análisis en el espectrómetro.

2.4.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología de la superficie se observó con un microscopio electrónico de barrido (SEM). Las imágenes de las muestras se registraron en un microscopio JEOL JSM6360LV a un voltaje de aceleración de 20 kV. Para su observación, todas las muestras fueron fijadas al portamuestra utilizando una cinta de carbono de doble cara adhesiva y se sometieron a vacío. Se realizaron dos escaneos, uno a 100x y otro a 1000x por cada muestra.

2.4.5 Espectroscopia Raman

Se utilizó el equipo Raman marca Thermo scientific DXR Raman Microcope con software OMNIC For Dispersive Raman 9.3.32. La fuente de luz infrarroja es un láser de longitud de onda de 633 nm y los espectros Raman se corrieron en un intervalo de 200 a 3500 cm^{-1} de Raman Shift con una potencia de laser 0.4 mW la cual es la más óptima para esta muestra y con 2 segundos de exposición y 100 escaneos. Se usó un objetivo de 50X. La muestra se colocó en un horno de convección a 80 °C durante 24 h, en seguida 10 mg de muestra se colocaron en un portaobjetos y con ayuda de otro portaobjetos la muestra se presionó para una mejor distribución en el cristal. El portaobjetos con la muestra se colocó en la platina y se hizo una búsqueda de un sitio para incidir el láser. Se tomó la lectura del espectro Raman.

2.5 Caracterización electroquímica

Para las pruebas electroquímicas (voltametría cíclica, ciclos de carga-descarga e impedancia) se empleó una solución acuosa de 2M H_2SO_4 . Se construyeron celdas tipo sándwich donde los electrodos contenían 87.5 % de material activo, 10 % de carbón conductor y 2.5 % de politetrafluoroetileno. Para la pasta se comenzó con una mezcla de 60% material activo, 30 % de carbón conductor y 10 % de teflón y se corrieron voltametrías, pero no se observó una clara respuesta electroquímica por lo que se ajustaron los porcentajes hasta llegar a las proporciones antes mencionadas. Se utilizó un potenciostato/galvanostato marca BioLogic Science Instruments con un módulo de impedancia. En la voltamperometría cíclica se emplearon 6 velocidades de barrido (2, 5, 10, 20, 50 y 100 mV/s) con una ventana de potencial de 0 a 1 V. En los ciclos galvanostáticos se utilizaron 4 densidades de corriente (1, 2, 5 y 10 mA) con límite de potencial de 0 a 1 V.

2.5.1 Elaboración de los electrodos con el carbón activado

Para la elaboración de los electrodos, se secó el carbón activado a 100 °C durante 24 h en una estufa de vacío para eliminar la humedad. En seguida se preparó una pasta compuesta por 87.5 % de carbón activado, 10 % de carbón conductor SPI (SPI#01400, Suplies-Chem) y 2.5 % de teflón (politetrafluroetileno, 60 % wt en H₂O Aldrich). Primero los carbones se molieron en un mortero hasta su total homogeneidad y se colocaron en un vaso de precipitados con 2 mL de etanol, se le agregó el teflón y la mezcla se mantuvo a 60 °C en agitación hasta la evaporación del etanol. A la pasta obtenida se le agregó 1 mL de etanol para amasarla y aplanarla con ayuda de dos espátulas hasta lograr homogeneidad. La pasta se mantuvo a 80 °C durante 5 min en una estufa de convección para posteriormente cortar cuadros de 1 cm². Los cuadrados se colocaron sobre malla de acero inoxidable 316 de 1 cm² y se cubrieron con cuadros de papel filtro (Whatman, Ø poro de 75 µm) de 2 cm² para prensarlos durante 5 min, empleando una fuerza de 4500 psi.

Después se realizó el ensamble de la celda tipo sándwich de dos electrodos con 1.5 mL de electrolito (2 M de H₂SO₄) como se observa en la Figura 2.4.

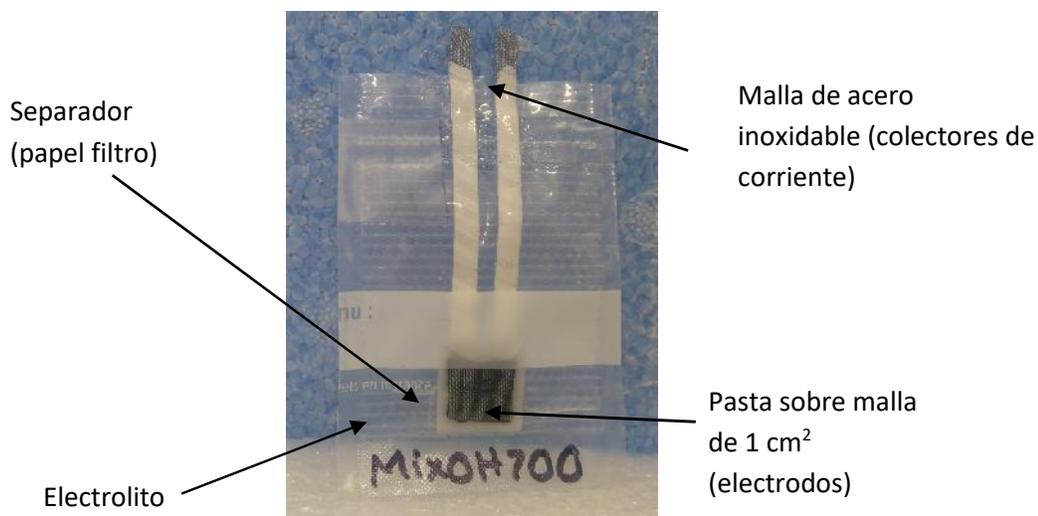


Figura 2. 4 Ensamble de celda.

2.5.2 Voltamperometría cíclica

Esta caracterización se llevó a cabo empleando seis velocidades de barrido (2, 5, 10, 20, 50 y 100 mV/s) con 10 ciclos en cada una. A partir de las curvas se pueden obtener los valores de capacitancia específica calculados mediante la ecuación 1.1

$$C_{sp} = \frac{I / (dV/dt)}{(m)} \quad 1.1$$

Donde I es la corriente expresada en Amperes, dV/dt es la velocidad de barrido en Volts por segundo y m es la masa total activa en gramos [113]. Para los cálculos, los miliamperes se convirtieron a Amperes (I) y los milivolts por segundo en Volts por segundo (dV/dt) al dividirlos entre 1000 a ambos. Para obtener la capacitancia específica primero se sumaron las masas de los dos electrodos y el resultado se dividió entre mil para obtener el peso en gramos, el valor obtenido se multiplicó por 87.5 que es el porcentaje de material activo y se dividió entre 100 para obtener la masa total activa (m). Finalmente, se dividió la corriente entre la velocidad de barrido y el resultado entre la masa total activa.

2.5.3 Ciclos de carga y descarga

La técnica se llevó a cabo con intensidades de corriente constante de 1, 2, 5 y 10 mA, con un límite de potencial de 1 V. Se eligieron dichas corrientes porque al correr las voltamperometrías cíclicas, todas las celdas alcanzaban tales corrientes y así lograr homogeneidad en la comparación. Los cálculos de resistencia equivalente en serie (ESR) se realizaron con la ecuación 1.2 y los de capacitancia específica (C_{sp}) con la ecuación 1.3.

$$ESR = \frac{V_1}{2I} \quad 1.2$$

Donde V_1 es igual a la diferencia entre el valor de potencial al final de la carga y el primer valor de potencial al principio de la descarga, también conocido como caída IR, I es la intensidad de corriente empleada en Amperes y 2 es un factor debido al cambio de polaridad [114, 115].

$$C_{sp} = \frac{I * td}{V_2 * m} \quad 1.3$$

La capacitancia específica se expresa en Fg^{-1} , I es la intensidad de corriente aplicada en Amperes, td es el tiempo en el que ocurre la descarga expresado en segundos, V_2 es el intervalo en el que ocurre la descarga expresado en Volts, y m es la masa total activa expresada en gramos [116].

Para los cálculos, los miliamperes se convirtieron a Amperes. Se obtuvieron V_1 y V_2 , el primero se derivó al restar el potencial del inicio de la descarga del potencial final de la carga y el segundo, al restar el potencial del final de la descarga del potencial inicial de la descarga. Se calculó la ERS dividiendo V_1 entre I multiplicada por 2. En seguida se obtuvo td al restar el tiempo final de la carga del tiempo final de la descarga. Para la capacitancia específica se sumaron las masas de los dos electrodos y el resultado se dividió entre mil, el valor obtenido se multiplicó por 87.5 que es el porcentaje de material activo y se dividió entre 100 para obtener la masa total activa (m). Finalmente se multiplicó I por td y se dividió entre la multiplicación de V_2 por m para obtener la capacitancia específica.

2.5.4 Espectroscopia de impedancia

Los ensayos de espectroscopia de impedancia se realizaron utilizando una señal de amplitud 5 mV en un intervalo de frecuencias de 100 kHz hasta 10 mHz. Se empleó el programa EC- Lab para obtener los valores ajustados mediante circuitos equivalentes.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3 Caracterización de del bagazo de *Agave angustifolia*

3.1 Porcentaje de humedad

El porcentaje de humedad promedio que se obtuvo fue de 6.33 % para bagazo de *Agave angustifolia*. El resultado obtenido en este estudio, concuerda con lo obtenido por Chávez e Hinojosa para bagazo de *Agave salmiana* (6.52 %) [117], y varía en 1.3 % con lo reportado para la misma especie por Hidalgo *et al.* (7.78 %), esta pequeña variación puede deberse a que la metodología empleada para determinar el porcentaje de humedad de dicho estudio y el presente trabajo fueron diferentes [12]. El contenido de humedad es importante porque modifica la distribución de los productos durante la pirolisis, incrementa la energía requerida para alcanzar la temperatura final de la pirolisis e inhibe la formación de biocarbón, por lo que el controlar este aspecto es de suma importancia para hacer eficiente el proceso y asegurar la producción de biocarbón [118]. La humedad recomendable de la biomasa para llevar a cabo la pirolisis debe ser menor al 10 % [119]; el bagazo al presentar un porcentaje menor se vuelve una opción viable para la obtención de biocarbón por medio de la pirolisis.

3.1.2 Composición química del bagazo de agave

Los resultados obtenidos para la composición química del bagazo se muestran en la Tabla 3.1. La mayor cantidad de extraíbles se presentó al emplear la mezcla etanol-benceno con un promedio de 24.68 % del total de extraíbles (43.03 %); está reportado que la extracción con esta mezcla genera los niveles más altos de extraíbles debido a la disolución de carbohidratos y polifenoles de bajo peso molecular [120], lo que concuerda con los resultados obtenidos.

El porcentaje de holocelulosa obtenido fue de 46.85 %; Hidalgo *et al.* reportan un valor de 82.12 % [12] y Martínez *et al.* de 69.41 % [121] para la misma especie, mientras que lo reportado para *Agave tequilana* por Iñiguez *et al.* fue de 69.9 % [122], y Yang *et al.* de 48.8 % [123]. El porcentaje de lignina fue de 10.12 %, lo que varía con Hidalgo *et al.* quienes reportaron un valor de 17.91 [12] para bagazo de *Agave angustifolia*; así como de lo reportado por Zárate para bagazo de agave mezcalero (15 %) [124] y para bagazo de *Agave tequilana* por Iñiguez *et al.* (15.9 %) [122], Li *et al.* (11.9 %) [125] y Yang *et al.*

(13.8 %) [123]. Las diferencias en la composición química del bagazo pueden ser atribuidas a las diferentes especies, a las distintas zonas de colecta, cosecha, madurez de la planta, extracción de la fibra y metodologías de análisis, así como al tiempo que el bagazo estuvo en la pila ya que los procesos de degradación son ininterrumpidos [12].

Tabla 3. 1 Composición química del bagazo.

Extraíbles (%)	Holocelulosa (%)	Lignina Klason (%)
43.03	46.85	10.12

3.1.3 Análisis termogravimétrico del bagazo

Al exponer el bagazo al tratamiento térmico se presentaron cinco caídas que se aprecian en la Figura 3.1: la primera a 60 °C, la segunda a 213 °C, la tercera a 373 °C, la cuarta a 511 °C y la última a 732 °C. Los datos obtenidos en el TGA corresponden a la descomposición térmica de la hemicelulosa (213-732 °C), celulosa (373 °C) y lignina (511 °C); así como a la pérdida de agua (60 °C). La pérdida de masa ocurre debido a la liberación de H₂O CH₄, CO y CO₂ [126, 127]. A temperaturas hasta 200 °C la biomasa pasa por un proceso de secado, encima de los 350 °C ocurre degradación térmica que conlleva liberación de volátiles y formación de gases, aceite y carbón [128]. Raavendran *et al.* proponen que los extraíbles se descomponen térmicamente de 199 a 301 °C, la hemicelulosa de 174 a 276 °C, la celulosa de 299 a 440 °C y la lignina de 139-500 °C [9]. Jain *et al.* [129] sugieren nuevos gradientes de descomposición térmica en donde la hemicelulosa se degrada entre 200–800 °C, la celulosa entre 260–350 °C y la lignina entre 280–500 °C. Lo obtenido en este trabajo concuerda tanto con Jain *et al.* pues consideran un rango más alto de temperatura para la descomposición de los componentes mayoritarios de la biomasa (celulosa, hemicelulosa y lignina), lo que se observa en el DTGA; así como con Raavendran *et al.* porque al considerar a los extraíbles en la descomposición se da una pérdida progresiva de masa a 300 °C que podría ser atribuida a la volatilización de los extraíbles que también se observa en el DTGA, ya que el bagazo contiene aproximadamente 40 % de los mismos.

Chávez *et al.* encontraron que el bagazo de *Agave salmiana* presenta tres importantes pérdidas de masa: 1) a los 200 °C corresponde a la eliminación de alcoholes y humedad, 2) a 303 °C en donde se liberan compuestos orgánicos como grasas y ceras

y 3) a 397 °C atribuida a la descomposición de la lignina, celulosa y hemicelulosa. Los perfiles de TGA obtenidos por Chávez *et al.* coinciden en dos caídas en la descomposición de bagazo de *Agave angustifolia*: la primera a 213°C que pueden ser alcoholes y humedad como lo mencionan otros autores y la segunda, a 373 °C por la descomposición de la celulosa [117]. En un estudio llevado por Hidalgo *et al.* para bagazo de *Agave angustifolia* se observaron tres pérdidas de masa, la primera a 80 °C atribuida a la humedad; la segunda a 298 °C y la tercera a 618 °C probablemente debidas a la descomposición de diferentes moléculas, a la descomposición de la hemicelulosa, lignina y celulosa [12]. En el 2013 en un estudio se reportaron pérdidas de masa a tres diferentes temperaturas para bagazo de *Agave tequilana*: a) 80 °C, b) 360 °C y c) 620 °C correspondientes a la pérdida de agua, celulosa y lignina [130]. Tanto las temperaturas para bagazo de *Agave salmiana*, *Agave angustifolia* y *Agave tequilana* en los estudios citados anteriormente, son comparables con las encontradas en este estudio sugiriendo que la constitución y descomposición del bagazo de las tres especies son similares.

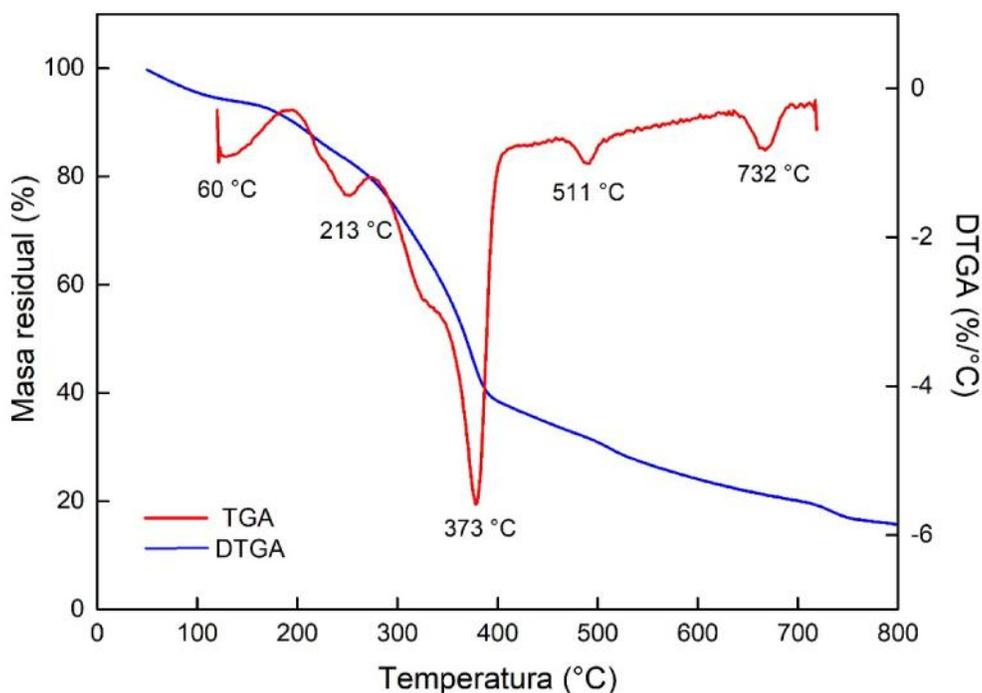


Figura 3. 1 Termograma del bagazo *Agave angustifolia*.

3.2 Prueba preliminar de pirolisis para la obtención de bioaceite y biocarbón

Se llevó a cabo la pirolisis a un máximo de temperatura de 550 °C durante 30 min, con una rampa de calentamiento de 20 °C/min en atmósfera de nitrógeno. Con este ensayo el producto que mostró mayor rendimiento fue el gas de síntesis con un 40 %, seguido del bioaceite con 33 % y el biocarbón con un 25 %. Uno de los modelos de cinética de pirolisis resume los procesos en tres pasos: 1) degradación de la biomasa en productos primarios (bioaceite, gas de síntesis y biocarbón), 2) descomposición del bioaceite primario en productos secundarios y 3) continua interacción entre gas primario y biocarbón [131]. Dichos datos indican que es necesario cambiar las condiciones de la pirolisis (rampas de calentamiento lentas) para favorecer la formación de biocarbón y asegurar que los gases y el biocarbón interactúen para así obtener rendimientos mayores a 25 % y lograr tal objetivo.

3.2.1 Pirolisis

En la Tabla 3.2 se muestran las condiciones de la pirolisis y de la activación química. Todas las muestras se corrieron a 2 °C/min con un tiempo de residencia de 30 min al alcanzar la temperatura final. Se obtuvieron tres lotes que se agruparon por temperatura final: lote 1) 600 °C, lote 2) 700 °C y lote 3) 800 °C. Por cada lote se obtuvo un control (sin activación química), un material activado con KOH, uno con NaOH y otro con la mezcla de estos dos agentes, MixOH. Por lo tanto, las muestras llevan en el nombre la temperatura final y el de los hidróxidos empleados para cada muestra, a excepción del bagazo que lleva por nombre BAG y de los controles que llevan por nombre Ctrl.

Tabla 3. 2 Condiciones de pirolisis y de activación.

Temperatura	600 °C				700 °C				800 °C			
Rampa de calentamiento	2 °C/min				2 °C/min				2 °C/min			
Tiempo de residencia	30 min				30 min				30 min			
Nombre de la muestra	Ctrl 600	KOH 600	NaOH 600	MixOH 600	Ctrl 700	KOH 700	NaOH 700	MixOH 700	Ctrl 800	KOH 800	NaOH 800	MixOH 800
Proporción de hidróxido/bagazo	s/a	(2:1)	(2:1)	(2:1)	s/a	(2:1)	(2:1)	(2:1)	s/a	(2:1)	(2:1)	(2:1)

*Ctrl Abreviatura de la palabra control

*s/a sin activación química

3.3 Caracterización fisicoquímica del carbón obtenido

3.3.1 Análisis elemental

Los resultados obtenidos en el análisis elemental de los materiales fabricados se muestran en la Tabla 3.3. El contenido de carbono en el bagazo fue de 44.01 %, valor similar al que reportan Yang *et al.* 42.8 % para bagazo de *Agave tequilana* [123] y Nieto *et al.* 45 % para *Agave salmiana* [6], varían porque las especies empleadas son diferentes; el carbono fue el elemento mayoritario en los carbones, lo que coincide con la literatura [70, 132]. El contenido de hidrógeno es menor que el de carbono entre el bagazo y los carbones, lo que concuerda con lo reportado por Nieto *et al.* para bagazo de agave, sin embargo difieren en los porcentajes debido a que la especie que emplearon es *Agave salmiana* [6]. El contenido de oxígeno presente en el bagazo es mayor que el contenido de los carbones. La presencia de 0.07 % de azufre es mínima en el bagazo con respecto a los otros elementos y coincide con lo reportado por Yang *et al.* para bagazo de *Agave tequilana* en donde el azufre está presente en un 0.19% [123], en el caso de los carbones, este elemento no está presente. El nitrógeno se encuentra presente en los carbones, mientras que en el bagazo su presencia es nula, lo que difiere levemente con Velázquez *et al.* (0.42%) [133] y Nieto *et al.* (0.3%) porque emplearon bagazo de *Agave salmiana*.

El efecto de la temperatura durante la pirolisis provoca cambios en los porcentajes de los elementos constituyentes de los materiales obtenidos, pues se observa que el contenido de carbono aumentó con el incremento de temperatura entre los carbones 600 y 700, coincidiendo con la literatura [73], mientras que en los carbones 800 tal contenido disminuyó. También se nota que existe una disminución tanto de hidrógeno como de oxígeno al aumentar la temperatura, dicha disminución se observa entre los carbones y el bagazo, y entre los mismos carbones. El azufre presente en el bagazo desapareció en los carbones lo que coincide con Roldán *et al.* en donde tal elemento disminuye al aumentar la temperatura de pirolisis [70] ya que se libera en forma de óxido de azufre [13]. En los carbones se muestra un aumento en el contenido de nitrógeno con el incremento de temperatura, lo que sugiere que al realizar la pirolisis con nitrógeno como gas de arrastre este se impregna en el material [134].

El contenido de hidrógeno, azufre y oxígeno disminuye debido a que durante la pirolisis estos elementos se convierten en gas de síntesis y bioaceite, coincidiendo con lo

reportado en la literatura; Yang *et al.* encontraron que el H₂ es liberado a temperaturas mayores de 400 °C y que dicha liberación se incrementa con el aumento de temperatura. La lignina y la celulosa presentan una liberación importante de H₂ alcanzando el máximo de liberación a 600 °C. El CO₂ es liberado a partir de 600 °C e incrementa con el aumento de temperatura alcanzando el máximo de liberación a 800 °C [8]; esto se debe a que los grupos funcionales como carboxilos y lactonas son térmicamente lábiles y se descomponen, produciendo CO₂ a temperaturas menores a las que lo hacen los grupos carbonilos, éteres y quinonas originando CO [135] lo que concuerda con la disminución del hidrógeno entre los carbones y el bagazo, y entre los mismos carbones [49].

Tabla 3. 3 Resultados del análisis elemental CHNS-O.

Muestra/Elemento	Nitrógeno (%)	Carbono (%)	Hidrógeno (%)	Azufre (%)	Oxígeno (%)
BAG	0	44.01	3.14	0.07	52.75
Ctrl600	0.47	68.42	1.75	0	29.34
KOH600	0.41	70.49	2.13	0	26.97
NaOH600	0.35	65.21	2.66	0	31.78
MixOH600	0.03	70.73	2.01	0	27.23
Ctrl700	0.58	62.13	0.99	0	36.27
KOH700	0.29	80.34	1.26	0	41.23
NaOH700	0.46	79.2	1.06	0	19.27
MixOH700	0.42	80.21	0.90	0	18.45
Ctrl800	1.04	57.45	1.03	0	40.46
KOH800	0.42	66.55	2.74	0	30.27
NaOH800	0.55	70.04	1.10	0	27.68
MixOH800	0.51	68.12	2.54	0	28.80

Se observan cambios en la composición elemental de los carbones tratados con diferentes hidróxidos. Los carbones tratados con KOH presentaron mayor porcentaje de carbono que NaOH y MixOH lo que coincide con Roldán *et al.* [70], sin embargo los porcentajes reportados son más altos que los determinados en este estudio pues la materia prima y el tiempo de residencia empleados en este trabajo fueron distintos a los citados. El tratamiento en el que se observó mayor porcentaje de carbono fue KOH700.

También se observan diferencias en los carbones obtenidos a la misma temperatura pero diferente hidróxido empleado; es notoria la disminución de hidrógeno y de oxígeno en los carbones tratados con MixOH. La disminución en el contenido de

dichos elementos concuerda con lo reportado por Roldán *et al.* quienes observaron el mismo decremento entre hidróxidos así como el que la muestra KOH700 presente mayor contenido tanto de hidrógeno como de oxígeno que la muestra NaOH700 [70]. Se observó que independientemente del hidróxido empleado existe una disminución del porcentaje de oxígeno.

3.3.2 FT-IR

En la Figura 3.2 se presentan los espectros correspondientes al bagazo, y los carbones obtenidos. Se observa que los principales grupos presentes en los materiales son OH, CH y CH₃ [136, 137]. En el espectro del bagazo (Figura 3.2, a) se observa un número mayor de grupos funcionales que los que se presentan en los carbones; el grupo con mayor intensidad en el bagazo es el O-H (3440 cm⁻¹) [136]. También se observa que en los carbones a 600 °C el grupo C-O [138] disminuye en intensidad (Figura 3.2, b) pero en contraste con los carbones a 800 °C, la intensidad de dicho grupo aumenta (Figura 3.2 (d)).

El carbón está compuesto por carbono, hidrógeno, oxígeno y cenizas; su estructura fundamentalmente es aromática. La mayoría de grupos oxigenados que lo forman son: hidroxil (OH), carboxil (COOH) y carbonil (C=O) [139]. Las muestras tratadas con MixOH presentan menor número de bandas que los tratados con KOH y NaOH, lo que sugiere que es un tratamiento que promueve la degradación de los grupos funcionales.

El bagazo presenta un mayor número de grupos funcionales debido a que pertenecen a la lignina, celulosa, hemicelulosa y extraíbles que conforman dicha estructura; esto concuerda con Morin *et al.* quienes encontraron que en la región de 1800-900 cm⁻¹ las bandas que se presentan corresponden a grupos funcionales de celulosa, lignina y hemicelulosa; la intensidad de las bandas depende de la proporción de estos componentes [140]. Raymundo *et al.* mencionan que al incrementarse la temperatura de 700 °C a 800 °C resultan tres características importantes en los materiales: 1) aumenta el área superficial, 2) los poros existentes se ensanchan y 3) la química superficial cambia debido al decremento en el contenido de oxígeno, aunado a la liberación de algunos grupos funcionales menos estables; esto concuerda con lo obtenido para el porcentaje de oxígeno que decreció en los materiales, explicando los pocos grupos funcionales

presentes [141]. Peng *et al.* encontraron que los espectros de FT-IR en sus carbones son similares, entre estos grupos se encuentran: O-H en 3443 cm^{-1} y bandas a 1438 y 1050 cm^{-1} que corresponden al estiramiento de C-C y C-O coincidiendo con los grupos presentes en algunos de los materiales obtenidos [109].

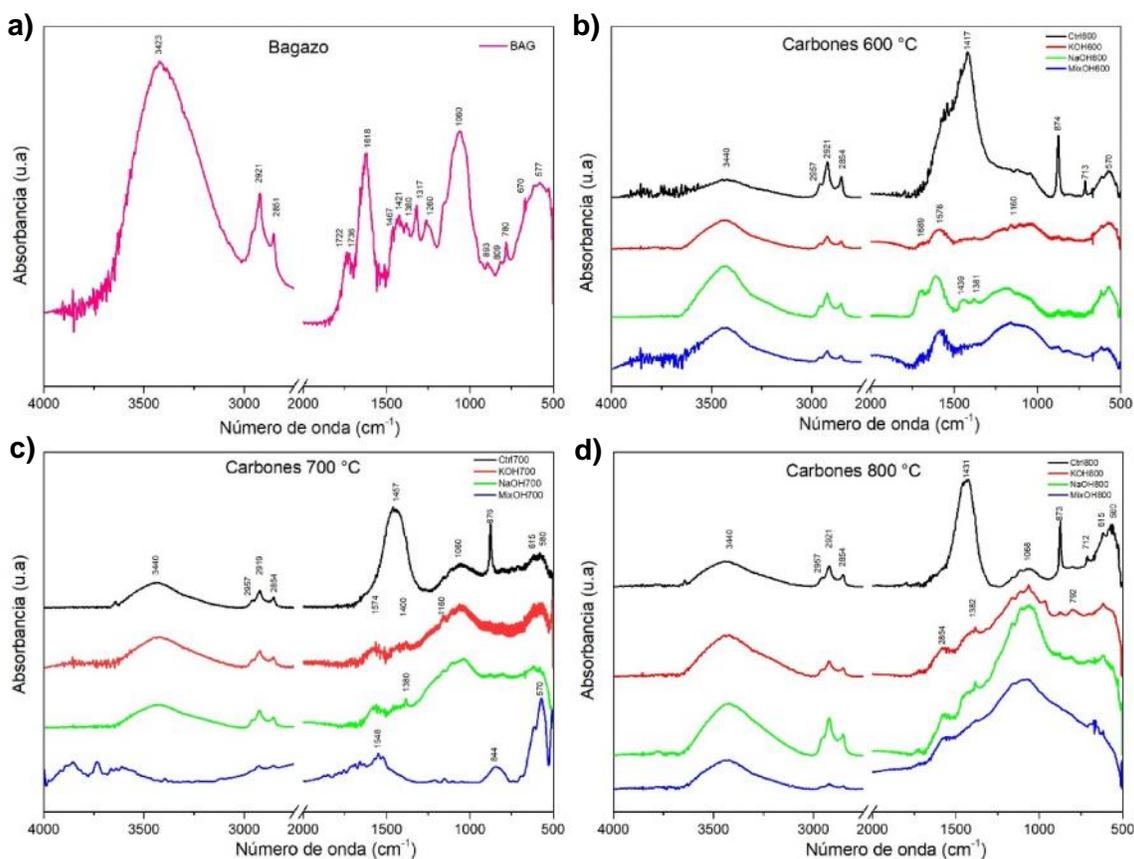


Figura 3. 2 Espectros FT-IR de los materiales a) bagazo, b) carbones 600, c) carbones 700 y d) carbones 800.

Al incrementar la temperatura de pirolisis se observa un decremento continuo en la intensidad de las bandas, principalmente de los grupos O-H, C-O, C-H, CH_3 debido a la pérdida de hidrógenos periféricos, sugiriendo que el carbón está compuesto principalmente por carbono arriba de los 650 °C [140]. Esto concuerda con los resultados del análisis elemental donde el carbono es el elemento mayoritario en los carbones.

Tabla 3. 4 Grupos funcionales de los materiales obtenidos [136-138, 142].

Muestras	Grupo funcional [Absorción de infrarrojo (cm ⁻¹)]										
	O-H	C-H	CH ₃	C-N	C-O	C=O	N-H	C-H fuera del plano	C-C	C=C	Anillo
Bag	3423	2851	2921		1260	1741		670			
Ctrl600	3440	2854	2921							1542	874
KOH600	3440	2957	2921		1151	1689	1576				
NaOH600	3440	2957	2921			1689			1439		1602
MiXOH600	3440	2957	2921								1602
Ctrl700	3440	2957	2921		1068			615			873
KOH700	3440	2957	2921		1068			615			
NaOH700	3440	2957	2921		1068			615			
MixOH700	3440	2854	2922			1645		616			1547
Ctrl800	3440	2957	2921	1080	1060			615			1457
KOH800	3440	2957	2921		1060						1574
NaOH800	3440	2959	2921		1060	1735	1564	615			1574
MixOH800	3440	2854			1060			615			

En la Tabla 3.4 se observa la presencia de dos estiramientos de grupos funcionales con nitrógeno, sin embargo, solo se presentaron en las muestras que tuvieron mayor contenido de nitrógeno en el análisis elemental. Existe un proceso conocido como pre-pirolisis que se origina entre 120 y 200 °C en donde fenómenos como eliminación de agua, rompimiento de enlaces (principalmente los débiles como los puentes éter y metileno), aparición de radicales libres y formación de grupos funcionales (carbonilo, carboxilo e hidroperóxidos) se hacen presentes [138]; Roldán *et al.* encontraron que los grupos oxigenados superficiales en el carbón se descomponen al aumentar la temperatura pues se produce CO y CO₂ [3]; la generación de CO₂ se debe a la descomposición de grupos carboxílicos, anhídridos y lactonas mientras que el CO es originado por la descomposición de fenoles, éter y carbonilos [143]. Por dichas razones, los distintos carbones en este trabajo presentan un decremento de grupos funcionales; sin embargo, la permanencia de algunos probablemente se deba a la fuerza que mantienen los enlaces C-H y O-H evitando la ruptura de los mismos o a su presencia como radicales libres [138].

3.3.3 Espectroscopia Raman

En la Figura 3.3 se muestra el espectro Raman de los materiales obtenidos. Todos los materiales presentan hibridación sp^2 ya que se aprecia la presencia de las dos bandas características de los materiales de carbón. La primera es la banda D alrededor de 1300 cm^{-1} , la cual pertenece al estiramiento de vibración del carbón amorfo e indica defectos en las paredes de la estructura. La segunda es la G, la cual se presenta a 1600 cm^{-1} y corresponde al estiramiento de enlace de los átomos sp^2 que se encuentran formando cadenas y anillos aromáticos, es decir, las partes cristalinas [144, 145].

En la Figura 3.3 (c) se presentan los espectros de los materiales obtenidos a $800\text{ }^\circ\text{C}$. En los materiales KOH800 y MixOH se observa la presencia de las bandas D y G, y de otra banda con intensidad mucho más débil que las dos primeras; la tercera, pertenece a las bandas de segundo orden que se localizan entre 2400 y 3400 cm^{-1} [49]. Esta banda es conocida como 2D (2700 cm^{-1}) [146], y es una frecuencia característica y simétrica del grafeno .

En los resultados obtenidos se observa que aunque la banda D es más intensa que la G en todos los carbones, la primera mantiene su intensidad a través de los tratamientos de temperatura y activación química, mientras que la segunda presenta variaciones. La banda G, generalmente muestra un incremento en las muestras tratadas con hidróxidos, sugiriendo que las áreas cristalinas van aumentando. Los tratamientos químicos que mostraron mayor incremento en la banda G son MixOH y KOH; NaOH mostró poca variación debido a que durante la pirolisis, el ión Na aumenta el rompimiento y formación de enlaces que involucra radicales libres. Esto provoca que el carbón resultante se encuentre más condensado y se observe una menor intensidad Raman [147]. En las muestras KOH800 y MixOH800 se observa la aparición de la banda 2D, indicando probablemente un mayor ordenamiento estructural en los materiales. Estos resultados sugieren que tanto la activación química, como el aumento en la temperatura final de pirolisis, provocan una reestructuración del material que va encaminada a la grafitización [148].

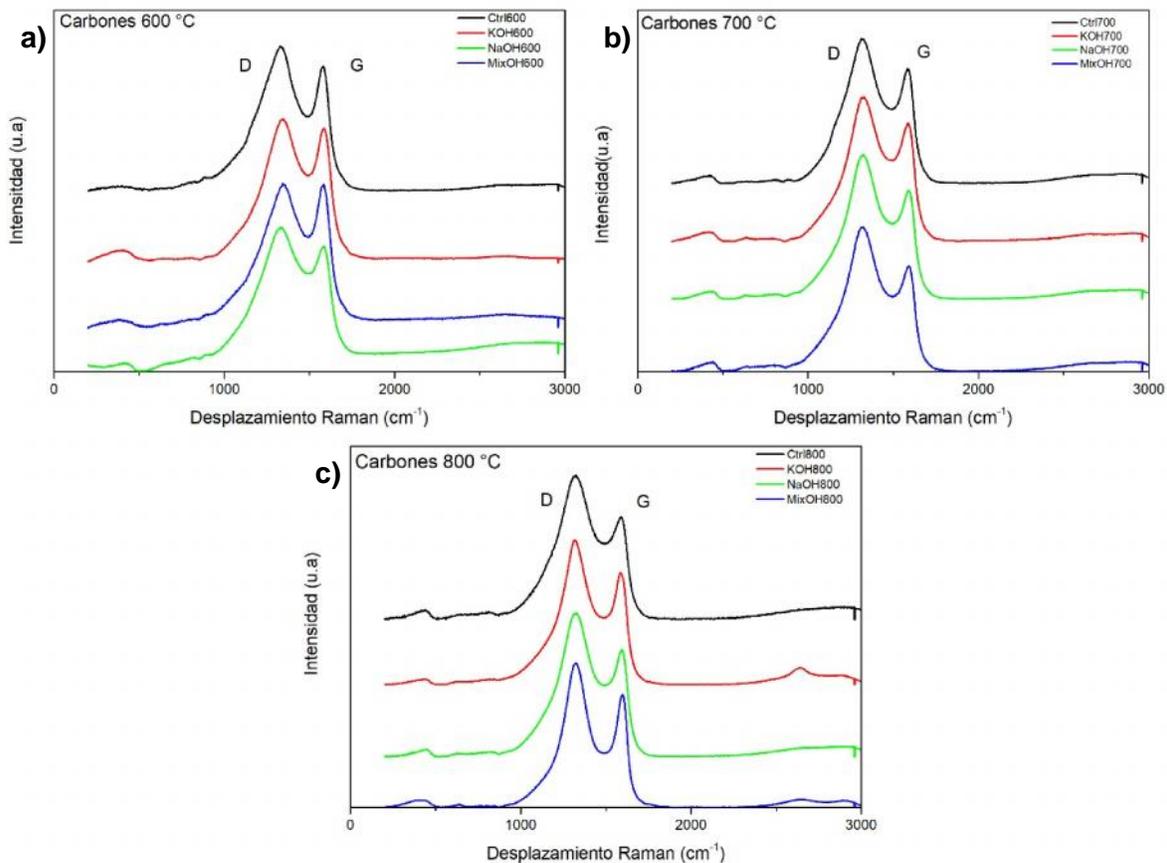


Figura 3. 3 Espectros Raman de los carbones a) carbones 600, b) carbones 700 y c) carbones 800.

En la Tabla 3.5 se presentan los resultados obtenidos de la posición de las bandas D y G, así como para los coeficientes de I_D/I_G los cuales nos dan a conocer la estructura de los carbones obtenidos.

Para obtener los datos de la Tabla 3.5, los espectros fueron normalizados. Cuando el coeficiente de intensidad ($R=I_D/I_G$) aumenta, brinda una idea sobre el grado de desorden en los materiales. Se observa en la tabla que el grado de desorden aumenta como consecuencia del aumento de temperatura, independientemente del tratamiento químico pues las muestras Ctrl600 y Ctrl800 tienen los coeficientes más altos en su grupo de muestras. Este resultado va acorde con Roh quien establece que la intensidad entre las bandas D y G cambian debido a tratamientos térmicos, así como la cristalinidad y el tamaño de cristal de carbones desordenados [149].

Tabla 3. 5 Posición e intensidad de las bandas D y G, y coeficiente de I_D/I_G .

Muestra	Posición del pico		Intensidad de pico		R (= I_D/I_G)
	Banda D	Banda G	Banda D	Banda G	
Ctrl600	1334	1584	1.99	1.7	1.17
KOH600	1349	1594	1.97	1.82	1.08
NaOH600	1324	1584	1.97	1.73	1.13
MixOH600	1344	1588	1.99	1.96	1.01
Ctrl700	1326	1594	1.99	1.55	1.28
KOH700	1324	1590	1.96	1.62	1.20
NaOH700	1308	1583	1.96	1.48	1.32
MixOH700	1308	1581	1.98	1.43	1.38
Ctrl800	1329	1590	1.98	1.42	1.39
KOH800	1308	1595	1.96	1.51	1.29
NaOH800	1309	1598	1.96	1.47	1.33
MixOH800	1320	1602	1.99	1.54	1.29

El material que tiene mayor grado de desorden de todos los materiales es Ctrl800; el tratamiento químico que muestra mayor coeficiente de desorden es NaOH. Dichos valores corroboran que las propiedades del carbón activado son dependientes de la temperatura, pues al incrementarse la temperatura, la cantidad de hidrógeno y oxígeno (formadores de grupos carbonilo e hidroxilo) se reduce por el rompimiento de los enlaces y la liberación de estos elementos; provocando un reordenamiento en la aromaticidad del carbón pero aún se encuentra muy lejos del ordenamiento del grafito [150]. Se ha reportado que las capas formadoras del carbón se vuelven más desordenadas con el incremento de temperatura, por lo que estas capas se vuelven imperfectas [151]. También se nota que la banda D se desplaza a valores menores de número de onda debido probablemente a la baja organización de los materiales de carbono [152].

3.3.4 Fisisorción de nitrógeno (BET)

En la Tabla 3.6 se reportan los valores obtenidos para las áreas superficiales de los materiales obtenidos y el bagazo. Se presentan variaciones en los valores de área superficial S_{BET} y S_{DFT} , sin embargo, en ambos se observa que al incrementar la temperatura incrementa el área superficial, independientemente del tratamiento químico. Los carbones KOH800, NaOH800 y MixOH800 son los que presentan los mayores valores de área superficial. De los tres tratamientos químicos empleados (KOH, NaOH y MixOH), el que desarrollo más la porosidad y área superficial fue en donde se empleó KOH; siendo KOH800 el de mayor área superficial con 1140.96 m²/g.

Tabla 3. 6 Área superficial (BET) de los materiales obtenidos.

Muestra	S_{BET} (m²/g)	VP_{TOTAL} (cm³/g) DFT	S_{DFT} (m²/g)
BAG	2.18	0.01	1.10
Ctrl600	11.81	0.02	12.43
Ctrl700	66.43	0.06	26.66
Ctrl800	200.13	0.19	89.03
KOH600	394.61	0.23	528.78
KOH700	893.90	0.47	1272.50
KOH800	1140.96	0.66	1603.32
NaOH600	57.85	0.07	29.16
NaOH700	374.90	0.23	330.18
NaOH800	484.37	0.28	522.03
MixOH600	78.33	0.08	56.91
MixOH700	773.00	0.33	872.90
MixOH800	939.83	0.46	898.24

El aumento en los valores de área superficial en las muestras tratadas químicamente, se debe a que el potasio metálico se intercala en la matriz del carbón, resultando en el ensanchamiento de los espacios entre las capas atómicas del carbón

[153]; además, a temperaturas altas los complejos metálicos superficiales son responsables del ensanchamiento de los microporos [154]. Diversos tipos de materia prima se han utilizado para producir carbón activado, el único trabajo que ha empleado bagazo de agave para dicho fin es el de Nieto *et al.* quienes obtuvieron áreas superficiales entre 300 y 2245 m²/g [45]; estos valores son diferentes a los que se obtuvieron en este trabajo pues para la activación química emplearon ZnCl₂ y H₃PO₄.

Se ha reportado que NaOH produce mesoporos y el KOH microporos debido a los diferentes tamaños de los iones de los hidróxidos [5]; también se ha reportado que los materiales activados con KOH presentan mayores áreas superficiales. Los resultados obtenidos concuerdan con la literatura. Roldan *et al.* obtuvieron las mayores áreas superficiales con KOH (1480 m²/g) mientras que para NaOH obtuvieron 922 m²/g, valores ligeramente por encima de los obtenidos en este trabajo, debiéndose al empleo de distintas materias primas y a la variación del tiempo de residencia durante la pirolisis [3]. Vargas *et al.* activaron empleado NaOH y obtuvieron materiales con áreas entre 303 m²/g y 2463 m²/g [155], lo que difiere con lo encontrado en este trabajo pues las áreas superficiales pertenecientes a los materiales activados con NaOH no alcanzaron dichas cifras posiblemente debido a la diferencia en los parámetros empleados durante la activación de la pirolisis. Peng *et al.* activaron desperdicios de hojas de té con KOH donde su mayor valor de área superficial fue de 2841 m²/g, más alto que lo obtenido en este trabajo, debido a que las condiciones experimentales fueron diferentes pues la carbonización y activación se llevaron a cabo por separado [109], sin embargo reafirma que el KOH potencia la activación de diversos materiales a pesar de la naturaleza del precursor empleado.

3.3.5 Microscopía electrónica de barrido

En las micrografías se observó que la porosidad es diferente en cada muestra. En el bagazo se puede apreciar la porosidad perteneciente al empaquetamiento. Para el caso de las muestras controles se observó que la muestra con mayor cambio fue Ctrl800 sugiriendo que a mayor temperatura, la morfología superficial se transforma más; esto va en concordancia con el TGA en donde se aprecia que entre los 400 y 800 °C se pierde la mayor cantidad de masa, ya que existe un aumento en la emisión de volátiles, lo que genera la formación de vesículas, poros abiertos y cerrados [140]. Las muestras que mostraron una desarrollada porosidad fueron aquellas tratadas con KOH, sin embargo, la

que mayor porosidad presentó fue la muestra KOH800 (Figura 3.4, b) y se observan menos áreas sin porosidad que en el resto de los materiales. Esto coincide con los resultados de área superficial, pues esta muestra fue la que obtuvo el mayor valor de la misma ($1140.96 \text{ m}^2/\text{g}$). También se observó que las muestras MixOH desarrollaron mayor porosidad con respecto a las muestras con NaOH, coincidiendo con los valores de área superficial en donde las muestras tratadas con MixOH presentan mayor área superficial que las de NaOH. Estos resultados sugieren que al aumentar la temperatura, mayor será el desarrollo de porosidad y que el hidróxido que eleva la obtención de porosidad es el KOH, seguido de MixOH y finalmente NaOH. En las muestras tratadas con los hidróxidos se observaron cavidades y poros de diferentes tamaños, debido a que durante la pirólisis los hidróxidos se evaporan liberando los espacios anteriormente ocupados por los mismos [156].

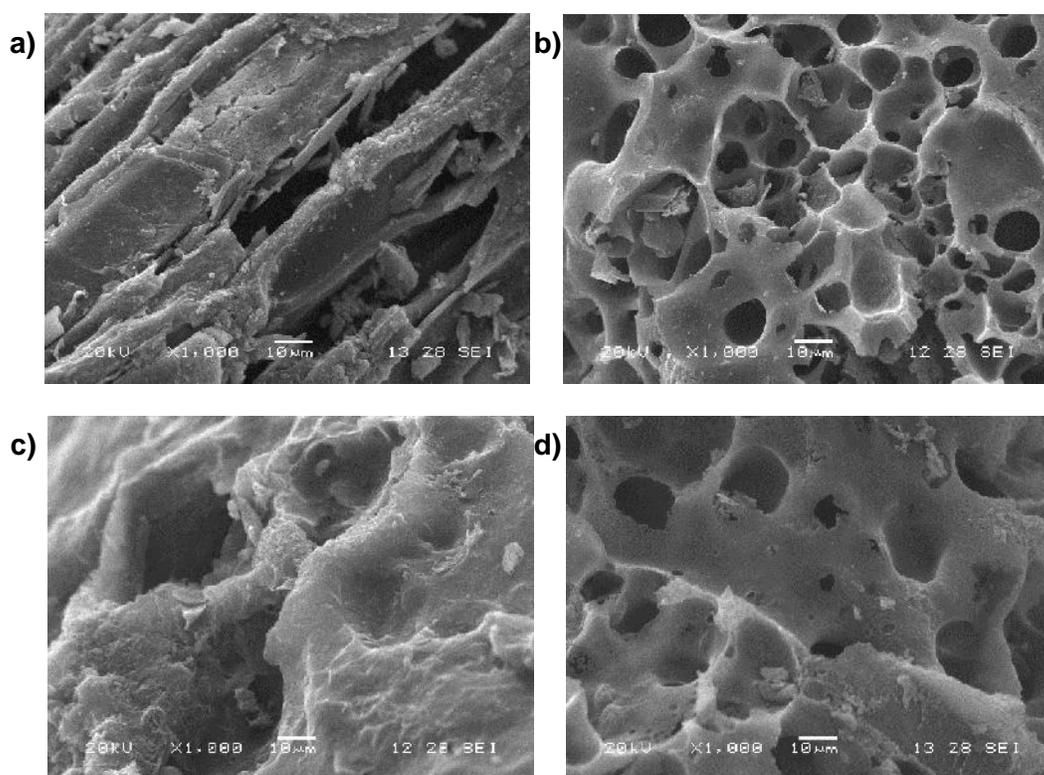


Figura 3. 4 Micrografías de los materiales a $800 \text{ }^\circ\text{C}$: a) Ctrl800, b) KOH800, c) NaOH800 y d) MixOH800.

3.4 Caracterización electroquímica del dispositivo

3.4.1 Voltamperometría cíclica

En la Figura 3.5 se observan los voltamperogramas de los carbones sin modificar, obtenidos a diferentes temperaturas (600, 700 y 800 °C) y cada uno de ellos caracterizado a seis diferentes velocidades de barrido. En los tres casos puede observarse que al aumentar la velocidad de barrido las curvas se inclinan en un ángulo de 45° que se atribuye al incremento de la resistencia interna (ERS) debido a la falta de difusión del electrolito en el material [81], además se observa que las curvas no presentan picos redox lo que concuerda con el FT-IR debido a que la presencia de grupos funcionales es mínima como para contribuir a la capacitancia (Figura 3.2).

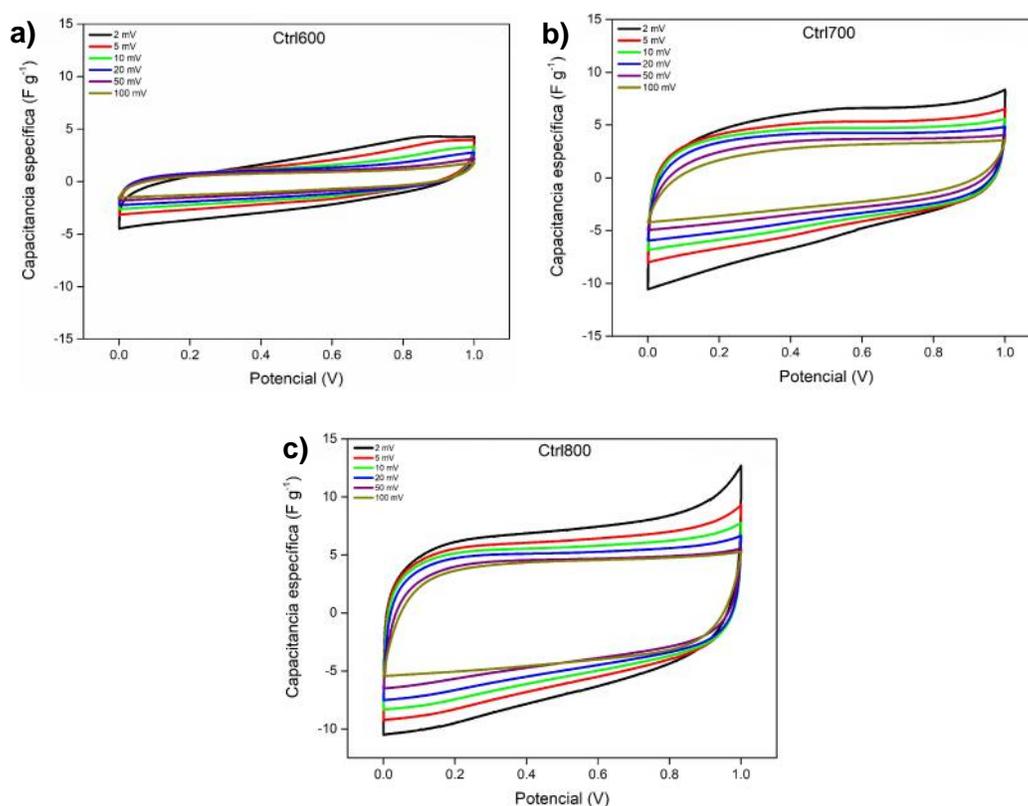


Figura 3. 5 Voltamperogramas de los materiales de carbón sin modificar a distintas velocidades de barrido (2, 5, 10, 20, 50 y 100 mV/s) en celda de dos electrodos en 2M H₂SO₄: a) Ctrl600, b) Ctrl700 y c) Ctrl800.

De las 3 muestras analizadas, Ctrl800 presentó los valores más altos de capacitancia específica (Figura 3.5, c) observándose una relación directa entre el

aumento de la temperatura en la pirolisis y el incremento en la capacitancia específica. En SEM se observó que este material presenta mayor porosidad que los otros dos carbones, esto se corroboró con el volumen de poros y S_{BET} ya que dicho material presento los valores más altos de tales parámetros entre las tres muestras. Por tal motivo estos resultados sugieren que existe una mejor difusión del electrolito en dicho material debido a la variada distribución de poros (Figura A.2, d) y concordando con Oda *et al.* quienes encontraron que al incrementar el volumen de mesoporos, la capacitancia incremento [157]. Fuertes *et al.* reportaron que los carbones micro-mesoporos mantienen a través del barrido la forma rectangular lo que está acorde a los resultados obtenidos debido a que Ctrl800 conserva dicha forma, lo que sugiere una mejor difusión de los iones [158].

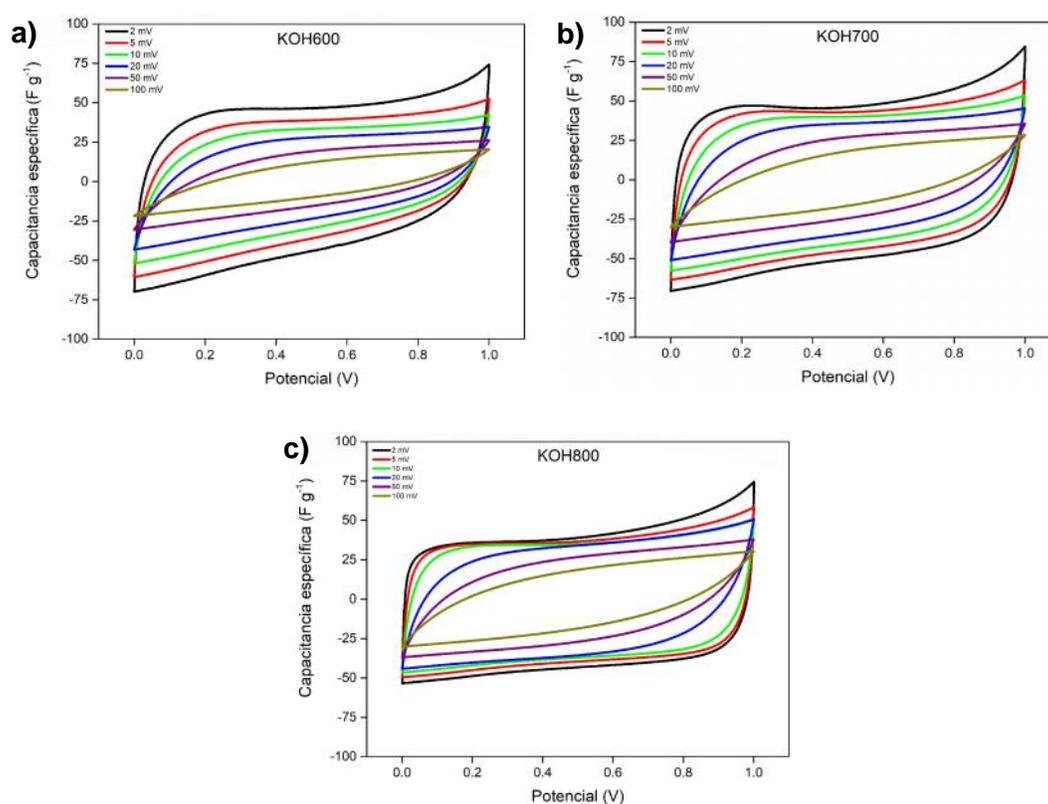


Figura 3. 6 Voltamperogramas de los materiales de carbón tratados con KOH a distintas velocidades de barrido (2, 5, 10, 20, 50 y 100 mV/s) en celda de dos electrodos en 2M H₂SO₄: a) KOH600, b) KOH700 y c) KOH800.

En la Figura 3.6 se observan los voltamperogramas de los carbones activados con KOH obtenidos a diferentes temperaturas (600, 700 y 800 °C) y cada uno de ellos caracterizado a seis diferentes velocidades de barrido. En los tres casos también puede observarse que al aumentar la velocidad de barrido las curvas se inclinan notoriamente debido, como ya se mencionó, al incremento de la resistencia interna (ERS) [81]; no obstante, los valores de capacitancia específica son mayores a los carbones sin modificar, donde el dispositivo donde se empleó KOH600 presentó el mayor valor de capacitancia específica.

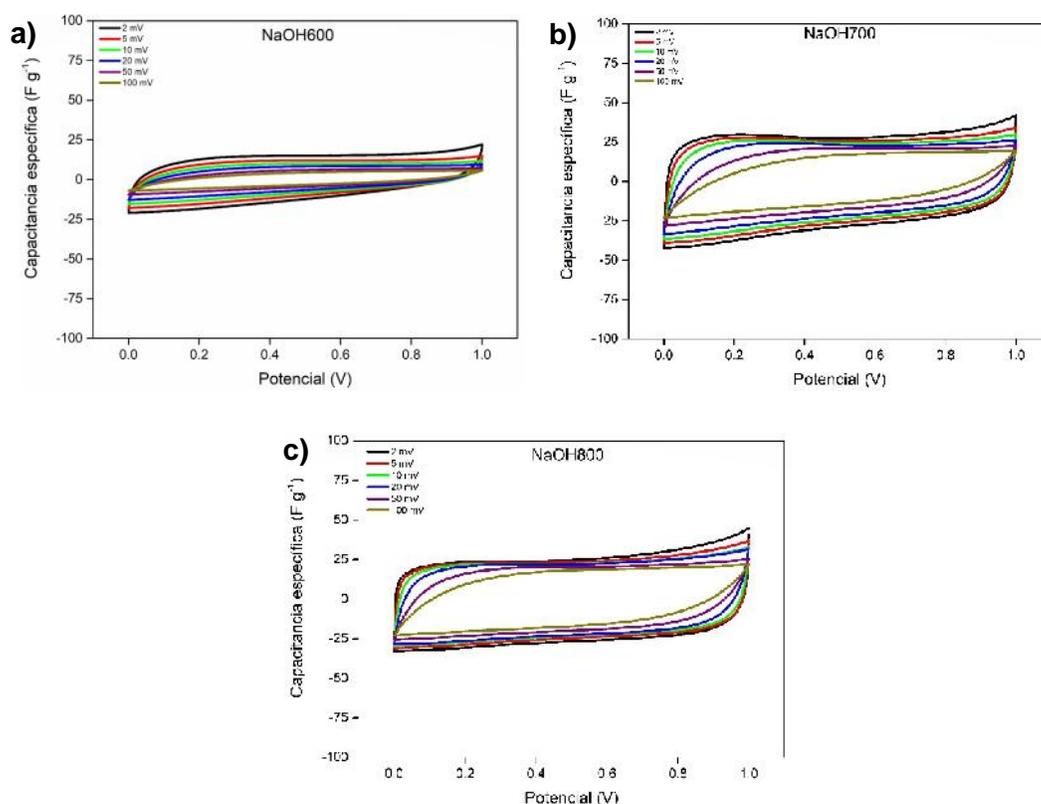


Figura 3. 7 Voltamperogramas de los materiales de carbón tratados con NaOH a distintas velocidades de barrido (2, 5, 10, 20, 50 y 100 mV/s) en celda de dos electrodos en 2M H₂SO₄. a) NaOH600, b) NaOH700 y c) NaOH800.

En la Figura 3.7 se observan los voltamperogramas de los carbones activados con NaOH obtenidos a diferentes temperaturas y cada uno de ellos caracterizado también a seis diferentes velocidades de barrido, de igual manera que en los otras muestras, puede observarse que al aumentar la velocidad de barrido, la resistencia se incrementa, pero en

menor proporción que en los casos anteriores. Así mismo, se observa que los valores de capacitancia específica son mayores a los carbones sin modificar y menores a los modificados con KOH. De los tres dispositivos, el que presenta los mayores valores de capacitancia específica es NaOH700.

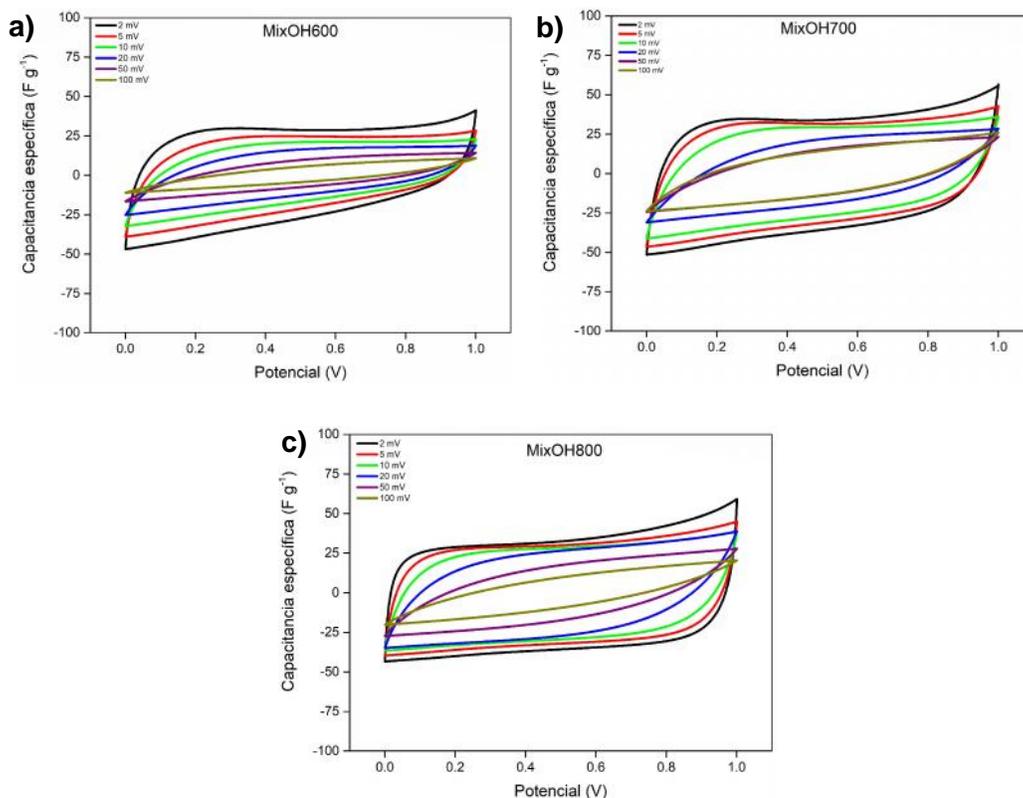


Figura 3. 8 Voltamperogramas de los materiales de carbón obtenidos empleado la mezcla de NaOH y KOH (50:50 % v/v) a distintas velocidades de barrido (2, 5, 10, 20, 50 y 100 mV/s) en celda de dos electrodos en 2M H₂SO₄. a) MixOH600, b) MixOH700 y c) MixOH800.

En la Figura 3.8 se observan los voltamperogramas de los carbones activados con MixOH obtenidos a diferentes temperaturas y cada uno de ellos caracterizado también a seis diferentes velocidades de barrido, de igual manera que en los otras muestras, puede observarse que al aumentar la velocidad de barrido, la resistencia se incrementa en mayor proporción que en los casos anteriores, siendo las curvas más resistivas. De los tres dispositivos, MixOH700 presenta los mayores valores de capacitancia específica. Peng *et al.* encontraron que las curvas se deforman al aumentar la velocidad de barrido y

se lo atribuyen a la resistencia óhmica de la difusión del electrolito dentro del material [109], lo que concuerda con las curvas obtenidas en la mayoría de los materiales.

En la Figura 3.9 se observa el efecto de la temperatura de obtención y el comportamiento capacitivo de los dispositivos simétricos empleando como electrodos los carbones modificados y sin modificar a una velocidad de barrido de 10 mV/s. En todos los casos se observa que el carbón sin modificar presentó los valores más bajos de capacitancia respecto a los carbones activados, mientras que a 600, 700 y 800 °C los valores más altos los presentaron aquellos carbones modificados con KOH; KOH700 presentó el valor más alto de capacitancia específica, mientras que KOH600 y KOH700 presentaron valores muy cercanos entre sí.

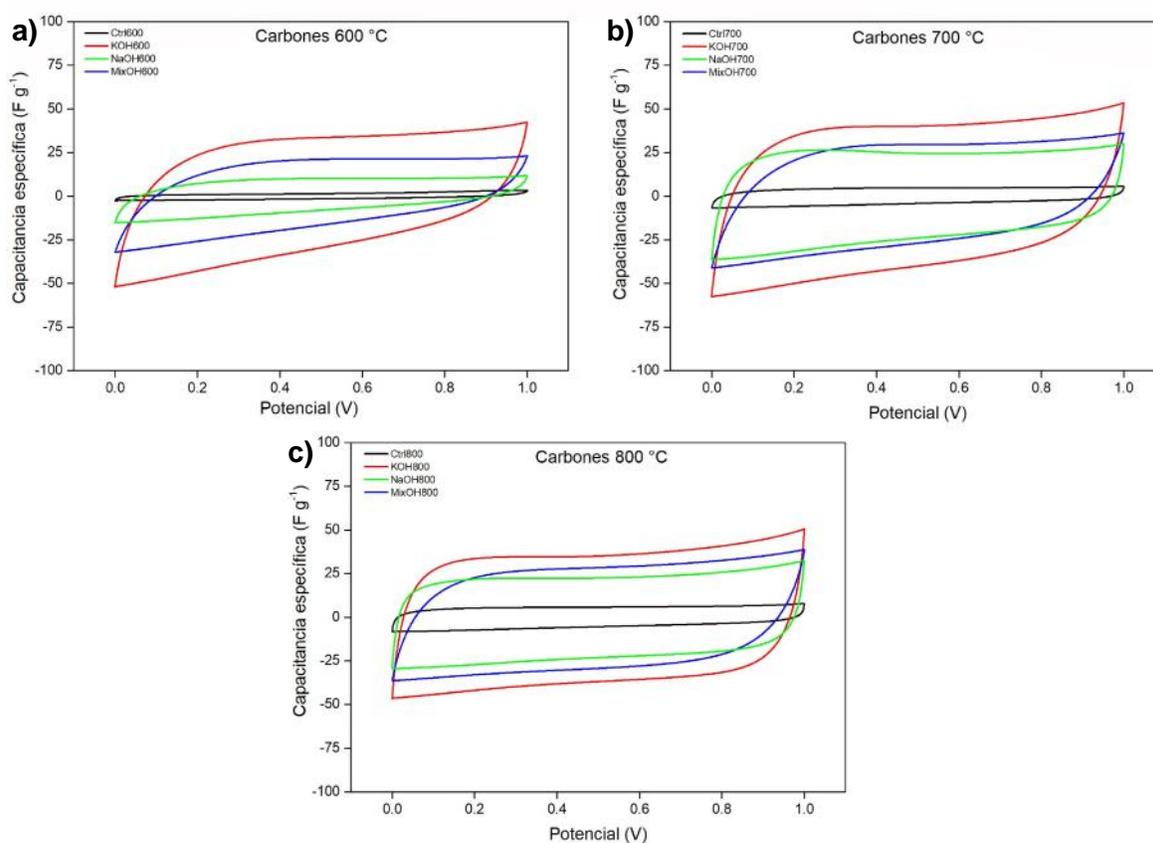


Figura 3. 9 Evaluación del efecto de la temperatura de obtención respecto al comportamiento capacitivo de los dispositivos simétricos a 10 mV/s en 2M H₂SO₄: a) Carbones 600 °C, b) Carbones 700 °C y c) Carbones 800 °C.

En la Figura 3.10 se observa la contribución de la temperatura empleada y el tipo de activador en los carbones obtenidos respecto a las capacitancias específicas de los dispositivos. Analizando los resultados podemos observar que los dispositivos de carbones modificados presentan capacitancias específicas mayores que aquellos en los que se emplearon carbones sin modificar. También puede observarse que la capacitancia específica de los dispositivos cuando se emplea KOH, no presenta diferencia significativa respecto a las temperaturas de obtención, un comportamiento similar se presenta al emplear la mezcla de hidróxidos; sin embargo cuando se emplea NaOH se observa que al aumentar la temperatura de obtención la capacitancia específica se incrementa.

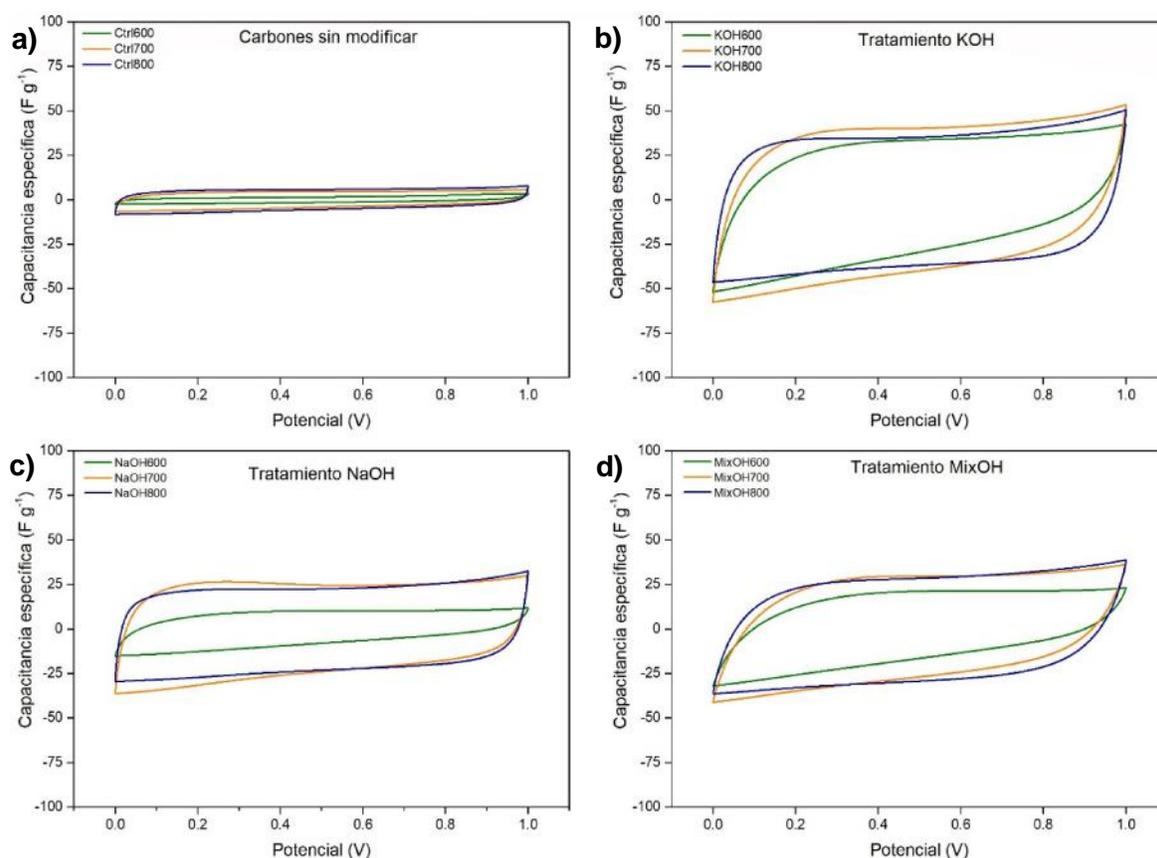


Figura 3. 10 Evaluación del efecto de los métodos de activación de los carbones obtenidos respecto al comportamiento capacitivo de los dispositivos simétricos a 10 mV/s en 2M H₂SO₄: a) Carbones sin modificar, b) Tratamiento KOH, c) Tratamiento NaOH y d) Tratamiento MixOH.

En la Figura 3.11 se observa la comparación de las capacitancias específicas de todos los carbones obtenidos. El dispositivo con mayor capacitancia específica fue KOH600 con 47.29 F g^{-1} a una velocidad de barrido de 2 mV/s , sin embargo KOH700 presenta un valor muy cercano a KOH600 con 46.39 F g^{-1} a la misma velocidad de barrido. El dispositivo que presenta mejor retención de capacitancia específica a través del barrido es KOH800 siendo el que muestra el valor más alto a 100 mV/s . En todos los dispositivos se observa que mientras la velocidad de barrido aumenta, la capacitancia específica disminuye. Roldán *et al.* atribuyen las diferencias entre los materiales a las reacciones que se llevan a cabo en la superficie de los mismos y al contenido de los grupos oxigenados. También observaron que los voltamperogramas de las muestras tratadas a mayor temperatura, especialmente las que también trataron con NaOH muestran una forma casi rectangular [70], lo que coincide con lo obtenido para las curvas en este trabajo. Sin embargo, dispositivos en donde se emplearon materiales modificados con la mezcla MixOH presentan mayores valores de capacitancia, lo que coincide con S_{BET} Y SEM ya que en dichos materiales se observa mayor la porosidad, y los valores de las áreas superficiales son más altos que los materiales modificados con NaOH. El material KOH800 presentó mayor área superficial que los demás materiales, sin embargo, el valor de capacitancia no fue el mayor probablemente debido a que toda esa área superficial no está disponible para los iones solvatados disminuyendo la difusión de los mismos [159].

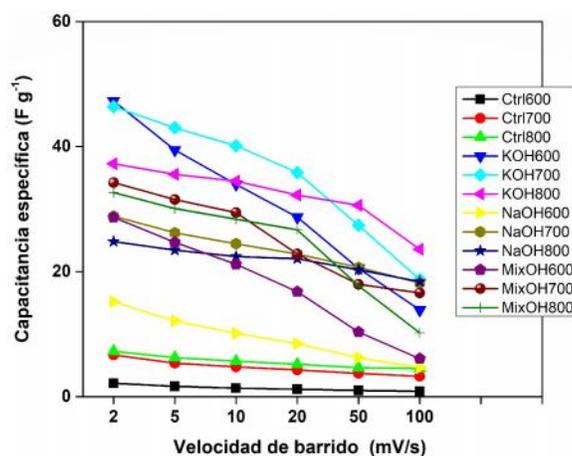


Figura 3. 11 Capacitancia específica de los dispositivos simétricos en $2\text{M H}_2\text{SO}_4$ obtenidos a diferentes velocidades de barrido ($2, 5, 10, 20, 50$ y 100 mV/s).

3.4.2 Ciclos de carga y descarga

A continuación se presenta el último ciclo de carga y descarga de la caracterización a corriente constante, pero empleando 4 diferentes intensidades de corriente (1, 2, 5 y 10 mA) para los materiales obtenidos. En la Figura 3.12 se presentan los carbones sin modificar (Ctrl600, Ctrl700 y Ctrl800). En los tres casos tal y como se esperaba, se observa como el tiempo del ciclo de carga y descarga disminuye al incrementar la corriente. Así mismo se observa que el tiempo de los ciclos incrementa a mayores temperaturas de pirolisis, alcanzando un tiempo ciclo completo de hasta 1005 s para Ctrl800, seguido de 645 para Ctrl700, y de 262 para Ctrl600, respectivamente. Las curvas son casi simétricas, indicando un comportamiento capacitivo de doble capa [109].

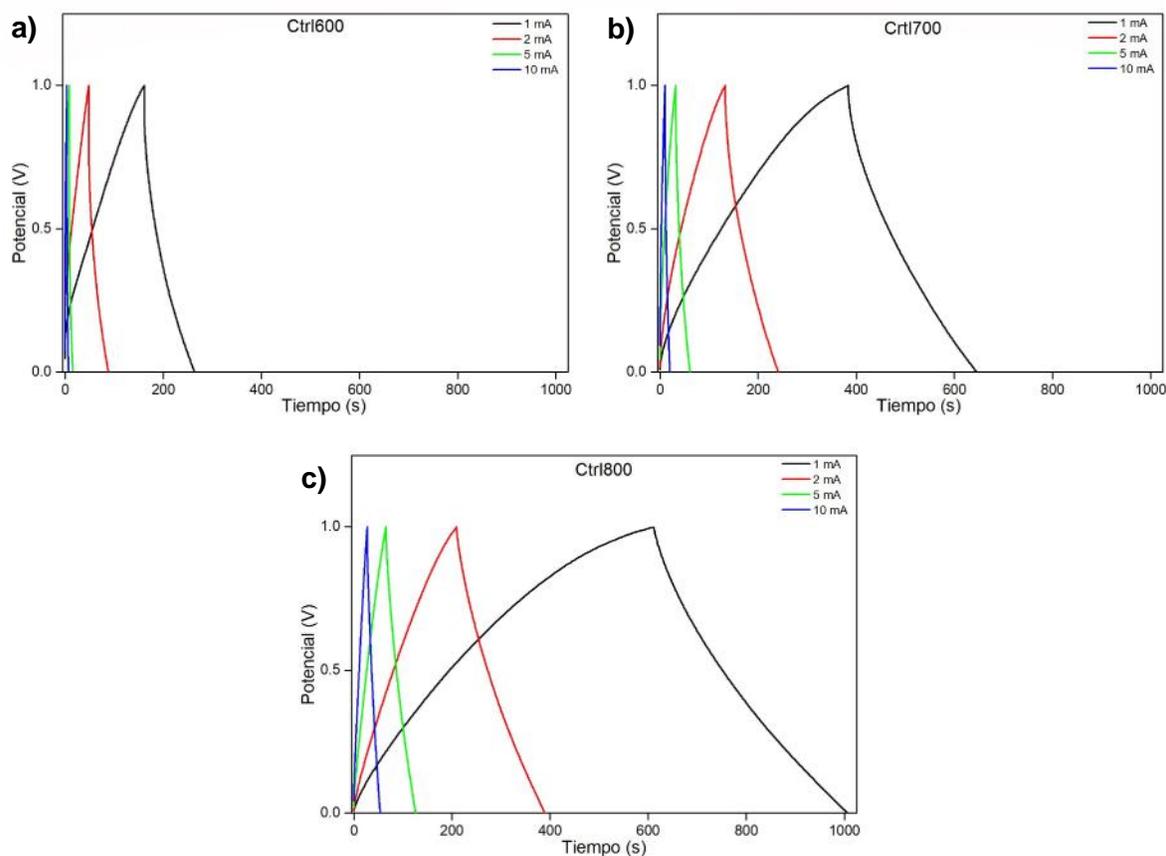


Figura 3. 12 Últimos ciclos de carga y descarga de los materiales de carbón sin modificar a distintas intensidades de corriente (1, 2, 5 y 10 mA) en celda de dos electrodos en 2M H₂SO₄: a) Ctrl600, b) Ctrl700 y c) Ctrl800.

En la Figura 3.13 se presentan los carbones tratados con KOH (KOH600, KOH700 y KOH800). En los tres casos también se observa que el tiempo del ciclo de carga y descarga disminuye al aumentar la corriente. Se observa que los ciclos de los carbones tratados con KOH aumentaron su duración con respecto a los ciclos de los carbones sin modificar. Se observa un ciclo completo de hasta 3747 s para KOH600, seguido de 3624 y 3292 para KOH700, y KOH800, respectivamente. A diferencia de los carbones sin modificar, el carbón a menor temperatura (KOH600) presenta el ciclo con mayor duración.

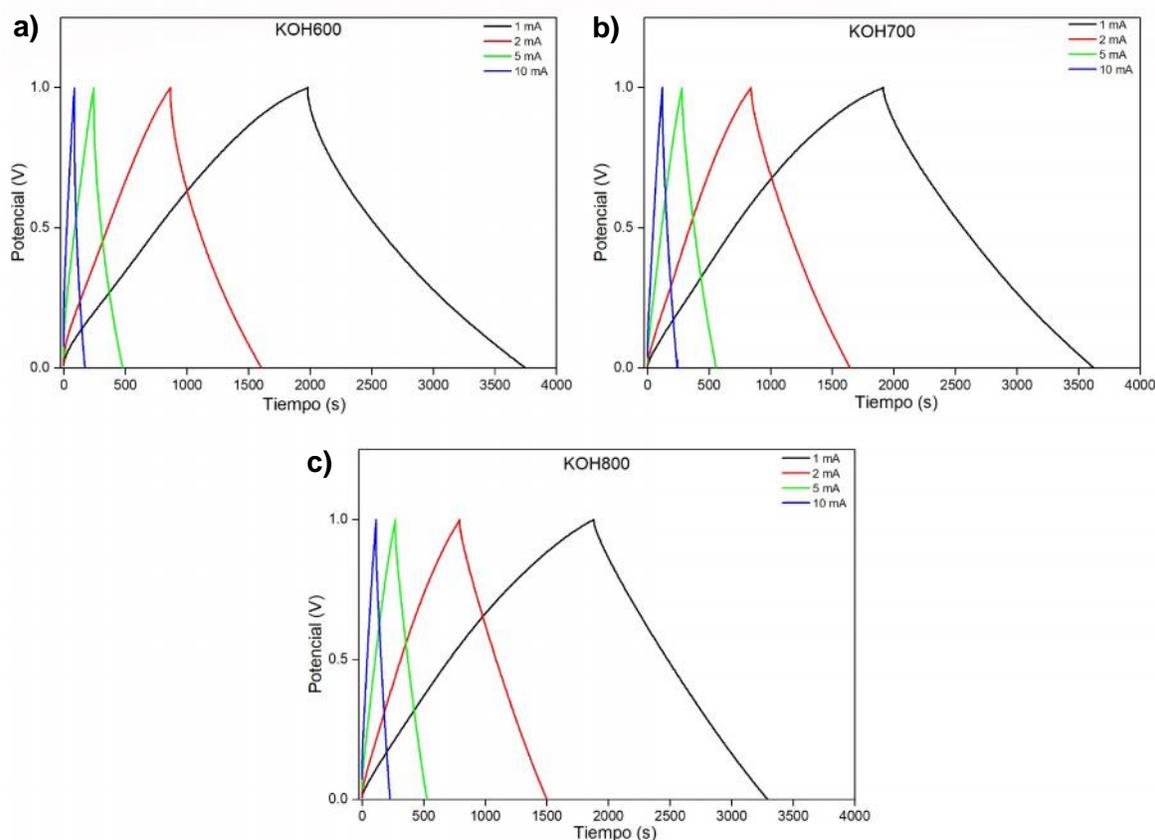


Figura 3. 13 Últimos ciclos de carga y descarga de los materiales de carbón tratados con KOH a distintas intensidades de corriente (1, 2, 5 y 10 mA) en celda de dos electrodos en 2M H₂SO₄: a) KOH600, b) KOH700 y c) KOH800.

En la Figura 3.14 se presentan los carbones tratados con NaOH (NaOH600, NaOH700 y NaOH800). Se observa nuevamente que en los tres casos, el tiempo del ciclo de carga y descarga disminuye al aumentar la corriente. Coincidiendo con los carbones sin modificar, el tiempo de los ciclos incrementa a mayores temperaturas de pirólisis,

alcanzando un tiempo ciclo completo de hasta 2363 s para NaOH600, seguido de 2823 s para NaOH700 y de 3145 s para NaOH800. Los ciclos disminuyeron su duración con respecto a los ciclos de los carbones tratados con KOH.

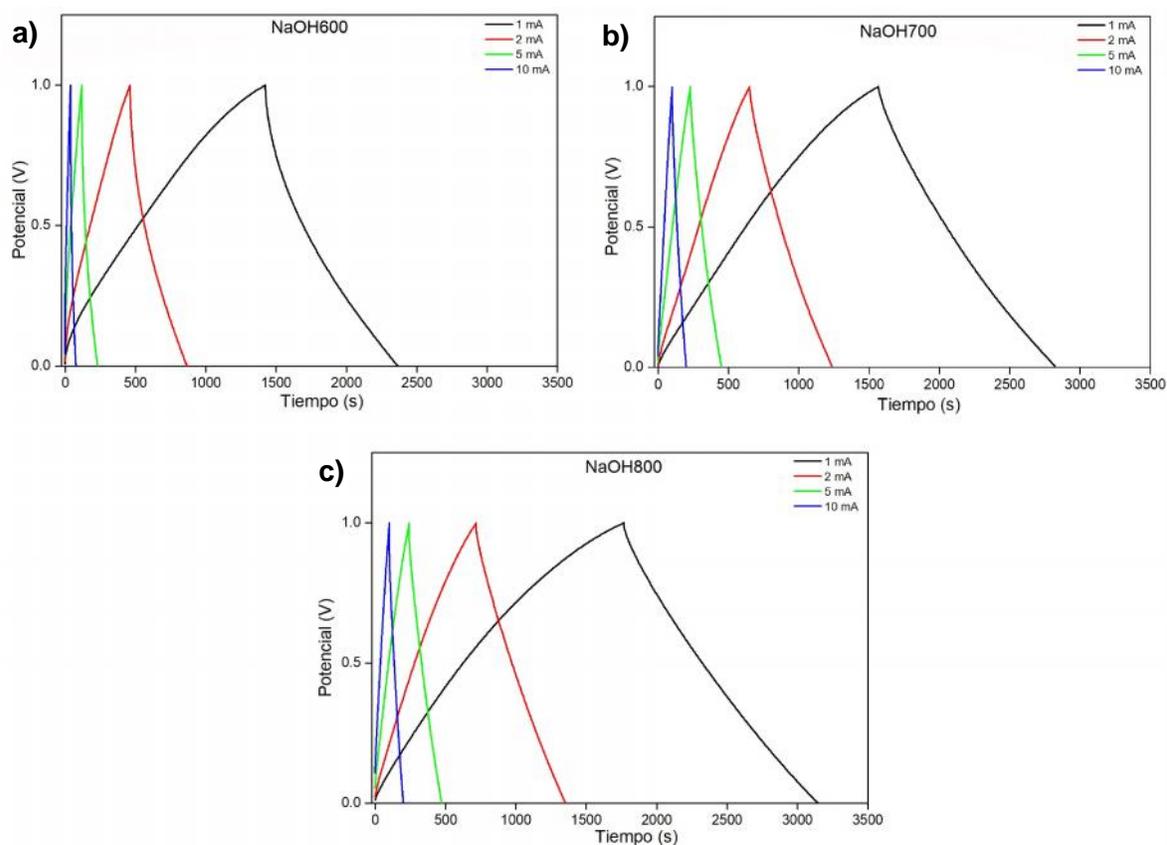


Figura 3. 14 Últimos ciclos de carga y descarga de los materiales de carbón tratados con NaOH a distintas intensidades de corriente (1, 2, 5 y 10 mA) en celda de dos electrodos en 2M H₂SO₄: a) NaOH600, b) NaOH700 y c) NaOH800.

En la Figura 3.15 se presentan los carbones tratados con la mezcla MixOH (MixOH600, MixOH700 y MixOH800). Igual que en todos los casos, se observa que el tiempo del ciclo de carga y descarga disminuye al aumentar la corriente en los tres carbones. 4614 s para MixOH600, seguido de 3888 s para MixOH700 y de 3261 s para MixOH800. Los ciclos incrementaron su duración con respecto a los ciclos de todos los demás carbones. Coincidiendo con los carbones obtenidos con KOH la duración de los ciclos disminuye con el incremento de temperatura de pirolisis siendo MixOH600 el carbón que presenta el ciclo con mayor duración.

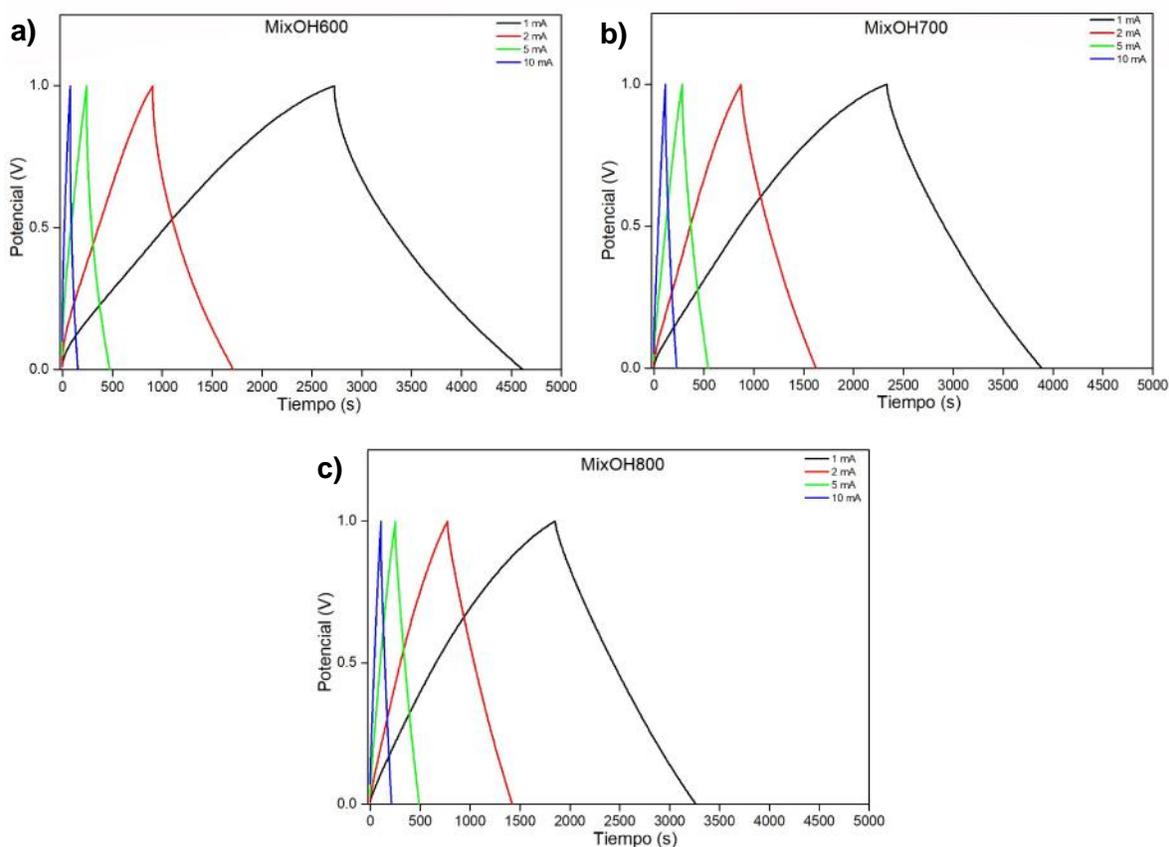


Figura 3. 15 Últimos ciclos de carga y descarga de los materiales de carbón obtenidos empleando la mezcla de NaOH y KOH (50:50 % v/v) a distintas intensidades de corriente (1, 2, 5 y 10 mA) en celda de dos electrodos en 2M H₂SO₄: a) MixOH600, b) MixOH700 y c) MixOH800.

No se observan mecanismos de pseudocapacitancia en las curvas, lo que está en concordancia con lo obtenido en la voltametría cíclica, con el análisis elemental y con el FT-IR en donde se observa que hay presencia de grupos funcionales pero la intensidad de los picos es pequeña; sugiriendo que dichos grupos no contribuyen a la capacitancia de manera significativa.

En la Figura 3.16 se observa el efecto de la temperatura de obtención y el comportamiento capacitivo de los dispositivos simétricos empleando como electrodos los carbones modificados y sin modificar a una intensidad de corriente de 1 mA. Se observa que MixOH600 presenta el mayor tiempo de carga-descarga, seguida de KOH600, mientras que Ctrl600 posee el menor tiempo. A pesar de que KOH600 presentó la mayor

capacitancia, las curvas de los materiales a 600 °C y sus respectivas capacitancias sugieren que el peor desempeño electroquímico lo poseen los materiales a 600 °C [109]. Estas curvas son comparables a las que obtuvo Hui *et al.* ya que no presentan distorsiones que indiquen contribución pseudocapacitiva, además tienen una forma similar a las presentadas en este trabajo [73]; esto demuestra una buena reversibilidad electroquímica [160].

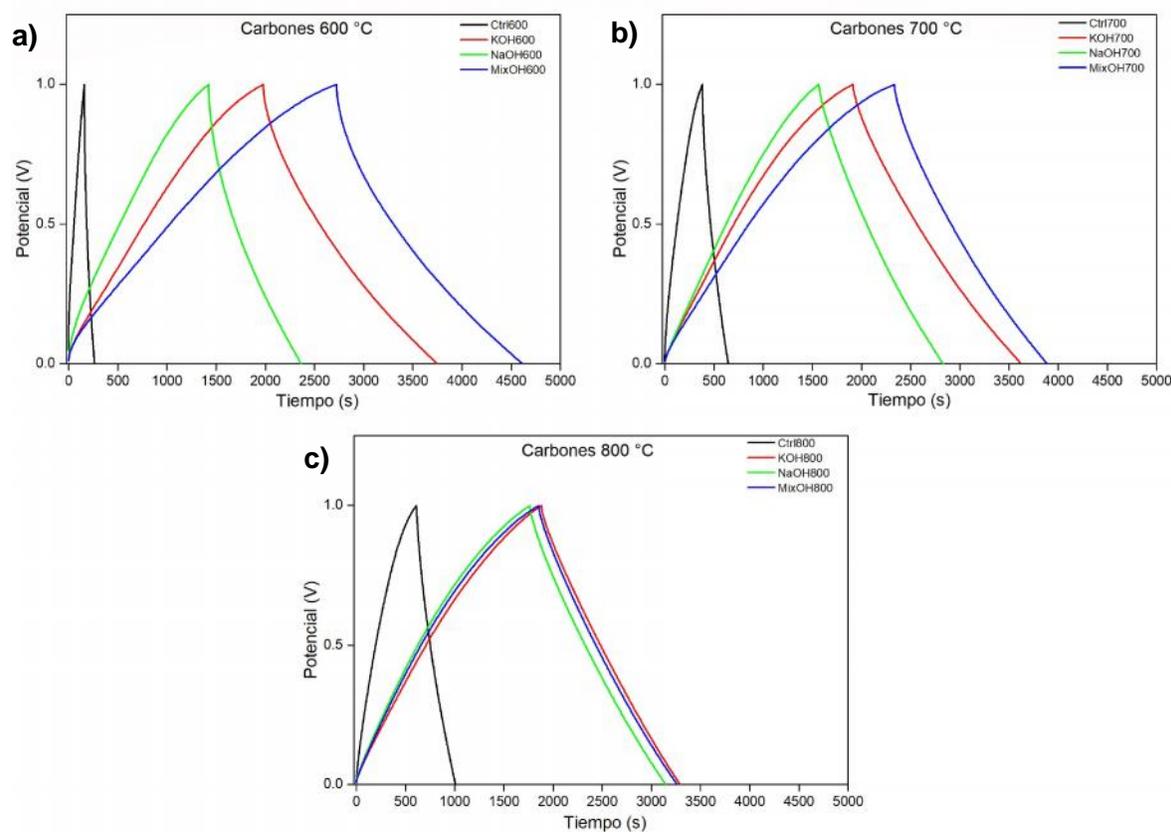


Figura 3. 16 Evaluación del efecto de la temperatura de pirolisis en los carbones obtenidos respecto al comportamiento capacitivo de los dispositivos simétricos a 1 mA en 2M H₂SO₄: a) Carbones 600 °C, b) Carbones 700 °C y c) Carbones 800 °C.

En la Figura 3.17 se observa la contribución de la temperatura empleada y el tipo de activador en los carbones obtenidos respecto a la duración de los últimos ciclos de carga y descarga de los dispositivos. Los dispositivos de los carbones modificados presentan ciclos de carga y descarga mayores que aquellos en los que se emplearon

carbones sin modificar. También puede observarse que la duración de los ciclos de carga y descarga son los modificados con la mezcla MixOH. De entre los materiales modificados con KOH y NaOH, KOH presentó mayor duración de los ciclos de carga y descarga, lo que está en concordancia con lo obtenido por Peng *et al.* quienes aseguran que dicho tratamiento mejora el rendimiento de los carbones [109] y por Roldán *et al.* quienes obtuvieron mejores resultados con KOH que con NaOH [70].

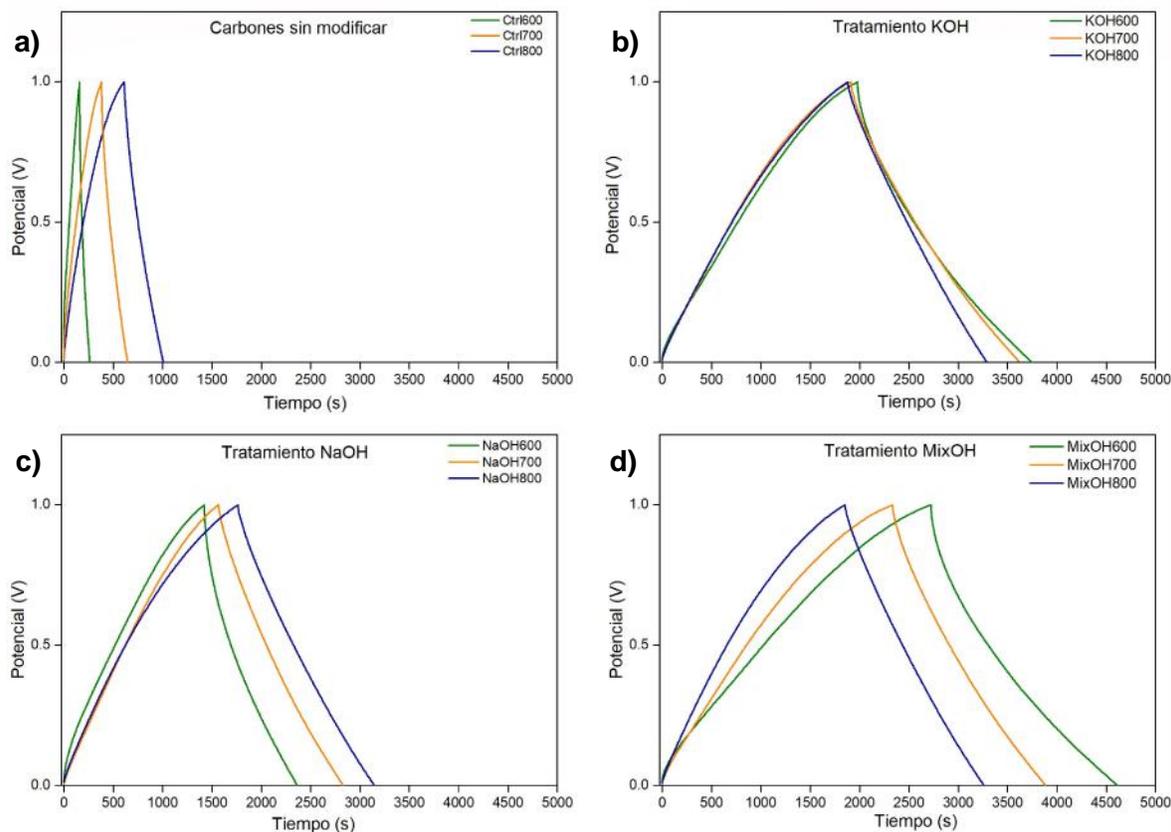


Figura 3. 17 Evaluación del efecto de los métodos de activación de los carbones obtenidos respecto al comportamiento capacitivo de los dispositivos simétricos a 1 mA en 2M H₂SO₄: a) Carbones sin modificar, b) Tratamiento KOH, c) Tratamiento NaOH y d) Tratamiento MixOH.

En la Figura 3.18 se observan los valores de capacitancia específica calculados con la ecuación 1.3 (capítulo II) para todos los dispositivos obtenidos empleando la Ecuación 1.1 (capítulo II). El mayor valor a 1 mA lo presenta el dispositivo KOH600 con 59.57 F g⁻¹, sin embargo al aumentar la densidad de corriente se pierde casi la mitad de la

capacitancia específica al llegar a 10 mA, esto sugiere un comportamiento inestable de dicho material con respecto a los otros. Roldán *et al.* demostró que existe una dependencia entre la capacitancia y la densidad de corriente pues al aumentar la densidad, la capacitancia disminuye [70] lo que concuerda con lo obtenido en este estudio y por Peng *et al.* [109]. Dichos resultados son consistentes con los resultados de voltamperometría cíclica.

El dispositivo en donde se empleó KOH700 presenta un valor de capacitancia específica muy cercano a KOH600 a 1 mA (58.59 F g^{-1}), sin embargo a 10 mA muestra el valor más alto de capacitancia (42.39 F g^{-1}) y una mejor retención de la misma que los otros materiales. Peng *et al.* obtuvieron capacitancias que van desde los 275 a 330 F g^{-1} que en comparación a los obtenidos en este estudio son muy altas debiéndose a que las condiciones experimentales fueron diferentes pues su tiempo de residencia en la pirolisis fue de 2 h [109] y se ha demostrado que este es un factor de alto impacto para las propiedades de los materiales. Lo que si concuerda con ellos es que hay una desproporción entre las áreas superficiales y las capacitancias, pues a excepción de KOH700 que presento la segunda mayor área superficial, los demás materiales con mayores áreas no resultaron tener el mejor valor de capacitancia y lo atribuyen a que no todos los poros son efectivos en la acumulación de carga [109]. Los dispositivos en donde se emplearon los materiales modificados con MixOH presentaron mayores valores de capacitancia específica que los modificados con NaOH, lo que es consistente con la voltamperometría cíclica.

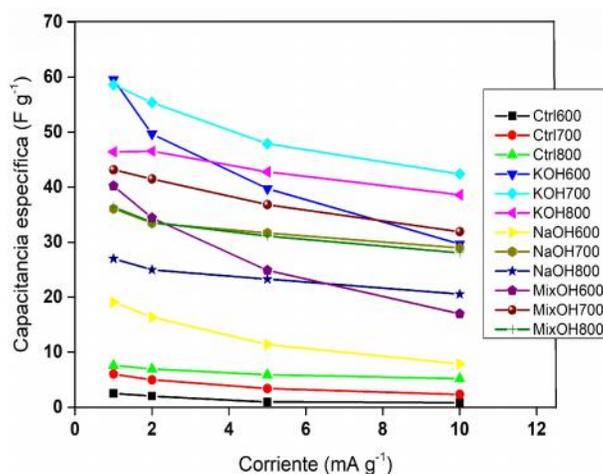


Figura 3. 18 Capacitancia específica de los dispositivos simétricos en 2M H₂SO₄ obtenidos a corriente constante y a diferentes intensidades de corriente (1, 2, 5 y 10 mA).

En la Figura 3.19 se presenta la ERS en las celdas que fue calculada con la ecuación 1.2 (capítulo II), se observa que a 1 mA todos los dispositivos presentan sus mayores valores de ERS que disminuyen al aumentar la intensidad de corriente. El dispositivo con el valor más alto de ERS fue en el que se empleó un carbón sin modificar (Ctrl600) mientras que el valor más bajo lo presentó el dispositivo NaOH700. El dispositivo NaOH800 presenta valores de ERS estables desde 1 mA hasta 10 mA.

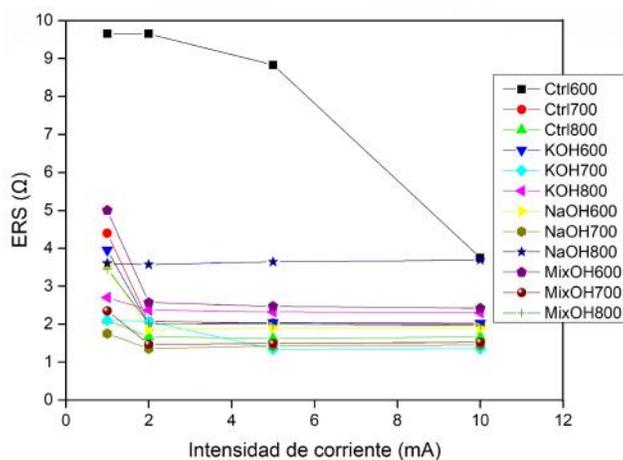


Figura 3. 19 ERS de los dispositivos simétricos en 2M H₂SO₄ obtenidos a corriente constante a 4 intensidades de corriente (1, 2, 5 y 10 mA).

3.4.3 Impedancia electroquímica

En la Figura 3.20 se presentan los diagramas de Nyquist de los distintos materiales agrupados por temperatura. Se observa que todos los espectros de impedancia mantienen la misma forma, un semicírculo a altas frecuencias y una pendiente a bajas frecuencias. La Figura 3.20 (a) corresponde a los carbones 600 °C donde la intersección de los espectros de impedancia con el eje real Z' representa la resistencia al electrolito, las resistencias van de 0.86 a 2.38 Ω, donde Ctrl600 tiene la menor resistencia. En la Figura 3.20 (b) se observan los carbones a 700 °C, las resistencias están en un rango de 0.82 a 1.79 Ω donde MixOH700 presenta la menor de las resistencias. En la Figura 3.20 (c) se presentan los carbones a 800 °C; la resistencia del electrolito va de 0.89 a 1.38 Ω donde Ctrl800 y KOH800 tienen el mismo valor de 0.89

. Los espectros de impedancia en materiales activados a menor temperatura muestran un semicírculo más largo lo cual está relacionado a la resistencia intrínseca del material. Los materiales con el semicírculo más pequeño son los activados a 800 °C sugiriendo que la temperatura disminuye dicha resistencia y esto va acorde con las micrografías SEM en la que se observa que estos materiales presentan diversidad de poros lo que facilita los procesos de transferencia de carga. El tratamiento que produce que los materiales presenten mayor resistencia al electrolito es MixOH ya que MixOH600 presentó el mayor valor (2.38 Ω). Respecto a la transferencia de carga, el mayor valor fue el de Ctrl600 corroborando que el área superficial y la distribución de poros juegan un papel importante en la difusión y comportamiento electroquímico de los materiales de carbón [69]. Este resultado concuerda con lo observado en SEM para esta muestra, en donde se aprecia que la porosidad es menor comparada con la de los otros materiales.

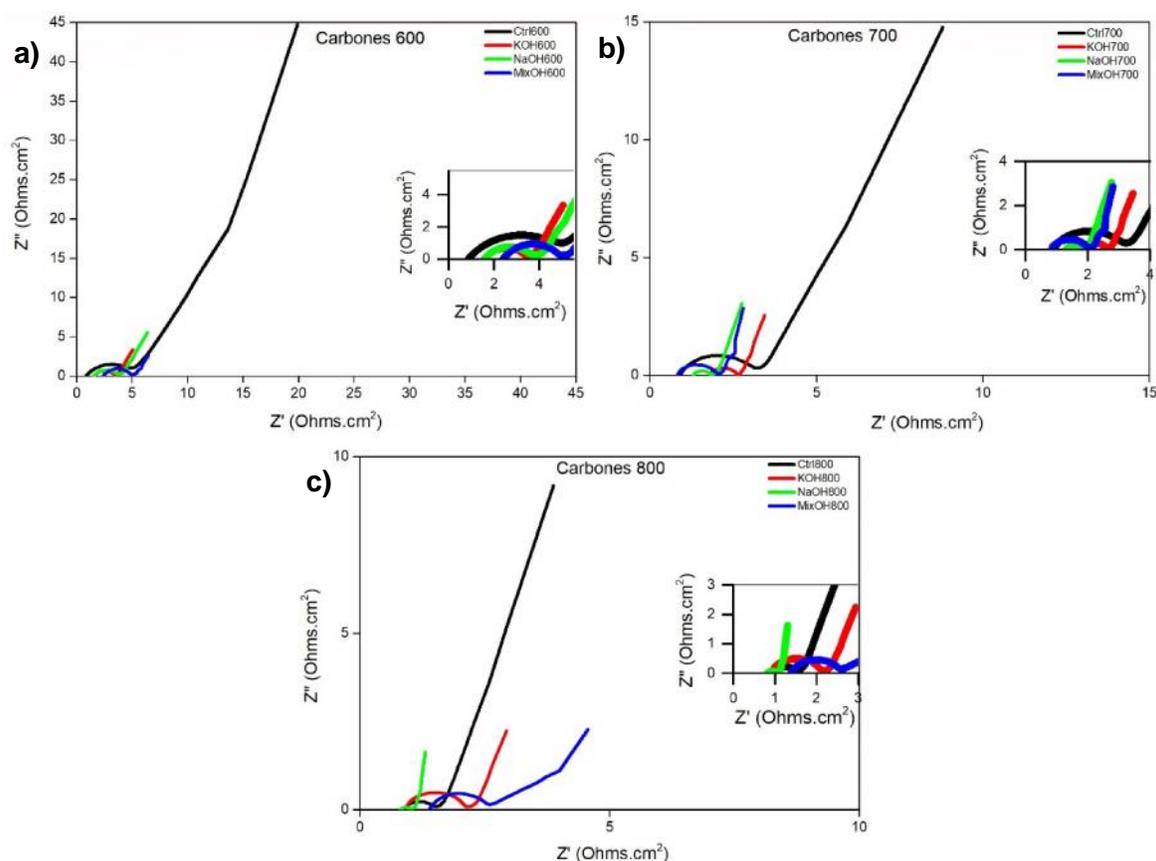


Figura 3. 20 Diagramas de Nyquist de los dispositivos simétricos en 2M H₂SO₄ agrupados por temperatura de obtención.

Se observa también que la inclinación de las pendientes sugiere que el comportamiento no es puramente capacitivo. Recientemente se ha sugerido que es necesario desarrollar materiales con una estructura que combine microporos estrechos con mesoporos para reducir la resistencia de los iones en la difusión y de esta manera aumentar la densidad de energía [158]. Los mesoporos podrían servir como canales para el suministro rápido de iones y la transferencia de electrones, reduciendo la resistencia mientras que los microporos pueden suministrar largas áreas superficiales para la adsorción de electrones [161, 162].

En la Tabla 3.7 se muestran los ajustes de los datos experimentales. El primer componente es R1 que corresponde a la resistencia de la solución, la resistencia intrínseca del material y la resistencia por contacto del material y el colector; el segundo componente es un CPE1 (elemento de fase constante) que se debe a la contribución de la doble capa electroquímica entre la interfase electrodo/electrolito ; el tercer componente es R2 que está conectada en paralelo con CPE1, R2 corresponde a la resistencia de transferencia de carga a través del material y el cuarto elemento corresponde a CPE2 que corresponde a los efectos de la difusión en el electrodo [116]. La mayor resistencia la presentó Ctrl600 lo que concuerda con los ciclos de carga y descarga. En general, los materiales a 600 °C presentaron los mayores valores de ERS concordando con los ciclos de carga y descarga; además, estos materiales tuvieron los menores valores de área superficial y se observó en SEM que estos materiales presentan menor porosidad desarrollada que los demás materiales.

La capacitancia específica no sólo depende de las propiedades del carbón por lo que otros factores pueden estar afectando el comportamiento de los materiales. La capacitancia específica también está ligada a la conductividad eléctrica, a la difusión del electrolito en los poros y a las propiedades del electrolito (principalmente conductividad iónica y tamaño de los iones solvatados) [163].

Tabla 3. 7 Valores obtenidos a partir de los ajustes de circuitos equivalentes.

Muestra	Elemento					ERS (R1+R2) (Ohms)
	Resistencia 1 (Ohm)	CPE 1 (F)	Resistencia 2 (Ohm)	CPE 2 (F)	χ^2	
Ctrl600	0.85	6.20 e-3	4.53	0.03	0.05	5.38
KOH600	1.60	0.32 e-3	1.96	0.38	9 e-3	3.56
NaOH600	1.56	0.47 e-3	2.32	0.23	0.02	3.88
MixOH600	2.39	0.35 e-3	2.66	0.48	0.01	5.05
Ctrl700	0.89	0.21 e-3	2.34	0.09	0.07	3.23
ecKOH700	1.78	0.30 e-3	0.89	0.56	0.01	2.67
NaOH700	1.25	1.95 e-3	0.68	0.47	0.01	1.93
MixOH700	0.81	0.20 e-3	1.26	0.5	0.06	2.07
Ctrl800	0.91	0.15 e-3	0.64	0.15	0.17	1.55
KOH800	0.89	0.15 e-3	1.29	0.62	0.01	2.18
NaOH800	0.80	4.54 e-3	0.25	0.93	0.02	1.05
MixOH800	1.39	0.12 e-3	1.12	0.39	0.03	2.51

CONCLUSIONES

El bagazo presenta 4 etapas de descomposición térmica: a 60 °C evaporación de agua, en el rango de 213-732 °C descomposición de la hemicelulosa, a 373 °C descomposición de la celulosa y a 511 °C la de la lignina.

El análisis elemental mostro que el contenido de hidrogeno es menor que el de carbono, se observó que existe una disminución tanto de hidrógeno como de oxígeno al aumentar la temperatura. El tratamiento con mayor disminución de hidrogeno y oxígeno fue MixOH mientras que KOH700 presente mayor contenido tanto de hidrógeno como de oxígeno que la muestra NaOH700. El carbono es el elemento más abundante en los materiales donde KOH700 presentó el mayor porcentaje del mismo. Finalmente se observó que el nitrógeno como gas de arrastre se impregna en el material y aumenta con el incremento de temperatura.

Mediante FT-IR se encontró la presencia de los grupos O-H, C-H, CH₂, CH₃, C-N, C-O, C=O, N-H, C-Br, C-Cl, C-F, C-C, C=C y la vibración del anillo aromático. Con el aumento de temperatura se observa que los grupos O-H, C-H y CH₃ se mantienen a pesar del decremento continuo en la intensidad de sus bandas incluido el grupo C-O. Se observó la presencia de tres estiramientos de grupos funcionales con nitrógeno, lo que concuerda con la presencia de este elemento en el análisis elemental. El contenido de grupos funcionales de los materiales de carbón varía según el método y condición de preparación utilizada. En términos generales, los materiales preparados a menores temperaturas presentan un mayor contenido de grupos. Los resultados obtenidos tanto en el análisis elemental como en FT-IR mostraron que la cantidad de oxígeno decreció con el aumento de temperatura, por lo que se concluye que la temperatura es uno de los factores más importantes para la existencia o ausencia de dichos grupos; la cantidad de grupos oxigenados fue mínima a la esperada.

Mediante espectroscopia Raman se demostró la presencia de las bandas D y G, así como la aparición de la banda de segundo orden 2D en las muestras KOH800 y MixOH800. Se determinó el grado de desorden mediante el coeficiente de intensidad I_D/I_G el cual aumenta como consecuencia del incremento de temperatura, sin importar el tratamiento químico empleado; el material que tiene mayor grado de desorden de todos los materiales es Ctrl800; el material que tiene mayor grado de desorden fue Ctrl800 seguido de Ctrl600.

El tratamiento químico que muestra mayor coeficiente de desorden es NaOH. Dichos valores corroboran que las propiedades del carbón activado son dependientes de la temperatura. Existen desplazamientos de las bandas D y G debidas a los cambios estructurales por el aumento de la temperatura.

Los materiales de carbón obtenidos presentan un amplio rango de áreas superficiales que dependen del hidróxido y la temperatura final empleada. Se observó que el área superficial incrementa con el aumento de la temperatura; los materiales que mostraron mayor área superficial fueron aquellos tratados con KOH. La mayor área superficial fue de 1140.96 m²/g que se obtuvo con KOH800, por lo tanto, KOH es mejor tratamiento químico para el desarrollo de área superficial. La combinación más efectiva para activar un carbón es 800 °C usando KOH pues es la que genera mayor área superficial.

Por medio de SEM se observó el desarrollo de la porosidad en las muestras, así como el aumento de la cantidad de poros y la distribución de los mismos. Se observó que las muestras tratadas con KOH presentaron mayores cambios estructurales.

Mediante voltamperometría cíclica se determinó que el dispositivo KOH600 presentó el mayor valor de capacitancia específica (47.29 F g⁻¹) a 2 mV/s; en general el tratamiento químico que presentó los valores más altos para capacitancia específica fue el de KOH, corroborando la correlación de este hidróxido con el aumento de porosidad y a su vez con la capacitancia.

En los los ciclos de carga y descarga a 1 mA el material que mayor capacitancia obtuvo fue KOH600 con (59.57 F g⁻¹) a pesar de no ser el de mayor área superficial. Se observó que la capacitancia decrece con el aumento de temperatura así como con el aumento de la densidad de corriente para todos los materiales.

Se demostró que es posible obtener materiales con altas áreas superficiales mediante pirolisis lenta y activación química en un solo paso. Estos materiales cuentan con potencial para ser aplicados como material activo en supercapacitores.

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. Kötz R; Carlen M, Principles and applications of electrochemical capacitors, *Electrochim. Acta* 15, 2483-2498, 2000.
- [2]. Miller J M, Ultracapacitor Efficiency under Constant Power Conditions: Prospects for Lithium Battery plus Ultracapacitor Hybrid Energy Storage Systems en 3rd International Symposium on Large Ultracapacitor Technology and Application, UCAP, Advanced Automotive Battery Conference, AABC, California, 2007.
- [3]. Roldán S M, Supercondensadores basados en electrolitos redox activos, Tesis de doctorado, Universidad de Oviedo, España, 2014.
- [4]. Lozano-Castello D; Cazorla-Amorós D; Linares-Solano A; Shiraishi S; Kurihara H; Oya A, Influence of pore structure and surface chemistry on electric double layer capacitance in non-aqueous electrolyte, *Carbon* 9, 1765-1775, 2003.
- [5]. Linares-Solano A; Lillo-Ródenas M; Marco-Lozar J P; Kunowsky M; Romero-Anaya A J, NaOH and KOH for preparing activated carbons used in energy and environmental applications, *Int. J. Energy Environ.* 4, 355, 2012.
- [6]. Nieto-Delgado C; Terrones M; Rangel-Mendez J, Development of highly microporous activated carbon from the alcoholic beverage industry organic by-products, *Biomass Bioenergy* 1, 103-112, 2011.
- [7]. Ucar S; Ozkan A R, Characterization of products from the pyrolysis of rapeseed oil cake, *Bioresour. Technol.*, 18, 8771-8776, 2008.
- [8]. Yang H; Yan R; Chen H; Lee D H; Zheng C, Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, *Fuel* 12, 1781-1788, 2007.
- [9]. Raveendran K; Ganesh A; Khilar K C, Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components, *Fuel* 8, 987-998, 1996.
- [10]. Mohan D; Pittman C U; Steele P H, Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review, *Energy Fuels* 3, 848-889, 2006.
- [11]. López-Alvarez A; Díaz-Pérez A L; Sosa-Aguirre C; Macías-Rodríguez L; Campos-García J, Ethanol yield and volatile compound content in fermentation of agave must by *Kluyveromyces marxianus* UMPe-1 comparing with *Saccharomyces cerevisiae* baker's yeast used in tequila production, *J. Biosci Bioeng.* 5, 614-618, 2012.

- [12]. Hidalgo-Reyes M; Caballero-Caballero M; Hernández-Gómez L H; Urriolagoitia-Calderón G, Chemical and morphological characterization of *Agave angustifolia* bagasse fibers, *Bot. Sci.* 4, 807-817, 2015.
- [13]. Chairez-Aquino J; Enríquez-del-Valle J R; Ruíz-Luna J; Campos-Ángeles G V; Martínez-García R, Uso del bagazo de *Agave spp.* y hojas de maíz para cultivar *Pleurotus ostreatus*, *Rev. Mex. Agroecosistemas* 1, 23-28, 2015.
- [14]. Group T F, *World Activated Carbon. Industry Study with Forecasts to 2010 & 2015, Indutry Market Research for business leaders, strategists, decision makers*, The Freedonia Group, Cleveland, 2006, 1-339.
- [15]. Demirba A, Global renewable energy resources, *Energy sources* 8, 779-792, 2006.
- [16]. Zhang Q; Chang J; Wang T; Xu Y, Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research, *Energy Convers. Manag.* 1, 87-92, 2007.
- [17]. Demirbas M F; Balat M; Balat H, Potential contribution of biomass to the sustainable energy development, *Energy Convers. Manag.*, 7, 1746-1760, 2009.
- [18]. Sharma A; Pareek V; Zhang D, Biomass pyrolysis—a review of modelling, process parameters and catalytic studies, *Renew. Sust. Erg. Rev.* 50,1081-1096, 2015.
- [19]. Strezov V; Patterson M; Zymła V; Fisher K; Evans T J; Nelson P F, Fundamental aspects of biomass carbonisation, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 1, 91-100, 2007.
- [20]. McKendry P, Energy production from biomass (part 1): overview of biomass, *Bioresour. Technol.* 1, 37-46, 2002.
- [21]. McKendry P, Energy production from biomass (part 2): conversion technologies, *Bioresour. Technol.* 1, 47-54, 2002.
- [22]. Santamarta J. Las Energías Renovables son el Futuro. Fecha de acceso 10 abril 2016 del sitio web de nodo 50:
<http://www.nodo50.org/worldwatch/ww/pdf/Renovables.pdf>.
- [23]. Waldron K W; Parker M; Smith A C, Plant cell walls and food quality, *Comp. Rev. Food. Sci. Food. Safety Ens.* 4, 128-146, 2003.
- [24]. Rubin E M, Genomics of cellulosic biofuels, *Nature* 7206, 841-845, 2008.

- [25]. Adesoganl A; Givensz D; Owen E, en *Field and laboratory methods for grassland and animal production research*, Sung C R, Ed.;CABI publishing, Reino Unido, 2000, 263-278.
- [26]. Gardner P T; Wood T J; Chesson A; Stuchbury T, Effect of degradation on the porosity and surface area of forage cell walls of differing lignin content, *J. Sci. Food Agric. 1*, 11-18, 1999.
- [27]. Laine C, Structures of hemicelluloses and pectins in wood and pulp, PhD Thesis, Helsinki University of Technology, Finlandia, 2005.
- [28]. Sederoff R R; MacKay J J; Ralph J; Hatfield R D, Unexpected variation in lignin, *Curr. Opin. Plant. Biol. 2*, 145-152, 1999.
- [29]. Xu F, Structure, ultrastructure, and chemical composition en *Cereal straw as a resource of sustainable biomaterials and biofuels: chemistry, extractives, lignins, hemicelluloses and cellulose*, Sun RC, Ed.; Elsevier, The Great Britain, 2010, 9-47.
- [30]. Carrott P; Carrott M R, Lignin—from natural adsorbent to activated carbon: A review, *Bioresour. Technol. 12*, 2301-2312, 2007.
- [31]. García A, Los agaves de México, *Ciencias 087*, 14-23, 2007.
- [32]. Christopher L P; Yao B; Ji Y, Lignin biodegradation with laccase-mediator systems, *Front. Energy Res. 2*, 1-13, 2014.
- [33]. Toledo A A A; Valdés M T V; Santiago J R, *Las plantas de la región de Zapotitlán Salinas, Puebla*, Instituto Nacional de Ecología, México, 2001, 8-72.
- [34]. García-Herrera E J; Méndez-Gallegos S; Talavera-Magaña D, El genero Agave spp. en México: principales usos de importancia socioeconómica y agroecológica, *RESPYN 5*, 109-129, 2010.
- [35]. Colunga-GarcíaMarín P; Zizumbo-Villareal D; Martínez T, Tradiciones en el aprovechamiento de los agaves mexicanos: una aportación a la protección legal y conservación de su diversidad biológica y cultural, en *En lo Ancestral hay Futuro: del Tequila, los Mezcales y otros Agaves*, Colunga-García Marín P, Larqué A, Eguiarte L y Zizumbo-Villarreal D, Ed.; CICY-CONACYT-CONABIO-INE., México, 2007, 229-248.
- [36]. CRM. Consejo Regulador del Mezcal Informe 2017. Fecha de acceso 25 de abril de 2017, del sitio web del Consejo Regulador del Mezcal de México: http://www.crm.org.mx/PDF/INF_ACTIVIDADES/INFORME2016.pdf.

- [37]. Vargas J E; Giraldo L; Moreno J C, Obtención y caracterización de carbones activados a partir de semillas de *Mucuna* sp, *Rev. Colomb. Quim.* 1, 67-77, 2008.
- [38]. Arzate-Fernández A M; Piña-Escutia J L; Norman-Mondragón T H; Reyes-Díaz J I; Guevara-Suárez K L; Vázquez-García L M, Regeneración de agave mezcalero (*Agave angustifolia* HAW.) a partir de embriones somáticos encapsulados, *Rev. Fitotec. Mex.* 4, 359-366, 2016.
- [39]. Vázquez-García J; Cházaro-Basáñez M; Hernández-Vera G; Vargas-Rodríguez Y; Zamora-Tavares M, Taxonomía del género *Agave* (Agavaceae) en el occidente de México: una panorámica preliminar en *Agaves del Occidente de México*, Vázquez-García JA, Cházaro MJ, Hernández G, Flores E, Vargas YL, Ed.; Universidad de Guadalajara, México, 2007, 145-191.
- [40]. Peña-Alvarez A; Diaz L; Medina A; Labastida C; Capella S; Vera L E, Characterization of three *Agave* species by gas chromatography and solid-phase microextraction–gas chromatography–mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* 1, 131-136, 2004.
- [41]. Chávez R. Política Ambiental Prevención y Gestión Integral de Residuos 2013-2018. Fecha de acceso 14 de octubre de 2016, del sitio web de SEMARNAT de México:
http://www.ambientalex.info/infoCT/prevencion_gestion_integral_residuos_m.pdf.
- [42]. Delfín-Alcalá I; Durán-de-Bazúa C, Biodegradación de residuos urbanos lignocelulósicos por *Pleurotus*, *Rev. Int. Contam. Ambient.* 1, 37-45, 2003.
- [43]. Silva G M, Valorización de diferentes cultivos lignocelulosicos para la fabricación de pasta de papel: Caracterización química, modificación estructural de sus constituyentes orgánicos durante los procesos de cocción y BL, Tesis de doctorado, Universidad de Sevilla, España, 2010.
- [44]. Íñiguez G; Acosta N; Martínez L; Parra J; González O, Utilización de subproductos de la industria tequilera. Parte 7. Compostaje de bagazo de agave y vinazas tequileras, *Rev. Int. Contam. Ambie.* 1, 37-50, 2005.
- [45]. Nieto C, Production of Activated Carbon from *Agave salmiana* Bagasse and its Modification to Remove Arsenic from Water, Ph D Thesis, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C. (IPICYT), México, 2010.
- [46]. Libra J A; Ro K S; Kammann C; Funke A; Berge N D; Neubauer Y; Titirici M-M; Fühner C; Bens O; Kern J, Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a

- comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis, *Biofuels* 1, 71-106, 2011.
- [47]. Romero-Anaya A; Molina A; Garcia P; Ruiz-Colorado A; Linares-Solano A; de Lecea C S-M, Phosphoric acid activation of recalcitrant biomass originated in ethanol production from banana plants, *Biomass Bioenergy* 3, 1196-1204, 2011.
- [48]. Sullivan A; Ball R, Thermal decomposition and combustion chemistry of cellulosic biomass, *Atmos. Environ.* 47, 133-141, 2012.
- [49]. Xiao G; Ni M-j; Huang H; Chi Y; Xiao R; Zhong Z-p; Cen K-f, Fluidized-bed pyrolysis of waste bamboo, *J. Zhejiang Univ. Sci. A* 9,1495-1499, 2007.
- [50]. Gómez A, Wolfgang K, Rincón S, *Pirólisis de biomasa: cuesco de palma de aceite*, Kassel University press, Alemania, 2008, 1-111.
- [51]. Maschio G; Koufopoulos C; Lucchesi A, Pyrolysis, a promising route for biomass utilization, *Bioresour. Technol.* 3, 219-231, 1992.
- [52]. Onay O; Kockar O M, Slow, fast and flash pyrolysis of rapeseed, *Renew. Energy* 15, 2417-2433, 2003.
- [53]. Waheed Q M; Nahil M A; Williams P T, Pyrolysis of waste biomass: investigation of fast pyrolysis and slow pyrolysis process conditions on product yield and gas composition, *J. Energy Inst.*, 4, 233-241, 2013.
- [54]. El-barbary M H; Steele P H; Ingram L, Characterization of fast pyrolysis bio-oils produced from pretreated pine wood, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 1-3, 3-13, 2009.
- [55]. Kaushal P; Abedi J, A simplified model for biomass pyrolysis in a fluidized bed reactor, *J. Ind. Eng. Chem.* 5, 748-755, 2010.
- [56]. Bridgwater A, Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 1, 3-22, 1999.
- [57]. Sipilä K; Kuoppala E; Fagernäs L; Oasmaa A, Characterization of biomass-based flash pyrolysis oils, *Biomass Bioenergy* 2, 103-113, 1998.
- [58]. Becidan M; Skreiberg Ø; Hustad J E, Products distribution and gas release in pyrolysis of thermally thick biomass residues samples, *J. Anal Appl. Pyrolysis* 1, 207-213, 2007.
- [59]. Kim K H; Kim J-Y; Cho T-S; Choi J W, Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*), *Bioresour. Technol.* 118,158-162, 2012.

- [60]. Demirbas A, Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues, *J. Anal Appl. Pyrolysis* 2, 243-248, 2004.
- [61]. Mašek O; Brownsort P; Cross A; Sohi S, Influence of production conditions on the yield and environmental stability of biochar, *Fuel* 103, 151-155, 2013.
- [62]. Paris O; Zollfrank C; Zickler G A, Decomposition and carbonisation of wood biopolymers—a microstructural study of softwood pyrolysis, *Carbon*, 1, 53-66, 2005.
- [63]. Parfen'eva L; Orlova T; Kartenko N; Sharenkova N; Smirnov B; Smirnov I; Misiorek H; Jezowski A; Wilkes T; Faber K, Thermal conductivity of high-porosity biocarbon preforms of beech wood, *Phys. Solid Stat.* 6, 1115-1122, 2010.
- [64]. Young D M; Crowell A D, *Physical adsorption of gases*, Butterworths, Londres, 1962, 1-406.
- [65]. Hussein M Z B; Rahman M B B A; Yahaya A H; Hin T-Y Y; Ahmad N, Oil palm trunk as a raw material for activated carbon production, *J. Porous Mater.* 4, 327-334, 2001.
- [66]. Greenwood N N; Earnshaw A, *Chemistry of the Elements*, Elsevier Butterworth-Heinemann, Reino Unido, 2012, 1-1600.
- [67]. Lillo-Ródenas M; Cazorla-Amorós D; Linares-Solano A, Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: an insight into the chemical activation mechanism, *Carbon* 2, 267-275, 2003.
- [68]. Lillo-Ródenas M; Juan-Juan J; Cazorla-Amorós D; Linares-Solano A, About reactions occurring during chemical activation with hydroxides, *Carbon* 7, 1371-1375, 2004.
- [69]. Chang J; Gao Z; Wang X; Wu D; Xu F; Wang X; Guo Y; Jiang K, Activated porous carbon prepared from paulownia flower for high performance supercapacitor electrodes, *Electrochim. Acta* 115, 290-298, 2015.
- [70]. Roldán S; Villar I; Ruiz V; Blanco C; Granda M; Menéndez R; Santamaria R, Comparison between electrochemical capacitors based on NaOH-and KOH-activated carbons, *Energy Fuels* 6, 3422-3428, 2010.
- [71]. Tseng R-L, Mesopore control of high surface area NaOH-activated carbon, *J. Colloid Interface Sci.* 2, 494-502, 2006.
- [72]. Wei L; Yushin G, Nanostructured activated carbons from natural precursors for electrical double layer capacitors, *Nano Energy* 4, 552-565, 2012.

- [73]. Qu W-H; Xu Y-Y; Lu A-H; Zhang X-Q; Li W-C, Converting biowaste corncob residue into high value added porous carbon for supercapacitor electrodes, *Bioresour. Technol.* 189, 285-291, 2015.
- [74]. Stern O, The theory of the electrolytic double-layer, *Z. Elektrochem.* 508, 1014-1020, 1924.
- [75]. Frackowiak E; Beguin F, Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors, *Carbon* 6, 937-950, 2001.
- [76]. Pandolfo A; Hollenkamp A, Carbon properties and their role in supercapacitors, *J. Power Sources* 1, 11-27, 2006.
- [77]. Conway B E, Transition from “supercapacitor” to “battery” behavior in electrochemical energy storage, *J. Electrochem. Soc.* 6, 1539-1548, 1991.
- [78]. Fernández Pillado J, Almacenamiento termoquímico de energía basado en óxidos mixtos de manganeso y hierro: estudio experimental y simulación, Tesis de licenciatura, Universidad Rey Juan Carlos, España, 2013.
- [79]. Simon P; Gogotsi Y, Materials for electrochemical capacitors, *Nature materials* 11, 845-854, 2008.
- [80]. Lu M; Beguin F; Frackowiak E, *Supercapacitors: materials, systems and applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Alemania, 2013, 1-568.
- [81]. Yu A; Chabot V; Zhang J, *Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery: fundamentals and applications*, CRC Press Taylor & Francis Group, Estados Unidos de América, 2013, 1-344.
- [82]. Burke A, Ultracapacitors: why, how, and where is the technology, *J. Power Sources* 1, 37-50, 2000.
- [83]. McKeown D A; Hagans P L; Carette L P; Russell A E; Swider K E; Rolison D R, Structure of hydrous ruthenium oxides: implications for charge storage, *J. Phys. Chem. B* 23, 4825-4832, 1999.
- [84]. Castro E; Real S; Dick L P, Electrochemical characterization of porous nickel–cobalt oxide electrodes, *Int. J. Hydrogen Energy* 3, 255-261, 2004.
- [85]. Davies A; Yu A, Material advancements in supercapacitors: from activated carbon to carbon nanotube and graphene, *Can. J. Chem.* 6, 1342-1357, 2011.
- [86]. Sivakkumar S; Saraswathi R, Performance evaluation of poly (N-methylaniline) and polyisothianaphthene in charge-storage devices, *J. Power Sources* 2, 322-328, 2004.

- [87]. Lota K; Khomenko V; Frackowiak E, Capacitance properties of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)/carbon nanotubes composites, *J. Phys. Chem. Solids* 2, 295-301, 2004.
- [88]. Mastragostino M; Arbizzani C; Soavi F, Conducting polymers as electrode materials in supercapacitors, *Solid State Ion.* 3, 493-498, 2002.
- [89]. Prasad K R; Miura N, Polyaniline-MnO₂ composite electrode for high energy density electrochemical capacitor, *Electrochem. Solid-State Lett.* 11, A425-A428, 2004.
- [90]. Centeno T A; Stoeckli F, On the specific double-layer capacitance of activated carbons, in relation to their structural and chemical properties, *J. Power Sources* 1, 314-320, 2006.
- [91]. Quan M; Sanchez D; Wasylkiw M F; Smith D K, Voltammetry of quinones in unbuffered aqueous solution: reassessing the roles of proton transfer and hydrogen bonding in the aqueous electrochemistry of quinones, *J. Am. Chem. Soc.* 42, 12847-12856, 2007.
- [92]. Rodriguez-Reinoso F, The role of carbon materials in heterogeneous catalysis, *Carbon*, 3, 159-175, 1998.
- [93]. Radovic L; Silva I; Ume J; Menendez J; Leon C L Y; Scaroni A, An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electron-withdrawing and electron-donating functional groups by chemically modified activated carbons, *Carbon* 9, 1339-1348, 1997.
- [94]. Márquez-Montesino F; Zanzi-Vigouroux R; Birbas D; Aguiar-Trujillo L; Ramos-Robaina B A, Carbón activado de semillas de tomate para adsorción de vapores de amoníaco, benceno y gasolina, *Ingeniería Mecánica* 16, 83-90, 2013.
- [95]. Qu D, Studies of the activated carbons used in double-layer supercapacitors, *J. Power Sources* 2, 403-411, 2002.
- [96]. Savova D; Apak E; Ekin E; Yardim F; Petrov N; Budinova T; Razvigorova M; Minkova V, Biomass conversion to carbon adsorbents and gas, *Biomass Bioenergy* 2, 133-142, 2001.
- [97]. Giraldo L; Moreno J C, Adsorción de CO₂ en carbón activado con diferente grado de activación, *Afinidad* 67, 301-305, 2010.

- [98]. Gamby J; Taberna P; Simon P; Fauvarque J; Chesneau M, Studies and characterisations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors, *J. Power Sources* 1, 109-116, 2001.
- [99]. Wu F-C; Tseng R-L; Juang R-S, Preparation of highly microporous carbons from fir wood by KOH activation for adsorption of dyes and phenols from water, *Sep. Purif. Technol.* 1, 10-19, 2005.
- [100]. Li X; Xing W; Zhuo S; Zhou J; Li F; Qiao S-Z; Lu G-Q, Preparation of capacitor's electrode from sunflower seed shell, *Bioresour. Technol.* 2, 1118-1123, 2011.
- [101]. Subramanian V; Luo C; Stephan A; Nahm K; Thomas S; Wei B, Supercapacitors from activated carbon derived from banana fibers, *J. Phys. Chem.C* 20, 7527-7531, 2007.
- [102]. Rufford T E; Hulicova-Jurcakova D; Khosla K; Zhu Z; Lu G Q, Microstructure and electrochemical double-layer capacitance of carbon electrodes prepared by zinc chloride activation of sugar cane bagasse, *J. Power Sources.* 3, 912-918, 2010.
- [103]. Rufford T E; Hulicova-Jurcakova D; Zhu Z; Lu G Q, Nanoporous carbon electrode from waste coffee beans for high performance supercapacitors, *Electrochem. commun.* 10, 1594-1597, 2008.
- [104]. Raymundo-Piñero E; Leroux F; Béguin F, A high-performance carbon for supercapacitors obtained by carbonization of a seaweed biopolymer, *Adv. Mater.* 14, 1877-1882, 2006.
- [105]. Ismanto A E; Wang S; Soetaredjo F E; Ismadji S, Preparation of capacitor's electrode from cassava peel waste, *Bioresour. Technol.* 10, 3534-3540, 2010.
- [106]. Kim Y-J; Lee B-J; Suezaki H; Chino T; Abe Y; Yanagiura T; Park K C; Endo M, Preparation and characterization of bamboo-based activated carbons as electrode materials for electric double layer capacitors, *Carbon* 8, 1592-1595, 2006.
- [107]. Guo Y; Qi J; Jiang Y; Yang S; Wang Z; Xu H, Performance of electrical double layer capacitors with porous carbons derived from rice husk, *Mater. Chem. Phys.* 3, 704-709, 2003.
- [108]. Elmouwahidi A; Zapata-Benabithé Z; Carrasco-Marín F; Moreno-Castilla C, Activated carbons from KOH-activation of argan (*Argania spinosa*) seed shells as supercapacitor electrodes, *Bioresour. Technol.* 111, 185-190, 2012.

- [109]. Peng C; Yan X-b; Wang R-t; Lang J-w; Ou Y-j; Xue Q-j, Promising activated carbons derived from waste tea-leaves and their application in high performance supercapacitors electrodes, *Electrochim. Acta* 87, 401-408, 2013.
- [110]. Fan Z; Qi D; Xiao Y; Yan J; Wei T, One-step synthesis of biomass-derived porous carbon foam for high performance supercapacitors, *Mater. Lett.* 101, 29-32, 2013.
- [111]. Jin H; Wang X; Gu Z; Polin J, Carbon materials from high ash biochar for supercapacitor and improvement of capacitance with HNO₃ surface oxidation, *Journal of Power Sources* 236, 285-292, 2013.
- [112]. Jiang J; Zhang L; Wang X; Holm N; Rajagopalan K; Chen F; Ma S, Highly ordered macroporous woody biochar with ultra-high carbon content as supercapacitor electrodes, *Electrochim. Acta* 113, 481-489, 2013.
- [113]. Stoller M D; Park S; Zhu Y; An J; Ruoff R S, Graphene-based ultracapacitors, *Nano lett.* 10, 3498-3502, 2008.
- [114]. Subramanian V; Zhu H; Wei B, Synthesis and electrochemical characterizations of amorphous manganese oxide and single walled carbon nanotube composites as supercapacitor electrode materials, *Electrochem Commun.* 5, 827-832, 2006.
- [115]. Pacheco-Catalán D; Smit M A; Morales E, Characterization of composite mesoporous carbon/conducting polymer electrodes prepared by chemical oxidation of gas-phase absorbed monomer for electrochemical capacitors, *Int. J. Electrochem. Sci.* 6, 78-90, 2011.
- [116]. Parra-Elizondo V; Escobar-Morales B; Morales E; Pacheco-Catalán D, Effect of carbonaceous support between graphite oxide and reduced graphene oxide with anchored Co₃O₄ microspheres as electrode-active materials in a solid-state electrochemical capacitor, *J Solid State Electrochem.* 4, 975-985, 2017.
- [117]. Chávez-Guerrero L; Hinojosa M, Bagasse from the mezcal industry as an alternative renewable energy produced in arid lands, *Fuel* 12, 4049-4052, 2010.
- [118]. Tripathi M; Sahu J; Ganesan P, Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review, *Renew. Sust. Erg. Rev.* 55, 467-481, 2016.
- [119]. Jahirul M I; Rasul M G; Chowdhury A A; Ashwath N, Biofuels production through biomass pyrolysis—a technological review, *Energies* 12, 4952-5001, 2012.

- [120]. Tappi T, 204 cm-97, Solvent extractives of wood and pulp, *TAPPI test methods*, 2004.
- [121]. Martínez-Gutiérrez G A; Ortiz-Hernández Y D; Aquino-Bolaños T; Bautista-Cruz A; López-Cruz J Y, Properties of Agave angustifolia Haw. bagasse before and after its composting, *Com. Sci.* 4, 418-429, 2015.
- [122]. Iñiguez-Covarrubias G; Lange S E; Rowell R M, Utilization of byproducts from the tequila industry: part 1: agave bagasse as a raw material for animal feeding and fiberboard production, *Bioresour. Technol.* 1, 25-32, 2001.
- [123]. Yang L; Lu M; Carl S; Mayer J A; Cushman J C; Tian E; Lin H, Biomass characterization of Agave and Opuntia as potential biofuel feedstocks, *Biomass Bioenerg.* 76, 43-53, 2015.
- [124]. Zarate G, Caracterización y evaluación agronómica de materiales orgánicos potenciales para utilizarse como sustratos en cultivo sin suelo de melón (*Cucumis melo L.*), Tesis de maestría, Instituto Politécnico Nacional, México, 2006.
- [125]. Li H; Foston M B; Kumar R; Samuel R; Gao X; Hu F; Ragauskas A J; Wyman C E, Chemical composition and characterization of cellulose for Agave as a fast-growing, drought-tolerant biofuels feedstock, *RSC Advances* 11, 4951-4958, 2012.
- [126]. Koufopoulos C; Lucchesi A; Maschio G, Kinetic modelling of the pyrolysis of biomass and biomass components, *Can. J. Chem.* 1, 75-84, 1989.
- [127]. Wilk M; Magdziarz A; Kalemba I; Gara P, Carbonisation of wood residue into charcoal during low temperature process, *Renew. Energy* 85, 507-513, 2016.
- [128]. Di Blasi C, Modeling wood gasification in a countercurrent fixed-bed reactor, *AIChE Journal* 9, 2306-2319, 2004.
- [129]. Jain A; Tripathi S, Fabrication and characterization of energy storing supercapacitor devices using coconut shell based activated charcoal electrode, *Mater. Sci. Eng. B* 183, 54-60, 2014.
- [130]. Flores-Sahagun T H; Dos Santos L P; Dos Santos J; Mazzaro I; Mikowski A, Characterization of blue agave bagasse fibers of Mexico, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 45, 153-161, 2013.
- [131]. Klose W; Damm S; Wiest W, Pyrolysis and activation of different woods—Thermal analysis (TG/EGA) and formal kinetics en Proceedings of the fourth international symposium of catalytic and thermochemical conversions of natural organic polymers, Krasnoyarsk, 2000.

- [132]. Nieto-Delgado C; Terrones M; Rangel-Mendez J, Development of highly microporous activated carbon from the alcoholic beverage industry organic by-products, *Biomass bioenergy* 1, 103-112, 2011.
- [133]. Velazquez-Jimenez L H; Pavlick A; Rangel-Mendez J R, Chemical characterization of raw and treated agave bagasse and its potential as adsorbent of metal cations from water, *Ind. Crops Prod.* 43, 200-206, 2013.
- [134]. Liu X-f; You J-l; Wang Y-y; Lu L-m; Xie Y-f; Yu I-w; Qing F, Raman spectroscopic study on the pyrolysis of Australian bituminous coal, *J. Fuel. Chem. Tech.* 3, 270-276, 2014.
- [135]. Shen W; Li Z; Liu Y, Surface chemical functional groups modification of porous carbon, *Recent Patents on Chem. Eng.* 1, 27-40, 2008.
- [136]. Stuart B, *Infrared spectroscopy*, John Wiley & Sons, Reino Unido, 2005, 1-244.
- [137]. McMurry J E, *Organic Chemistry*, Brooks/Cole, Estados Unidos de América, 2011, 1-1242.
- [138]. Lin X; Wang C; Ideta K; Miyawaki J; Nishiyama Y; Wang Y; Yoon S; Mochida I, Insights into the functional group transformation of a Chinese brown coal during slow pyrolysis by combining various experiments, *Fuel* 118, 257-264, 2014.
- [139]. Laurendeau N M, Heterogeneous kinetics of coal char gasification and combustion, *Prog. Energy Combust. Sci.* 4, 221-270, 1978.
- [140]. Morin M; Pécate S; Hémati M; Kara Y, Pyrolysis of biomass in a batch fluidized bed reactor: Effect of the pyrolysis conditions and the nature of the biomass on the physicochemical properties and the reactivity of char, *J. Anal Appl. Pyrolysis* 122, 511-523, 2016.
- [141]. Raymundo-Pinero E; Kierzek K; Machnikowski J; Béguin F, Relationship between the nanoporous texture of activated carbons and their capacitance properties in different electrolytes, *Carbon* 12, 2498-2507, 2006.
- [142]. Hornback J M, *Organic Chemistry*, Thomson Brooks, Estados Unidos de América, 1999, 1-1201.
- [143]. Kinoshita K, *Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties*, Wiley Interscience, Nueva York, 1988, 1-533.
- [144]. Casiraghi C; Pisana S; Novoselov K; Geim A; Ferrari A, Raman fingerprint of charged impurities in graphene, *Appl. Phys. Lett.* 23, 233108, 2007.

- [145]. Nakamizo M; Honda H; Inagaki M, Raman spectra of ground natural graphite, *Carbon* 4, 281-283, 1978.
- [146]. Johnson C A; Patrick J W; Thomas K M, Characterization of coal chars by Raman spectroscopy, X-ray diffraction and reflectance measurements, *Fuel* 9, 1284-1290, 1986.
- [147]. Li X; Hayashi J-i; Li C-Z, FT-Raman spectroscopic study of the evolution of char structure during the pyrolysis of a Victorian brown coal, *Fuel* 12, 1700-1707, 2006.
- [148]. Subrahmanyam K; Vivekchand S; Govindaraj A; Rao C, A study of graphenes prepared by different methods: characterization, properties and solubilization, *J. Mater. Chem.* 13, 1517-1523, 2008.
- [149]. Roh J-S, Structural study of the activated carbon fiber using laser Raman spectroscopy, *Carbon lett.* 2, 127-130, 2008.
- [150]. Morin M; Pécate S; Hémati M; Kara Y, Pyrolysis of biomass in a batch fluidized bed reactor: Effect of the pyrolysis conditions and the nature of the biomass on the physicochemical properties and the reactivity of char, *J. Anal Appl. Pyrolysis* 122, 2016.
- [151]. Baek S H; Roh W B, Single-mode Raman fiber laser based on a multimode fiber, *Opt. Lett.* 2, 153-155, 2004.
- [152]. Kuo C-T; Wu J-Y; Lu T-R, Synthesizing crystalline carbon nitrides by using two different bio-molecular materials, *Mater. Chem. Phys.* 2, 251-257, 2001.
- [153]. Ahmadpour A; Do D, The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation, *Carbon* 12, 1723-1732, 1997.
- [154]. Sudaryanto Y; Hartono S; Irawaty W; Hindarso H; Ismadji S, High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation, *Bioresour. Technol.* 5, 734-739, 2006.
- [155]. Vargas A M; Garcia C A; Reis E M; Lenzi E; Costa W F; Almeida V C, NaOH-activated carbon from flamboyant (*Delonix regia*) pods: optimization of preparation conditions using central composite rotatable design, *Chem. Eng. Journal* 1, 43-50, 2010.
- [156]. Demiral H; Demiral , Surface properties of activated carbon prepared from wastes, *Surf. Interface Anal* 3-4, 612-615, 2008.

- [157]. Oda H; Yamashita A; Minoura S; Okamoto M; Morimoto T, Modification of the oxygen-containing functional group on activated carbon fiber in electrodes of an electric double-layer capacitor, *J. Power Sources* 2, 1510-1516, 2006.
- [158]. Fuertes A B; Sevilla M, High-surface area carbons from renewable sources with a bimodal micro-mesoporosity for high-performance ionic liquid-based supercapacitors, *Carbon* 94, 41-52, 2015.
- [159]. Yi J; Qing Y; Wu C; Zeng Y; Wu Y; Lu X; Tong Y, Lignocellulose-derived porous phosphorus-doped carbon as advanced electrode for supercapacitors, *J. Power Sources* 351, 130-137, 2017.
- [160]. Zhou X; Li H; Yang J, Biomass-derived activated carbon materials with plentiful heteroatoms for high-performance electrochemical capacitor electrodes, *J. Energy Chem.* 1, 35-40, 2016.
- [161]. Zhang H; Yu X; Braun P V, Three-dimensional bicontinuous ultrafast-charge and-discharge bulk battery electrodes, *Nat. Nanotech.* 5, 277-281, 2011.
- [162]. Lei Z; Christov N; Zhang L L; Zhao X S, Mesoporous carbon nanospheres with an excellent electrocapacitive performance, *J. Mater. Chem.* 7, 2274-2281, 2011.
- [163]. Fuertes A B; Pico F; Rojo J M, Influence of pore structure on electric double-layer capacitance of template mesoporous carbons, *J. Power Sources* 2, 329-336, 2004.

ANEXOS

En este anexo se presentan las isothermas BET obtenidas, así como la distribución de poros para cada una de las muestras.

En la Figura A.1 se observa que las isothermas tanto del bagazo como de los carbones 600 y 700 °C presentan una apertura entre la isoterma de adsorción y desorción, lo que complicó su clasificación. Esto se debió a que el equipo empleado presentaba limitaciones para medir y determinar con exactitud las isothermas de los materiales, a su vez, la mala interacción entre el gas de arrastre (N_2) y los materiales hizo aún más difícil el proceso. A pesar de ellos se observa que los materiales (KOH700, NaOH700, Ctrl800, KOH800, NaOH800 y MixOH800) presentan histéresis, lo que de acuerdo a la IUPAC, indica la presencia de mesoporos.

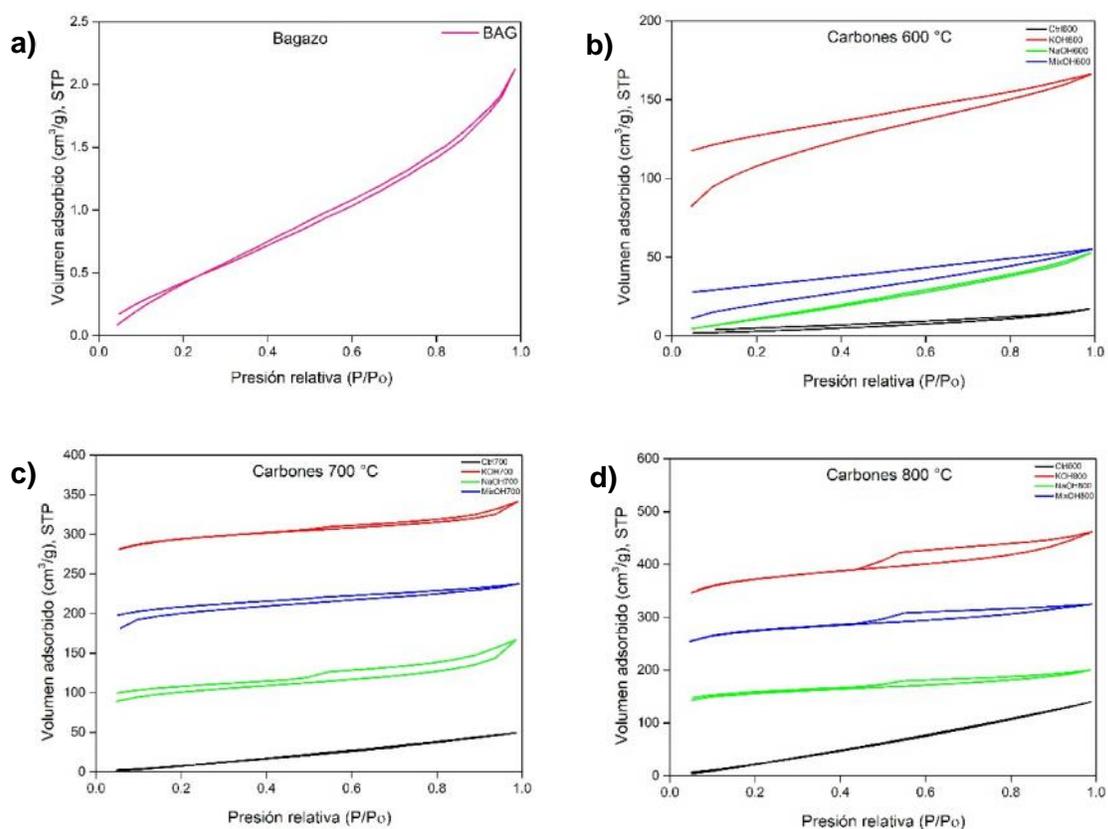


Figura A. 1 Isothermas de adsorción y desorción de los materiales a) bagazo, b) carbones 600 °C, c) carbones 700 °C y d) carbones 800 °C.

En la Figura A.2 se presenta la distribución de poros del bagazo y de los materiales obtenidos. La mayoría de los carbones presentan microporos, a excepción de Ctrl700, Ctrl800, NaOH600, y KOH800; el bagazo tampoco presenta microporos. Sólo Ctrl600 presenta dominancia de microporos. KOH700 y NaOH700 presentan los mayores volúmenes en macroporos mientras que el bagazo, Ctrl700, Ctrl800, KOH600, KOH800, NaOH600, NaOH800, MixOH600, MixOH700 y MixOH800 presentan una dominancia de mesoporos.

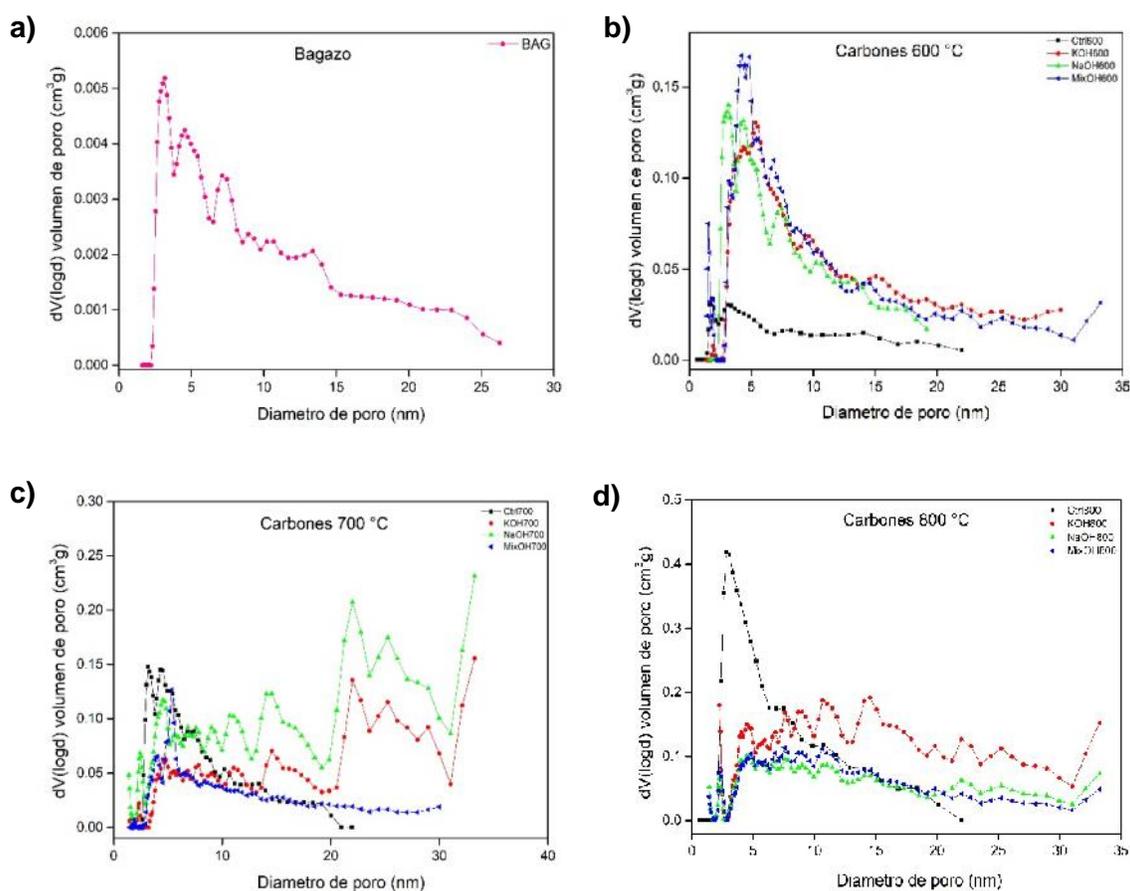


Figura A. 2 Distribución de poro DFT de los materiales a) bagazo, b) carbones 600 °C, c) carbones 700 °C y d) carbones 800 °C.