

	GESTIÓN DE SERVICIOS ACADÉMICOS Y BIBLIOTECARIOS	CÓDIGO	FO-GS-15		
		VERSIÓN	02		
	ESQUEMA HOJA DE RESUMEN		FECHA	03/04/2017	
			PÁGINA	1 de 1	
ELABORÓ		REVISÓ		APROBÓ	
Jefe División de Biblioteca		Equipo Operativo de Calidad		Líder de Calidad	

RESUMEN TRABAJO DE GRADO

AUTOR(ES): NOMBRES Y APELLIDOS COMPLETOS

NOMBRE(S): EDGAR JOEL APELLIDOS: VERA SILVA

FACULTAD: CIENCIAS BÁSICAS

PLAN DE ESTUDIOS: QUÍMICA INDUSTRIAL

DIRECTOR:

NOMBRE(S): MARTHA YASMID APELLIDOS: FERRER PACHECO

NOMBRE(S): HÉCTOR JAIME APELLIDOS: DULCE MORENO

TÍTULO DEL TRABAJO (TESIS): ELABORACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS OBTENIDOS A PARTIR DE QUITOSANO PARA APLICACIONES COMO ELECTRODOS PARA SUPERCONDENSADORES

El carbón activado obtenido a partir de quitosano tiene propiedades adecuadas para ser utilizado en dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica como lo son los supercondensadores. Se requiere que los carbones activados sean dopados con nitrógeno y fósforo, átomos ricos en electrones, que aportan una mejora en sus propiedades electroquímicas. En este proyecto se fabricaron y caracterizaron carbones activados a partir de quitosano comercial, utilizando un método de activación hidrotermal asistido con ácido fosfórico y activación física a temperaturas de 500, 700 y 900 °C. La composición fisicoquímica se analizó utilizando técnicas como TGA, FTIR y EDS, la morfología con base en micrografías de MEB, el área superficial específica y el tamaño de poro a partir de análisis de sortometría mediante la sorción y desorción de N₂. Las propiedades electroquímicas mediante pruebas voltamperométricas en celda de tres electrodos en solución de HCl 1M. Los resultados muestran una influencia significativa de la temperatura de activación en las propiedades de los carbones. Se encontró que el método de carbonización hidrotermal combinado con activación física es eficiente para producir carbones activados microporosos y con áreas superficiales suficientemente amplias para aplicaciones en la fabricación de condensadores.

PALABRAS CLAVES: Carbón Activado, Quitosano, Hidrochar, Electroquímica.

CARACTERÍSTICAS:

PÁGINAS: 77 PLANOS: _____ ILUSTRACIONES: _____ CD ROOM: _____

Copia No Controlada

ELABORACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS OBTENIDOS A PARTIR DE QUITOSANO
PARA APLICACIONES COMO ELECTRODOS PARA SUPERCONDENSADORES

EDGAR JOEL VERA SILVA
Código: 1950028

UNIVERSIDAD FRANCISCO DE PAULA SANTANDER.
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
PLAN DE ESTUDIOS DE QUÍMICA INDUSTRIAL
SAN JOSÉ DE CÚCUTA
2023

ELABORACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS OBTENIDOS A PARTIR DE QUITOSANO
PARA APLICACIONES COMO ELECTRODOS PARA SUPERCONDENSADORES

Proyecto de grado sometido al Comité Curricular de Química Industrial por
“Edgar Joel Vera Silva”
como requisito para obtener el título de Químico Industrial

DIRECTORA:

Ph.D. Martha Yasmid Ferrer Pacheco

CODIRECTOR:

Ph.D. Héctor Jaime Dulce Moreno

UNIVERSIDAD FRANCISCO DE PAULA SANTANDER.
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
PLAN DE ESTUDIOS DE QUÍMICA INDUSTRIAL
SAN JOSÉ DE CÚCUTA
2023



PROGRAMA QUIMICA INDUSTRIAL
ACTA DE SUSTENTACION DE TRABAJO DE GRADO

FECHA: 21 de marzo de 2023

HORA: 10:00 am

LUGAR: Sala híbrida 305 - Edificio de Posgrados

TITULO DEL TRABAJO DE GRADO: "ELABORACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS OBTENIDOS A PARTIR DE QUITOSANO PARA APLICACIONES COMO ELECTRODOS PARA SUPERCONDENSADORES"

MODALIDAD: Trabajo de investigación

JURADOS EVALUADORES: Dra. Leidy Astrid Hoyos Giraldo
MSc. Dora Cecilia Rodríguez Ordoñez

DIRECTORA: Dra. Martha Yasmid Ferrer Pacheco

CO-DIRECTOR: Dr. Héctor Jaime Dulce Moreno

Nombre(s) del(los) estudiante(s)	Código(s)	Nota	
		Número	Letra
EDGAR JOEL VERA SILVA	1950028	4,4	Cuatro.cuatro

RESULTADO DE LA EVALUACIÓN:

Reprobado () Aplazado () Aprobado ()
Meritorio () Laureado ()

FIRMA DE LOS JURADOS:

Leidy Hoyos G.
LEIDY ASTRID HOYOS G.

Dora C. Rodríguez O.
DORA CECILIA RODRIGUEZ O.

Vo. Bo.:

JUAN FELIPE LOPEZ GIRALDO
Director Programa Química Industrial

Resumen

El carbón activado obtenido a partir de quitosano tiene propiedades adecuadas para ser utilizado en dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica como lo son los supercondensadores. Se requiere que los carbones activados sean dopados con nitrógeno y fósforo, átomos ricos en electrones, que aportan una mejora en sus propiedades electroquímicas. En este proyecto se fabricaron y caracterizaron carbones activados a partir de quitosano comercial, utilizando un método de activación hidrotermal asistido con ácido fosfórico y activación física a temperaturas de 500, 700 y 900 °C. La composición fisicoquímica se analizó utilizando técnicas como TGA, FTIR y EDS, la morfología con base en micrografías de MEB, el área superficial específica y el tamaño de poro a partir de análisis de sortometría mediante la sorción y desorción de N₂. Las propiedades electroquímicas mediante pruebas voltamperométricas en celda de tres electrodos en solución de HCl 1M. Los resultados muestran una influencia significativa de la temperatura de activación en las propiedades de los carbones. Se encontró que el método de carbonización hidrotermal combinado con activación física es eficiente para producir carbones activados microporosos y con áreas superficiales suficientemente amplias para aplicaciones en la fabricación de condensadores.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	11
1. Descripción del Problema	13
1.1 Planteamiento del Problema	13
<i>1.1.1 Formulación del Problema</i>	14
1.2 Objetivos	15
<i>1.2.1 Objetivo General</i>	15
<i>1.2.2 Objetivos Específicos</i>	15
1.3 Justificación	16
2. Marco Referencial	18
2.1 Antecedentes y Estado del Arte	18
2.2 Marco Teórico	22
<i>2.2.1 Carbón Activado (CA)</i>	22
<i>2.2.2 Carbonización Hidrotermal (CHT)</i>	29
<i>2.2.3 Proceso de Activación</i>	31
<i>2.2.4 Baterías.</i>	32
<i>2.2.5 Materia Prima</i>	34
2.3 Marco Legal	36
3. Diseño Metodológico	37
3.1 Localización Y Materiales	37
<i>3.1.1 Localización</i>	37
<i>3.1.2 Materiales</i>	37
3.2 Metodología	37
<i>3.2.1 Tipo de Investigación</i>	37
<i>3.2.2 Diseño Experimental</i>	38
<i>3.2.3 Análisis Estadístico</i>	38
<i>3.2.4 Procedimiento Experimental</i>	39
3.3 Obtención de los Carbones Activados	39
3.4 Caracterización Físicoquímica	41
<i>3.4.1 Análisis Termogravimétrico (TGA)</i>	41
<i>3.4.2 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)</i>	43

3.5 Caracterización Morfológica	43
3.5.1 <i>Microscopía Electrónica de Barrido (MEB-EDS)</i>	43
3.5.2 <i>Fisorción</i>	44
3.6 Caracterización Electroquímica	45
3.6.1 <i>Voltamperometría Cíclica</i>	45
3.6.2 <i>Construcción de Celda de Tres Electrodo</i> s	46
3.6.3 <i>Preparación de Electrodo</i> s	47
4. Resultados y Discusiones	48
4.1 Caracterización Físicoquímica	48
4.1.1 <i>Análisis Próximo</i>	48
4.1.2 <i>Análisis FTIR - ATR</i>	51
4.2 Caracterización Morfológica	52
4.2.1 <i>Análisis de microscopía electrónica de barrido (MEB)</i>	52
4.2.2 <i>Análisis Elemental por EDS</i>	56
4.2.3 <i>Análisis de Área Superficial Brunauer-Emmett-Teller (BET)</i>	58
4.3 Caracterización Electroquímica	60
4.3.1 <i>Diseño de Electrodo</i> s	60
4.3.2 <i>Voltametría Cíclica</i>	61
4.3.3 <i>Análisis Estadístico</i>	64
5. Conclusiones	68
6. Recomendaciones	69
Referencia Bibliográfica	70

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Diseño experimental.	37
Tabla 2. Ecuaciones para cálculo del análisis próximo por TGA.	40
Tabla 3. Resultados de análisis próximo.	50
Tabla 4. Distribución de tamaño de partícula de los CAs en μm .	56
Tabla 5. Análisis elemental del hidrochar y los CA mediante EDS.	58
Tabla 6. Área superficial específica y tamaño de poro de los CAs obtenidos.	60
Tabla 7. Capacitancia por unidad de masa y unidad de área de cada uno de los CAs.	63
Tabla 8. Análisis ANOVA de los datos de área superficial.	64
Tabla 9. Análisis ANOVA de los datos de tamaño de poro.	65
Tabla 10. Análisis ANOVA de los datos de capacitancia.	66
Tabla 11. Comparación de los valores F.	67

Lista de Figuras

	pág.
Figura 1. Isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K para siete carbones activados a partir de un precursor común (huesos de aceituna).	21
Figura 2. Poros del carbón activado.	23
Figura 3. Clasificación de isotermas de adsorción, según la IUPAC.	25
Figura 4. Ilustración del proceso CHT.	29
Figura 5. Representación gráfica de a) un EDLLC y b) un pseudocapacitor.	32
Figura 6. Estructura química de la quitina y del quitosano.	33
Figura 7. Procedimiento de la obtención y caracterización de los CAs.	38
Figura 8. Esquema experimental usado para la obtención de CA.	39
Figura 9. Voltagramas cíclicas característicos de materiales carbonosos.	45
Figura 10. Configuración de celda de tres electrodos.	46
Figura 11. Termograma del quitosano comercial y del hidrochar obtenido por CHT.	49
Figura 12. Espectros FTIR de los CAs tratados hidrotérmicamente a diferentes temperaturas.	51
Figura 13. Micrografías tomadas con electrones secundarios.	53
Figura 14. Micrografías a 500X de CA_900 a) en ausencia de H ₃ PO ₄ , b) en presencia de H ₃ PO ₄ en el proceso hidrotermal.	54
Figura 15. Micrografías tomadas con electrones secundarios a) hidrochar con ácido fosfórico, b) CA a 500 °C, c) CA a 700 °C, d) CA a 900 °C.	55
Figura 16. Distribución elemental del hidrochar obtenida por EDS.	56
Figura 17. Distribución elemental del CA_900 obtenida por EDS.	57
Figura 18. Isotermas de adsorción de nitrógeno de los CAs a) CA_500, b) CA_700, c) CA_900.	59
Figura 19. Electrodo de trabajo para las pruebas electroquímicas.	60
Figura 20. Curvas voltamperométricas de los CAs a una velocidad de barrido de 50 mV/s.	61
Figura 21. Comportamiento de la carga específica de los electrodos de CA.	62
Figura. 22. Comportamiento de la capacitancia de los electrodos de CAs.	63
Figura. 23. Prueba de Tukey para el área superficial específica BET.	65
Figura. 24. Prueba de Tukey para el tamaño de poro de las muestras de CA.	66
Figura. 25. Prueba de Tukey para la capacitancia de los CAs.	67

Símbolos y Abreviaturas

HCl	Ácido clorhídrico
CA	Carbón activado
CAs	Carbones activados
TGA/DTA	Análisis termogravimétrico/ Análisis térmico diferencial
FTIR/ATR	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier por reflectancia total atenuada
EDS	Espectroscopia por dispersión de energía de rayos X
MEB	Microscopia electrónica de barrido
VC	Voltametría cíclica
Q	Carga eléctrica, unidad: coulomb (C)
g	Gramo
h	Horas
m ² /g	Metro cuadrado por gramo
mL	Mililitros
min	Minutos
nm	Nanómetro
λ	Longitud de onda (nm)
°C	Grados Celsius
V	Potencial eléctrico
C	Capacitancia, unidad: faradios (F)

Glosario

CAPACITANCIA: es una propiedad única que posee un componente o circuito eléctrico para almacenar energía en forma de carga eléctrica y se representa con la letra C.

SUPERCONDENSADORES: Los supercondensadores (SC) son dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica que almacenan y liberan energía mediante adsorción y desorción reversibles de iones en las interfaces entre los materiales de los electrodos y los electrolitos.

POTENCIOSTATO: es un instrumento de gran importancia en los experimentos electroquímicos que incluyen sistemas de tres electrodos para estudiar reacciones redox y otros fenómenos químicos.

VOLTAMPEROMETRÍA: es una técnica electroanalítica que determina información de una especie química o analito a partir de las corrientes eléctricas generadas por la variación de un potencial aplicado. Es decir, el potencial E (V) aplicado, y el tiempo (t), son las variables independientes; mientras que la corriente (A), la variable dependiente.

Introducción

El desarrollo industrial ha traído consigo un consumo excesivo de energía, según la Organización Latinoamericana de Energía (OLADE), en el 2018 el consumo de energía fue el equivalente a 9.938 millones de toneladas de petróleo, el doble con respecto al consumo registrado en 1973.

Actualmente, se cuenta con fuentes de energías renovables amigables con el ambiente como el sol, el viento, el agua o la biomasa vegetal o animal. Se caracterizan por no utilizar combustibles fósiles, sino recursos naturales capaces de renovarse ilimitadamente. Una de las dificultades que presenta este tipo de energías es el sistema de almacenamiento para temporadas en que no hay sol o vientos. Las baterías más eficientes son las de ion-litio; sin embargo, son muy costosas lo que genera que las energías renovables dejen de ser económicas.

A nivel mundial existen muchas empresas desarrolladoras de baterías como *Tesla*, *Recurrent Energy* y *First Solar*, o *Ambri*; esta última desarrolló una batería de energía de metal líquido que dura aproximadamente una hora más que las de ión-litio; sin embargo, el sistema de almacenamiento de energía sigue siendo un problema, principalmente por los daños causados por cargas y descargas excesivas, lo que ocasiona pérdida de capacidad, fuga de corriente almacenada y la baja vida útil de los dispositivos existentes (Suberu *et al.*, 2014).

La búsqueda de sistemas de almacenamiento eficientes, amigables con el medio ambiente y económicos, ha encontrado una alternativa a partir del carbón activado (CA), obtenido mediante un proceso de carbonización hidrotermal (CHT), en el cual a partir de la biomasa y usando agua en condiciones de presión autogenerada y temperatura determinadas, se obtiene un carbón con área superficial específica muy grande y porosidades del orden de los nanómetros.

Los carbones activados (CAs) se han convertido en el centro de investigación, debido a su estructura amorfa la cual deja electrones libres que los hace un buen conductor de electricidad; por otra parte, son materiales que no se oxidan ni contaminan como los metales. Sin embargo, el carbón activado (CA), por sí solo no tiene las propiedades adecuadas para ser utilizados en dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica, como lo son los supercondensadores, se requiere que los carbones activados (CAs) sean dopados con nitrógeno y fósforo, átomos ricos en electrones, que aportan una mejora en sus propiedades electroquímicas, útiles para los procesos de carga-descarga de estos dispositivos.

En este proyecto se fabrican y caracterizan CAs a partir de quitosano comercial, utilizando un método de carbonización hidrotermal asistido con ácido fosfórico y activación física a diferentes temperaturas (en atmosfera normal). Los carbones activados obtenidos en este proyecto se caracterizan de acuerdo a: su composición química utilizando técnicas como TGA, FTIR y EDS, su morfología utilizando micrografías de MEB, el área superficial específica, el tamaño de poro a partir de análisis de sortometría mediante la sorción y desorción de N_2 . Las propiedades electroquímicas mediante pruebas voltamperométricas en celda de tres electrodos en solución de HCl 1M.

1. Descripción del Problema

1.1 Planteamiento del Problema

La demanda mundial de energía está aumentando rápidamente desde mediados del siglo XX debido a la innovación tecnológica y al crecimiento demográfico y económico (Hoffert *et al.*, 2002), causando un aumento en el consumo de energía eléctrica, que en su mayoría es procedente de fuentes no renovables, siendo los más usados el carbón mineral e hidrocarburos (petróleo y gas). Con el paso de los años las fuentes no renovables serán más escasas y costosas, esto sumado a los daños climáticos producidos por el consumo masivo, lo cual hace necesario la búsqueda de energías alternativas amigables con el medio ambiente, limpias y renovables, como la energía solar y la eólica (Schiermeier *et al.*, 2008).

El uso de energías renovables exige sistemas de almacenamiento eficientes, económicos y no contaminantes, actualmente se utilizan las baterías de litio y los supercondensadores (Barnhart *et al.*, 2013). Las baterías son de poca capacidad de almacenamiento y tienen rendimientos bajos, mientras los supercondensadores son capaces de almacenar una alta densidad de energía, pero presentan la desventaja en la fabricación debido a la difícil obtención de los materiales precursores para su producción (Luo *et al.*, 2015).

Los supercondensadores electroquímicos son utilizados en aplicaciones a diversas escalas como en automóviles híbridos y almacenamiento de energía solar, debido a su buena capacidad en la potencia de salida, además que no requiere mantenimiento, su autodescarga es muy baja y tiene altos ciclos de vida (Hidalgo, 2019; Suberu *et al.*, 2014).

Uno de los aspectos claves en el estudio de los supercondensadores es el material del electrodo, el cual debe tener una elevada área superficial y ser de bajo costo (Zheng *et al.*, 2014).

Es por ello que los carbones activados (CAs) son uno de los materiales más estudiados, ya que presentan excelentes propiedades texturales y fisicoquímicas, además que pueden obtenerse a partir de residuos biomásicos renovables. Uno de los polisacáridos naturales más abundante en la Tierra después de la celulosa es la quitina y es la principal materia prima para la producción de quitosano, el cual posee un contenido de nitrógeno relativamente alto (>7%), que puede ser aprovechado durante el proceso de activación para la obtención de grupos nitrogenados superficiales que mejoren el comportamiento electroquímico del carbón activado (Kanjana *et al.*, 2021).

Por esta razón, en este proyecto de investigación se obtienen CAs, los cuales se fabrican a partir de quitosano comercial, mediante tratamiento de carbonización hidrotérmal (CHT) asistido con ácido fosfórico (H_3PO_4). Se caracterizan morfológica, fisicoquímica y electroquímicamente por medio de voltametría cíclica, en solución de HCl 1 M como electrolito.

1.1.1 Formulación del Problema

¿Los electrodos de carbón activado a partir de quitosano presentan buenas propiedades electroquímicas para ser usados como electrodos para supercondensadores?

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo General

- Evaluar el comportamiento electroquímico de CAs obtenidos a partir de quitosano a diferentes temperaturas de activación, mediante pruebas voltamperométricas en celda de tres electrodos.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Identificar la composición elemental y el análisis inmediato del hidrochar a través de pruebas termogravimétricas.
- Determinar el efecto de la temperatura de activación en las propiedades fisicoquímicas de los CAs obtenidos a partir de quitosano.
- Analizar las propiedades electroquímicas de los CAs, como material de electrodo para supercondensadores en HCl 1 M como electrolito.

1.3 Justificación

Actualmente los electrodos de las baterías son fabricados principalmente, de óxidos de metales de transición y polímeros conductores, dentro de los metales más usados está el plomo, el cadmio, el mercurio, el níquel y el litio que es un metal alcalino, que son sustancias tóxicas (Larcher & Tarascon, 2015). Por otra parte, el Centro Nacional de Consultoría y la Asociación Nacional de Empresarios de Colombia (ANDI) realizó un estudio en el cual, aproximadamente el 67% de las baterías en Colombia no son recicladas (Morales, 2019), por lo que pueden parar por descuido a una Fuente agua de natural, contaminando los seres vivos a su alrededor (peces, vacas, cerdos, pollos) o consumidos por los seres humanos, trayendo el problema de la producción de enfermedades mortales y malformaciones fetales (EL TIEMPO, 2021).

Comúnmente los materiales que se emplean para la construcción de electrodos para supercondensadores son de óxidos metálicos, polímeros conductores y materiales de carbono (Amado, 2015). Asimismo, estudios sobre materiales carbonosos a partir de residuos de biomasa, describen que poseen muchas ventajas atractivas, como una gran área de superficie específica (SSA), superestructuras porosas jerárquicas y excelente conductividad, sumado a esto la adquisición, por lo cual los hacen buenos candidatos para la fabricación de electrodos para supercondensadores (Liu *et al.*, 2022).

En Colombia la industria piscícola está representada por la producción de tilapia, cachama y trucha, de la cual la tilapia, conocida como la mojarra roja, genera alto volumen de residuos de vísceras, cabezas y columnas vertebrales, que alcanzan en promedio el 40% del total de pesca. Norte de Santander, posee un potencial piscícola en varios municipios como El Zulia, San Cayetano, Sardinata y Tibú, los cuales tienen el mayor número de piscicultores y la tilapia roja (*Oreochromis sp*), representa un 35% de la producción. A partir del aprovechamiento de los

residuos de tilapia se extrae la quitina, de este modo se obtiene el quitosano a partir de la desacetilación de la quitina (García *et al.*, 2016).

Es por esto que en esta investigación se obtiene y caracteriza un material carbonoso amigable con el medio ambiente, carbón activado obtenido a partir de quitosano por carbonización hidrotermal asistido con ácido fosfórico, un proceso de síntesis verde para obtener materiales con propiedades aprovechables para la fabricación de electrodos, los cuales pueden ser usados en supercondensadores electroquímicos.

2. Marco Referencial

2.1 Antecedentes y Estado del Arte

Al realizar una revisión bibliográfica acerca de la obtención de materiales carbonosos activados para la utilización en supercondensadores, se describe a continuación cronológicamente los resultados más representativos de los investigadores a nivel nacional e internacional.

➤ Zhao Li *et al.*, (2010), obtuvieron carbones hidrotermales a partir de D-glucosamina, utilizando para su activación hidróxido de potasio KOH, con el fin de aumentar la porosidad. Concluyen que la porosidad se desarrolla durante la activación química dependiendo de la cantidad de KOH, sin embargo, hay una cantidad crítica de KOH después de la cual la estructura de los Carbones Activados (CAs) colapsa, esta es la relación D-glucosamina:KOH (1:4) (L. Zhao *et al.*, 2010)

➤ Titirici *et al.*, (2012), realizaron una revisión bibliográfica en la cual se enfocaron en la obtención del material carbonoso a partir de carbonización hidrotermal con activación química de KOH, a partir de biomasa lignocelulósica (glucosa, sacarosa, almidón y xilosa), seguidas de tratamiento térmico a diversas temperaturas (180, 350, 550, 750 y 950 °C); siendo el CA a partir de glucosa el de mayor adsorción y siendo el CA a 950°C el de mejor distribución del tamaño de los poros (Titirici *et al.*, 2012).

➤ Quesada *et al.*, (2016) obtuvieron CA por el método de carbonización hidrotermal sometidos a bajas temperaturas (180-220 °C) bajo presión autogenerada, a partir de residuos de biomasa (celulosa, hemicelulosa y lignina), empleando activación química con ácido fosfórico (H₃PO₄). Demostraron que la adición de bajas cantidades de H₃PO₄ favorece la

fijación de átomos de carbono provenientes de la materia volátil en el hidrocarburo, independientemente del origen de la biomasa. Esto produce mayor carbonización y rendimientos generales de preparación que la activación convencional, obteniendo un CA con áreas superficiales superiores a $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ al emplearse ácido fosfórico del 23% en peso y una proporción de 1 gramo de H_3PO_4 por gramo de biomasa (Quesada *et al.*, 2016).

➤ Laginhas *et al.*, (2016), obtuvieron CA a partir de quitosano mediante carbonización hidrotermal por varias rutas de activación física con CO_2 y activación química mediante CaCO_3 y K_2CO_3 , para producir muestras de carbón activado con un contenido significativo de nitrógeno de 5,23 a 5,93% (p/p) sin ningún tratamiento de postproducción, lo que es una ventaja sobre otros métodos para la preparación de CAs a partir de quitosano. Concluyeron que las condiciones óptimas de carbonización son a temperatura de 200°C , durante 24 h utilizando una relación agua:precursor de (1:6) (Laginhas *et al.*, 2016).

➤ Xin Zhao *et al.*, (2017), obtuvieron CA a partir de quitosano, mediante CHT, utilizando para la activación ácido fosfórico. Evidenciaron que durante el proceso de síntesis se incorporan átomos de N y P al CA, los cuales provienen de la biomasa y del agente activador. Obtuvieron un carbón con porosidad bien definida (superficie: $639\text{-}1142 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, volumen de poro: $0,48\text{-}0,76 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) y un gran contenido de nitrógeno y fósforo. Mostraron capacitancias específicas de los materiales de carbono en el orden de 312,4 y $204,4 \text{ F g}^{-1}$ a 0.2 y 10 A g^{-1} respectivamente, contribuyendo a un excelente rendimiento capacitivo (X. Zhao *et al.*, 2017).

➤ Salinas *et al.*, (2019), realizaron revisión sobre avances en el campo de supercondensadores en los electrodos de carbón activado y en la búsqueda de nuevos electrolitos y la optimización de configuraciones avanzadas; en la cual, para la elaboración

de los electrodos, el más prometedor son los materiales de carbono dopado con nitrógeno, que están llamando la atención por la introducción de grupos funcionales de nitrógeno en la red de carbono mejorando propiedades importantes como la conductividad eléctrica, la humectabilidad y la estabilidad del material. Por parte de los electrolitos, se están investigando los líquidos iónicos debido a su alto voltaje de estabilidad electroquímica, mientras que los electrolitos acuosos también están llamando la atención debido a la mayor capacitancia de los materiales de los electrodos en este medio en comparación con los electrolitos orgánicos. Por lo cual, la baja ventana de estabilidad potencial de los electrolitos acuosos ha motivado el estudio de nuevas configuraciones (híbridas y asimétricas) para ampliar el voltaje de los dispositivos y es por esto que la futura dirección se centrará en el desarrollo de materiales de electrodos ligeros y flexibles (Salinas *et al.*, 2019).

➤ Wu y colaboradores (2019), sintetizaron carbón activado a partir de quitosano para su uso en electrodos CDI mediante pirólisis a 400 °C y activación con KOH a 600, 700 y 800°C, demostrando que el CA a 800°C presenta un área de superficie específica más grande ($2727 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), y exhibe una distribución de tamaño de poro adecuada ($<10 \text{ nm}$), Por lo tanto, el quitosano es un precursor sostenible y prometedor para los materiales de electrodos CDI (Wu *et al.*, 2019).

➤ Chaparro (2021), se centra en una metodología innovadora para la síntesis de productos de alto valor añadido (carbón activado) usando como material de partida residuos de biomasa, los cuales son tratados mediante una carbonización hidrotérmica asistida con ácido fosfórico (H_3PO_4), antes del proceso de activación. Esta metodología, permite la preparación de CAs utilizando concentraciones más bajas de H_3PO_4 obteniendo mayores rendimientos y mayor desarrollo de porosidad. Demostraron que la metodología

implementada para la obtención de CAs a partir de residuos de biomasa puede ser considerada como una alternativa sostenible para la obtención de productos de alto valor añadido (Chaparro, 2021).

2.2 Marco Teórico

2.2.1 Carbón Activado (CA)

El carbón activado es una porosidad (espacio) encerrada por átomos de carbono. La porosidad de un CA es del orden del tamaño de las moléculas. Tiene muchas aplicaciones entre las que se encuentran: la purificación del agua y del aire y la separación de mezclas gaseosas, y más recientemente en la fabricación de supercondensadores para el almacenamiento de energía. La activación térmica es la gasificación selectiva de átomos de carbono, mientras que la activación química, implica el uso de ácido, como el fosfórico. Normalmente los carbones activados (CAs) están hechos de maderas duras, cáscaras de coco, huesos de frutas, carbones y sistemas macromoleculares sintéticos; sin embargo, no todos los materiales sirven para fabricar carbón activado y los carbones activados no son muy similares entre sí, difieren principalmente en el tamaño de la porosidad de acuerdo a lo cual son utilizados en aplicaciones específicas. Por otra parte, es posible fabricar diferentes carbones activados a partir de una misma materia prima, todo depende del proceso seguido para la activación. En la Figura 1. Se muestran las isotermas de siete carbones activados procedentes de huesos de aceituna que muestran diferencias significativas en el tamaño y contenido de los poros (Marsh & Rodríguez, 2006).

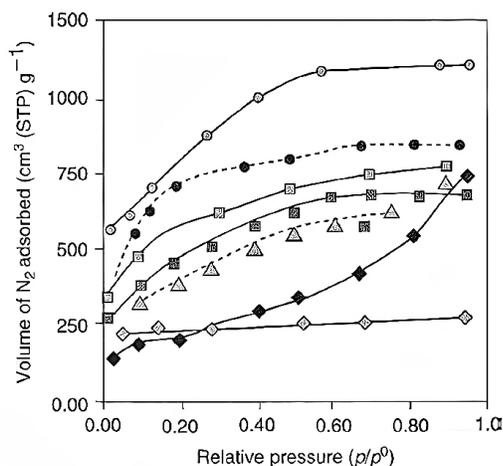


Figura 1. Isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 K para siete carbones activados a partir de un precursor común (huesos de aceituna), mostrando cómo la forma de la isoterma y los grados de adsorción varían según el método de preparación, adaptado de (Rodríguez, 1998).

La selección de las materias primas para la fabricación del CA es una de las variables más importantes en todo el proceso, ya que si la materia prima no es bien seleccionada se corre el riesgo de que la capacidad adsorbente del carbón activado no sea la deseada (Noguera, 2020). El criterio de selección de estas materias primas debe basarse en una serie de propiedades que se enlistan a continuación:

1. Deben encontrarse en abundancia en la naturaleza, específicamente, muy cerca de la planta para minimizar costos de traslado y fletes elevados.
2. Poseer una muy buena dureza.
3. Contar con una alta porosidad.
4. Contar con un alto contenido de carbono.
5. Alto rendimiento en masa durante el proceso de carbonización.
6. Bajo contenido de ceniza.
7. Precio bajo.

Aplicar dichas características a la selección, logrará que la materia prima se convierta en un extraordinario carbón activado como producto final del proceso de fabricación (Noguera, 2020).

Entre las principales materias primas utilizadas para crear CA se encuentran las siguientes:

1. Diferentes tipos de madera.
2. Carbón mineral.
3. Lignito.
4. Cáscaras y huesos de origen vegetal, como la cáscara de la nuez de palma, cáscara de coco, etc.
5. Biomasa.
6. Algunos polímeros no termoplásticos.
7. Coque de petróleo

Desde el punto de vista de la química, el carbón activado es una de las formas de carbón con una estructura imperfecta, prácticamente libre de impurezas como hidrógeno, nitrógeno, halógenos, azufre y oxígeno.

2.2.1.1 Estructura de los poros de los CAs. Los CAs se caracterizan por un alto grado de porosidad, cuyo tamaño de poro varía en un amplio rango con límites que difieren en más de 10⁶ veces, desde grietas y hendiduras visibles hasta varios huecos y vacíos a nivel molecular (Figura 2). La porosidad está relacionada directamente con el grado de activación del carbón, ya que entre más poros tenga el CA, incrementa su área superficial y así mismo su capacidad natural de adsorción. La composición química del carbón activado es similar al grafito, el material utilizado en los lápices convencionales (Partlan *et al.*, 2016).

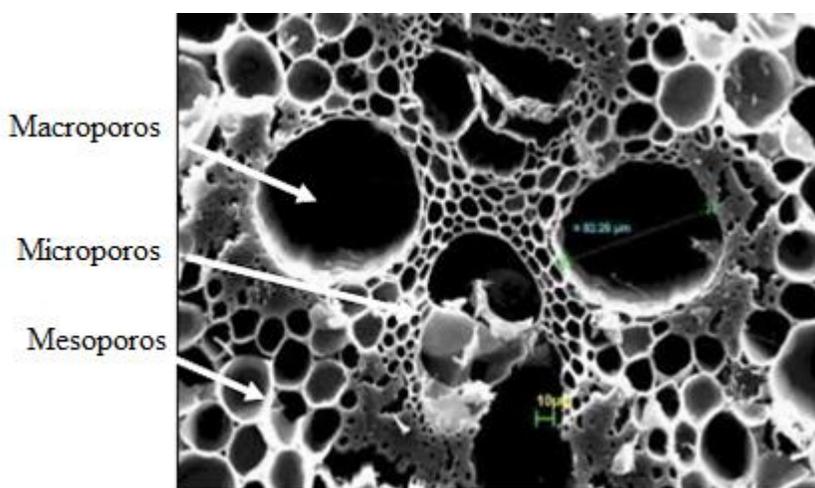


Figura 2. Poros del carbón activado. Fuente: (Prías *et al.*, 2011).

Asimismo, los CAs se caracterizan por tener grandes áreas de superficie específicas, siendo esta la relación entre el área superficial total y la masa del sólido, las cuales pueden ser hasta 3000 m²/g, de igual manera por tener características químicas en su superficie determinadas en gran parte por un cierto grado de heterogeneidad química relacionada con la presencia de heteroátomos tales como oxígeno, nitrógeno, hidrógeno, azufre y fósforo. El tipo y la cantidad de estos elementos, depende de la naturaleza del precursor y del proceso de activación. El éxito de un CA en una aplicación en particular depende de que tenga una elevada área superficial, y una adecuada distribución de tamaño de poro.

La porosidad en los CAs depende en gran medida de la materia prima. Por ejemplo, los obtenidos a base de cáscaras de coco se caracterizan por una mayor proporción de microporos, mientras que los CAs a base de carbón mineral tienen una mayor proporción de mesoporos y los CAs a base de madera presentan una gran proporción de macroporos (Ngernyen *et al.*, 2006).

2.2.1.2 Adsorción física de gases. Entre las propiedades más importantes de los CAs se encuentran el área superficial, el volumen de poros y la distribución de tamaños de poro, ya que estas determinan en gran medida la aplicación de estos materiales. La adsorción física de gases es una de las técnicas más utilizadas para determinar propiedades texturales. Las isotermas de adsorción relacionan la cantidad de gas adsorbido en un sólido en equilibrio con la presión del gas a temperatura constante (Polanyi, 1916).

Al poner en contacto un gas (adsortivo) con un sólido poroso (adsorbente) a una determinada presión y temperatura en un espacio cerrado, el gas se adsorbe en el sólido aumentando su peso y disminuyendo la presión en el recipiente. Al alcanzar el equilibrio, la presión se hace constante. Los registros de ganancia de peso (técnicas gravimétricas) y pérdidas de presión (técnicas volumétricas) permiten calcular la cantidad de gas adsorbido. El gas utilizado debe ser químicamente inerte, tener una presión de saturación relativamente elevada a la temperatura de trabajo, y presentar una forma lo más esférica posible para minimizar la incertidumbre al calcular la sección transversal de la molécula. El adsorbato que suele utilizarse con más frecuencia para la obtención de isotermas de adsorción es el N₂ a una temperatura de -196 °C, aunque también se reportan otros adsorbatos (CO₂, Ar, etc.) como alternativa o como complemento (Thommes *et al.*, 2015).

La porosidad de los sólidos se clasifica en función del tamaño del poro y la unión internacional de química pura y aplicada (IUPAC) (Sing, 1985), estableció la clasificación de la

siguiente manera: microporos (< 2 nm), mesoporos (2-50 nm) y macroporos (> 50 nm). Además, existe una clasificación de las isothermas dado que algunos sólidos pueden presentar similitudes en sus propiedades superficiales, dicha clasificación ha sido propuesta por la IUPAC (Figura 3) y describe seis tipos de isothermas.

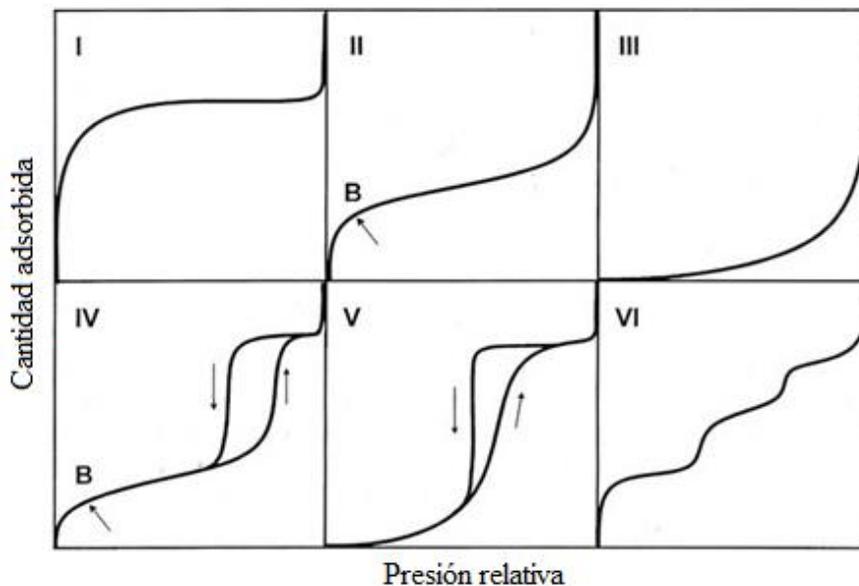


Figura. 3. Clasificación de isothermas de adsorción, según la IUPAC (Sing, 1985).

Las isothermas de adsorción se pueden clasificar según su forma (Figura 3), de la siguiente manera:

- **Tipo I:** Es característica de sólidos microporosos que poseen una superficie externa relativamente pequeña. En este tipo de isoterma es posible hacer una subdivisión, tipo I (a) materiales con microporosidad estrecha (anchura de poro < 1 nm) mientras que las isothermas tipo I (b) se asocian a materiales con distribución de tamaños de poro más ancha y posiblemente mesoporos estrechos (anchura de poro < 2.5 nm aproximadamente).
- **Tipo II:** Este tipo de isoterma es característico de los sólidos no porosos o de adsorbentes macroporosos. A bajas presiones, es cóncava con respecto a la presión relativa, luego aumenta linealmente y finalmente se convierte convexa. Si la curva de la isoterma se

pronuncia, se supone que en el punto B (punto donde comienza la sección cuasi lineal de la isoterma) se forma la capa monomolecular y comienza la formación de las capas multimoleculares.

- **Tipo III:** La curva es de tipo convexa al eje de la presión relativa. Esta característica es de procesos de adsorción en los que existe una interacción débil entre el adsorbente y el adsorbato. En la práctica, no es común encontrar este tipo de isoterma.
- **Tipo IV:** Es característica de sólidos mesoporosos. Dentro de este tipo de isothermas también existe una subdivisión: i) la isoterma tipo IV (a) que presenta un ciclo de histéresis y ocurre la condensación capilar de N_2 en los poros del adsorbente, ii) la isoterma tipo IV (b) donde el proceso de condensación capilar es reversible, es típica de materiales con anchura de mesoporos estrecha y estructura ordenada.
- **Tipo V:** Este tipo de isoterma es poco común y está relacionada con el tipo III. Es característica de la adsorción de agua en adsorbentes microporosos y mesoporosos hidrofóbicos. Se da cuando existe baja afinidad entre el adsorbente y el adsorbato y se genera un ciclo de histéresis.
- **Tipo VI:** Es característica de materiales con una superficie muy uniforme y no porosa. Cada escalón corresponde a la adsorción de una monocapa.

A continuación, se describen los parámetros característicos obtenidos a partir de las isothermas de adsorción, así como las ecuaciones necesarias para llevar a cabo el cálculo.

➤ **Superficie específica BET.**

La superficie específica (S_{BET}) de los materiales estudiados se ha obtenido mediante la teoría de Brunauer, Emmett y Teller (BET) (Brunauer *et al.*, 1938). Para ello, la ecuación BET se

aplica a los datos obtenidos a partir de la isoterma de adsorción de N₂ a -196 °C (Ecuación 1.1), la cual suele cumplirse en el rango de presiones relativas (P/P₀) entre 0.05 y 0.30.

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{n\left(1-\frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (1.1)$$

En esta ecuación P es la presión del gas, P₀ es la presión de vapor de saturación, n es el número de moléculas de gas adsorbidas a una presión relativa P/P₀, n_m es el número de moléculas necesarias para la formación de una monocapa y C es un parámetro relacionado con el calor de adsorción. Al representar [P/P₀]/[n(1-P/P₀)] frente a P/P₀ se obtiene una recta de cuya ordenada en el origen y pendiente se determinan los parámetros característicos de la ecuación BET: n_m y C, respectivamente. A partir del término n_m se puede obtener el valor de la superficie específica del sólido aplicando la siguiente expresión:

$$S = n_m a_m N_A 10^{-21} \quad (1.2)$$

Dónde S es la superficie aparente del sólido adsorbente, expresada en m²/g, a_m es el área media ocupada por la molécula de adsorbato, que para el caso del N₂ a -196 °C es de 0.162 nm² y N_A es el número de Avogadro (6.022x10²³ moléculas/mol).

➤ **Volumen total de poros.**

Cuando la isoterma es de tipo IV, tiene un límite de adsorción, este límite se puede tomar como el correspondiente al volumen total de poros y, en general, se puede determinar a partir de la cantidad de N₂ adsorbida a una presión relativa de 0.99 (K. Zhu *et al.*, 2008), expresándose como volumen de líquido.

Además, la teoría del funcional de densidad no local (NLDFT, del inglés non-local density functional theory) se utiliza para conocer las propiedades texturales de los materiales

microporosos, en cuanto a superficie específica y distribución de tamaños de poro. Esta teoría específicamente se ha empleado en este trabajo de investigación para determinar la distribución de tamaños de poro de los CAs. Este parámetro juega un papel importante en diversas aplicaciones de los materiales porosos. La distribución de tamaños de poro se obtiene mediante la siguiente isoterma general de adsorción (“General Adsorption Isotherm”, GAI) (Ecuación 1.3). Estos cálculos se basan en la obtención de isotermas de adsorción en función de distintos tamaños de poros y geometrías.

$$N(p) = \int_a^b f(w)K(P * w)dw \quad (1.3)$$

Donde $N(p)$ es la isoterma de adsorción experimental en función de la presión P , (a, b) es el intervalo de tamaños de poros existente, w es el tamaño de poro, $f(w)$ representa la distribución de tamaños de poros a determinar y K son las isotermas teóricas expresadas en función de las densidades de los fluidos en los poros (en función de P y w). La función K se conoce como función “kernel” y se determina en base a un modelo de poro.

2.2.2 Carbonización Hidrotermal (CHT)

La carbonización hidrotermal es un proceso exotérmico que combina la deshidratación y descarboxilación de un combustible para elevar su contenido de carbono y reducir tanto el contenido de oxígeno como de hidrógeno con el objetivo de lograr un mayor poder calorífico. Se realiza aplicando temperaturas entre 180 y 250 °C, en determinadas condiciones de presión durante un período de entre 1 y 72 horas a la biomasa en suspensión con agua sobrecalentada como se ilustra en la Figura 4, aprovechando residuos orgánicos para la producción de biocarbón (Kumar *et al.*, 2018).

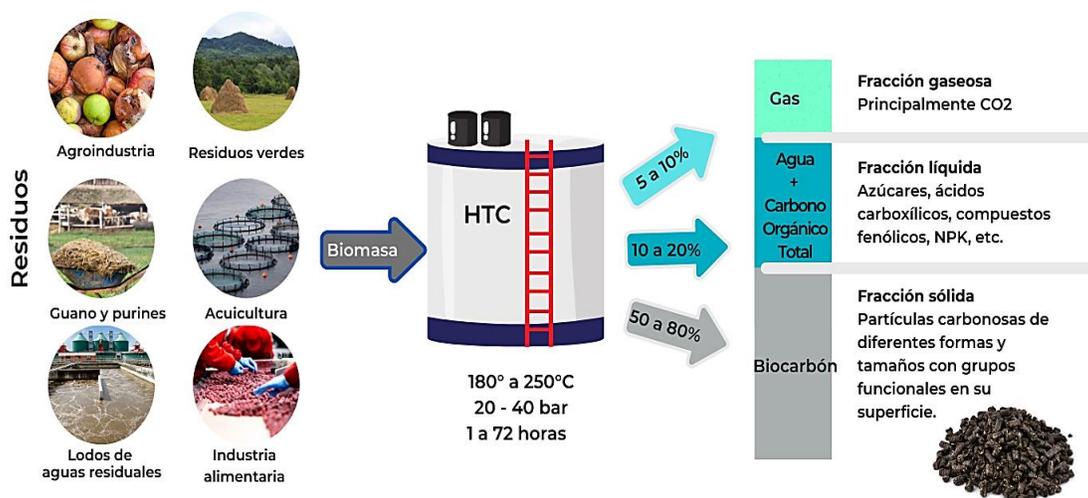


Figura 4. Ilustración del proceso CHT. Fuente: (Pizarro, 2017).

El proceso de CHT, se caracteriza por una eficiencia de carbono de casi del 100% (la eficiencia del carbono es la conversión del carbono presente de la biomasa en el producto final), casi todo el carbono de la biomasa orgánica se convierte en biocarbón. En todos los demás procesos conocidos para convertir biomasa en biocombustibles, la eficiencia del carbono es menor. Por ejemplo, en la producción de carbón vegetal, la eficiencia de carbono es del 30%, en la fermentación anaeróbica de biomasa vegetal en plantas de biogás es del 50%, con fermentación de biomasa el 67%, y al obtener humus mediante compostaje es del 5 - 10%. El resto del carbono contenido en la biomasa se emite a la atmósfera durante la producción de biocombustible en forma de dióxido de carbono o metano, lo que afecta negativamente al medio ambiente (Weingärtner & Franck, 2005).

2.2.2.1 Pirolisis. es un proceso termoquímico en el que la biomasa se degrada térmicamente en sus componentes químicos en una atmósfera inerte o con muy poco oxígeno estequiométrico. Junto con la eficiencia, la pirólisis también ofrece menos contaminación en comparación con la combustión (Tripathi *et al.*, 2016).

El proceso de pirólisis ocurre en el rango de temperatura de 400 a 1200 °C. Aunque el rendimiento del producto depende de varias condiciones de operación, una temperatura generalmente baja y un tiempo de residencia alto favorecen la producción de carbón (Carrott, 2007). Las altas temperaturas en este paso conducen a una disminución en la producción de carbono y un aumento en la tasa de gas y líquidos presentes en el precursor (Húmpola *et al.*, 2016).

2.2.3 Proceso de Activación

El objetivo del proceso de activación es mejorar el área superficial, aumentando la porosidad, desarrollada en la carbonización. Durante este proceso, grupos funcionales oxigenados se incorporan a la estructura del carbón, generando un carbón más “activo” para aplicaciones específicas. El proceso de activación puede ser llevado a cabo por tres métodos diferentes: la activación física, la activación química y la activación fisicoquímica (una combinación de las activaciones física y química) (Z. Zhu & Xu, 2020).

Una de las propiedades más interesantes de los CAs es la porosidad, para desarrollar una porosidad elevada es necesario emplear un tratamiento de activación. Hay dos métodos de activación que se aplican industrialmente para la producción de carbón activado:

- **Activación Física:** se realiza en dos pasos, los cuales involucran la carbonización de un material carbonoso en el rango de 400-850 °C y algunas veces hasta 1000 °C, seguida por la activación del material resultante a temperaturas entre 600°C y 900 °C en presencia de gases tales como CO₂, vapor de agua, aire o mezcla de gases (Ioannidou & Zabaniotou, 2007).

- **Activación Química:** Para activar un carbón mediante tratamiento químico se debe mezclar con una sustancia deshidratante como: H₃PO₄, ZnCl₂ y/o KOH, además debe ser calentada hasta alrededor de los 400 y 900 °C (Ruiz-Fernández *et al.*, 2011).

2.2.4 Baterías.

Las baterías son dispositivos que convierten la energía química obtenida de una reacción electroquímica en energía eléctrica y las fuentes de energía más comunes y usadas que existen: baterías primarias o no recargables, las cuales se descartan después de que se descargan por completo, y las secundarias o recargables, que se pueden cargar al invertirse el flujo de corriente a través de los electrodos para reconstituir los reactivos a sus estados originales (Vante, 2003).

2.2.4.1 Baterías Primarias. Las baterías primarias se conocen como baterías desechables o de un solo uso y, como sus nombres sugieren, solo se pueden usar una vez. La razón de esto es que los materiales dentro de la batería cambian de forma irreversible durante su descarga. Por lo tanto, la energía electroquímica producida por la descomposición del material del electrodo y el electrolito se descompondrá una vez que el electrodo o el electrolito se degraden. Dado que este procedimiento es irreversible, la batería debe ser reemplazada por una batería nueva. De las cuales son las baterías A, AA, AAA, C y D pertenecen a la categoría principal y su potencial total de celda es generalmente de 1,5 V (Hosseiny & Wessling, 2011).

2.2.4.2 Supercondensadores (SC). Los SC, también se denominan condensadores electroquímicos (EC), son dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica que almacenan y liberan energía mediante adsorción y desorción reversibles de iones en las interfaces entre los materiales de los electrodos y los electrolitos, por el cual son capaces de acumular una densidad de energía inusualmente alta en comparación con los condensadores normales. Los SC hay de dos tipos, según sus diversos mecanismos de almacenamiento de energía: uno es el condensador eléctrico de doble capa (EDLC) y pseudocondensadores (Sagadevan *et al.*, 2021).

- **Capacitancia electroquímica de doble capa (EDLC)**, un proceso no faradaico resultante de la doble capa eléctrica que rodea la superficie del electrodo. En esto, el agotamiento de las especies con carga opuesta almacena la energía en la interfaz del electrodo y el electrolito, respectivamente (Figura. 5a).
- **La pseudocapacitancia**, un proceso faradaico originado por la reacción de reducción-oxidación (redox) del material del electrodo con un electrolito. Las acumulaciones de electrones producidos por la reacción redox se transfieren a través de la interfaz electrolito-electrodo (Figura. 5b).

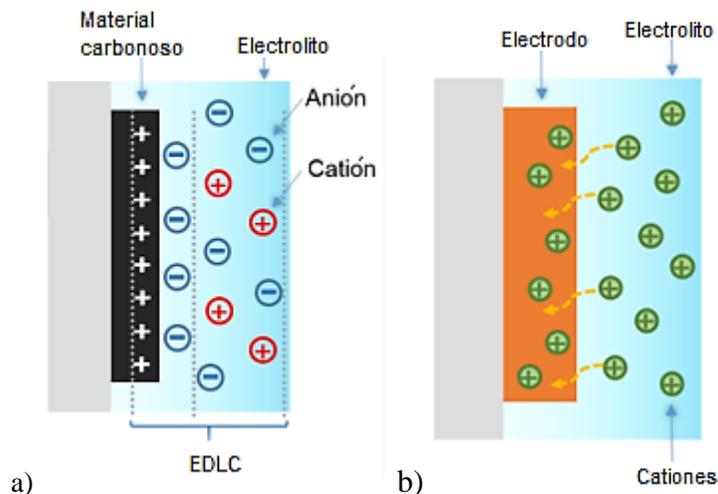


Figura 5. Representación gráfica de **a)** un EDLLC y **b)** un pseudocapacitor. Adaptado de (Shao *et al.*, 2018).

2.2.5 Materia Prima

2.2.5.1 Quitosano. El quitosano (en inglés chitosano), es un derivado de la quitina, comúnmente conocido como Chitosan. Es un polisacárido nitrogenado que presenta las características de ser biodegradable, biológicamente renovable, biocompatible, no tóxico y biofuncional (Escorcía *et al.*, 2009). Compuesto de unidades de glucosamina y N-acetilglucosamina unidas por un enlace glicosídico (Fu *et al.*, 2018). Se encuentra de forma natural en las paredes celulares de algunas plantas, animales como la tilapia roja y hongos como el *Mucor rouxii*, que llega a representar hasta un tercio de su peso. La fuente de obtención más importante de quitosano, es la quitina, mediante un proceso de desacetilación química o enzimática. En la Figura. 6, se compara la estructura química de la quitina y el quitosano, se aprecia el proceso de desacetilación en la cual, se pierde un grupo acetyl y es reemplazado por un hidrógeno quedando un grupo amino en la estructura (Velásquez, 2006).

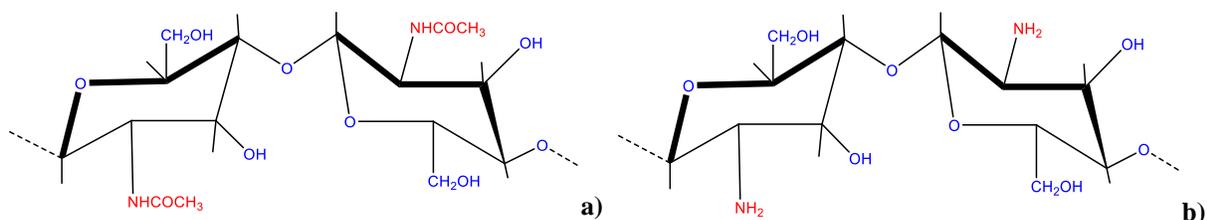


Figura 6. a) Estructura química de la quitina, fuente autor, b) Estructura química del quitosano, adaptado de (Straccia, 2018).

- **Quitina:** La quitina es el segundo biopolímero más abundante después de la celulosa. Está presente en la pared celular de hongos, levaduras y en el exoesqueleto de invertebrados como e insectos. La principal fuente para la obtención de quitina son los crustáceos. Se ha observado la presencia de este polisacárido natural en baja concentración en la pared celular de ciertos hongos fitopatógenos como *Fusarium solani*, *Rhizopus oryzae* y hongos del orden mucorales, también es un componente importante de los filamentosos de la clase *Zygomycetes* (Rodríguez *et al.*, 2009).

2.2.5.2 Ácido Fosfórico. también llamado ácido ortofosfórico, (H_3PO_4), el ácido oxigenado más importante del fósforo, que se utiliza para fabricar sales de fosfato para fertilizantes. También se utiliza en la fabricación de cementos dentales, en la preparación de derivados de albúmina y en la industria azucarera y textil. Sirve como saborizante ácido, similar a la fruta y en productos alimenticios (PubChem, 2017). Por otra parte, el H_3PO_4 , promueve la fijación de los átomos de carbón en el sólido durante el proceso de carbonización hidrotermal lo que se traduce en un mayor rendimiento con respecto al proceso tradicional a baja temperatura. Una carbonización asistida con una baja cantidad de H_3PO_4 a 450°C produce un notable desarrollo de la porosidad y una superficie específica alrededor de $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Quesada *et al.*, 2016).

2.3 Marco Legal

➤ Según **decreto 948 de 1995**, el propósito de este decreto es definir un marco de acción y mecanismos administrativos para las agencias de gestión ambiental con el fin de mejorar y conservar la calidad del aire, y prevenir y reducir la degradación ambiental, los recursos naturales renovables y la salud humana (MinAmbiente, 1995).

➤ De acuerdo con lo establecido en el **decreto 2041 de 2014** (incorporado en el Decreto 1076 de 2015) mediante el cual se reglamenta el Título VIII de la Ley 99 de 1993 sobre licencias ambientales, que indica la obligatoriedad de este instrumento ambiental para la ejecución de proyectos, obras o actividades, el establecimiento de industrias o el desarrollo de cualquier actividad, que de acuerdo con la ley y los reglamentos, pueda producir deterioro grave a los recursos naturales renovables o al medio ambiente o introducir modificaciones considerables o notorias al paisaje; considera la actividad de la minería (MinAmbiente, 2014).

➤ La **resolución No. 0753 el 09 de mayo de 2018**, por el cual se establecen lineamientos generales para la obtención y movilización de carbón vegetal con fines comerciales, y se dictan otras disposiciones (MinAmbiente, 2018).

➤ El quitosano está catalogado en Colombia como un suplemento nutricional, el cual se define en el **Decreto 3249 del año 2006** expedido por el Ministerio de la Protección Social, como “aquel producto cuyo propósito es adicionar la dieta normal y que es fuente concentrada de nutrientes y otras sustancias con efecto fisiológico o nutricional que puede contener vitaminas, minerales, aminoácidos, otros nutrientes o derivados de nutrientes, plantas, concentrados y extractos de plantas solas o en combinación” (MinSalud, 2006).

3. Diseño Metodológico

3.1 Localización Y Materiales

3.1.1 Localización

Este trabajo de investigación se desarrolla en el Grupo de Investigación en Instrumentación y Física de la Materia Condensada – GIFIMAC, adscrito a la Facultad de Ciencias Básicas, Laboratorio F204 de la UFPS.

3.1.2 Materiales

Como precursor carbonoso para la obtención de los CAs se utiliza quitosano comercial, con grado de desacetilación del 80%, suministrado por Cibochem S.A.S. de Cali-Colombia, una solución de ácido fosfórico al 25 % en peso y ácido clorhídrico 1 M, de la casa MERCK®, lámina y malla de níquel y cinta de lámina de cobre con adhesivo conductivo de 1 pulgada marca KRAFTEX.

- **Materiales y equipos de laboratorio.** balanza analítica AS R series RADWAG, vasos de precipitado de 400 mL, probeta de 500 mL, embudo Hirsch, horno mufla D8 serie 2265 Terrigeno, reactor hidrotermal 100mL, estufa de secado Binder, medidor de pH Lab 855 SI Analytics™, Multímetro Digital Unit UT39C+, celda electroquímica.

3.2 Metodología

3.2.1 Tipo de Investigación

La investigación es de tipo experimental, la cual consiste en someter un objeto en estudio, en el análisis y reconocimiento de compuestos, además de la influencia de ciertas variables, en condiciones controladas y conocidas, para la caracterización fisicoquímica, morfológica y electroquímica de electrodos de carbón activado.

3.2.2 Diseño Experimental

La experimentación se desarrolló bajo tres tratamientos, variando la temperatura de carbonización (activación física), de acuerdo a la Tabla 1. Diseño experimental..

Tabla 1. Diseño experimental.

	Temperatura de carbonización °C	Nomenclatura
CA	500	CA_500
	700	CA_700
	900	CA_900

Cada uno de los tratamientos se repitió tres veces para garantizar la reproducibilidad del método. La nomenclatura empleada para la identificación de los CAs se compone de las letras CA (Carbón Activado) seguida de las siglas referentes a la temperatura del tratamiento de carbonización (CA_500, CA_700 y CA_900).

3.2.3 Análisis Estadístico

Los resultados de superficie específica, tamaño de poro y capacidad de almacenamiento electroquímico de los CAs, fueron analizados utilizando el software OriginPro 8.5. Se realiza un análisis de varianza (ANOVA) y la prueba de Tukey, tanto a los resultados de área específica, tamaño de poro y capacitancia. Para las pruebas de Tukey, se utilizó una significancia de $\alpha = 0.05$.

Hipótesis nula: La temperatura de carbonización no influye en el área específica, el tamaño de poro y el comportamiento electroquímico del carbón activado en la cual todas las medias son iguales.

Hipótesis alterna: la temperatura de activación influye en al menos una de las siguientes propiedades: área específica, la porosidad, y el comportamiento electroquímico del carbón activado, por el cual, al menos una media es diferente.

VARIABLES: Las variables planteadas en esta propuesta, contribuyen a la determinación de las propiedades electroquímicas de los CAs.

- **Dependiente:** Área específica, porosidad y capacidad de almacenamiento electroquímico de los electrodos de CA.
- **Independiente:** Temperatura de activación.

3.2.4 Procedimiento Experimental

El proceso experimental se ilustra en la Figura 7. Inicia con la selección de la materia prima, seguida de la carbonización hidrotérmal y la carbonización a tres temperaturas diferentes y finaliza con la caracterización de los CAs.

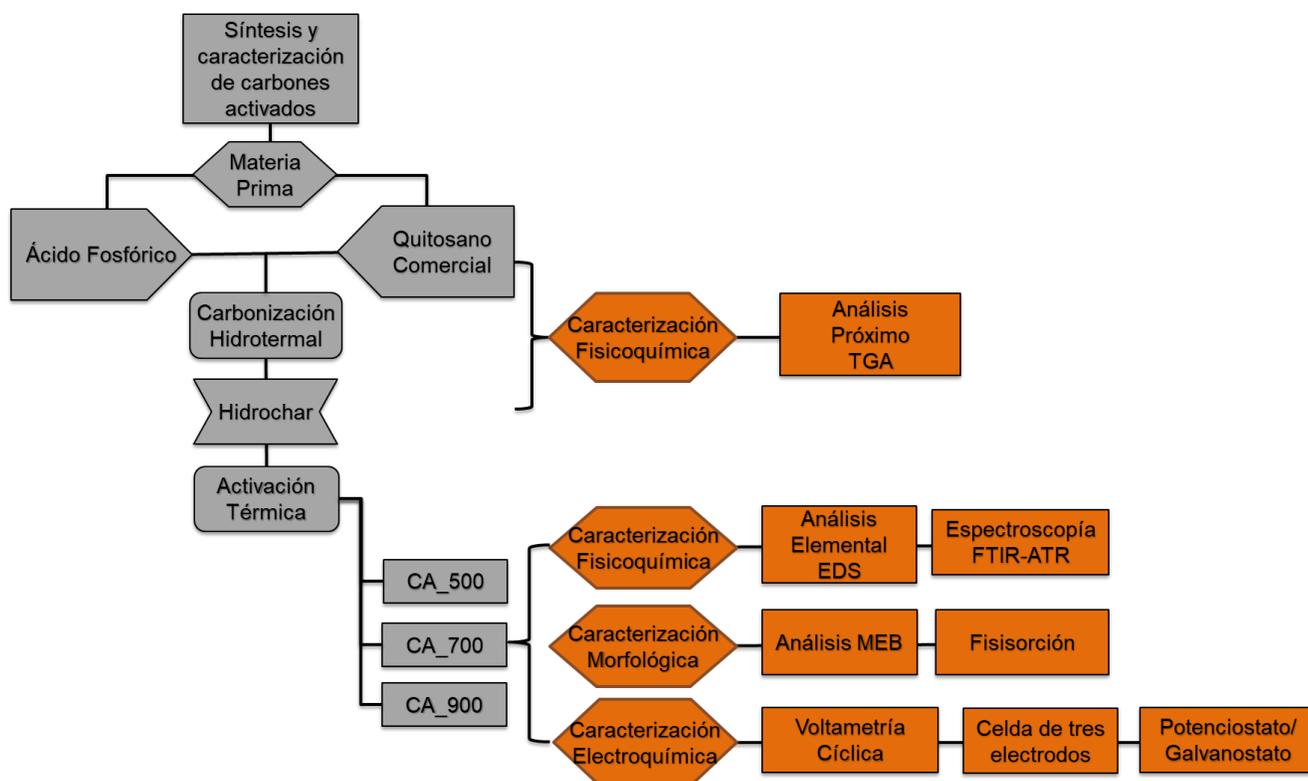


Figura 7. Procedimiento de la obtención y caracterización de los CAs. Fuente, autor.

3.3 Obtención de los Carbones Activados

Se realiza un tratamiento de carbonización hidrotérmal asistido con ácido fosfórico de acuerdo al esquema mostrado en la Figura 8. Se preparó una disolución de ácido fosfórico en

agua destilada con una concentración de 25% p/p, a continuación, se introduce 2 g de quitosano y 8 g de la disolución de ácido fosfórico en una autoclave de teflón revestido con una camisa de acero inoxidable de un volumen de 100 mL, obteniendo una relación de impregnación H_3PO_4 /precursor igual a 1:1 en peso. La autoclave herméticamente sellada, la cual genera una auto presión, es llevada a una mufla y sometida a una rampa de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, hasta alcanzar una temperatura de 180°C , la cual se mantiene durante 12 horas.

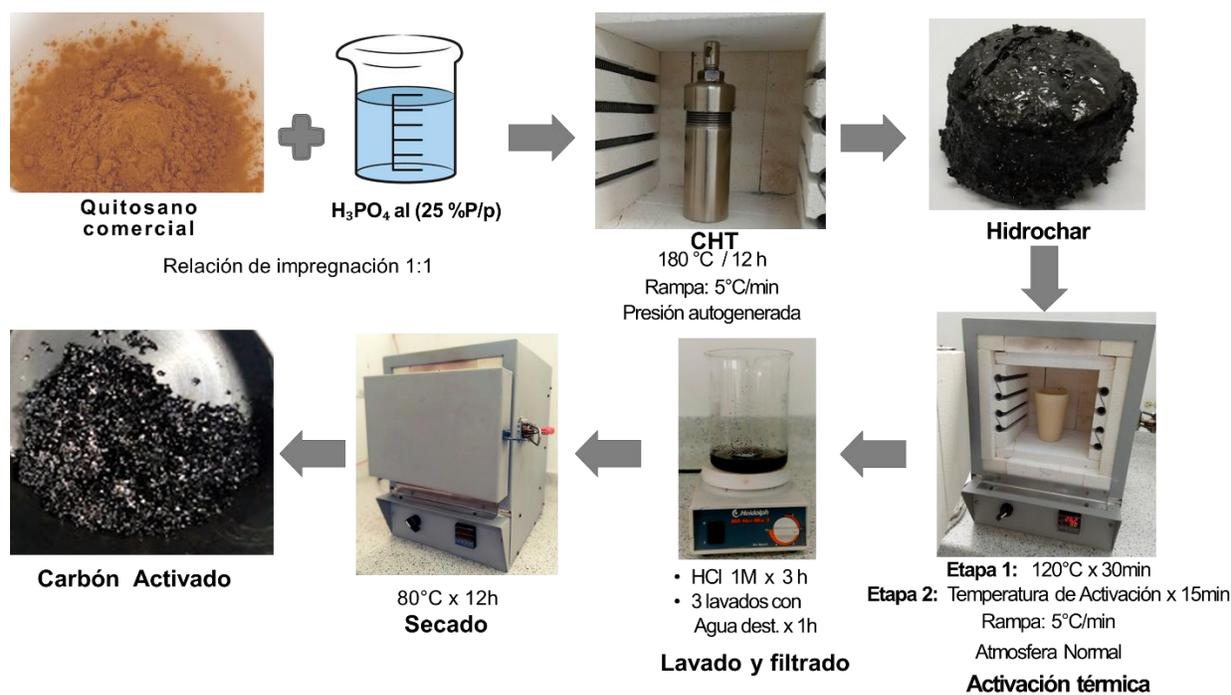


Figura 8. Esquema experimental usado para la obtención de CA. Fuente, autor.

El carbonizado obtenido (Hidrochar) se retira de la autoclave y se somete a un tratamiento de carbonización en un horno mufla a una velocidad de calentamiento de 5°C min^{-1} mediante dos rampas de calentamiento, la primera rampa a 120°C con el fin de eliminar humedad por 30 min y luego hasta alcanzar la temperatura de activación (500 , 700 o 900°C), de acuerdo al diseño experimental, la cual se mantuvo durante 15 minutos en atmósfera normal. El CA obtenido se lava con ácido clorhídrico en agitación durante 3 horas y luego tres veces con agua

destilada para la eliminación de los ácidos, hasta alcanzar un pH mayor a 5. Por último, estos materiales se secan a 80 °C durante 12 horas.

3.4 Caracterización Fisicoquímica

3.4.1 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Es una técnica de análisis térmico que permite determinar la variación de la masa de un material al ser sometido a un programa de temperaturas bajo una atmósfera específica. Con esta técnica es posible conocer la estabilidad térmica de diferentes sustancias, ya sean orgánicas e inorgánicas, polímeros, etc. Además, se pueden determinar las temperaturas a las cuales descompone el material estudiado (Rotich *et al.*, 2001). De manera más específica, en cuanto a los materiales carbonosos, la termogravimetría permite hacer un análisis inmediato mediante la norma ASTM D3172 (ASTM, 2021), que establece los análisis próximos de carbones y coques de la muestra preparada por métodos prescritos y usando las ecuaciones de la Tabla 2, determinando el carbono fijo, la materia volátil, la humedad y la cantidad de cenizas presentes (Vásquez Sierra & Herrera Builes, 2006).

Tabla 2. Ecuaciones para cálculo del análisis próximo por TGA según Norma ASTM D3172.

% Humedad	$\%H = \frac{W-B}{W} * 100$ %H = porcentaje másico de humedad. W = peso de la muestra analizada (g). B = peso de la muestra después de secada (g).
% Materia Volátil	$\%Mv = \left(\frac{B-C}{W}\right) * 100$ % Mv = porcentaje de materia volátil. C = peso de la muestra cuando alcanza los 400 °C. B = peso de la muestra después de secada.
% Cenizas	$\%Cz = \frac{D}{W} * 100$ %Cz = porcentaje másico de cenizas. D = peso del residuo de la muestra (g). W = peso de la muestra analizada (g).
% Carbono Fijo	$\%Cf = 100 - (\%H + \%Mv + \%Cz)$ %Cf = porcentaje másico de carbono fijo.

Normalmente, los equipos usados para termogravimetría están compuestos por un horno, una balanza, un sistema de adquisición de datos y un sistema de gases que controla la atmósfera del experimento. Los programas de temperatura para los experimentos pueden ser calentamiento, enfriamiento o en isoterma, e incluso en etapas mediante combinación de estos (Rotich *et al.*, 2001). En cuanto a la atmósfera en la que se realizan los experimentos, para realizar descomposición de especies se usa gas inerte (He, N₂) y para llevar a cabo una reacción química se pueden emplear gases reactivos (aire, O₂). En esta técnica existen factores que pueden afectar a los resultados obtenidos, por ejemplo, la velocidad de calentamiento, la cantidad de muestra, el grado de empaquetamiento de la muestra, el caudal del gas empleado, entre otros. Otro aspecto importante de la termogravimetría es que permite realizar análisis tanto cuantitativos como cualitativos (Skoog *et al.*, 2007).

En esta investigación se utiliza la termogravimetría para determinar la humedad, la materia volátil, el carbono fijo y las cenizas presentes en el quitosano y del hidrochar, cada muestra se calienta con una rampa de 5 °C min⁻¹ en atmósfera normal. Los experimentos se llevaron a cabo en dos etapas de la siguiente manera: i) subir la temperatura hasta 120 °C y un tiempo de permanencia de treinta minutos, ii) luego se llevan hasta 500, 700 y 900 °C, según el diseño experimental, manteniendo iguales en condiciones, la rampa de calentamiento, y tiempo de permanencia de quince minutos. En la etapa i) se elimina la humedad del material, en la etapa ii) se determina el contenido de materia volátil y el carbono fijo. Finalmente, con el residuo obtenido del ensayo, se determina la cantidad de cenizas. Esta técnica de caracterización se ha llevado a cabo con un equipo TGA-DSC SETARAM 1600.

3.4.2 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja es una técnica analítica ampliamente utilizada que permite la identificación y semicuantificación de los grupos funcionales presentes en los CAs. Para la obtención de los espectros de infrarrojo de los CAs se utiliza un espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), entre 400 cm^{-1} y 4500 cm^{-1} a una resolución de 1 cm^{-1} . La muestra de carbón activado se coloca directamente sobre el propio cristal y se presiona ligeramente para llevar a cabo el análisis (Bouchelta *et al.*, 2008).

- **Reflectancia Total Atenuada (ATR).** Un accesorio ATR funciona midiendo los cambios que ocurren en un haz IR reflejado internamente cuando el haz entra en contacto con una muestra y permite medir los espectros sin tener que preparar muestras ni usar diluciones, se puede aplicar para el análisis de materiales sólidos y líquidos (Milosevic *et al.*, 1995). Asimismo, un haz infrarrojo se dirige hacia un cristal ópticamente denso con un alto índice de refracción en un cierto ángulo. Esta reflectancia interna crea una onda evanescente que se extiende más allá de la superficie del cristal hacia la muestra que se mantiene en contacto con el cristal (Bradley, 2002), este análisis se llevó a cabo en un equipo Shimadzu Prestige 21.

3.5 Caracterización Morfológica

3.5.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB-EDS)

La microscopía electrónica de barrido MEB, es una técnica de interacción radiación-materia que utiliza electrones acelerados de alta energía, los cuales al interactuar con los átomos del material producen entre otros; electrones secundarios (ES), o electrones retrodispersados (BSE) y rayos X característicos (R-X). Los ES se utilizan para la formación de la imagen en la cual se

analiza la morfología y textura de la muestra, mientras que los BSE se utilizan para diferenciar las fases en la muestra por escala de grises, donde las zonas más claras corresponden a los átomos con mayor número atómico o más pesados, mientras que las zonas oscuras corresponden a los átomos más livianos, por su parte los R-X característicos se utilizan para la composición elemental superficial, ésta técnica se conoce como espectroscopia de energía dispersiva (EDS) (Curtis, 2010).

Para el análisis superficial tanto morfológico como composicional de los CAs, se utilizó un microscopio marca JEOL, modelo JSM-6490, con una tensión de aceleración de 15 kV, usando dispersión de electrones secundarios a bajo y alto vacío.

3.5.2 Fisisorción

La fisisorción es el proceso de encerrar mecánicamente moléculas en otro material sólido, el más común de los cuales es el carbón activado (Thommes *et al.*, 2015). Entre las propiedades más importantes de los CAs se encuentran el área superficial, el volumen de poro y la distribución de tamaño de poro ya que estas determinan en gran medida las aplicaciones en las cuales pueden ser útiles estos materiales. La adsorción física de gases es una de las técnicas más utilizadas para determinar estas propiedades texturales (Condon, 2020).

En esta investigación se ha realizado la caracterización textural de todos los CAs mediante isotermas de adsorción-desorción. En cuanto a la preparación de las muestras éstas fueron desgasificadas durante 12 h a 210°C, utilizando aproximadamente 0,1 g de muestra. El gas utilizado fue nitrógeno N₂ a -196 °C, el tiempo de análisis fue de aproximadamente 5,08 h.

El área superficial específica se calculó a partir de los datos de adsorción de nitrógeno en el intervalo de presión relativa de 0,0 a 1,0 mediante el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). La porosidad, tamaño y distribución del tamaño de los poros se determinó mediante los modelos

de la teoría funcional de la densidad no local (NLDFE). La distribución del tamaño de los poros se calcula a partir de las isothermas de adsorción de N₂ utilizando el modelo de superficie heterogénea DNLDFT (Keheyan & Lanterna, 2021).

3.6 Caracterización Electroquímica

3.6.1 Voltamperometría Cíclica

La voltametría cíclica es una de las técnicas más empleadas para estudiar procesos electroquímicos debido a su gran versatilidad. En ésta se analiza la corriente que circula entre electrodo de trabajo y el contraelectrodo a un determinado potencial (González *et al.*, 2015). La voltametría cíclica se basa en realizar un barrido de potencial al electrodo de trabajo con una velocidad constante entre dos límites de potencial, de tal forma que se registra la corriente que circula entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo para el caso de la configuración de celda de tres electrodos o la corriente que circula entre ambos electrodos para el caso de la configuración de dos electrodos (Quiroga, 2020), se obtiene un voltagrama cíclico donde se representa la corriente resultante en función del potencial.

Con esta técnica es posible evaluar el comportamiento de diferentes sistemas como procesos capacitivos, reacciones en disolución, reacciones en superficie, entre otros (González *et al.*, 2015). La voltametría cíclica proporciona información sobre la capacidad del material (C), la cual se determina a partir de la ecuación 1.4 (Conway, 2013).

$$C = \frac{Q}{V} = \frac{\int I dt}{V} \quad (1.4)$$

Donde Q es la carga, I es la corriente y V es el potencial aplicado. En la Figura 9 se observan dos voltagramas cíclicos (VCs) característicos de los procesos electroquímicos que pueden experimentar los materiales carbonosos. Cuando el voltagrama presenta una forma rectangular, indica que el material presenta comportamiento capacitivo, es decir, que se

comporta como un condensador ideal de doble capa eléctrica (Figura 9a). Cuando en el voltograma se registra en un intervalo de potenciales en el cual el material o electrolito no son estables, se observarán corrientes farádicas relacionadas con reacciones de degradación tanto del material como del electrolito. Por otra parte, si el material carbonoso presenta grupos funcionales que experimenten reacciones farádicas en superficie y aporten pseudocapacidad, el voltograma mostrará picos correspondientes a procesos de oxidación y reducción (Figura. 9b) (Conway, 2013).

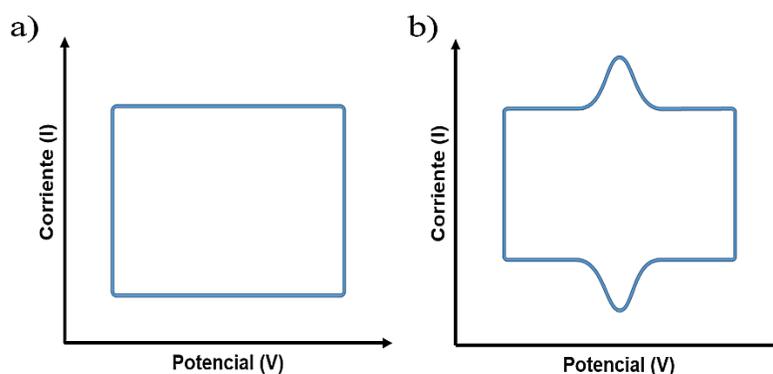


Figura 9. Voltagramas cíclicos característicos de materiales carbonosos: **a)** comportamiento capacitivo **b)** comportamiento farádico. Fuente: (Chaparro, 2021).

Para medir la capacitancia eléctrica un electrodo de CA, se empleó la configuración de celda de tres electrodos. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de Ag/AgCl (KCl 3,5M) y una lámina de níquel como contraelectrodo, como electrolito acuoso se utilizó HCl 1 M. Se obtuvieron voltamperogramas cíclicos (CV) a velocidad de barrido constante de 50 mV/s , en un rango de voltaje de -0.2 y 0.2 V. Todas las mediciones electroquímicas se llevaron a cabo en un potenciostato-galvanostato/ZRA de Interface 1000™ (Gamry Instrument).

3.6.2 Construcción de Celda de Tres Electrodos

Se construyó una celda convencional en material acrílico para tres electrodos compuesta por un electrodo de trabajo, un electrodo de referencia y un contraelectrodo que se introduce en el electrolito y es el encargado de cerrar el circuito eléctrico (Figura 10).

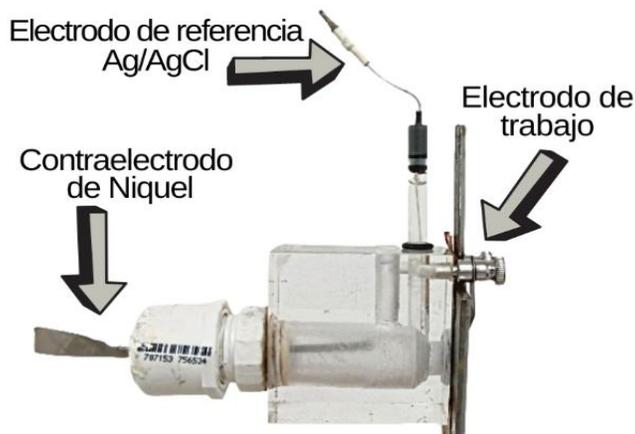


Figura 10. Configuración de celda de tres electrodos. Fuente, autor.

3.6.3 Preparación de Electrodos

Se prepararon electrodos de trabajo en forma circular con un diámetro de 10 mm y 6 mg de CA en polvo. Para un electrodo se utilizó como aglutinante inicialmente una mezcla de cemento conductor con CA, luego para otro electrodo se utilizó pintura de plata conductora mezclada con CA y otro electrodo con mezcla de carbón conductivo con CA y como colector de corriente una malla en níquel; por último, se optó por utilizar como electrodo una cinta de cobre con adhesivo conductor de 1 pulg marca KRAFTEX, sobre el adhesivo se puso el CA en polvo y se hizo presión durante 2 minutos para asegurar un espesor homogéneo. Antes de realizar los ensayos electroquímicos, los electrodos son impregnados con una disolución acuosa de ácido clorhídrico (HCl 1M) durante 5 minutos.

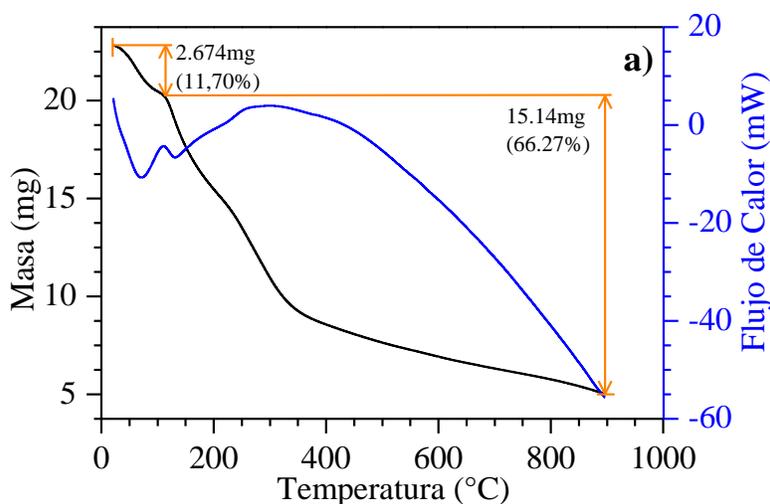
4. Resultados y Discusiones

4.1 Caracterización Físicoquímica

4.1.1 Análisis Próximo

A continuación, en la Figura 11 se presentan los estudios realizados para el quitosano y el hidrochar, con el fin de evaluar la estabilidad térmica a partir de los valores obtenidos en el análisis realizado. Es importante resaltar que esta gráfica está compuesta por dos curvas: la primera hace referencia a la termogravimétrica (TGA) que se compone por la relación entre la masa y la temperatura de estudio, por otro lado, está la derivada termogravimétrica, en la cual se muestra la variación de la masa (DSC).

En la Figura 11a se muestra el análisis de TGA/DSC realizado al quitosano comercial. En primer lugar, se observa la pérdida de humedad cercana a los 120°C, luego una pérdida de masa la cual corresponde a procesos de depolimerización y descomposición de los diferentes grupos acetilo y amino del quitosano, hasta los 900°C; esto concuerda con lo publicado por (Brenes *et al.*, 2007).



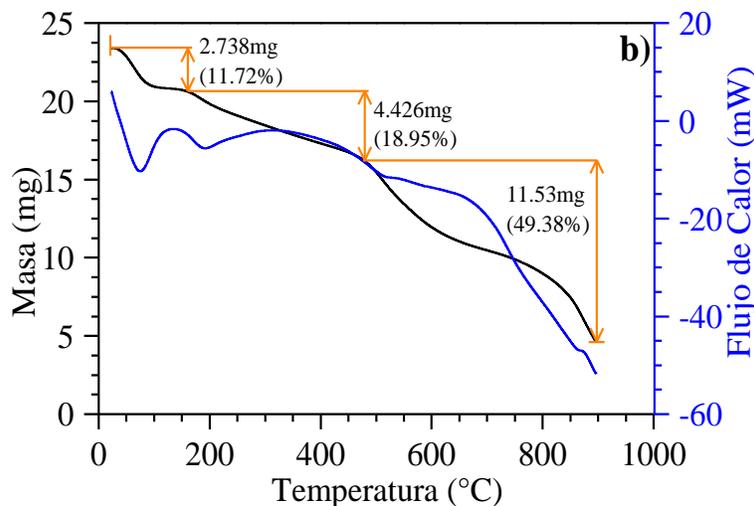


Figura 11. Termograma de la muestra de quitosano comercial **a)** y del hidrochar obtenido por CHT **b).**

En la Figura 11b se muestran los resultados para el hidrochar. Este presenta varias etapas de pérdida de peso; la primera está asociada a la humedad, alrededor de 120°C, perdiendo el 11.72% de masa, entre 120°C y 480°C inicia la descomposición del material que da paso a la formación de CO, CO₂ y una gran variedad de compuestos volátiles presentes, con una pérdida de más del 18.95%. A partir de 480 °C la mayor parte del material se descompone, un 49,38%, dejando como residuo el carbono fijo, 19,95%, que corresponde a la organización del material carbonoso no volátil de la biomasa, la presencia de heteroátomos posiblemente de oxígeno, fósforo, nitrógeno y cloro, hace que éste pueda presentar una gran variedad de grupos funcionales y resista más a la pérdida de masa en comparación a la biomasa original. Estos resultados muestran que el inicio de la carbonización hidrotermal tiene lugar a unos 120°C.

A partir del análisis termogravimétrico del quitosano comercial de la Figura 11a, en el cual a temperatura por encima de 120°C tiende a perder rápidamente masa, se deduce que el quitosano comercial no se puede carbonizar mediante métodos tradicionales ya que a temperaturas mayores de 200°C tendría bajos rendimientos; por lo cual se implementa el proceso de carbonización hidrotermal, impregnando el quitosano con solución de ácido fosfórico al 25%, obteniendo así el

hidrochar, un material carbonoso mucho más resistente al aumento de la temperatura, esto puede ser debido a la integración de heteroátomos dentro de la estructura carbonosa (Ospina *et al.*, 2014).

Mediante la implementación de las ecuaciones de la norma ASTM D3172 (Tabla 2) y los datos recopilados por el TGA se determinan los porcentajes de humedad, material volátil, cenizas y carbono fijo resumidos en la Tabla 3, se evidencia un aumento en el contenido de carbono fijo de un 15,99 % presente en la muestra inicial de quitosano, a un 54,15% en el hidrochar. Estos resultados concuerdan con los encontrados por (Quesada *et al.*, 2016), quienes reportan un 59[wt%], para residuos de cáñamo.

Por consiguiente, el método seleccionado de CHT para la producción del material carbonoso, es muy conveniente para mejorar la calidad del carbón producido, ya que, al ser un sistema hermético, se aprovecha del contenido de materia volátil y convierte la mayor parte en carbono fijo y es por ello que es una tecnología muy innovadora ya que disminuye la contaminación al medio ambiente, como lo hacen los procedimientos tradicionales de obtención de material carbonoso.

Tabla 3. Resultados de análisis próximo

Muestra	Masa (mg)	Humedad (wt%)	Materia volátil (wt%)	Cenizas (wt%)	Carbono fijo (wt%)
Quitosano comercial	22.85	11.20	50.80	22.01	15.99
Hidrochar	23.36	10.64	15.26	19.96	54.15

El bajo contenido de cenizas del hidrochar preparado podría deberse a la presencia de grupos que contienen fósforo, que se incorporan al hidrochar durante la carbonización, aunque no se pueden descartar otros compuestos inorgánicos presentes en el precursor de biomasa (Chaparro, 2021). La temperatura de activación tiene un efecto significativo en el rendimiento y las

propiedades fisicoquímicas de los CAs, incluido el volumen de poro total, área de superficie específica, distribución del tamaño de poro, composición elemental y en sus propiedades electroquímicas, es por ello que el hidrochar se activó a 500, 700 y 900 °C, a iguales temperaturas reportadas por Wu y colaboradores (Wu *et al.*, 2019) a 600, 700 y 800 °C, presentando rendimientos por debajo del 30 hasta el 12%.

4.1.2 Análisis FTIR - ATR

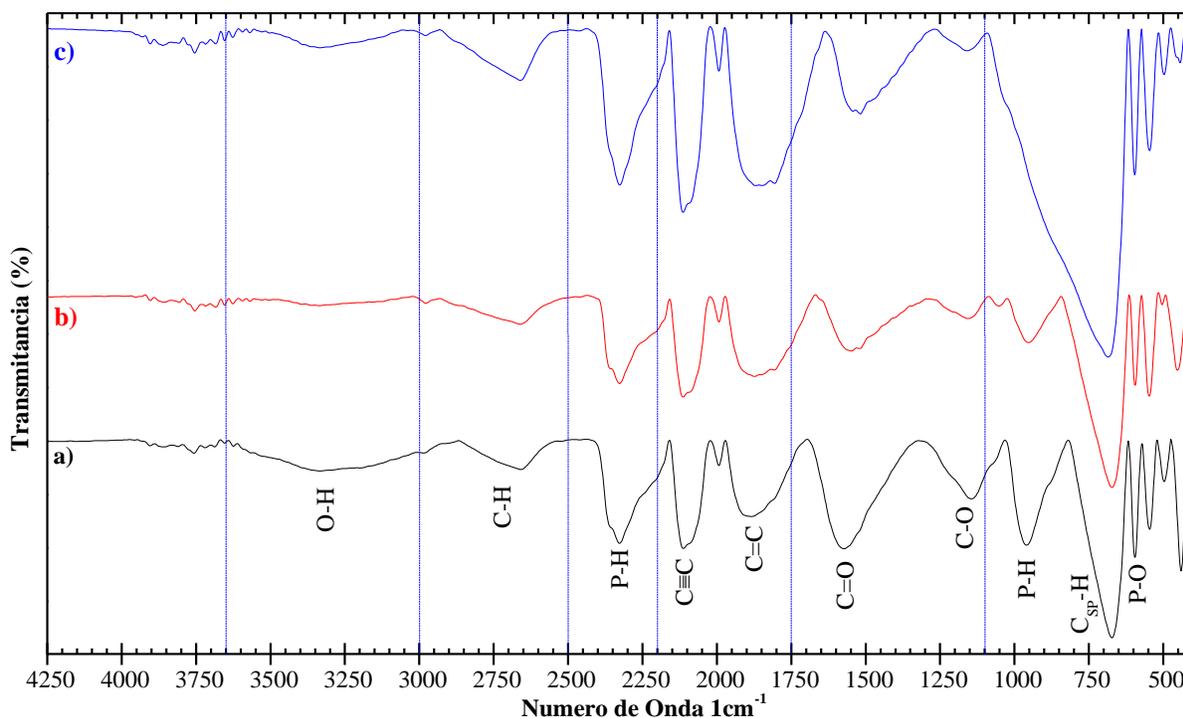


Figura 12. Espectros FTIR de los CAs tratados hidrotérmicamente a diferentes temperaturas, a) CA_500, b) CA_700, c) CA_900.

En la Figura 12, se muestran los espectros FTIR de las muestras de los CAs. Puede observarse, que las muestras obtenidas presentan trazas FTIR similares (véase la Figura 12). Contienen varias bandas que pueden estar relacionadas con el estiramiento del anillo aromático ubicado en 1621, 1490 y 1437 cm^{-1} y la deformación C-H en 1477 cm^{-1} , esto revela que, durante la carbonización hidrotérmal, asistida con H_3PO_4 tienen lugar procesos de aromatización (Laginhas *et al.*, 2016).

A partir de los espectros obtenidos (Figura 12), se puede observar las bandas o picos característicos en el rango de $3500\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$, generalmente relacionada con la vibración de estiramiento del grupo hidroxilo (-OH) (Preciado, 2022). En 1573 cm^{-1} se encuentra la banda debida a la vibración de estiramiento C=O el cual es asignado al estiramiento simétrico de la vibración del grupo (-COO-) y en 1145 cm^{-1} se distingue otra señal perteneciente a la vibración de estiramiento del enlace C-O en alcoholes, concorde a lo reportado por (Laginhas *et al.*, 2016) relacionada con la deformación CH y la deformación fuera del plano O-H. Por otro lado, los picos que se encuentra en el intervalo de $500\text{ a }1250\text{ cm}^{-1}$, hay un pico característico a 958 cm^{-1} del enlace P-O esto es debido a que el material carbonoso fue asistido con ácido fosfórico, también formando fosfinas a 2326 cm^{-1} y 958 cm^{-1} característico del enlace P-H.

Finalmente, de acuerdo con la literatura los picos que se encuentran en una franja de número de onda de $2852\text{ a }2600\text{ cm}^{-1}$ corresponden a la banda de absorción proporcional al estiramiento C-H propia del grupo -CH₃ de los alcanos y de $1900\text{ a }1600\text{ cm}^{-1}$ del grupo C=C de los alquenos. Asimismo, la señal a 2112 cm^{-1} es debido a la presencia del grupo alquino (-C≡C-H) y a 673 cm^{-1} es típico del enlace C_{sp}-H característico de las olefinas, en la cual la banda aumento considerablemente en la muestra de CA_900. También se observó que el porcentaje de transmitancia de la muestra de CA_700 fue el más bajo para los enlaces P-H, O-H y C-O en comparación con los otros CA.

4.2 Caracterización Morfológica

4.2.1 Análisis de microscopía electrónica de barrido (MEB)

En la Figura 13, se muestran las micrografías a dos aumentos diferentes, obtenidas con ES a alto vacío. La Figura 13 a) y a') corresponde al hidrochar obtenido por CHT, sin ácido fosfórico, se observa una superficie lisa y limpia sin impurezas, por su parte en la Figura 13. b) y b'), están

las imágenes correspondientes al hidrochar obtenido por CHT, asistido con ácido fosfórico, su superficie se vuelve rugosa y a mayores aumentos b') se aprecian los cristales de ácido que ha impregnado la superficie del carbón. Es evidente que la presencia del ácido fosfórico modifica la superficie y composición química del hidrochar.

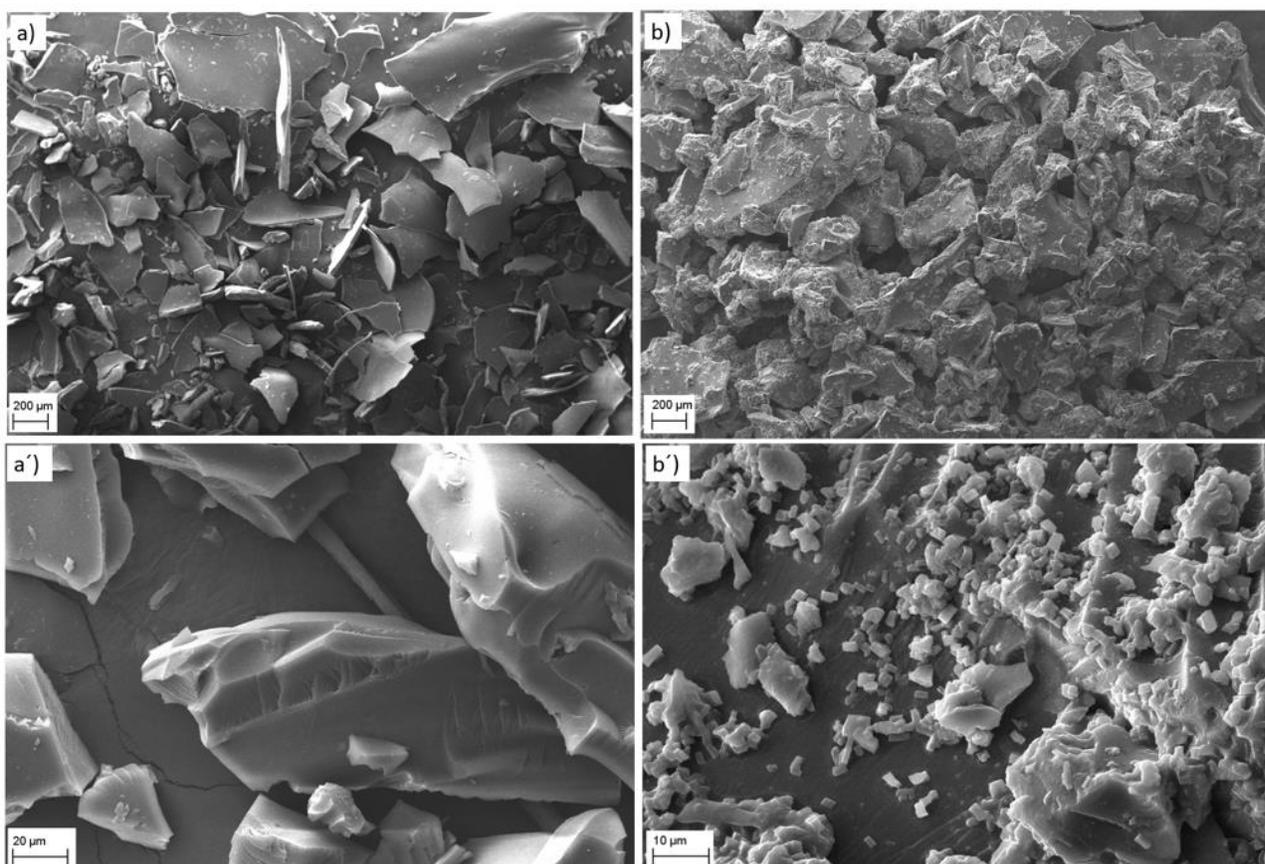


Figura 13. Micrografías tomadas con electrones secundarios a) y a') hidrochar obtenido por CHT. b) y b') hidrochar obtenido por CHT asistido con ácido fosfórico.

En la Figura 14, correspondiente a las micrografías de los CA_900, a) en ausencia de H_3PO_4 y b) añadiendo H_3PO_4 al proceso hidrotermal, en las micrografías se observa experimentalmente el efecto del H_3PO_4 al ser añadido al proceso hidrotermal. En la Figura 14 a, se observa la formación de la rugosidad procedente de la digestión de la celulosa. En la Figura 14b. Cuando se añade H_3PO_4 al tratamiento hidrotermal, la morfología se modifica notoriamente, se aprecia la

separación de la celulosa, que aparece en la imagen como microesferas (Sevilla & Fuertes, 2009).

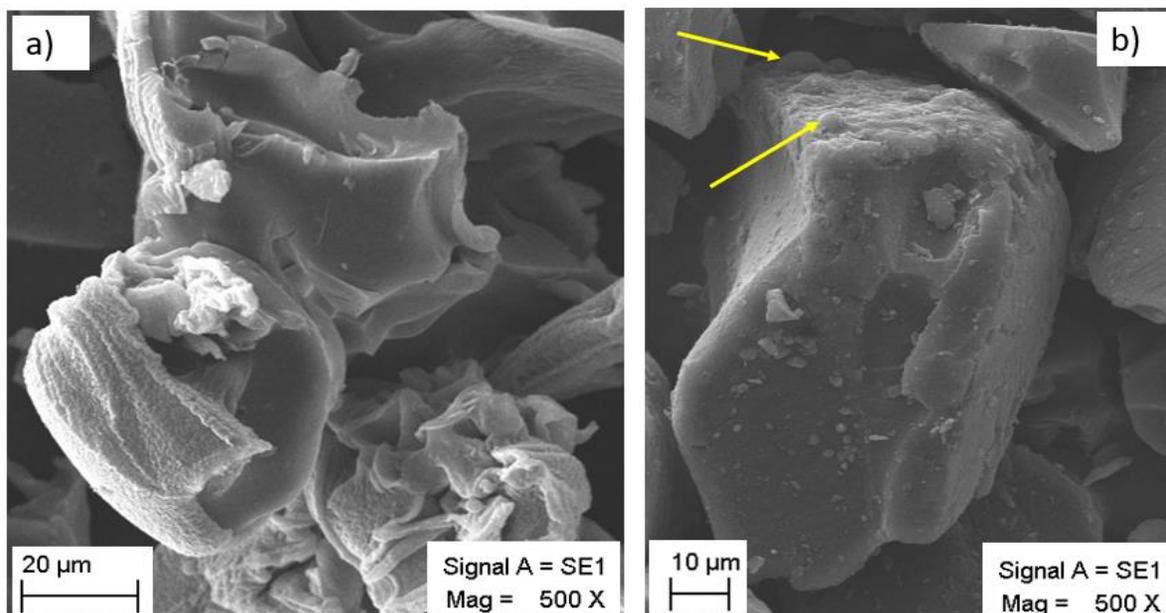


Figura 14. Micrografías a 500X de CA_900 **a)** en ausencia de H_3PO_4 , **b)** en presencia de H_3PO_4 en el proceso hidrotermal

En la Figura 15 se muestran las imágenes del hidrochar y de los CAs obtenidos a 500, 700 y 900 °C. Es importante aclarar que las imágenes fueron realizadas a los CAs lavados según se describe en la metodología. En la Figura 15a, está el hidrochar el cual tiene una forma irregular y su superficie es rugosa, producto del proceso de obtención, el cual es despegado con espátula de las paredes del reactor, en la Figura 15b, está la imagen del CA obtenido a 500°C, el cual muestra una forma irregular y angular, la superficie es lisa y hay una amplia distribución de tamaño, en la Figura 15c, está la imagen del CA obtenido a 700°C, el cual muestra una forma irregular y angular, la superficie es lisa, se observa un aumento de tamaño con respecto a CA_500, aunque sigue existiendo una amplia distribución de tamaño, finalmente en la Figura 15d, está la imagen del CA obtenido a 900°C, el cual muestra una forma irregular y angular con la superficie muy lisa, la distribución de tamaño es más cerrada con respecto a los obtenidos a

temperaturas más bajas. Se observa que el tamaño de las partículas de los CAs, aumenta considerablemente con el aumento de la temperatura, dando a entender que el aumento de la temperatura favorece los procesos de reacción polimérica que permite la aglomeración de las partículas.

A la magnificación de 300X, no se observa macroporos y mesoporos, en la literatura se reporta la formación de microporos ($<2 \mu\text{m}$) debido a la activación física por calor (Titirici *et al.*, 2012), para observarla es necesario analizar los CAs con tecnologías más avanzadas como microscopia electrónica de transmisión MET.

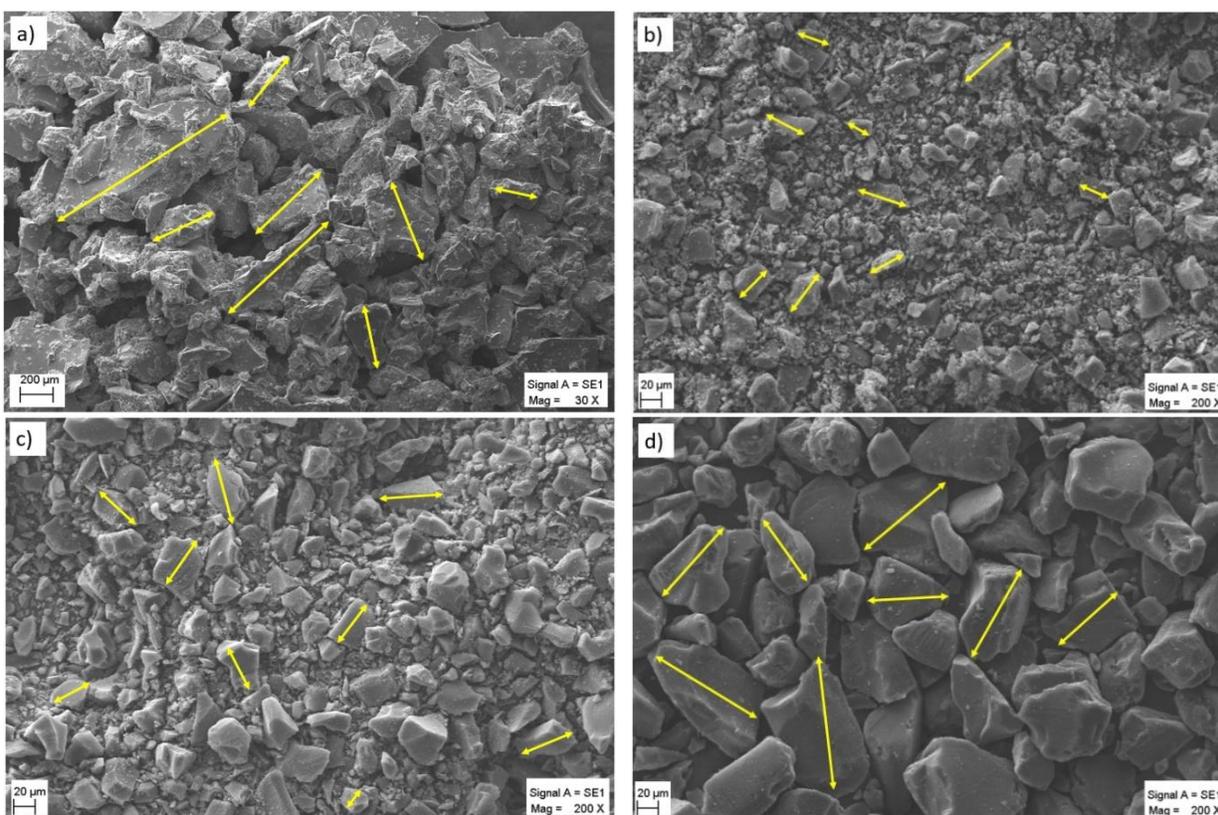


Figura 15. Micrografías tomadas con electrones secundarios **a)** hidrochar con ácido fosfórico, **b)** CA a 500 °C, **c)** CA a 700 °C, **d)** CA a 900 °C

De acuerdo a los resultados que se presentan en la Tabla 4 la distribución de tamaño los CAs varía según la temperatura de activación, siendo el CA_900 el de mayor tamaño, lo cual está relacionada con la elevada cantidad de carbono fijo que arrojó el análisis próximo (Tabla 3), por

lo que las partículas son formadas por la reacción polimérica que ocurre en el proceso de activación. No se observó macroporos y mesoporos, por lo que en la literatura reporta la formación de microporos ($<2 \mu\text{m}$) debido a la activación física por calor (Titirici *et al.*, 2012).

Tabla 4. Distribución de tamaño de partícula de los CAs en μm .

Muestra	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)
Hydrochar	214,76	406,56	591,39
CA_500	8,54	16,91	33,29
CA_700	17,54	30,74	40,95
CA_900	40,80	75,82	108,85

4.2.2 Análisis Elemental por EDS

En las Figuras 16 y 17 están la distribución elemental por EDS en el hidrochar y en el carbón activado a 900°C , respectivamente. En los dos casos están presentes C, O y P, en el hidrochar también están presentes el Mg y el Ca, en pequeñas trazas. La composición porcentual en peso y en porcentaje atómico presente en la superficie del hidrochar y de los CAs están en la Tabla 5.

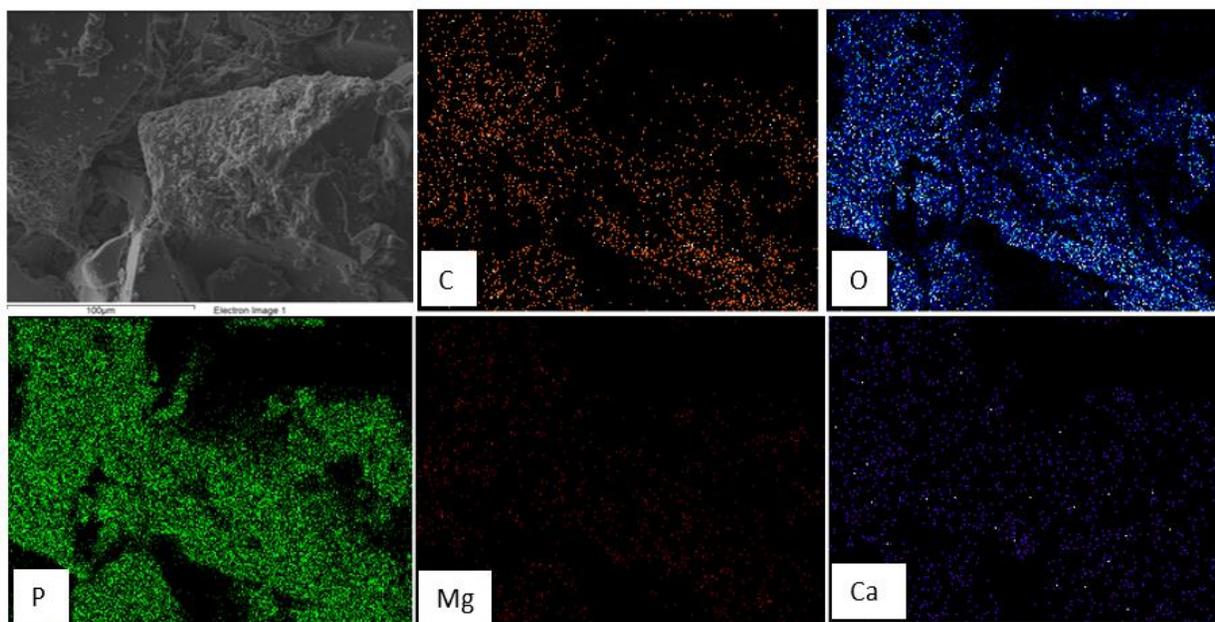


Figura 16. Distribución elemental del hidrochar obtenida por EDS

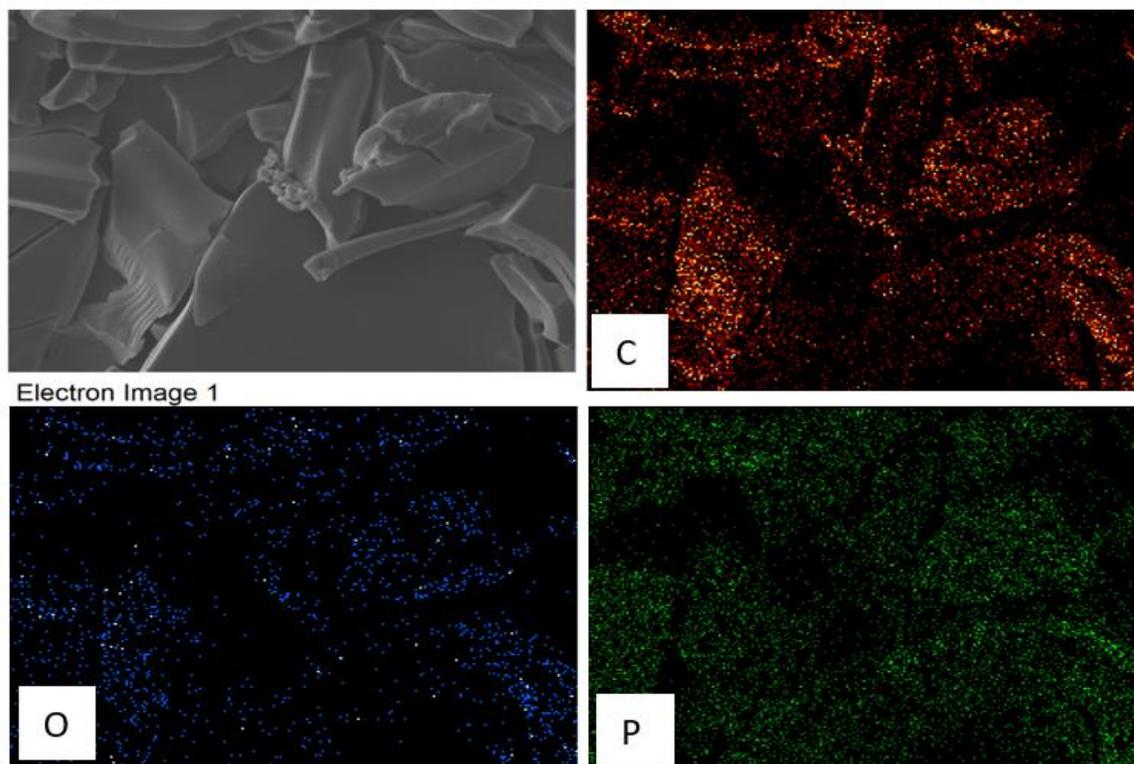


Figura 17. Distribución elemental del CA_900 obtenida por EDS.

Los resultados muestran que en el proceso de CHT asistida con H_3PO_4 , seguido de una activación a alta temperatura, se promueve la formación de carbón de alta calidad. El porcentaje de carbono aumenta con la temperatura de activación, lo que indica una estructura rica en carbono; por lo cual, el tratamiento térmico produce una mayor carbonización y cambios estructurales en el material. El aumento en la cantidad de carbón indica que se obtienen CAs con mayor aromaticidad y orden estructural (Chaparro, 2021). El porcentaje de masa de carbón obtenido a $900^\circ C$ fue de $72,1 \pm 4,8$, superior a lo reportado por otros autores, quienes bajo el mismo proceso y utilizando precursores de biomasa duros y blandos, el máximo contenido de carbón obtenido es de 68.6 (wt%) (Quesada *et al.*, 2016). De forma inversa, se obtiene un menor porcentaje de oxígeno y fósforo a medida que aumenta la temperatura de activación.

Tabla 5. Análisis elemental del hidrochar y los CA mediante EDS

Elemento	Hidrochar		CA_500		CA_700		CA_900	
	%Masa	%Atómico	%Masa	%Atómico	%Masa	%Atómico	%Masa	%Atómico
C	23,5	32,1	54,2 ± 0,2	63,4 ± 0,5	61,7 ± 2,6	72,2 ± 2,2	72,1 ± 4,8	78,6 ± 3,7
O	55	56,5	37,3 ± 1,0	32,7 ± 0,8	24,4 ± 3,4	21,4 ± 2,8	24,0 ± 4,0	19,7 ± 3,5
P	20,6	10,9	8,6 ± 0,8	3,9 ± 0,4	13,9 ± 3,8	6,3 ± 1,9	4,0 ± 1,5	1,7 ± 0,7
Ca	0,7	0,3						
Mg	0,2	0,2						
Total	100	100	100	100	100	100	100	100

4.2.3 Análisis de Área Superficial Brunauer-Emmett-Teller (BET)

En la Figura 18 se muestran las isotermas de adsorción de nitrógeno de los CAs a) CA_500, b) CA_700, c) CA_900, en la isoterma se grafica volumen adsorbido por gramo en función de la presión relativa. Realizando un análisis mediante el método BET se observa que para el CA_500, (Figura 18 a) la isoterma corresponde a la combinación de isotermas tipo I y IV, se puede observar un bucle de histéresis, característico de los sólidos mesoporosos (poros de 1 nm y de 1,5 a 7 nm). Se puede observar más adelante la aparición del ciclo de histéresis se debe a que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y por las propiedades percolativas del sólido. Para el CA_700, (Figura 18 b) su isoterma coincide del tipo VI o isoterma escalonada, se le asocia con la adsorción capa por capa con una superficie muy uniforme con baja porosidad, pues presenta estructura micro-mesoporosa, con un ancho de poro que oscila entre 1 nm a 5 nm, porque tiene bajo volumen de poro 0,031 cm³/g y para el CA_900 (Figura 18 c) coincide con una isoterma tipo I, este tipo de isoterma fue reportado por Wu y colaboradores (Wu *et al.*, 2019) en CA de quitosano por pirólisis a temperatura de activación de 800°C, según la IUPAC para este caso se indica la obtención de materiales microporosos (<1 nm), debido a que, con bajas presiones relativas, sube abruptamente la energía de adsorción (Horacio, 2004).

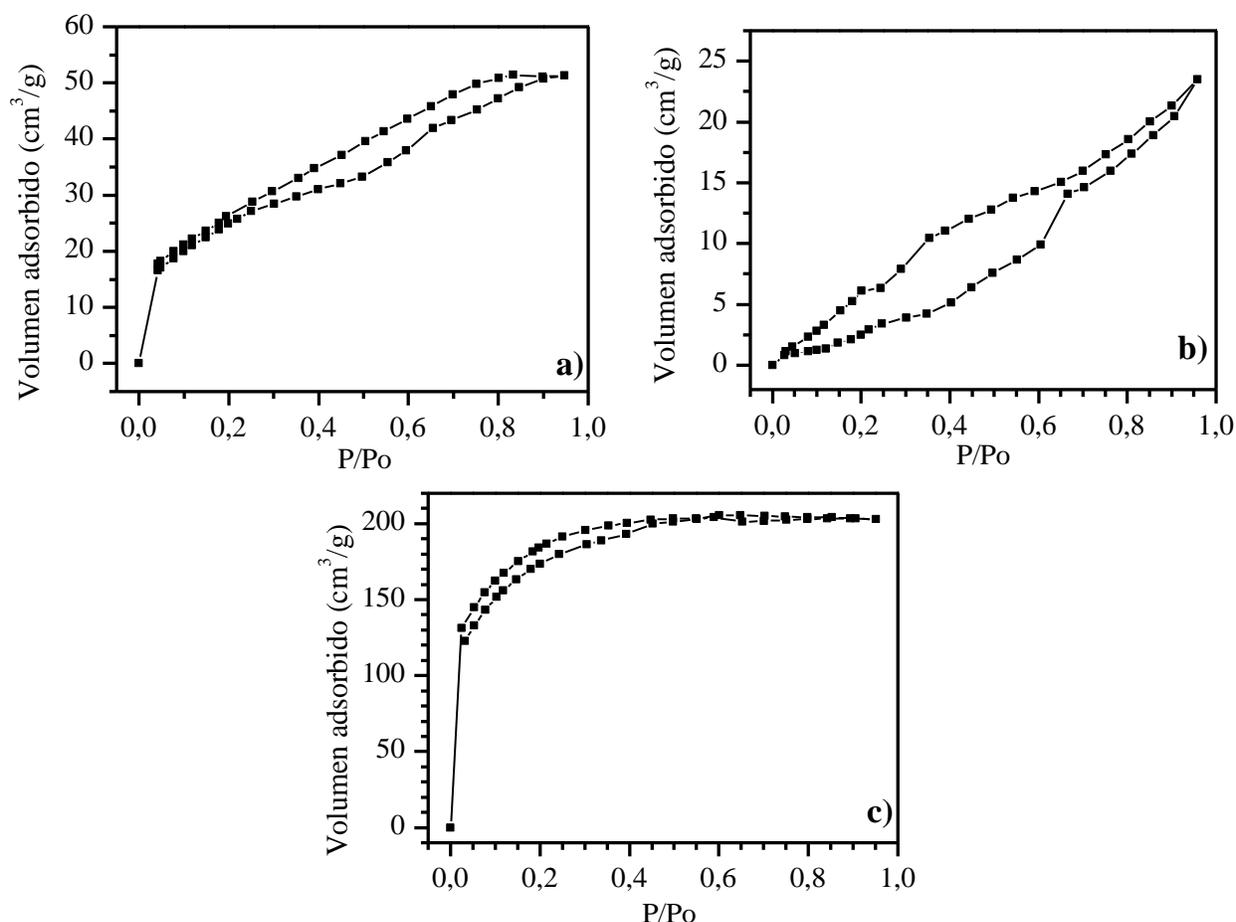


Figura 18. Isothermas de adsorción de nitrógeno de los CAs **a)** CA_500, **b)** CA_700, **c)** CA_900.

En las muestras de CA_500 y CA_700, la parte final de la isoterma no es completamente lineal, fenómeno que indica la continuación del proceso de adsorción a presiones relativas mayores, debido a la presencia de mesoporosidad y entre más empinada mucho mayor será, esto se genera por el agente activante y durante el proceso de activación (Vargas *et al.*, 2008).

En la Tabla 6, aparece el área superficial, el volumen de poro y el ancho de poro, para cada uno de los CAs. El CA_700, presentó una menor área superficial, mientras que el CA_900, presentó una gran área superficial de $627,423 \text{ m}^2/\text{g}$, un área mayor a la reportada por (Wang & Kaskel, 2012), quienes reportan un valor de $440 \pm 17 \text{ m}^2/\text{g}$, para carbones obtenidos a 600°C . Por otro lado, el carbón que tiene mayor porosidad, es el obtenido a una temperatura de

carbonización de 900°C, y el tamaño de poro en todos los casos fue < 2 nm, lo que indica que son carbones microporosos.

Tabla 6. Área superficial específica y tamaño de poro de los CAs obtenidos.

Muestra	Área superficial BET (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Ancho de medio poro (nm)
CA_500	94,60 ± 1,76	0,075 ± 0,02	1,73 ± 0,07
CA_700	13,27 ± 0,07	0,031 ± 0,01	1,45 ± 0,42
CA_900	627,42 ± 14,87	0,289 ± 0,04	0,74 ± 0,03

4.3 Caracterización Electroquímica

4.3.1 Diseño de Electroodos

En la Figura 19, están las imágenes de los electrodos construidos con carbón activado en polvo, utilizando como aglomerante, a) cemento conductor, b) pintura de plata, c) pintura de carbón y como soporte una malla de Ni o cinta de cobre. El electrodo construido con la cinta de cobre d) con adhesivo conductor mostró los mejores resultados en la fabricación de los electrodos, ya que el CA se adhiere y no se desprende cuando se hace presión o se pone en contacto con el electrolito. Es importante tener en cuenta que el diámetro del electrodo fue de 1 cm y la cantidad de CA utilizada es mínima, alrededor de 6 mg, por electrodo.

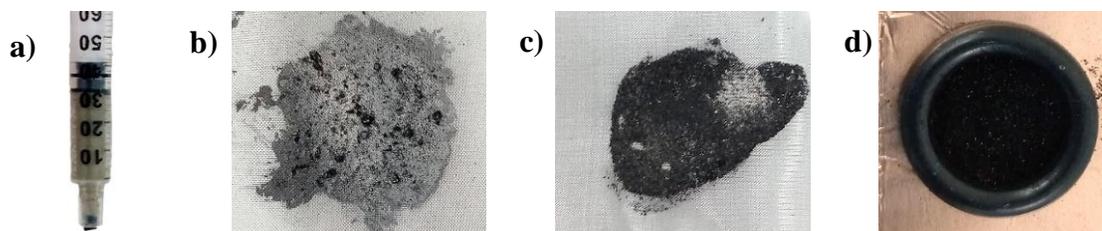


Figura 19. Electroodos de trabajo para las pruebas electroquímicas **a)** mezcla de cemento conductor + CA, **b)** malla en Níquel con mezcla de CA + pintura de plata conductora, **c)** malla en Níquel con mezcla de CA + pintura de carbón conductora **d)** cinta de cobre con adhesivo conductor + CA.

4.3.2 Voltametría Cíclica

En la Figura 20, se representa los voltagramas cíclicos obtenidos de la corriente resultante en función del potencial para las diferentes muestras de los CAs, con una velocidad de barrido de 50 mV/s, usando un sistema de tres electrodos y HCl 1 M como electrolito. Las curvas obtenidas tienen la forma alargada, alejadas de la forma de un rectángulo ideal, debido a que el material presenta resistencia y reacciones redox con el medio, por lo que presenta grupos oxigenados en la parte superficial del material visto en FTIR (Figura 12) y EDS (Tabla 5)

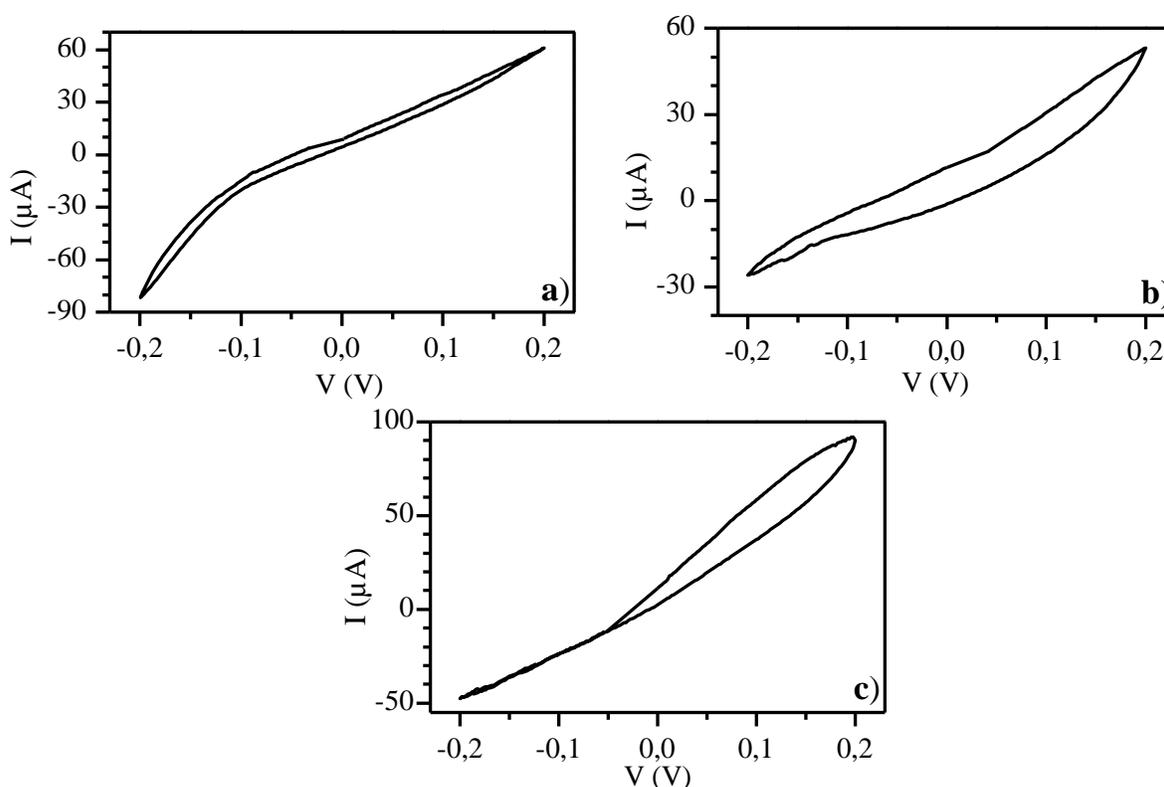


Figura 20. Curvas voltamperométricas de los CAs a una velocidad de barrido de 50 mV/s. **a)** CA_500, **b)** CA_700, **c)** CA_900.

Haciendo uso de los resultados de la corriente (μA) y del tiempo utilizado en el proceso de carga, se calculó la cantidad de carga (Q) en Coulomb (C), mediante la Ecuación 1.4. En la Figura 21, se grafica la carga en el capacitor en función del voltaje. Dado el comportamiento capacitivo de los CAs, se encuentra que la capacitancia es constante en un rango de diferencia de

potencial, al final del proceso de carga, (0,16-0,2)V, (0,11-0,2)V y (0,12-0,19)V para CA_500, CA_700, CA_900, respectivamente.

Los valores de capacitancia se calculan en los rangos de potencial, donde la carga aumenta uniformemente, ver Figura 21. En la Figura 22, se ilustra el comportamiento capacitivo de los CAs. Las pendientes de las curvas muestran el valor de la capacitancia en faradios (F).

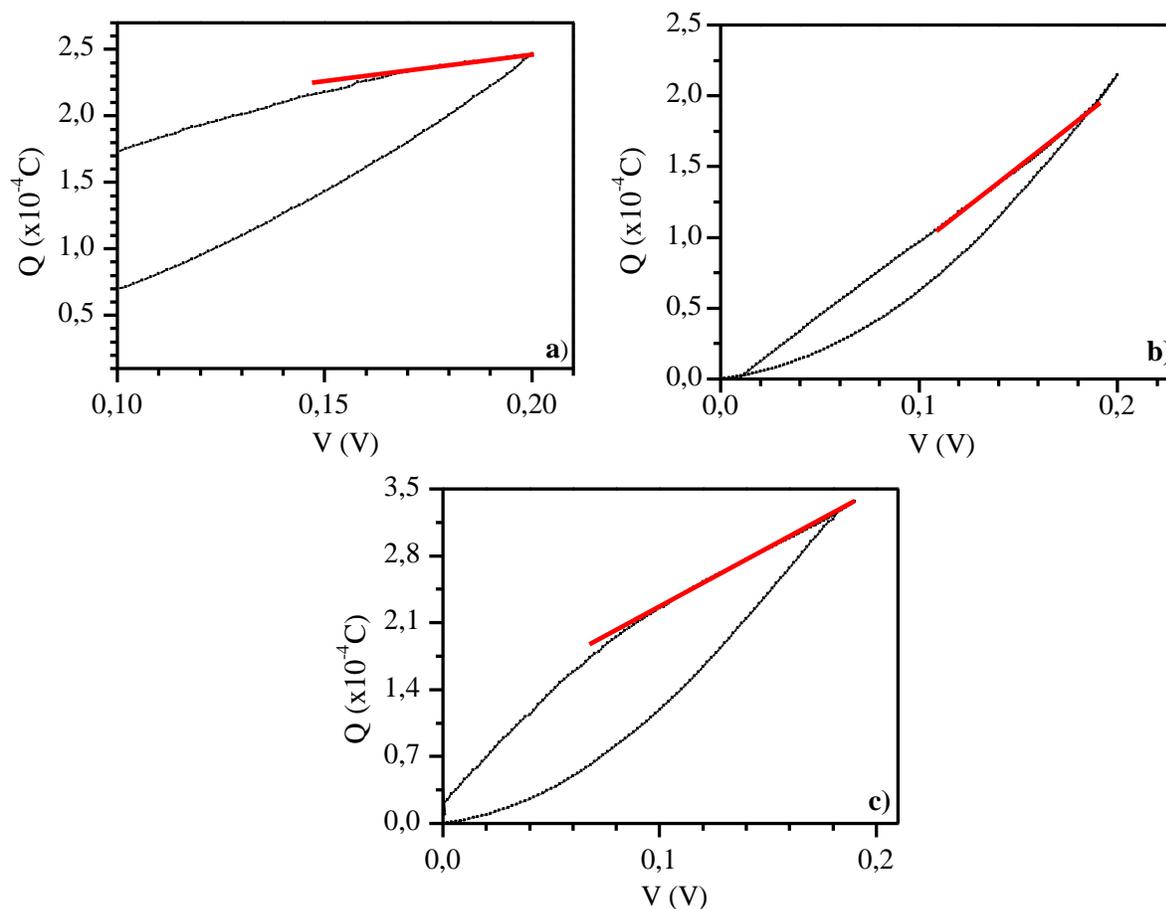


Figura 21. Comportamiento de la carga específica de los electrodos de CA_500 a), CA_700 b) y CA_900 c).

El valor de la capacitancia está consignado en la Tabla 7, en la cual aparece la capacitancia por unidad de masa, capacitancia específica ($\mu\text{F/g}$) y la capacitancia por unidad de área, capacitancia real (F/m^2). El electrodo fabricado con el carbón CA_900, es el que muestra mayor capacidad de almacenamiento, con una capacitancia específica de $346 \mu\text{F/g}$ y una capacitancia

real de $26,40 \pm 4,22E^{-04}$ F/m². Esto es debido, primero al aporte que tiene la doble capa en la capacitancia específica, teniendo en cuenta que ésta depende exclusivamente de la porosidad, área superficial y de la presencia de microporos (Tabla 6); el otro aporte es debido es la influencia que tienen las reacciones redox en la capacitancia, que dependen de los grupos superficiales presentes en la muestra.

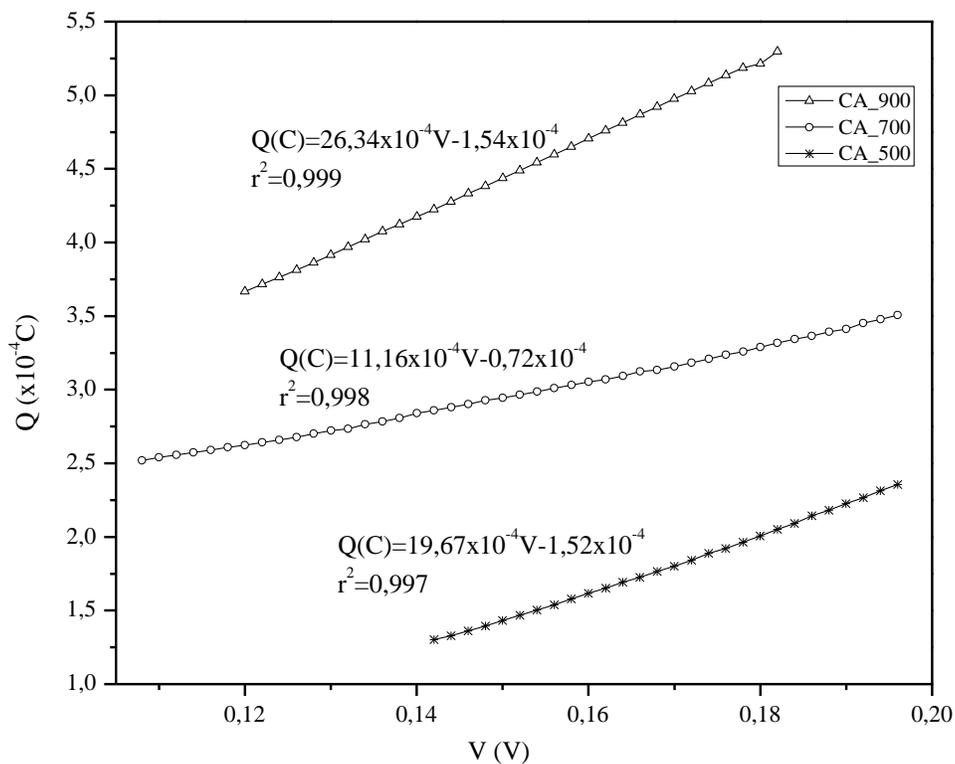


Figura 22. Comportamiento de la capacitancia de los electrodos de CAs.

Tabla 7. Capacitancia por unidad de masa y unidad de área de cada uno de los CAs.

Muestras	Capacitancia ($\times 10^{-3}$ F)			Capacitancia ($\times 10^{-3}$ F)	Capacitancia específica (F/g)	Capacitancia real (F/m ²)
	P1	P2	P3			
CA_500	1,97	2,12	1,80	$1,96 \pm 0,13$	$0,327 \pm 1,31E-04$	$25,00 \pm 1,31E-04$
CA_700	1,47	1,14	1,12	$1,24 \pm 0,16$	$0,207 \pm 1,60E-04$	$15,83 \pm 1,60E-04$
CA_900	2,63	1,98	1,61	$2,07 \pm 0,42$	$0,346 \pm 4,22E-02$	$26,40 \pm 4,22E-04$

Se observa que el electrodo con menor capacidad de almacenaje es el CA_700, esto es debido a que tiene menor área superficial y volumen de poro, ya que su isoterma de adsorción es

de tipo VI (Figura 16) lo cual indica que tiene baja porosidad; además presenta baja concentración (intensidad) de enlaces de tipo C-O, P-H y O-H, lo cuales son grupos funcionales ricos en electrones y por lo tanto este CA tiene bajos electrones libres y por lo tanto baja capacidad de almacenamiento, esto indica que es la muestra en la que menos se favorece las reacciones redox (Ramírez, 2018).

En la literatura se reportan capacitancias específicas superiores a 160 F/g, lo cual hace pensar que los resultados obtenidos son desalentadores; sin embargo, las capacitancias encontradas son superiores a las capacitancias encontradas en el mercado y deja ver en este tipo de CAs, un material con propiedades potenciales para ser usados en acumuladores de energía.

4.3.3 Análisis Estadístico

- **Análisis del Área Superficial Específica BET**

Según los resultados obtenidos del análisis de la varianza (ANOVA) en la Tabla 8, siguiendo un nivel de confianza del 95%, se obtiene un valor de significancia de 0,000032 menor de 0,05 lo cual, indica que las dos variables; el área superficial y la temperatura de activación, están relacionadas, el valor de F es 1489,403.

Tabla 8. Análisis ANOVA de los datos de área superficial.

	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	Valor F	Prob>F
Model	2	445130,240	222565,120	1489,403	0,000032
Error	3	448,297	149,432		
Total	5	445578,537			

Con el fin de confirmar el rechazo de la hipótesis nula, se lleva a cabo la prueba de Tukey, para el área específica. En la Figura 23, se ilustra los resultados de la prueba de Tukey con los intervalos de confianza de las diferencias por muestra de CA. Debido a que los intervalos no

incluyen al cero, se rechaza la hipótesis nula ya que todas las medias, estadísticamente son significativamente diferentes.

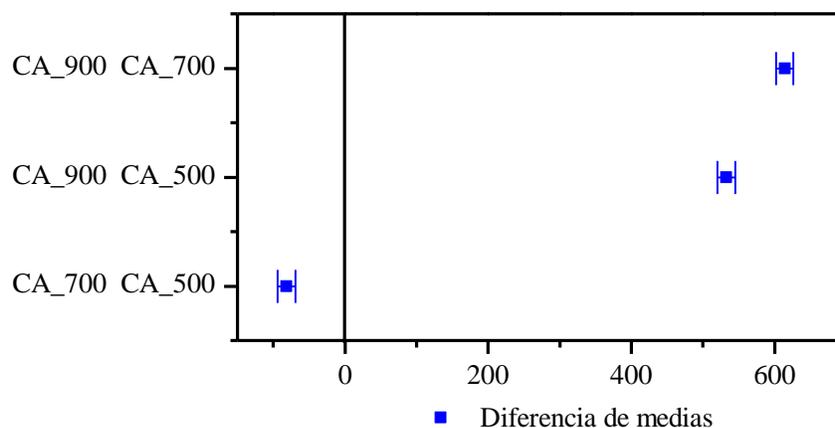


Figura 23. Prueba de Tukey para el área superficial específica BET

Nota: Si un intervalo no contiene cero, las medias correspondientes son significativamente diferentes.

- **Análisis del Tamaño de Poro**

En la Tabla 9, está representado los resultados del análisis estadístico ANOVA para el tamaño de poro. La significancia de F es 0,00, claramente menor de 0,05, es decir que hay relación significativa entre el tamaño de poro y temperatura de activación, y con un valor de F de 629,60.

Tabla 9. Análisis ANOVA de los datos de tamaño de poro

	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	Valor F	Prob>F
Model	2	0,876	0,438	629,60	0,00
Error	113	0,079	0,001		
Total	115	0,954			

En la Figura 24, están los resultados de la prueba de Tukey, la cual compara los intervalos de confianza del tamaño de poro para las muestras de CA. Los intervalos de las medias no incluyen al cero, por el cual los CAs presentan diferencias significativas, en cuanto a su porosidad por lo cual se anula la hipótesis nula.

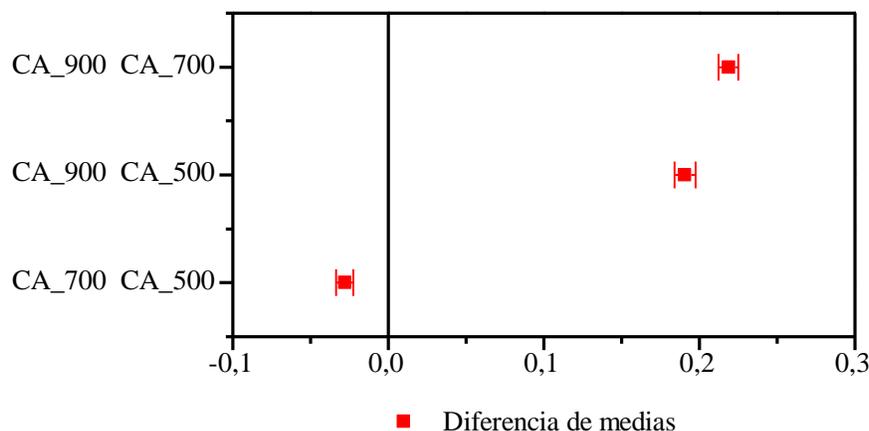


Figura 24. Prueba de Tukey para el tamaño de poro de las muestras de CA.

- **Análisis de la Capacitancia.**

Según los resultados obtenidos del análisis de la varianza (ANOVA) ver Tabla 10, el valor F es de 5,528 y la significancia de 0,0435, al ser la significación menor de 0,05 indica que las diferencias de media de los CAs entre la capacitancia son significativas.

Tabla 10. Análisis ANOVA de los datos de capacitancia.

	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	Valor F	Prob>F
Model	2	1,22E-06	6,10E-07	5,528	0,0435
Error	6	6,62E-07	1,10E-07		
Total	8	1,88E-06			

Mediante el análisis de Tukey, ilustrado en la Figura 25, se observa que el comportamiento electroquímico de las muestras CA_500 y CA_900, no son significativamente diferentes ya que su diferencia de medias incluye al 0, y por lo tanto no hay diferencia significativa por la temperatura de activación de 500 y 900 °C. Por su parte, la muestra de CA_700 si presenta diferencia significativa con las demás muestras respecto a la capacitancia. Por consiguiente, se rechaza la hipótesis nula y se acepta la alternativa.

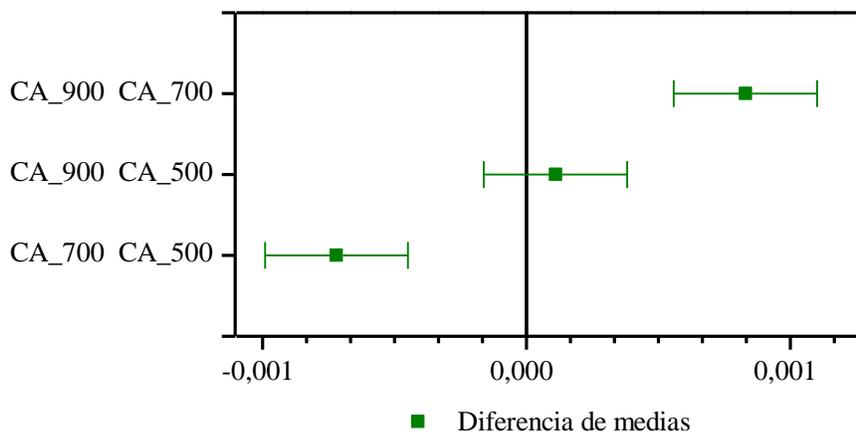


Figura 25. Prueba de Tukey para la capacitancia de los CAs.

Mediante la comparación de los valores F consignados en la Tabla 11, indica que entre más elevado sea el valor F indica que hay mayor dispersión de los resultados, por el cual la temperatura de activación influye directamente más en el área superficial específica, seguido del Tamaño de poro y la capacitancia de los CAs.

Tabla 11. Comparación de los valores F.

Análisis	Valor F
Área superficial específica BET	1489,403
Tamaño de poro	629,60
Capacitancia	5,52

5. Conclusiones

El método de carbonización hidrotermal (CHT), asistido con ácido fosfórico (H_3PO_4) es útil para obtener carbones con alta área superficial, lo cual favorece su uso en aplicaciones como electrodos para condensadores.

El método de CHT asistido con (H_3PO_4) favorece la fijación de carbono fijo.

La temperatura de activación influye significativamente en la morfología, el tamaño, área superficial y el tamaño de poro de los carbones activados.

La temperatura de activación no influye significativamente en la capacitancia, ya que los resultados para CA_500 y CA_900 son estadísticamente similares.

Los carbones activados obtenidos a 500 y 900°C, muestran un gran potencial para ser usados en la fabricación de electrodos.

6. Recomendaciones

Con el fin de mejorar el rendimiento en la obtención de carbones activados, se sugiere realizar el proceso de activación térmica usando un horno atmósfera controlada.

Ya que los CAs a 500 y 900 presentaron mejor comportamiento electroquímico, con el fin de disminuir los costos de producción, se sugiere mejorar el área específica del CA_500 variando la concentración de ácido fosfórico, para ahorrar costos energéticos.

Con el fin de confirmar la presencia de átomos de nitrógeno y la forma en que está presente el fosforo en la superficie de los CAs, se sugiere utilizar otras técnicas de caracterización superficial como el XPS o espectroscopia Raman.

Con respecto a la evaluación de las propiedades electroquímicas se sugiere fabricar los electrodos utilizando cinta conductora de carbono y variando la granulometría del polvo de CA. Además, de utilizar un equipo que permita ampliar el rango de barrido en el potencial en las pruebas electroquímicas.

Referencia Bibliográfica

- Amado, I. A. (2015). Electrodo para supercondensadores obtenidos por electrodeposición [PhD Thesis]. Universidad Autónoma de Madrid.
- ASTM. (2021). ASTM D3172. *Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke*.
<https://www.astm.org/d3172-13r21e01.html>
- Barnhart, C. J., Dale, M., Brandt, A. R., & Benson, S. M. (2013). *The energetic implications of curtailing versus storing solar-and wind-generated electricity*. *Energy & Environmental Science*, 6(10), 2804-2810.
- Bouchelta, C., Medjram, M. S., Bertrand, O., & Bellat, J.-P. (2008). *Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 82(1), 70-77.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2007.12.009>
- Bradley, M. (2002). *FTIR Sample Techniques: Attenuated Total Reflection (ATR) - CO*.
<https://www.thermofisher.com/ht/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/molecular-spectroscopy-information/ftir-information/ftir-sample-handling-techniques/ftir-sample-handling-techniques-attenuated-total-reflection-atr.html>
- Brenes, A. S., Ballesteros, M. R. S., Vega-Baudrit, J.-R., & Madrigal, S. (2007). Síntesis y caracterización de hidrogeles de quitosano obtenido a partir del camarón langostino (*Pleuroncodes planipes*) con potenciales aplicaciones biomédicas. *Revista iberoamericana de Polímeros*, 8(4), 241-267.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). *Adsorption of gases in multimolecular layers*. *Journal of the American chemical society*, 60(2), 309-319.
- Carrott, P. J. M. (2007). *Lignin—from natural adsorbent to activated carbon: A review*. *Bioresource technology*, 98(12), 2301-2312.
- Chaparro, J. (2021). Diseño de materiales carbonosos porosos de alta durabilidad y bajo coste para el almacenamiento y producción de energía [PhD Thesis]. University of Alicante.
- Condon, J. B. (2020). *Surface area and porosity determinations by physisorption. Measurement, Classical Theories and Quantum Theory*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands.

- Conway, B. E. (2013). *Electrochemical supercapacitors: Scientific fundamentals and technological applications*. Springer Science & Business Media.
- Curtis, M. E. (2010). *Structural characterization of gas shales on the micro-and nano-scales. Canadian unconventional resources and international petroleum conference*.
- EL TIEMPO. (2021, mayo 31). ¿Cómo debe ser el desecho de pilas y baterías usadas? - Medio Ambiente—Vida—ELTIEMPO.COM. <https://www.eltiempo.com/vida/medio-ambiente/como-debe-ser-el-desecho-de-pilas-y-baterias-usadas-592626>
- Escorcía, D., Hernández, D., Sánchez, M., & Benevente, M. (2009). Diseño y montaje de una planta piloto para la extracción de quitina y proteínas. *Nexo Revista Científica*, 22(2), 45-55.
- Fu, J., Yang, F., & Guo, Z. (2018). *The chitosan hydrogels: From structure to function*. *New Journal of Chemistry*, 42(21), 17162-17180.
- García, A. G., Romero Ramos, R., & Castro Salazar, H. T. (2016). Aprovechamiento de las escamas de la industria acuícola en el departamento del Huila, Colombia. *Producción + Limpia*, 11(2), 102-110. <https://doi.org/10.22507/pml.v11n2a9>
- González, C., Ruiz-Rosas, R., Morallón, E., & Cazorla-Amorós, D. (2015). *Electrochemical Methods to Functionalize Carbon Materials*. En *Chemical Functionalization of Carbon Nanomaterials* (pp. 256-287). CRC Press.
- Hidalgo, J. J. M. (2019). *TECNOLOGÍAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA CON ENFASIS EN ELECTROQUÍMICA [PhD Tesis]*. Universidad Politécnica de Tulancingo.
- Hoffert, M. I., Caldeira, K., Benford, G., Criswell, D. R., Green, C., Herzog, H., Jain, A. K., Kheshgi, H. S., Lackner, K. S., & Lewis, J. S. (2002). *Advanced technology paths to global climate stability: Energy for a greenhouse planet*. *science*, 298(5595), 981-987.
- Horacio, R. (2004). *Caracterización de medios porosos y procesos percolativos y de transporte*. Tesis para optar al Grado de Doctor en Física, 19-49. <http://linux0.unsl.edu.ar/~rlopez/tesis.html>
- Hosseiny, S. S., & Wessling, M. (2011). *Ion exchange membranes for vanadium redox flow batteries*. En A. Basile & S. P. Nunes (Eds.), *Advanced Membrane Science and Technology for Sustainable Energy and Environmental Applications* (pp. 413-434). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1533/9780857093790.4.413>

- Húmpola, P., Odetti, H., Moreno-Piraján, J. C., & Giraldo, L. (2016). *Activated carbons obtained from agro-industrial waste: Textural analysis and adsorption environmental pollutants*. *Adsorption*, 22(1), 23-31.
- Ioannidou, O., & Zabaniotou, A. (2007). *Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review*. *Renewable and sustainable energy reviews*, 11(9), 1966-2005.
- Kanjana, K., Harding, P., Kwamman, T., Kingkam, W., & Chutimasakul, T. (2021). *Biomass-derived activated carbons with extremely narrow pore size distribution via eco-friendly synthesis for supercapacitor application*. *Biomass and Bioenergy*, 153, 106206.
- Keheyán, Y., & Lanterna, G. (2021). *Micro-Stratigraphical Investigation on Corrosion Layers in Ancient Bronze Artefacts of Urartian Period by Scanning Electron Microscopy, Energy-Dispersive Spectrometry, and Optical Microscopy*. *Heritage*, 4(3), Art. 3.
<https://doi.org/10.3390/heritage4030143>
- Kumar, M., Oyedun, A. O., & Kumar, A. (2018). *A review on the current status of various hydrothermal technologies on biomass feedstock*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 1742-1770.
- Laginhas, C., Nabais, J. V., & Titirici, M. M. (2016). *Activated carbons with high nitrogen content by a combination of hydrothermal carbonization with activation*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 226, 125-132.
- Larcher, D., & Tarascon, J.-M. (2015). *Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage*. *Nature chemistry*, 7(1), 19-29.
- Liu, L., An, X., Tian, Z., Yang, G., Nie, S., Shang, Z., Cao, H., Cheng, Z., Wang, S., & Liu, H. (2022). *Biomass derived carbonaceous materials with tailored superstructures designed for advanced supercapacitor electrodes*. *Industrial Crops and Products*, 187, 115457.
- Luo, X., Wang, J., Dooner, M., & Clarke, J. (2015). *Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation*. *Applied energy*, 137, 511-536.
- Marsh, H., & Rodríguez, F. (2006). CHAPTER 3 - *Porosity in Carbons: Modeling*. En H. Marsh & F. Rodríguez-Reinoso (Eds.), *Activated Carbon* (pp. 87-142). Elsevier Science Ltd.
<https://doi.org/10.1016/B978-008044463-5/50017-0>

- Milosevic, M., Sting, D., & Rein, A. (1995). *Diamond-composite sensor for ATR spectroscopy*. En *Spectroscopy* (Vol. 10, Número 4, pp. 44-49). ADVANSTAR COMMUNICATIONS 131 W FIRST ST, DULUTH, MN 55802.
- MinAmbiente. (1995). Decreto 948 de 1995 Ministerio del Medio Ambiente—Colombia. <http://www.ideam.gov.co/documents/51310/527621/Decreto+948+de+1995.pdf/670a0603-4d1f-454f-941e-08e6ba70666d>
- MinAmbiente. (2014). Decreto 2041 de 2014. <https://www.jep.gov.co/Normograma/Administracio%CC%81n%20de%20Bienes%20y%20Servicios/18%20Decreto%202041%20de%202014.pdf>
- MinAmbiente. (2018). Resolución 0753 de 2018—Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. <https://www.minambiente.gov.co/documento-normativa/resolucion-0753-de-2018/>
- MinSalud. (2006). DECRETO NUMERO 3249 DE 2006, MINISTERIO DE LA PROTECCION SOCIAL. https://www.icbf.gov.co/cargues/avance/docs/decreto_3249_2006.htm
- Morales, C. (2019, octubre 23). Unas 134 millones de pilas no se reciclan cada año en Colombia. RCN Radio. <https://www.rcnradio.com/estilo-de-vida/medio-ambiente/unas-134-millones-de-pilas-no-se-reciclan-cada-ano-en-colombia>
- Ngernyen, Y., Tangsathitkulchai, C., & Tangsathitkulchai, M. (2006). *Porous properties of activated carbon produced from Eucalyptus and Wattle wood by carbon dioxide activation*. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 23(6), 1046-1054.
- Noguera, I. B. (2020). Proceso de fabricación del carbón activado. *Ingeniería Química Reviews*. <https://www.ingenieriaquimicareviews.com/2020/05/carbon-activado.html>
- Ospina, V. M., Buitrago-Sierra, R., & López-López, D. P. (2014). Preparación y caracterización de carbón activado a partir de torta de higuera. *Tecnológicas*, 17(32), 75-84. http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_abstract&pid=S0123-77992014000100008&lng=en&nrm=iso&tlng=es
- Partlan, E., Davis, K., Ren, Y., Apul, O. G., Mefford, O. T., Karanfil, T., & Ladner, D. A. (2016). *Effect of bead milling on chemical and physical characteristics of activated carbons pulverized to superfine sizes*. *Water research*, 89, 161-170.
- Pizarro, C. (2017). Carbonización hidrotermal: Una solución para el tratamiento y disposición de residuos orgánicos. Fraunhofer Chile Research.

<https://www.fraunhofer.cl/es/fcresb/BA/biotecnologia-ambiental/carbonizacion-hidrotermal-de-residuos-organicos-.html>

- Polanyi, M. (1916). *Adsorption of gases (vapors) by a solid non-volatile adsorbent*. Verh. Dtsch. Phys. Ges, 18, 55-80.
- Preciado, D. (2022). Extracción y caracterización de quitosano obtenido a partir de residuos del procesamiento de camarón *Penaeus monodon*.
- Prías, J. J., Rojas González, C. A., Echeverry Montoya, N. A., Fonthal, G., & Ariza Calderón, H. (2011). Identificación de las variables óptimas para la obtención de carbón activado a partir del precursor guadua *angustifolia kunth*. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 35(135), 157-166.
- PubChem. (2017). Phosphoric Acid. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1004>
- Quesada, F. E., Ruiz-Rosas, R., Morallon, E., & Cazorla-Amorós, D. (2016). *Activated Carbons Prepared through H₃PO₄-Assisted Hydrothermal Carbonisation from Biomass Wastes: Porous Texture and Electrochemical Performance*. *ChemPlusChem*, 81. <https://doi.org/10.1002/cplu.201600412>
- Quiroga, A. (2020). *Cyclic Voltammetry*. *Chemistry LibreTexts*. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Analytical_Chemistry\)/Instrumental_Analysis/Cyclic_Voltammetry](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Instrumental_Analysis/Cyclic_Voltammetry)
- Ramírez, L. D. (2018). Obtención de materiales carbonosos a partir de la cascarilla de cacao para su aplicación como electrodos en supercapacitores.
- Rodríguez, A. T., Ramírez-Arrebató, M. A., Rivero-González, D., Bosquez-Molina, E., Barrera-Necha, L. L., & Bautista-Baños, S. (2009). Propiedades químico-estructurales y actividad biológica de la quitosana en microorganismos fitopatógenos. *Revista Chapingo. Serie horticultura*, 15(3), 307-317. http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_abstract&pid=S1027-152X2009000500012&lng=es&nrm=iso&tlng=es
- Rodriguez, F. (1998). *The role of carbon materials in heterogeneous catalysis*. *Carbon*, 36(3), 159-175.
- Rodríguez-Reinoso, F., & Molina-Sabio, M. (1998). *Textural and chemical characterization of microporous carbons*. *Advances in colloid and interface science*, 76, 271-294.

- Rotich, M. K., Glass, B. D., & Brown, M. E. (2001). *Thermal studies on some substituted aminobenzoic acids*. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 64(2), 681-688.
- Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G., & Sing, K. S. (2013). *Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology and applications*. Academic press.
- Ruiz-Fernández, M., Alexandre-Franco, M., Fernández-González, C., & Gómez-Serrano, V. (2011). *Development of activated carbon from vine shoots by physical and chemical activation methods. Some insight into activation mechanisms*. *Adsorption*, 17(3), 621-629.
- Sagadevan, S., Marlinda, A. R., Chowdhury, Z. Z., Wahab, Y. B. A., Hamizi, N. A., Shahid, M. M., Mohammad, F., Podder, J., & Johan, M. R. (2021). Chapter two—*Fundamental electrochemical energy storage systems*. En N. Arshid, M. Khalid, & A. N. Grace (Eds.), *Advances in Supercapacitor and Supercapattery* (pp. 27-43). Elsevier.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819897-1.00001-X>
- Salinas, D., Ruiz-Rosas, R., Morallón, E., & Cazorla-Amorós, D. (2019). *Strategies to Enhance the Performance of Electrochemical Capacitors Based on Carbon Materials*. *Frontiers in Materials*, 6, 115. <https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00115>
- Schiermeier, Q., Tollefson, J., Scully, T., Witze, A., & Morton, O. (2008). *Energy alternatives: Electricity without carbon*. *Nature News*, 454(7206), 816-823.
- Sevilla, M., & Fuertes, A. B. (2009). *The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose*. *Carbon*, 47(9), 2281-2289.
- Shao, Y., El-Kady, M. F., Sun, J., Li, Y., Zhang, Q., Zhu, M., Wang, H., Dunn, B., & Kaner, R. B. (2018). Design and mechanisms of asymmetric supercapacitors. *Chemical reviews*, 118(18), 9233-9280.
- Sing, K. S. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry*, 57(4), 603-619.
- Skoog, D., Holler, F. J., & Crouch, S. (2007). *Principios de análisis instrumental (Sexta Edic) (Sexta)*. Cengage Learning Editores. <http://latinoamerica.cengage.com>
- Straccia, V. (2018, junio 7). OBTENCIÓN DE QUITOSANO A PARTIR DE DESECHOS DE EXOESQUELETOS DE CANGREJO AZUL. Steemit. <https://steemit.com/stem->

espanol/@viannis/obtencion-de-quitosano-a-partir-de-desechos-de-exoesqueletos-de-cangrejo-azul

- Suberu, M. Y., Mustafa, M. W., & Bashir, N. (2014). Energy storage systems for renewable energy power sector integration and mitigation of intermittency. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 35, 499-514.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*, 87(9-10), 1051-1069.
- Titirici, M.-M., White, R. J., Falco, C., & Sevilla, M. (2012). Black perspectives for a green future: Hydrothermal carbons for environment protection and energy storage. *Energy & Environmental Science*, 5(5), 6796-6822.
- Tripathi, M., Sahu, J. N., & Ganesan, P. (2016). Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 55, 467-481. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.122>
- Vante, N. A. (2003). *Electroquímica y electrocatálisis, Materiales: Aspectos fundamentales y aplicaciones*.
- Vargas, J. E., Giraldo, L., & Moreno, J. C. (2008). OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS A PARTIR DE SEMILLAS DE *Mucuna Sp.* *Revista Colombiana de Química*, 37(1), 67-77.
http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_abstract&pid=S0120-28042008000100006&lng=en&nrm=iso&tlng=es
- Vásquez Sierra, E. B., & Herrera Builes, J. F. (2006). Metodología para la caracterización de combustibles sólidos maderables del área metropolitana del Valle de Aburrá" AMVA", Colombia. *Revista Facultad Nacional de Agronomía Medellín*, 59(2), 3557-3564.
- Velásquez, C. L. (2006). Quitina y quitosano: Materiales del pasado para el presente y el futuro. *Avances en química*, 1(2), 15-21.
- Wang, J., & Kaskel, S. (2012). KOH activation of carbon-based materials for energy storage. *Journal of materials chemistry*, 22(45), 23710-23725.
- Weingärtner, H., & Franck, E. U. (2005). Überkritisches wasser als lösungsmittel. *Angewandte Chemie*, 117(18), 2730-2752.

- Wu, Q., Liang, D., Ma, X., Lu, S., & Xiang, Y. (2019). Chitosan-based activated carbon as economic and efficient sustainable material for capacitive deionization of low salinity water. *RSC Advances*, 9(46), 26676-26684. <https://doi.org/10.1039/C9RA04959B>
- Zhao, L., Fan, L.-Z., Zhou, M.-Q., Guan, H., Qiao, S., Antonietti, M., & Titirici, M.-M. (2010). Nitrogen-Containing Hydrothermal Carbons with Superior Performance in Supercapacitors. *Advanced Materials*, 22(45), 5202-5206. <https://doi.org/10.1002/adma.201002647>
- Zhao, X., Wang, S., & Wu, Q. (2017). Nitrogen and phosphorus dual-doped hierarchical porous carbon with excellent supercapacitance performance. *Electrochimica Acta*, 247, 1140-1146. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.07.077>
- Zheng, C., Zhou, X., Cao, H., Wang, G., & Liu, Z. (2014). Synthesis of porous graphene/activated carbon composite with high packing density and large specific surface area for supercapacitor electrode material. *Journal of power sources*, 258, 290-296.
- Zhu, K., Egeblad, K., & Christensen, C. H. (2008). Tailoring the porosity of hierarchical zeolites by carbon-templating. *En Studies in surface science and catalysis* (Vol. 174, pp. 285-288). Elsevier.
- Zhu, Z., & Xu, Z. (2020). The rational design of biomass-derived carbon materials towards next-generation energy storage: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 134, 110308.