



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
ENERGÍA – SISTEMAS ENERGÉTICOS

PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE CARBONES OBTENIDOS POR PIRÓLISIS SOLAR

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
DIEGO RAMON LOBATO PERALTA

TUTOR PRINCIPAL
DRA. ANA KARINA CUENTAS GALLEGOS
INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES, UNAM

CIUDAD DE MÉXICO SEPTIEMBRE 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Camilo Alberto Arancibia Bulnes
Secretario: Dra. Heidi Isabel Villafán Vidales
Vocal: Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos
1^{er} Suplente: Dr. Jesús Muñoz Soria
2^{do} Suplente: Dra. Daniella Esperanza Pacheco Catalán

Lugar donde se realizó la tesis:

Instituto de Energías Renovables, UNAM
Temixco, Morelos

**TUTOR DE TESIS:
DRA. ANA KARINA CUENTAS GALLEGOS
INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES, UNAM**

FIRMA

*En memoria a María Engracia Torres Suarez,
porque sin ella esto no hubiera sido posible.*

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca nacional otorgada con número 779498, así como al Instituto de Energías Renovables de la Universidad Nacional Autónoma de México por las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo y al proyecto PAPIIT IG100217.

A mi directora de tesis Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos por sus valiosas enseñanzas, aportaciones, revisiones y comentarios a lo largo de todo el proyecto y desde mi trabajo de licenciatura, así como por todo su apoyo cuando más lo he necesitado.

A la Dra. Daniella Esperanza Pacheco Catalán, por su gran apoyo para llevar a cabo diversos análisis presentados en este trabajo, así como por sus valiosos comentarios y sugerencias.

A la Dra. Heidi Isabel Villafán Vidales, al Dr. Camilo Alberto Arancibia Bulnes y al Dr. Jesús Muñiz Soria por sus valiosas revisiones y comentarios para hacer de este un mejor trabajo.

A la Dra. Margarita Miranda por la orientación que recibí de ella desde que inicié mis trabajos en el IER, así como por todos sus conocimientos transmitidos y su siempre disposición de ayudar a quien lo solicite, sin importar que tan ocupada se encuentre.

Al Ing. Rogelio Morán Elvira por su apoyo tanto para realizar análisis de laboratorio como para resolver gran parte de las dificultades técnicas que se suscitaban con los equipos, así como por sus pláticas interesantes.

A la Dra. Patricia Eugenia Altuzar Coello y el proyecto LYFICS-CONACYT 123122 por su gran apoyo tanto para mí mismo como para todo el equipo de laboratorio en realizar tantos análisis por difracción de rayos X y termogravimetría.

Al M.C. José Campos Álvarez por su ayuda con microscopía, así como por los conocimientos técnicos que adquirí de él.

Al M.I. Alejandro Ayala Cortés por su amistad, colaboración y apoyo como parte del equipo de trabajo de este proyecto y su vocación para tener los mejores resultados posibles.

Al M.C. José Martín Bass López por su ayuda con los análisis elementales, espectroscopías Raman e infrarrojo, así como por su orientación en estas pruebas.

A Imago por recibirnos en su planta de producción de mezcal y otórganos biomasa de agave espadín, así como al equipo técnico de G2E y a su director general Ing. Daniel Camarena por recibirnos en su planta gasificadora y su donación de biomasa de la poda de la planta de jitomate.

Al proyecto CONACYT 279953 y al Laboratorio Nacional de Conversión y Almacenamiento de Energía por sus facilidades para poder hacer uso del potenciómetro Biologic VMP 300.

Al proyecto Combustibles Solares y Procesos Industriales (CoSOLpi) del CEMIESol por el apoyo otorgado para realizar los experimentos de pirólisis solar.

Al equipo de trabajo del laboratorio Nelly Rayón López por su amistad incondicional, guiarme desde cero en cómo funcionan la mayor parte de las cosas del laboratorio y todos sus consejos, Iván Mascorro Gutiérrez su solidaridad y saber hacer que las personas no se estresen más de lo necesario, Diana Cristina Martínez Casillas porque a pesar de que difícilmente estamos de acuerdo en algo, hemos tenido buenas convivencias y me ha transmitido conocimientos, Osmar Moreno Romero por su solidaridad y compañerismo y a Carolina Medrano Nava por ese positivismo que la caracteriza. En especial quiero agradecerles ese apoyo tan grande que me dieron cuando pasaba por una situación muy complicada, no hay palabras para describir la gratitud que tengo hacia ustedes.

A Kenia Ivonne Cortes Colin por su invaluable apoyo para salir adelante en los momentos más difíciles, escucharme, comprenderme y por siempre ofrecerme su ayuda, tanto personal como para este proyecto.

A mis amigos desde siempre Eduardo Castro Rabadán, Martha Barbara Puente Uribe, Marina Rodríguez Uribe, Marino Adán Benítez, Lina María López Arias por todo su apoyo a lo largo de los años, por las buenas vivencias que hemos compartido y por las que faltan.

A toda mi familia por ayudar de formas diversas a que pudiera concluir con este proyecto, su solidaridad, motivación, consejos y porque siempre que hay momentos difíciles estamos todos ahí para levantarnos entre todos.

RESUMEN

Debido al incremento en la demanda energética mundial que se ha dado en los últimos años, y que la tendencia muestra que seguirá al alza, es necesario incrementar la producción de energía a ritmos acelerados. Así mismo, es igual de importante contar con los dispositivos para un adecuado almacenamiento de esta energía y poder aprovecharla de la manera más eficiente. Este trabajo presenta los análisis y resultados de estudios fisicoquímicos realizados en carbones obtenidos de residuos lignocelulósicos de *agave angustifolia* y poda de planta de jitomate (*solanum lycopersicum*). Dichos carbones se obtuvieron mediante un proceso verde de pirólisis, utilizando energía solar concentrada con la finalidad de ser utilizados en dispositivos de almacenamiento de energía. Se estudiaron los efectos que tienen la rampa de calentamiento y temperatura de residencia durante la obtención de los materiales de carbón, en sus propiedades estructurales y químicas. Los carbones de biomasa mencionados se obtuvieron en un rango de temperaturas comprendido entre los 450°C y 1600°C, con rampas de calentamiento entre 4°C/min y 40°C/min en atmósfera de argón de calidad industrial, utilizando únicamente energía solar como fuente de calor para el proceso. Las propiedades fisicoquímicas se determinaron mediante diversas técnicas de caracterización, cuyos resultados permiten conocer diferentes características estructurales y químicas de los materiales de carbón. Las técnicas de caracterización utilizadas para conocer las propiedades estructurales de carbono comprenden difracción de rayos X en polvo (XRD por sus siglas en inglés), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia Raman y fisisorción de nitrógeno; mientras que las técnicas utilizadas para conocer la naturaleza química fueron los análisis termogravimétricos (TGA), espectroscopía de dispersión energética (EDS), análisis elemental CHONS, reflectancia total atenuada (ATR). Estas características de los materiales de carbón se correlacionaron con las propiedades electroquímicas evaluadas por la técnica de voltamperometría cíclica. La temperatura de residencia de la pirólisis solar en un mismo precursor lignocelulósico fue la variable de mayor influencia en las propiedades fisicoquímicas de los materiales de carbón obtenidos. Así mismo, condiciones similares en diferentes precursores producen materiales de carbón con diferencias apreciables en estructura y naturaleza química. Los materiales de carbón obtenidos de la poda de planta de jitomate (*solanum lycopersicum*) resultaron los más aptos con valores de capacitancia intrínseca de hasta 187 F/g (5 mV/s), en comparación a los de *agave angustifolia* para su aplicación en supercapacitores. Por tal motivo, se ensamblaron dispositivos con estos materiales y se analizaron las propiedades de almacenamiento de carga mediante la técnica electroquímica de voltamperometría cíclica, así como mediante ciclos de carga-descarga galvanostática. Los supercapacitores que mostraron mejor desempeño corresponde a los elaborados en un ensamble asimétrico con electrodos de carbón obtenidos de poda de planta de jitomate (*solanum lycopersicum*) obtenido a 600°C y 900°C, dando capacitancias de 27.5 y 20.7 F/g, mostrando comportamiento electroquímico estable transcurridos 5 000 ciclos de carga-descarga.

Abstract

Due to the increase in global energy demand that has occurred in recent years, and that the trend shows that it will continue to rise, it is necessary to increase energy production at accelerated rates. Likewise, it is equally important to have the devices for an adequate energy storage and be able to take advantage of it in the most efficient way. This work presents the results and analysis of physicochemical studies carried out on biochars obtained from lignocellulosic residues of *agave angustifolia* and tomato plant pruning. These biochars were obtained through a green pyrolysis process, using concentrated solar energy with the purpose of being used in energy storage devices. The effects of the heating ramp and residence temperature in the structural and chemical properties of carbon materials were studied. The mentioned biochars were obtained in a temperature range between 450°C and 1600°C, with heating ramps between 4°C/min and 40°C/min in industrial-grade argon atmosphere, using only solar energy as a source of heat for the process. The physicochemical properties were determined by various characterization techniques, the results of which allow to know different structural and chemical characteristics of the carbon materials. The characterization techniques used to know the structural carbon properties include X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy and nitrogen physisorption; while the techniques used to know the chemical nature were thermogravimetric analysis (TGA), energy dispersion spectroscopy (EDS), elemental analysis and attenuated total reflectance (ATR). These characteristics of the carbon materials were correlated with the electrochemical properties evaluated by the cyclic voltammetric technique. The residence temperature of solar pyrolysis in the same lignocellulosic precursor was the variable with the greatest influence on the physicochemical properties of the obtained biochars. Likewise, similar conditions in different precursors produce carbon materials with appreciable differences in structure and chemical nature. The carbon materials obtained from tomato plant pruning were the most suitable, with intrinsic capacitance values of up to 187 F/g (5 mV/s), compared to those of *agave angustifolia* for application in supercapacitors. For this reason, devices with these materials were assembled and the energy storage properties were analyzed by the electrochemical technique of cyclic voltammetry, as well as by galvanostatic charge-discharge cycles. The supercapacitors that showed better performance correspond to those made in an asymmetric assembly with carbon electrodes obtained from tomato plant pruning obtained at 600°C and 900°C, giving capacitances of 27.5 and 20.7 F/g and showing stable electrochemical behavior after 5 000 charge-discharge cycles.

Índice

Lista de Figuras.....	viii
Lista de Tablas.....	x
CAPÍTULO 1.- INTRODUCCIÓN	1
1.1 Estado del arte.....	3
1.2 Delimitación del problema	5
CAPÍTULO 2.- MARCO TEÓRICO.....	6
2.1 Biomasa Lignocelulósica	7
2.1.1 Celulosa	7
2.1.2 Hemicelulosa	8
2.1.3 Lignina	9
2.2 Biomasa de agave y planta de jitomate	12
2.2.1 Biomasa de de agave	12
2.2.2 Biomasa de jitomate.....	14
2.3 Aprovechamiento de biomasa para la obtención de productos con valor añadido	15
2.4. Obtención de carbón a partir de Biomasa.....	17
2.4.1 Pirólisis rápida.....	18
2.4.2 Pirólisis lenta.....	20
2.5 Pirólisis Solar.....	20
2.6 Propiedades de carbón obtenido mediante pirólisis.....	22
2.6.1 Propiedades estructurales.....	22
2.6.2 Propiedades químicas superficiales	23
2.7 Aplicaciones de los carbones amorfos.....	24
2.8 Carbones para almacenamiento de energía.....	25
2.8.1 Baterías recargables de litio	25
2.8.2 Supercapacitores	26
Hipótesis	31
Objetivo General	31
Objetivos específicos.....	31
CAPÍTULO 3.- METODOLOGÍA	32
3.1 Materiales.....	33
3.2 Preparación de carbones para análisis fisicoquímicos.....	33
3.3 Técnicas de caracterización de propiedades estructurales y químicas	35
3.3.1 Análisis termogravimétrico (TGA).....	35
3.3.2 Difracción de rayos X (XRD)	35
3.3.3 Espectroscopía Raman	36

3.3.4 Fisisorción.....	38
3.3.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	40
3.3.6 Espectroscopía de dispersión energética (EDS)	40
3.3.7 Análisis elemental	40
3.3.8 Espectrometría infrarroja mediante reflectancia total atenuada (ATR).....	41
3.4. Caracterización electroquímica.....	42
3.4.1. Caracterización en celdas de 3 electrodos	42
3.4.2 Caracterización en celdas supercapacitivas de 2 electrodos.....	43
CAPÍTULO 4.- RESULTADOS	49
4.1 Agave	50
4.1.1 Análisis de piña de agave	50
4.1.2 Análisis de la hoja de agave.....	71
4.2. Planta de Jitomate.....	95
4.2.1 Análisis de biomasa	95
4.2.2 Materiales de Carbón obtenidos de la poda de la planta de jitomate.	98
4.3 Ensamble y caracterización de celdas supercapacitivas.....	112
4.4 Diagramas de Ragone.....	112
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES.....	121
CAPÍTULO 6. REFERENCIAS.....	123
Anexos	135

Lista de figuras

Figura 1. Consumo energético mundial por regiones en el año 2010 y en escenarios Jazz y Sinfonía en el año 2050.....	2
Figura 2. Dispositivos de almacenamiento de energía térmica y eléctrica.....	3
Figura 3. Estructura molecular de la celulosa.....	8
Figura 4. Composición de la hemicelulosa.....	9
Figura 5. Estructura representativa de la molécula de lignina.....	10
Figura 6. Proceso de sulfonación de la lignina para su separación del resto de la biomasa.....	12
Figura 7. Ejemplar de <i>agave angustifolia</i> cultivado en Villa Sola de Vega, Oaxaca.....	13
Figura 8. Ejemplar de planta de jitomate con frutos.....	14
Figura 9. Principales rutas de conversión biológicas y termoquímicas de la biomasa, así como sus productos obtenidos	15
Figura 10. Planta de gasificación Green to Energy S.A. ubicada en Ciudad Universitaria de la UNAM. CDMX, México.....	16
Figura 11. Diagrama general de un horno de pirólisis solar.....	21
Figura 12. Esquema operacional del Horno Solar del Instituto de Energías Renovables (HoSIER)	22
Figura 13. Modelo de superficie de carbón conteniendo los tres tipos de porosidad.....	23
Figura 14. Representación de grupos funcionales superficiales en carbones.....	24
Figura 15. Obtención de materiales de carbón de porosidad jerárquica para su implementación en baterías de litio.....	26
Figura 16. Diagrama comparativo entre capacitores convencionales, supercapacitores, baterías y celdas de combustible.....	27
Figura 17. Clasificación de los supercapacitores y materiales de los que se componen sus electrodos.....	28
Figura 18. Representación gráfica de los modelos de doble capa	29
Figura 19. Ejemplo de difractograma de rayos X de muestra de carbón con sus respuestas características.....	36
Figura 20. Espectros Raman característicos de diferentes materiales de carbón	37
Figura 21. Diagrama para determinar grado de grafitización de los materiales de carbón	38
Figura 22. Instrumentos de laboratorio para determinar área superficial de muestras de carbón	38
Figura 23. Clasificación de IUPAC de las isothermas de adsorción-desorción	39
Figura 24. Respuesta particular del diamante a espectroscopía infrarroja	42
Figura 25. Carcasa de acrílico de celdas supercapacitivas	45
Figura 26. Esquema del ensamblaje de celdas supercapacitivas	46
Figura 27. Celda supercapacitiva ensamblada	46
Figura 28. Termograma en atmósfera de nitrógeno de piña de <i>agave angustifolia</i>	51
Figura 29. Termograma en atmósfera de oxígeno de piña de <i>agave angustifolia</i>	52
Figura 30. Espectro de difracción de rayos X de cenizas de piña de <i>agave angustifolia</i>	52
Figura 31. Imagen obtenida por microscopía de barrido electrónico de piña de <i>agave angustifolia</i>	53
Figura 32. Difractogramas de rayos X de muestras de carbón de piña de <i>agave angustifolia</i> obtenidos con distintas rampas de calentamiento	56
Figura 33. Espectros Raman de muestras de carbón de piña de <i>agave angustifolia</i> obtenidos con distintas rampas de calentamiento.....	56
Figura 34. Isothermas de adsorción de nitrógeno de carbones de piña de <i>agave angustifolia</i> obtenidos con distinta rampa de calentamiento.....	58
Figura 35. Imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido de los materiales de carbón obtenidos de piña de <i>agave angustifolia</i> , utilizando distintas rampas de calentamiento.....	59
Figura 36. Voltamperogramas a 20 mV/s en Na ₂ SO ₄ 0.5 M y H ₂ SO ₄ 5 M de muestras de carbón de piña de <i>agave angustifolia</i> obtenidas con distintas rampas de calentamiento	62

Figura 37. Capacitancia en función de velocidad de barrido de muestras de carbón de piña de <i>agave angustifolia</i> obtenidas con distintas rampas de calentamiento	63
Figura 38. Difractograma de rayos X de muestras de carbón de piña de <i>agave angustifolia</i> obtenidos a distintas temperaturas.....	65
Figura 39. Espectros Raman de carbones de piña de <i>agave angustifolia</i> obtenidos mediante pirólisis solar a diferentes temperaturas	65
Figura 40. Isotermas de adsorción de nitrógeno de carbones de piña de <i>agave angustifolia</i> obtenidos a distinta temperatura.....	67
Figura 41. Imágenes de espectroscopía electrónica de barrido a 1300X de muestras de carbón de piña de <i>agave angustifolia</i> obtenidas a distintas temperaturas	68
Figura 42. Voltamperogramas a 20 mV/s en Na ₂ SO ₄ 0.5M y H ₂ SO ₄ 0.5 M de muestras de carbón de piña de <i>agave angustifolia</i> obtenidas a distintas temperaturas	71
Figura 43. Capacitancia en función de velocidad de barrido de muestras de carbón de piña de <i>agave angustifolia</i> obtenidas a distintas temperaturas	71
Figura 44. Termograma en atmósfera de nitrógeno de hoja de <i>agave angustifolia</i>	72
Figura 45. Termograma en atmósfera de oxígeno de hoja de <i>agave angustifolia</i>	73
Figura 46. Difractograma de rayos X de cenizas de hoja de <i>agave angustifolia</i> ..	74
Figura 47. Imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido de hoja de <i>agave angustifolia</i>	74
Figura 48. Difractogramas de rayos X de muestras de carbón de hoja de <i>agave angustifolia</i> obtenidos con distintas rampas de calentamiento.....	76
Figura 49. Espectros Raman de muestras de carbón de hoja de <i>agave angustifolia</i> obtenidos con distintas rampas de calentamiento	77
Figura 50. Isotermas de adsorción de nitrógeno de carbones de hoja de <i>agave angustifolia</i> obtenidos con distinta rampa de calentamiento.....	78
Figura 51. Imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido electrónico de carbones de hoja de <i>agave angustifolia</i> obtenidos a distintas rampas de calentamiento	80
Figura 52. Voltamperogramas a 20 mV/s en Na ₂ SO ₄ 0.5 M y H ₂ SO ₄ 0.5 M de muestras de carbón de hoja de <i>agave angustifolia</i> obtenidas con distintas rampas de calentamiento	82
Figura 53. Capacitancia en función de velocidad de barrido de muestras de carbón de hoja de <i>agave angustifolia</i> obtenidas con distintas rampas de calentamiento	84
Figura 54. Difractogramas de muestras de carbón de hoja de <i>agave angustifolia</i> obtenidas mediante pirólisis solar a diferentes temperaturas	86
Figura 55. Espectros Raman de carbones de hoja de <i>agave angustifolia</i> obtenidos mediante pirólisis solar a diferentes temperaturas	87
Figura 56. Isotermas de adsorción de nitrógeno de carbones de hoja de <i>agave angustifolia</i> obtenidos a distinta temperatura	89
Figura 57. Imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido de muestras de carbón de hoja de <i>agave angustifolia</i> a 1300 aumentos	91
Figura 58. Voltamperogramas a 20 mV/s en Na ₂ SO ₄ 0.5M y H ₂ SO ₄ de muestras de carbón de hoja de <i>agave angustifolia</i> obtenidas a distintas temperaturas	93
Figura 59. Capacitancia en función de velocidad de barrido de muestras de carbón de hoja de <i>agave angustifolia</i> obtenidas a distintas temperaturas	94
Figura 60. Termograma en atmósfera de nitrógeno de poda de planta de jitomate (<i>solanum lycopersicum</i>)	95
Figura 61. Termograma en atmósfera de oxígeno de poda de planta de jitomate (<i>solanum lycopersicum</i>)	96
Figura 62. Espectro de difracción de rayos X de cenizas de poda de planta de jitomate (<i>solanum lycopersicum</i>)	97
Figura 63. Imagen obtenida mediante microscopía de barrido electrónico de poda de planta de jitomate (<i>solanum lycopersicum</i>)	97

Figura 64. Aumento de volumen posterior a la pirólisis solar de carbón de poda de planta de jitomate (<i>solanum lycopersicum</i>).....	99
Figura 65. Difractogramas de rayos X de carbones de poda de planta de jitomate (<i>solanum lycopersicum</i>) obtenidos a distintas temperaturas.....	100
Figura 66. Espectros Raman de carbones de poda de planta de jitomate (<i>solanum lycopersicum</i>) obtenidos mediante pirólisis solar a diferentes temperaturas	101
Figura 67. Isotermas de adsorción de nitrógeno de carbones de poda de planta de jitomate (<i>solanum lycopersicum</i>) obtenidos a distinta temperatura.....	102
Figura 68. Imagen a 5000 aumentos de carbón de poda planta de jitomate (<i>solanum lycopersicum</i>) obtenido a 450°C	103
Figura 69. Imágenes de espectroscopía electrónica de barrido a 1300 aumentos de muestras de carbón de poda de planta de jitomate (<i>solanum lycopersicum</i>) obtenidas a distintas temperaturas	104
Figura 70. Espectros de infrarrojo de carbones de poda de planta de jitomate (<i>solanum lycopersicum</i>) obtenidos a distintas temperaturas	107
Figura 71. Voltamperogramas a 20 mV/s en Na ₂ SO ₄ 0.5M y H ₂ SO ₄ 0.5M de e muestras de carbón de poda de jitomate (<i>solanum lycopersicum</i>) obtenidas a distintas temperaturas	108
Figura 72. Capacitancia en función de velocidad de barrido de muestras de carbón de poda de jitomate (<i>solanum lycopersicum</i>) obtenidas a distintas temperaturas	109
Figura 73. Estabilidad electroquímica de muestras de carbón de poda de planta de jitomate (<i>solanum lycopersicum</i>) a 500 ciclos voltamperométricos.....	111
Figura 74. Retención de capacitancia de carbones de poda de planta de jitomate (<i>solanum lycopersicum</i>) después de 500 ciclos voltamperométricos a 20 mV/s	111
Figura 75. Voltamperogramas cíclicos de carbones de poda de planta de jitomate (<i>solanum lycopersicum</i>) a diferentes velocidades de barrido.....	112
Figura 76. Perfiles de carga y descarga de supercapacitores elaborados con carbón de poda de planta de jitomate (<i>solanum lycopersicum</i>)	114
Figura 77. Capacitancia en función de intensidad de corriente aplicada en supercapacitores de carbón de poda de planta de jitomate (<i>solanum lycopersicum</i>)	115
Figura 78. Evolución de capacitancia y ESR de celdas supercapacitivas elaboradas con carbón de poda de planta de jitomate (<i>solanum lycopersicum</i>)	116
Figura 79. Diagramas de Ragone de supercapacitores elaborados con carbón de poda de planta de jitomate (<i>solanum lycopersicum</i>)	119
Figura 80. Comparativo de supercapacitores elaborados en este trabajo	120

Lista de tablas

Tabla 1. Rango de porcentaje de celulosa contenido en diferentes biomásas	7
Tabla 2. Aplicaciones de productos a base de celulosa	8
Tabla 3. Contenido en masa de lignina en distintos tipos de plantas	10
Tabla 4. Principales reacciones ocurridas en el proceso de gasificación	17
Tabla 5. Comparación entre aceite de pirólisis y aceite de petróleo	19
Tabla 6. Condiciones de pirólisis utilizadas para la obtención de muestras de carbón en HoSIER	34
Tabla 7. Respuestas a espectroscopía infrarroja de principales grupos funcionales presentes en materiales de carbón	41
Tabla 8. Composición química de piña de <i>agave angustifolia</i>	53
Tabla 9. Contenido de cenizas en carbones de piña de <i>agave angustifolia</i> obtenidos con distintas rampas de calentamiento.....	55
Tabla 10. Posición de picos D y G y cociente I(D)/I(G) de carbones de piña de <i>agave angustifolia</i> obtenidos con distinta rampa de calentamiento	57
Tabla 11. Área superficial y volumen de poros de muestras de carbón de piña de <i>agave angustifolia</i> obtenidas con distintas rampas de calentamiento	58
Tabla 12. Composición química de carbones de piña de <i>agave angustifolia</i> obtenidos con distintas rampas de temperatura.....	60
Tabla 13. Contenido de cenizas en carbones de piña de <i>agave angustifolia</i> obtenidos a distintas temperaturas.....	64
Tabla 14. Posición de picos D y G y cociente I(D)/I(G) de carbones de piña de <i>agave angustifolia</i> obtenidos a distinta temperatura	66
Tabla 15. Área superficial y volumen de poros de muestras de carbón de piña de <i>agave angustifolia</i> obtenidas a distintas temperaturas.....	67
Tabla 16. Composición química de carbones de piña de <i>agave angustifolia</i> obtenidos a distintas temperaturas	69
Tabla 17. Composición química de hoja de <i>agave angustifolia</i>	75
Tabla 18. Determinación de contenido orgánico y cenizas en muestras de carbón de hoja de <i>agave angustifolia</i> obtenidos a distintas rampas de calentamiento	76
Tabla 19. Posición de picos D y G y cociente I(D)/I(G) de carbones de hoja de <i>agave angustifolia</i> obtenidos con distinta rampa de calentamiento	78
Tabla 20. Área superficial y volumen de poros de muestras de carbón de hoja de <i>agave angustifolia</i> obtenidas con distintas rampas de calentamiento	79
Tabla 21. Composición química de los carbones de hoja de <i>agave angustifolia</i> obtenidos con distintas rampas de calentamiento.....	81
Tabla 22. Determinación de contenido orgánico y cenizas en muestras de carbón de hoja de <i>agave angustifolia</i> obtenidos a distintas rampas de calentamiento	85
Tabla 23. Posición de picos D y G y cociente I(D)/I(G) de carbones de piña de <i>agave angustifolia</i> obtenidos a distinta temperatura	88
Tabla 24. Área superficial y volumen de poros de muestras de carbón de hoja de <i>agave angustifolia</i> obtenidas mediante pirólisis solar a diferentes temperaturas	90
Tabla 25. Composición química de carbones de hoja de <i>agave angustifolia</i> obtenidos a distintas temperaturas.....	92
Tabla 26. Composición química de poda de planta de jitomate (<i>solanum lycopersicum</i>)	98
Tabla 27. Determinación de contenido orgánico y cenizas en muestras de carbón de poda de planta de jitomate (<i>solanum lycopersicum</i>) obtenidos a distinta temperatura	99
Tabla 28. Posición de picos D y G y cociente I(D)/I(G) de carbones de planta de jitomate (<i>solanum lycopersicum</i>) obtenidos a distinta temperatura	101
Tabla 29. Área superficial y volumen de poros de muestras de carbón de poda de planta de jitomate (<i>solanum lycopersicum</i>) obtenidas a distintas temperaturas	102
Tabla 30. Comparación de superficie específica de carbones obtenidos mediante pirólisis solar de distintas biomásas a temperaturas menores a 1000°C	103

Tabla 31. Composición química de carbones de poda de planta de jitomate obtenidos a distintas temperaturas	104
Tabla 32. Comparación de contenido de carbono e hidrógeno de carbones de distintas biomásas obtenidos mediante pirólisis solar a 450°C, 600°C y 900°C	106
Tabla 33. Relaciones de asimetría de masa de electrodos para ensamble de supercapacitores	113

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

El Diccionario de la Lengua Española de la Real Academia define el concepto de energía como la capacidad para realizar un trabajo. Esta palabra también hace referencia a la eficacia, poder o virtud para obrar ^[1]. Así mismo, Çengel y Boles la han definido como la capacidad para causar un cambio ^[2]. La unidad de medida de la energía es el joule o julio (J), cuyo nombre recibe en honor al científico inglés James Prescott Joule. El sistema Internacional de Unidades define a esta unidad como el trabajo efectuado cuando el punto de aplicación de un newton se desplaza a una distancia de un metro en la dirección de la fuerza ($1 \text{ J} = \text{kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2$). Así mismo, se puede definir como el trabajo efectuado al mover una carga de un coulombio a través de una diferencia de potencial de un voltio ($1 \text{ J} = \text{V}\cdot\text{C}$). Una tercera definición indica que un julio es el trabajo efectuado para producir la potencia de un vatio durante el tiempo de un segundo ($1 \text{ J} = \text{W}\cdot\text{s}$) ^[3].

La energía está estrechamente relacionada con las actividades económicas humanas y con el desarrollo. La disponibilidad o falta de energía tiene consecuencias directas en las sociedades desde el nivel local hasta el internacional pasando por el regional y nacional. Por este motivo, es que el sector energético es un área estratégica clave que requiere de especial atención e investigación ^[4].

El consumo de energía puede ser considerado un factor y al mismo tiempo consecuencia del desarrollo y crecimiento en las sociedades humanas. La relación entre el desarrollo y la energía es compleja. El aumento del desarrollo de un país no necesariamente implica un aumento en el consumo energético y viceversa. Actualmente los países con índice de desarrollo humano (IDH) de 0.7 y producto interno bruto (PIB) per cápita de \$3 000 USD consumen al menos 800 kg equivalentes de petróleo por cada habitante. Por otro lado, en países con el mismo IDH, pero PIB per cápita mayor a 10 000 USD, el consumo energético alcanza valores de más de 3 000 kg equivalentes de petróleo por habitante, anualmente ^[5].

El consumo energético mundial tiene tendencia a ir en aumento y el Consejo Mundial de la Energía plantea diversos escenarios para el año 2050. El escenario Sinfonía predice que el incremento en la demanda será de 27% con respecto a la del año 2010; mientras que el escenario Jazz plantea que este incremento corresponderá al 61%. Las regiones donde la demanda tendrá un aumento mayor se encuentran en el continente asiático, principalmente en China y en India ^[6], como se muestra en la Figura 1.

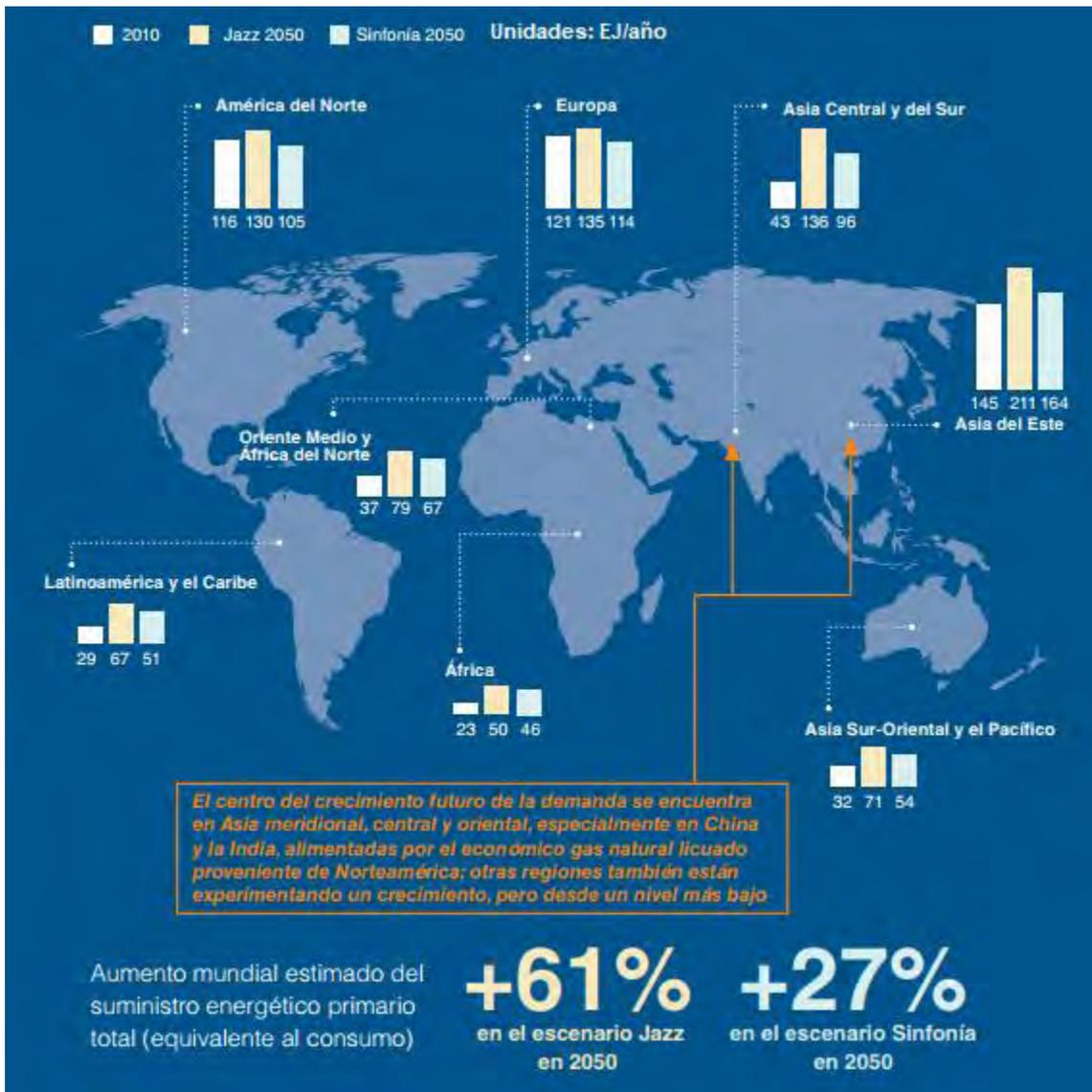


Figura 1. Consumo energético mundial por regiones en el año 2010 y en escenarios Jazz y Sinfonía en el año 2050 [6].

Una alternativa para cubrir esa demanda es utilizar las fuentes de energías renovables. Dichas energías se obtienen directamente de fuentes tales como el sol, viento, la lluvia, mareas, biomasa y fuentes geotérmicas [7]. Algunas de estas energías presentan el gran inconveniente de ser intermitentes, es decir, su producción es variable a través de períodos cortos de tiempo y se encuentra en función de las condiciones climatológicas específicas de cada día. Esta intermitencia ocasiona que sea necesario su acoplamiento a otras tecnologías para su aprovechamiento [8]. Debido a que las energías renovables, especialmente la solar y eólica, se pueden aprovechar de manera intermitente es necesario centrar especial atención en los dispositivos de almacenamiento de energía para de esta manera poder utilizar su suministro en una forma estable y confiable [9]. La energía se puede almacenar de diversas formas como calor, electricidad, energía potencial, energía química, entre otras. De la misma manera en que hay formas de almacenar energía, existen diversos

tipos de dispositivos de almacenamiento con propiedades particulares de cada uno, por lo que se pueden seleccionar según la aplicación deseada. Algunos ejemplos se pueden apreciar en la Figura 2.

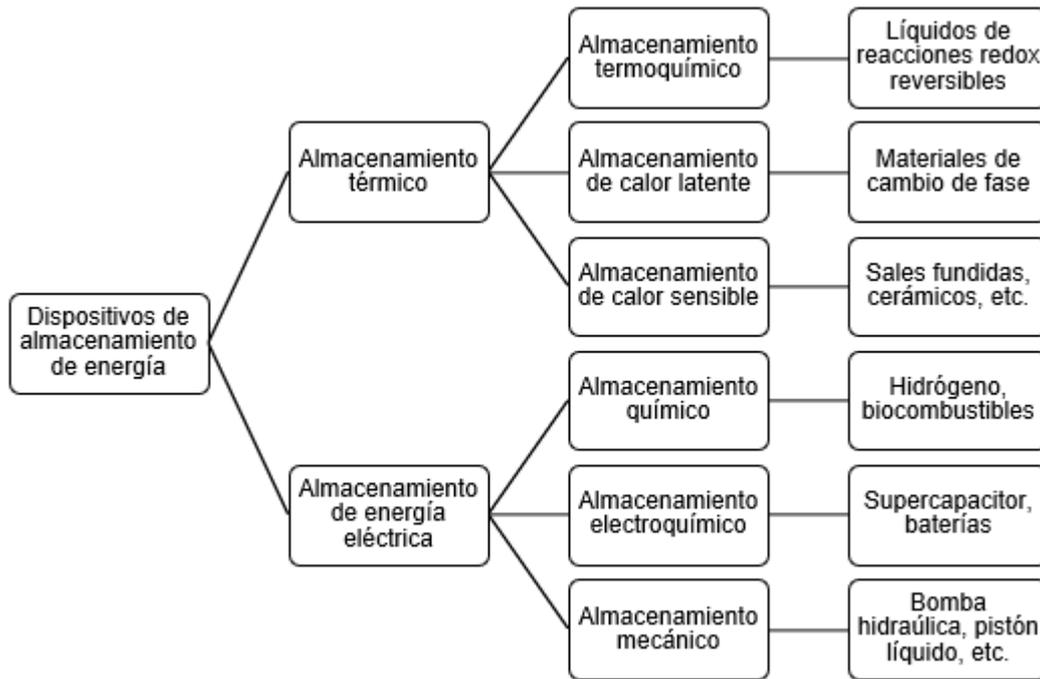


Figura 2. Dispositivos de almacenamiento de energía térmica y eléctrica. Adaptada de [10].

1.1 Estado del arte

Los supercapacitores son importantes dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica, debido a que cubren el nicho entre un capacitor tradicional y una batería. La mayoría de los supercapacitores son ensamblados utilizando materiales de carbón como electrodos, los cuales poseen diversas propiedades fisicoquímicas debido a sus estructuras porosas y grupos funcionales en la superficie, entre otras características [11]. El carbón obtenido mediante la pirólisis de biomasa tiene diversas ventajas para su implementación en estos dispositivos de almacenamiento de energía, debido a que la biomasa es un material muy abundante y su utilización es viable desde el punto de vista económico, además, el carbón que se produce a partir de ese tipo de precursores se caracteriza por poseer alta estabilidad química y física. Por otra parte, la biomasa empleada como precursor determina los grupos funcionales superficiales, así como el tipo de morfología del producto final, por lo cual el empleo de diversas biomásas ayuda a cubrir los requerimientos para diversas aplicaciones de los dispositivos de almacenamiento de energía [12].

Se ha empleado gran variedad de biomásas para la producción de carbón para su implementación como electrodos de supercapacitores. Por mencionar algunos ejemplos, se encuentra la hoja de col, la cual produce materiales con buen

desempeño electroquímico, mediante el uso de KOH como agente activante ^[13]. Otra biomasa empleada con este fin son las fibras de árbol de ceiba. Estas fibras han sido dopadas con átomos de nitrógeno para mejorar sus propiedades de almacenamiento de energía, dando mejores resultados al obtenerse mediante la pirólisis a 750°C ^[14].

Como se puede apreciar por lo ejemplos anteriores, algunas biomásas empleadas para la producción de carbón también tienen un uso alimenticio o se obtienen mediante el aprovechamiento de maderas de árboles. Debido a esto, la pirólisis de algunos precursores compromete la sustentabilidad o compite contra otra industria que usaría el mismo precursor. Es por esto que se ha dado importancia a la búsqueda de desechos lignocelulósicos carentes de alguna otra utilidad, para la producción de carbón.

Algunos ejemplos de residuos lignocelulósicos empleados para la obtención de carbón de supercapacitores son bagazo de caña de azúcar, el cual mediante la utilización de ZnCl₂ como agente activante produce materiales con superficie específica de más de 1 000 m²/g ^[15]. También se suelen utilizar residuos de grano de café, los cuales al ser pirolizados generan carbones con muy buenas propiedades para almacenamiento de energía, debido a su estructura porosa y al dopaje con grupos funcionales oxigenados y nitrogenados ^[16]. Otro residuo que se puede mencionar es la cáscara de cacahuete, cuyos carbones han sido tratados con Na₂CO₃-K₂CO₃ mostrando buen desempeño electroquímico en electrolito básico ^[17]. Debido a su abundancia y a su estructura compacta, la cascara de coco es uno de los precursores más populares para generar carbones que pueden ser utilizados en electrodos de dispositivos de almacenamiento de energía ^[18].

En general, los carbones producidos a partir de residuos de biomasa suelen presentar capacitancias comprendidas en el rango de los 50 F/g a 350 F/g, sin embargo, estos resultados se han obtenido en condiciones diferentes y en algunos casos incomparables, por mencionar como ejemplo la velocidad de barrido, se ha experimentado usando esta variable desde 2 mV/s hasta 5 V/s. Otro hecho importante es que los resultados obtenidos en sistemas de celdas de 3 electrodos, con exceso de electrolito, no replican las mismas condiciones que se presentan en un sistema de 2 electrodos ^[11].

1.2 Delimitación del problema

Los supercapacitores son dispositivos de almacenamiento de energía, que suelen utilizar materiales de carbón en sus electrodos debido a sus propiedades, tales como: baja resistividad, gran área superficial, distribución de tamaño de poro y su disponibilidad. Una característica importante de los supercapacitores es su capacidad para recibir y entregar energía rápidamente, lo que los convierte en dispositivos de potencia. A diferencia de las baterías recargables, la carga y descarga en los supercapacitores ocurre en cuestión de segundos-minutos, lo que los hace viables a ser acoplado en sistemas de generación de energía eólica, autos eléctricos, entre otras aplicaciones. Debido a lo anterior, es necesario buscar fuentes sustentables de carbón que permitan obtener estos materiales causando el menor impacto ambiental posible. La industria de producción de mezcal en México genera anualmente toneladas de desechos de agave procedentes tanto de las piñas como de las hojas. Estas últimas se obtienen después del proceso de corte, conocido como jima y no son aprovechadas para la producción de bebidas. En el caso de la piña de agave, una vez que se extraen los jugos y azúcares tampoco tienen otro uso, lo que convierte a estos dos desechos en materias primas para la producción de carbón. Otro caso importante es el de la poda de planta de jitomate (*solanum lycopersicum*), un cultivo de gran relevancia en México, país que se encuentra entre los primeros productores a nivel mundial. Después de la cosecha del fruto las podas de la planta no tienen algún otro uso industrial, por lo que también es un desecho viable para ser convertido en carbón.

Para transformar un precursor lignocelulósico a carbón, es necesario llevar a cabo algún proceso de conversión termoquímico. Uno de los procesos más utilizados para lo anterior es la pirólisis. Este proceso suele llevarse a cabo en hornos tubulares de convección, alimentados por medio de energía eléctrica. Una alternativa “verde” al empleo de estos hornos para la producción de carbón es la utilización de energía solar concentrada, por medio de la implementación de un horno solar. Los hornos solares concentran la energía proveniente del sol, pudiendo alcanzar temperaturas de miles de grados con altas rampas de calentamiento.

CAPÍTULO 2.- MARCO TEÓRICO

2.1 Biomasa Lignocelulósica	7
2.1.1 Celulosa	7
2.1.2 Hemicelulosa	8
2.1.3 Lignina	9
2.2 Biomasa de agave y planta de jitomate	12
2.2.1 Biomasa de de agave	12
2.2.2 Biomasa de jitomate.....	14
2.3 Aprovechamiento de biomasa para la obtención de productos con valor añadido	15
2.4. Obtención de carbón a partir de Biomasa.....	17
2.4.1 Pirólisis rápida.....	18
2.4.2 Pirólisis lenta.....	20
2.5 Pirólisis Solar.....	20
2.6 Propiedades de carbón obtenido mediante pirólisis	22
2.6.1 Propiedades estructurales.....	22
2.6.2 Propiedades químicas superficiales	23
2.7 Aplicaciones de los carbones amorfos.....	24
2.8 Carbones para almacenamiento de energía	25
2.8.1 Baterías recargables de litio	25
2.8.2 Supercapacitores	26
Hipótesis	31
Objetivo General	31
Objetivos específicos.....	31

2.1 Biomasa Lignocelulósica

El término biomasa lignocelulósica es utilizado para referirse a la materia vegetal seca que puede ser obtenida de fuentes tales como la agricultura, bosques e industrias. Algunos ejemplos de esta biomasa son la madera y sus desechos, cultivos y subproductos obtenidos de ellos, desechos sólidos municipales, de procesamiento de alimentos, así como algas y plantas acuáticas, entre otros ^[19]. El proceso de producción de la biomasa lignocelulósica se lleva a cabo mediante la fotosíntesis, la cual convierte el dióxido de carbono en materia orgánica, empleando la energía proveniente de la radiación solar ^[20]. La biomasa lignocelulósica recibe este nombre debido a sus componentes, los cuales son además de sales minerales y aceites extraíbles, la celulosa, hemicelulosa y lignina ^[21].

2.1.1 Celulosa

La celulosa es el biopolímero más abundante que existe en la naturaleza y se caracteriza por ser un material fibroso, biodegradable, resistente, incoloro, inodoro e insoluble en agua. La función estructural de la celulosa en las plantas es conformar parte de las paredes celulares ^[22]. Este material puede ser obtenido de diversas fuentes, tales como bagazo, algas, algodón, madera, hierbas, maíz, trigo, entre otras, siendo la madera la fuente más importante para el sector industrial ^[23]. La Tabla 1 muestra el porcentaje de celulosa que contienen distintos tipos de biomazas.

Tabla 1. Rango de porcentaje de celulosa contenido en diferentes biomazas ^[24].

Biomasa	Contenido de celulosa (%)
Bagazo de caña de azúcar	32-43
Alga verde	20-40
Algodón	80-95
Pasto	25-40
Madera dura	43-47
Madera blanda	18-38
Tallos de maíz	39-47
Paja de trigo	37-41
Paja de arroz	45-48
Cáscara de arroz	25-35

Estructuralmente, la celulosa es un homopolímero lineal conformado por unidades de D-anhidroglucopiranosas unidas mediante enlaces de oxígeno, como es mostrado en Figura 3.

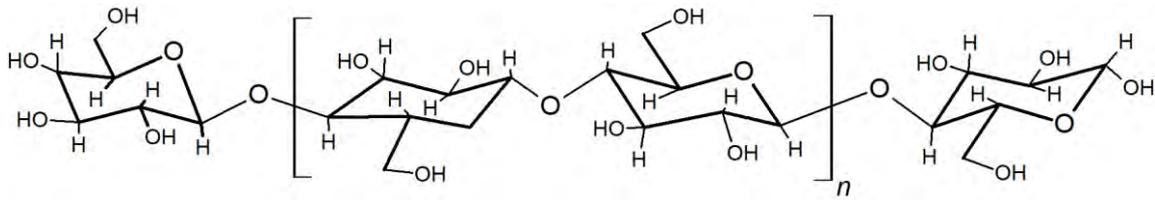


Figura 3. Estructura molecular de la celulosa. Adaptada de [25].

La celulosa puede ser procesada para fabricar con ella fibras, películas, membranas, nanocompositos y polímeros para ser usados en distintas aplicaciones, como se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Aplicaciones de productos a base de celulosa [26].

Producto a base de celulosa	Aplicación
Fibra	Material de refuerzo, elaboración de papel, fibras textiles, entre otros.
Película/membrana	Envoltura de fármacos, material para separación, tratamiento de aguas, envases, adsorción, etc.
Nanocomposito	Utilización en biomateriales, material de refuerzo, materiales conductores, adhesión, etc.
Polímero	Tratamiento de aguas, envoltura de fármacos, espesante, entre otros.

2.1.2 Hemicelulosa

Las hemicelulosas son una familia de biopolímeros muy abundantes en la naturaleza, los materiales agrícolas contienen hemicelulosa en el rango comprendido de 20% a 30%. Entre los compuestos que conforman la familia de hemicelulosas se encuentran los galactomananos (biopolímeros de manosa y galactosa) y los xiloglucanos (biopolímeros de glucosa, xilosa y galactosa), además de arabinosa, ácido glucurónico y ácido galacturónico. Estos tienen aplicaciones en alimentos, medicamentos, cosméticos, industria papelera, como espesantes, estabilizador de emulsiones, entre otras [27]. En la Figura 4 se muestran las estructuras de los monómeros de la hemicelulosa, así como un ejemplo de este componente de la biomasa.

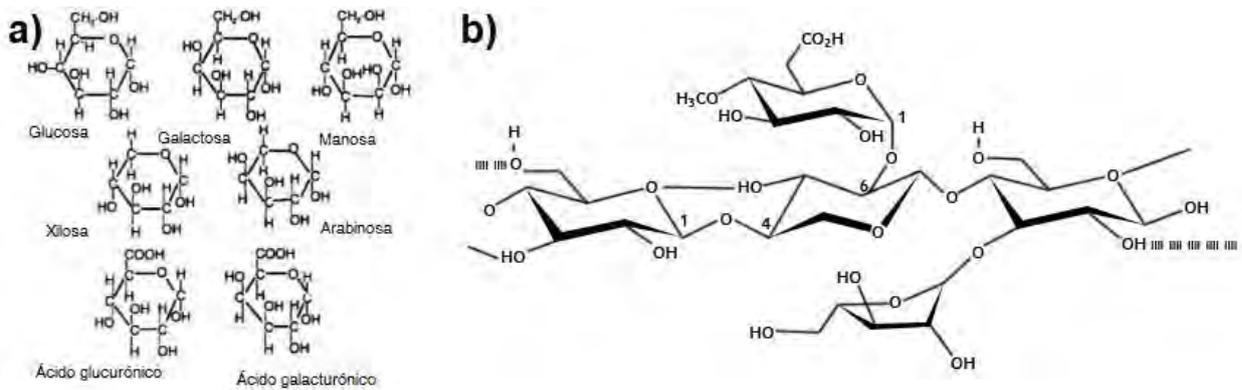


Figura 4. Composición de la hemicelulosa. a) Monómeros que conforman la hemicelulosa. Adaptada de [28], b) Ejemplo de molécula de hemicelulosa. Adaptada de [29].

La cantidad de monómeros contenidos en las cadenas de hemicelulosa se encuentra en el rango comprendido entre 80 y 200 unidades. La importancia de las hemicelulosas radica en sus propiedades, tales como biodegradabilidad, biocompatibilidad, bioactividad, entre otras [30].

La extracción de hemicelulosa ha cobrado relevancia debido a su capacidad de producir azúcares durante el proceso de fermentación. Se han utilizado distintos métodos para extraer la hemicelulosa en fase acuosa, uno de ellos es la prehidrólisis ácida, donde se disuelve junto con azúcares oligoméricas y monoméricas en soluciones ácidas, tales como ácido sulfúrico.

2.1.3 Lignina

El término lignina tiene su origen en el latín *lignum*, el cual se traduce como madera. La lignina es el segundo recurso natural más abundante, siendo superado solo por la celulosa. Esta sustancia es un material homopolimérico natural compuesto por entre 100 y 3000 monómeros de glucosa que contiene diferentes grupos funcionales como son el grupo hidroxilo, metoxilo, carbonil y caboxílico [31] [32], los cuales se pueden apreciar en la Figura 5.

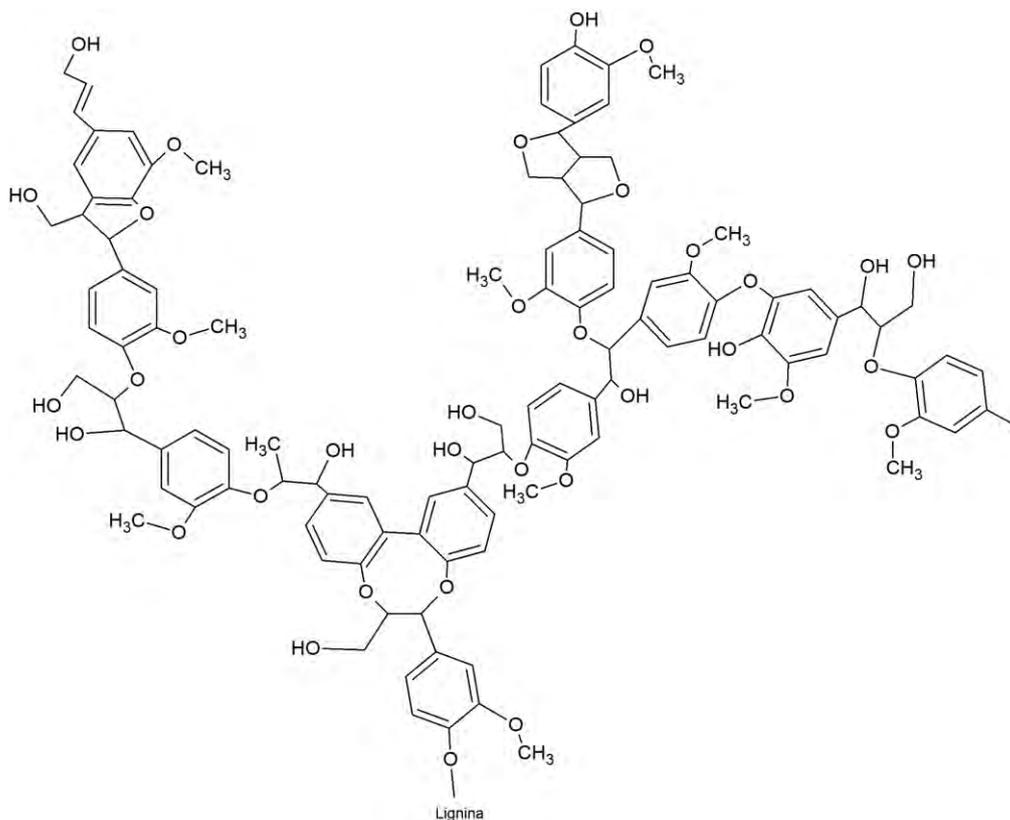


Figura 5. Estructura representativa de la molécula de lignina. Adaptada de [33].

La lignina se puede encontrar en la pared celular de todas las plantas vasculares. Este material se forma debido a la unión de polisacáridos que ocurre debido a enlaces químicos tales como ésteres y éteres [34]. En la Tabla 3 son mostrados los porcentajes de lignina presentes en distintos tipos de plantas.

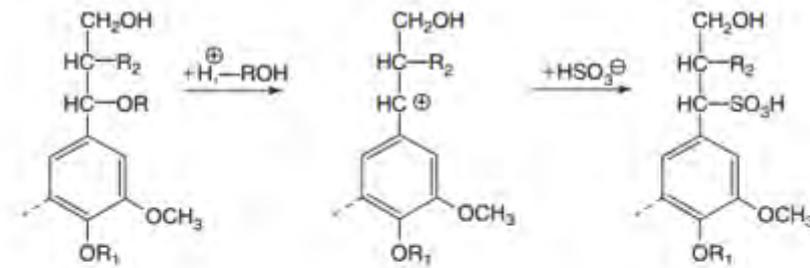
Tabla 3. Contenido en masa de lignina en distintos tipos de plantas [35] [36].

Planta		Contenido de lignina (%)
Nombre científico	Nombre común	
<i>Agave angustifolia</i>	Agave espadín	17.77
<i>Picea abies</i>	Abeto noruego	28-39
<i>Tsuga canadensis</i>	Abeto oriental	31
<i>Panicum virgatum</i>	Pasto varilla	33
<i>Pseudotsuga menziesil</i>	Abeto de Douglas	29
<i>Pinus sylvestris</i>	Pino de Escocia	28

<i>Pinus radiata</i>	Pino de Monterrey	27
<i>Prunus amigdalus</i>	Almendro	26
<i>Eucalyptus grandis</i>	Eucalipto rosa	25
<i>Eucalyptus globulus</i>	Eucalipto de goma azul	22
<i>Acasia mollisima</i>	Acacia negra	21
<i>Betula verrucosa</i>	Abedul	20
<i>Populus tremula</i>	Álamo europeo	19
<i>Olea europea</i>	Olivo	19
<i>Gossypium hirsutum</i>	Algodón	16
<i>Saccharum species</i>	Bagazo de caña	14
<i>Oryza species</i>	Paja de arroz	6.1

La lignina puede ser clasificada de acuerdo con los métodos utilizados para su extracción comercial, estos son:

- Lignina sulfito.** Obtenida mediante el método sulfito de preparación de pasta de celulosa, el cual requiere de la utilización de sulfito de calcio, magnesio, amonio o de sodio. El proceso consiste en realizar una digestión de la biomasa en solución acuosa de sulfito a temperaturas en el rango de entre 140°C y 170°C para llevar a cabo distintas reacciones químicas. Entre estas reacciones químicas se pueden mencionar las rupturas de los enlaces de la lignina con los carbohidratos, interconexiones de unidades de lignina, así como la sulfonación de las cadenas alifáticas de lignina, esta última reacción es mostrada en Figura 6. Para obtener un material de alta pureza, es necesario someter el producto de la digestión anteriormente mencionada a procesos de separación con la finalidad de separar la hemicelulosa y carbohidratos residuales ^[37].



Donde:

R= Hidrógeno, grupo alquilo, grupo arilo.

R₁= Hidrógeno, unidad de lignina vecina.

R₂= Unidad de lignina vecina.

Figura 6. Proceso de sulfonación de la lignina para su separación del resto de la biomasa. Adaptada de [37].

- Lignina Kraft. El proceso Kraft para la obtención de lignina es el más ampliamente utilizado a nivel industrial. La metodología Kraft consiste en solubilizar la materia prima constituida por hemicelulosa y lignina en una solución acuosa de hidróxido de sodio y sulfito de sodio (conocida como licor blanco). Posteriormente la mezcla se calienta hasta los 170°C por dos horas, durante las cuales ocurren reacciones tales como rupturas de los enlaces entre lignina y carbohidratos, despolimerización de la lignina, entre otras. Este proceso tiene una eficiencia de aproximadamente 95% para la obtención de lignina [38] [39].
- Lignina Klason. Se obtiene a partir de residuo lignocelulósico libre de extraíbles solubles en agua, alcohol y benceno. Para separar la lignina de la celulosa y hemicelulosa por el método Klason, es necesario adicionar ácido sulfúrico concentrado al 72% y dejar en agitación durante 2 horas a temperatura de 20°C. Transcurrido ese tiempo, se agrega agua destilada a temperatura de ebullición y se calienta a reflujo durante 4 horas, para finalmente recuperar la lignina por medio de filtrado [40].

2.2 Biomasa de agave y planta de jitomate

2.2.1 Biomasa de agave

El término agave tiene su origen en el griego *agavos*, el cual significa admirable o noble y fue utilizado por primera vez por el científico sueco Carl Von Linné en el año de 1753 para denominar a un género de plantas, también conocidas como magueyes [41]. Estas plantas pertenecen a la familia agavaceae, originaria del norte de México y sur de Estados Unidos, se caracterizan por hojas largas espinadas distribuidas en forma de espiral a través de un tallo corto [42]. Las plantas de agave son xerófitas, es decir, su morfología posee adaptaciones a climas áridos que les permiten disminuir la

velocidad de transpiración, preservando de esta manera por más tiempo sus reservas de agua [43]. Existen por lo menos 300 especies de agave, las cuales se han utilizado durante 10,000 años para la producción de alimento y bebidas, así como para la utilización de sus fibras [44], siendo el principal uso del agave en México materia prima para la producción de tequila y mezcal. En el presente trabajo se utilizó agave angustifolia, conocido comúnmente como espadín (Figura 7), el cual recibe ese nombre debido a sus características hojas delgadas, denominadas también espadas.



Figura 7. Ejemplar de agave angustifolia cultivado en Villa Sola de Vega, Oaxaca.

El agave espadín es ampliamente utilizado para la producción de mezcal, para lo cual se utilizan ejemplares de 7 años o más, que es cuando alcanzan masas mayores a 100 kg, llegando a rondar hasta 300 kg. El proceso consiste primeramente en cortar las hojas para separarlas del núcleo de la planta, también conocido como piña, las hojas ya cortadas suelen ser desechadas ya que no poseen alguna otra utilidad en la obtención de mezcal. Una vez cortadas las hojas, la piña es cortada en trozos y se lleva a hornos para su cocción. La piña ya cocida es llevada a un proceso de molienda hasta obtener una morfología fibrosa, posteriormente, se agrega agua y se deja fermentar por aproximadamente 15 días. Al finalizar la fermentación, la piña es llevada a un proceso de destilación hasta lograr la graduación alcohólica deseada (30-65%), obteniéndose, además del mezcal, bagazo de la piña sin valor comercial, por lo que es desechado.

En el año 2016, se produjeron 1 875 932.73 toneladas de agave, representando un valor económico de \$ 8 583 602.30 MXN [45]. Se considera que el 40% de la masa de agave se convierte en bagazo [46]. Por lo tanto, tan solo en 2016 se generaron alrededor de 750 300 toneladas de este material. Sin embargo, la producción tiende a ir en aumento; en ese mismo año se alcanzó un máximo histórico en la producción

de tequila entre enero y octubre. La producción alcanzó los 166 000 000 de litros, es decir, tuvo un incremento de 1.8% con respecto al mismo período del año 2015 ^[47].

2.2.2 Biomasa de jitomate

El jitomate (*solanum lycopersicum*) es una planta perenne de tipo herbácea de aproximadamente 2 metros y medio de largo (Figura 8), originaria de la región andina (Perú, Ecuador y Chile) y que fue domesticada en México ^[48]. Su principal aprovechamiento es la obtención de su fruto con fines alimenticios. A nivel mundial es el segundo fruto que más se produce, entre otras cosas debido a su corto ciclo de producción, el cual se encuentra comprendido por entre 100 y 120 días ^[49].

En México durante el año 2016 se cosecharon 51 861.1 hectáreas de esta planta, obteniéndose 3 349 154.20 toneladas de su fruto, los cuales representaron un valor monetario de \$23 871 403.99 MXN. Esto representa un aumento de 7.5% en masa y de 13.5% en pesos respecto al año 2015 ^[45], lo que indica que la producción de esta planta va en aumento. Una vez cosechado el fruto, la planta tiende a ser desechada o utilizarse en combinación con otras para alimento de animales de granja. Sin embargo, son cantidades que superan la demanda y que ya no poseen algún otro uso industrial, por lo anterior es necesario encontrar alguna otra aplicación a la poda de esta planta, evitando de esta manera que se convierta en un residuo de gran abundancia.



Figura 8. Ejemplar de planta de jitomate (*solanum lycopersicum*) con frutos ^[50].

2.3 Aprovechamiento de biomasa para la obtención de productos con valor añadido

Con anterioridad al aprovechamiento de los combustibles fósiles, la biomasa solía ser la principal fuente energética utilizada para obtener calor o para llevar a cabo el proceso de cocción de los alimentos. Esto es posible debido a que es capaz de almacenar energía en forma de carbohidratos, los cuales son obtenidos en el proceso de fotosíntesis mediante la combinación de dióxido de carbono y luz solar. Esta energía se libera durante el proceso de combustión. En años más recientes, la biomasa fue sustituida para los usos anteriormente mencionados, por petróleo y sus derivados, así como gas natural y carbón mineral. La utilización de estos productos tiene una participación muy importante en la emisión de gases de efecto invernadero, lo que conlleva a problemas medioambientales a nivel global ^[51] ^[52].

Para su aprovechamiento con fines energéticos la biomasa debe ser sometida a un proceso de conversión, el cual puede ser bioquímico o termoquímico. Los procesos termoquímicos son los más eficientes, debido a la cantidad de materia prima que se transforma y la velocidad a la que ocurre el proceso ^[53]. Las rutas de conversión termoquímicas más comunes son la gasificación, pirólisis y combustión ^[54] (Figura 9).

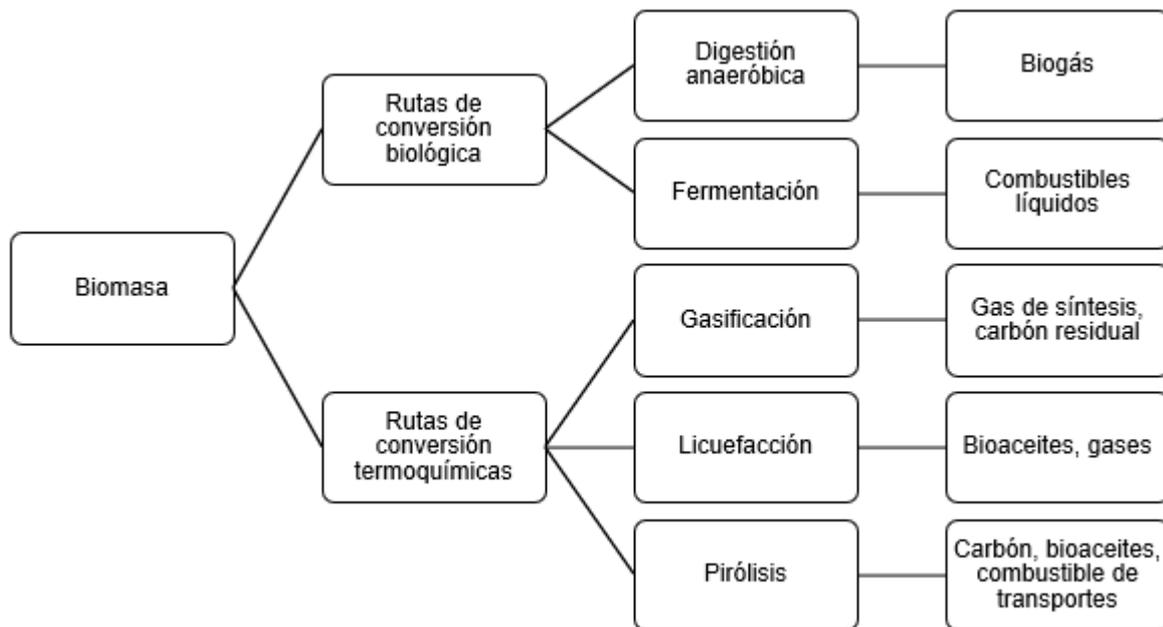


Figura 9. Principales rutas de conversión biológicas y termoquímicas de la biomasa, así como sus productos obtenidos ^[55].

El proceso de digestión anaeróbica permite obtener biogás, el cual es una mezcla compuesta principalmente por metano y dióxido de carbono, a partir de biomasa en ausencia de oxígeno. Para llevar a cabo esta conversión, se requiere de la acción de microorganismos, los cuales, al interactuar con la biomasa en reactores cerrados, que no permiten la entrada de oxígeno, producen el biogás con el transcurso de los días,

la duración de este proceso está fuertemente relacionada con la temperatura a la cual se lleva a cabo.

La fermentación es un proceso anaeróbico de conversión de biomasa, llevado a cabo por diversas variedades de microorganismos, siendo las *saccharomyces cerevisiae* los microorganismos más empleados para este proceso. A partir de este proceso es posible obtener combustibles líquidos, tales como etanol [56].

La gasificación es una técnica que permite llevar a cabo la conversión de biomasa sólida a una mezcla de gases, entre los cuales se encuentran el monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), hidrógeno (H₂), metano (CH₄), óxidos de azufre (SO_x), así como gases alcalinos. Este proceso es llevado a cabo en un gasificador de forma endotérmica auxiliada por el flujo de oxígeno, vapor y gases de combustión [57]. En la Tabla 4 son mostradas las principales reacciones ocurridas durante los procesos de gasificación, así como la entalpía de estos, además, en Figura 10 se muestra una planta de gasificación, ubicada en la Ciudad Universitaria de la Universidad Nacional Autónoma de México, donde se procesan residuos de agave, jitomate, café, olote, entre otros.



Figura 10. Planta de gasificación Green to Energy S.A. ubicada en Ciudad Universitaria de la UNAM. CDMX, México.

Tabla 4. Principales reacciones ocurridas en el proceso de gasificación [57].

Proceso	Reacción	Entalpía
Gasificación del carbón	$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	131.5 KJ/mol
Reacción de desplazamiento agua-gas	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	-41 kJ/mol
Reformado de vapor-metano	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	206 kJ/mol
Reacción de Bourdouard	$C + CO_2 \rightarrow 2 CO$	172 kJ/mol
Metanización	$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	-74.8 kJ/

Se puede observar por las entalpías que se presentan en Tabla 4, que el proceso de gasificación consume más energía que la que se puede obtener de él, por lo tanto, se considera un proceso endotérmico.

La licuefacción hidrotermal de la biomasa es un proceso de aprovechamiento de componentes lignocelulósicos que se viene estudiando desde la década de los años 30, su finalidad es obtener biocombustibles en estado líquido a partir la biomasa. Se basa en tres etapas:

- 1) Despolimerización, donde la celulosa, hemicelulosa y lignina rompen sus enlaces para formar moléculas más pequeñas;
 - 2) Descomposición, donde se libera agua, dióxido de carbono y aminoácidos; y
 - 3) Recombinación, donde se forman moléculas de compuestos hidrogenados.
- Hasta 1970 fue que el Centro de Investigación de Energía de Pittsburgh publicó el primer trabajo acerca de la licuefacción hidrotermal de biomasa a escala industrial, usando como materia prima moléculas de celulosa para obtener biocombustibles líquidos [58].

2.4. Obtención de carbón a partir de Biomasa

Para obtener carbón de un precursor lignocelulósico se puede recurrir al proceso de pirólisis. El término pirólisis hace alusión a la descomposición termoquímica de materia orgánica en completa ausencia de gas oxidante o con una pequeña proporción de este último, de manera que se inhibe que se lleve a cabo una combustión o gasificación o que éstas no se produzcan de forma apreciable, es decir, se evitan reacciones secundarias de oxidación. Este proceso endotérmico en una atmósfera inerte da como resultado aceites, vapores no condensables y vapores orgánicos condensables formados a partir de fragmentos de celulosa, hemicelulosa y polímeros de lignina. Además, también se obtiene material sólido rico en carbón. La proporción de los productos es variable en función de la temperatura de pirólisis y tiempo de residencia. Temperaturas altas de pirólisis (mayores a 1000°C) y tiempos de residencia prolongados promueven la formación de gases, mientras que temperaturas bajas (hasta 500°C) y tiempos de residencia bajos benefician la

obtención de carbón. En cambio, temperaturas medias (entre 500°C y 1000°C) y tiempos de residencia cortos incrementa el rendimiento de obtención de aceites [40] [59] [60].

La pirólisis es un proceso muy atractivo para llevar a cabo la obtención de gases, aceites y carbón a partir de biomasa. Sin embargo, la pirólisis requiere de la utilización de energía extra, como puede ser una fuente de energía eléctrica o calor obtenido mediante la quema de combustibles, lo cual además de disminuir la eficiencia de la conversión energética del proceso, genera problemas ambientales. Por lo tanto, una alternativa verde a las fuentes energéticas anteriormente mencionadas es la utilización de energía solar concentrada como fuente calorífica; el aprovechamiento de la energía solar, además de incrementar la eficiencia de conversión energética reduce la cantidad de poluciones generadas durante el proceso [61].

El proceso de pirólisis de la biomasa lignocelulósica se puede dividir en 4 etapas: 1) remoción de la humedad, 2) descomposición de hemicelulosa, 3) descomposición de celulosa y 4) descomposición de lignina [62]. Los procesos anteriormente mencionados se comienzan a distintas temperaturas, pero llegan a ocurrir simultáneamente donde los rangos de temperatura se interceptan. Mientras que la remoción de humedad ocurre a temperaturas de hasta 200°C, la descomposición de la hemicelulosa comienza cerca de los 200°C. Por su parte, la descomposición de la celulosa ocurre principalmente cerca de los 350°C y la lignina a 500°C. Cuando la pirólisis se lleva a cabo a temperaturas menores a los 500°C, los procesos que ocurren en la hemicelulosa y lignina son exotérmicos, es decir, liberan calor debido a que se basan principalmente en carbonización. Sin embargo, a temperaturas mayores a la mencionada el proceso se vuelve endotérmico, debido a que la principal reacción es volatilización [63].

El proceso de pirólisis puede clasificarse según las condiciones en las que se lleve a cabo, como en pirólisis lenta y pirólisis rápida, como se explica a continuación.

2.4.1 Pirólisis rápida

La pirólisis rápida se puede definir como el proceso a alta temperatura y rampa rápida de transferencia de calor, donde la biomasa se calienta hasta evaporarse y posteriormente se condensa en forma de aceite. La pirólisis rápida se caracteriza por utilizar altas rampas de calentamiento y de transferencia de calor con tiempos de residencia cortos, lo que requiere que la materia prima se encuentre finamente molida, para dar producto final de aceite con un rendimiento de aproximadamente 80% [64].

El desarrollo de la pirólisis rápida se remonta al año de 1973, cuando debido a la crisis del petróleo los precios de este se incrementaron rápidamente, por lo cual fue necesario buscar nuevas maneras de obtener aceites que sustituyeran a los que se obtienen de la fuente fósil. Los primeros procesos de pirólisis rápida se basaban en procesar biomasa leñosa a temperatura de 500°C para obtener aceite de forma más

barata [65]. En la Tabla 5, se puede apreciar un comparativo entre el aceite obtenido mediante pirólisis y el aceite obtenido del petróleo.

Tabla 5. Comparación entre aceite de pirólisis y aceite de petróleo [66].

Parámetro	Aceite de pirólisis	Aceite de petróleo
Agua (% p/p)	15-10	0.1
Potencial de hidrógeno	2.8-3.8	-
Densidad (kg/l)	1.05-1.25	0.86
Viscosidad a 50°C (centipoise)	40-100	180
Mayor valor de calentamiento (MJ/kg)	16-19	44
C (% p/p)	55-65	83-86
O (% p/p)	28-40	<1
H (% p/p)	5-7	11-14
S (% p/p)	<0.05	<4
N (% p/p)	<0.4	<1
Cenizas (% p/p)	<0.2	0.1
H/C	0.9-1.5	1.5-2
O/C	0.3-0.5	≈0

Es posible realizar la pirólisis rápida empleando catalizadores, estos traen beneficios como son [67]:

- Estabilización del producto líquido obtenido.
- Eliminación parcial de oxígeno disuelto en el producto líquido
- Maximización del rendimiento energético.
- Producción de alcanos y compuestos aromáticos.
- Formación de compuestos oxigenados estables (alcoholes, éteres, fenoles).

2.4.2 Pirólisis lenta

La pirólisis lenta recibe ese nombre debido a que utiliza menores rampas de calentamiento en comparación con la pirólisis rápida, y el tiempo de residencia del material procesado es mayor, generalmente entre 5 y 30 minutos ^[68].

Se suele utilizar ampliamente la pirólisis lenta para la obtención de carbón a partir de biomasa. Por lo tanto, para llevar a cabo este proceso se utilizan comúnmente temperaturas comprendidas en el rango de 300-750°C; las cuales en ausencia de oxígeno evitan la combustión de la materia prima, dando como producto un material con alto contenido de carbón ^[68] ^[69].

2.5 Pirólisis Solar

La pirólisis solar es una alternativa a la pirólisis tradicional, donde se utiliza como fuente de calor la energía solar concentrada. Dicha energía es absorbida directamente por la biomasa para su transformación química en combustibles. Es decir, como resultado de este proceso es posible almacenar y transportar energía proveniente del sol ^[70].

La viabilidad de utilizar energía solar para procesos termoquímicos se deriva por la intensidad de esta fuente. Se ha determinado que la intensidad de la radiación solar en la atmósfera terrestre corresponde a aproximadamente 1.4 kW/m², mientras que el promedio sobre la superficie se encuentra entre 200 y 400 W/m² por cada período de 24 horas, sin embargo, existen puntos en latitudes donde se pueden alcanzar hasta 1 000 W/m². Para aprovechar de manera más eficiente la energía solar, se suelen utilizar sistemas de concentración ^[71]. Entre los componentes de los sistemas de concentración solar (Figura 11), se pueden mencionar los helióstatos y espejos parabólicos o elípticos, los cuales comenzaron a utilizarse desde la década de 1950^[72].

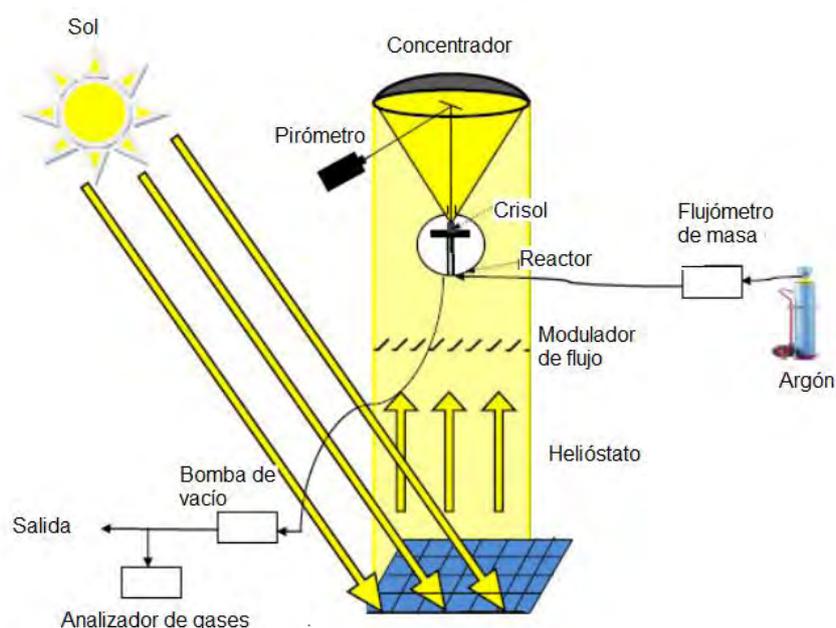


Figura 11. Diagrama general de un horno de pirólisis solar. Adaptada de [72].

La pirólisis solar presenta varias ventajas con respecto a su contraparte tradicional. Al utilizar energía solar concentrada se elimina la necesidad de utilizar combustibles, los cuales producen gases de efecto invernadero, o resistencias eléctricas para introducir calor al sistema. Por lo que la materia prima se calienta directamente en el horno solar, ocasionando que tanto el gas de barrido como el reactor se encuentren a menor temperatura, disminuyendo de esta manera la generación de reacciones secundarias de los productos obtenidos. Así mismo, la densidad del flujo de calor puede ser regulada mediante el uso de obturadores y enfocar exclusivamente el área deseada [73].

En el Instituto de Energías Renovables de la Universidad Nacional Autónoma de México, se cuenta con un horno solar denominado HoSIER (Figura 12). El HoSIER cuenta con un heliostato de 81 m² de superficie y un concentrador de 36 m², ubicados a 14 metros de separación uno del otro. Mediante estos componentes, se pueden focalizar hasta 18 000 kW/m² en una superficie circular de 7 cm de diámetro, en la cual es posible alcanzar temperaturas de hasta 3400°C en segundos. Este horno ha sido utilizado, entre otras cosas, para la obtención de óxido de tungsteno y de carbones [74] [75].

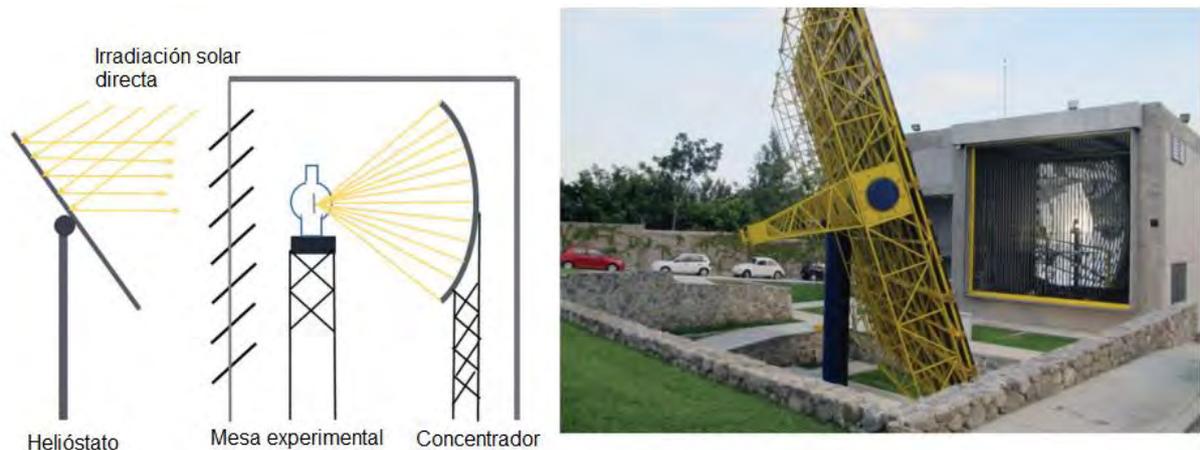


Figura 12. Esquema operacional del Horno Solar del Instituto de Energías Renovables (HoSIER). Adaptada de [74].

2.6 Propiedades de carbón obtenido mediante pirólisis

Se define como carbón obtenido mediante pirólisis o material carbonoso de pirólisis (también conocido por el término anglosajón *biochar*) al material sólido obtenido por la conversión termoquímica de biomasa en un ambiente limitado de oxígeno [76]. Las propiedades de estos materiales obtenidos difieren en función de la biomasa con la cual se llevó a cabo el proceso [77]. A continuación, se detallan las principales propiedades estructurales y químicas de este tipo de materiales de carbón obtenidos de una pirólisis solar.

2.6.1 Propiedades estructurales

Normalmente, los carbones obtenidos mediante pirólisis tienen superficies específicas grandes a comparación de otros tipos de materiales, debido a la porosidad intrínseca del precursor lignocelulósico [78]. Los poros pueden ser de distintos tamaños y se engloban en cuatro categorías: 1) submicroporos, son poros con diámetro menor a 1 nm; 2) microporos, con tamaños menores a 2 nm, que se deben principalmente a las pérdidas de agua durante el proceso de deshidratación; 3) mesoporo con tamaños entre 2 y 50 nm; y 4) macroporo con tamaños mayores a 50 nm. La porosidad del carbón tiene influencia en varias propiedades tales como la capacidad para adsorber contaminantes, partículas metálicas, tratar envenenamientos, entre otras cosas [79], sin embargo, en este trabajo tiene un papel importante en aplicaciones electroquímicas.

En la Figura 13, se aprecia un esquema de la distribución de los poros en la superficie del carbón amorfo, así como algunos de los grupos funcionales que pueden estar presentes.

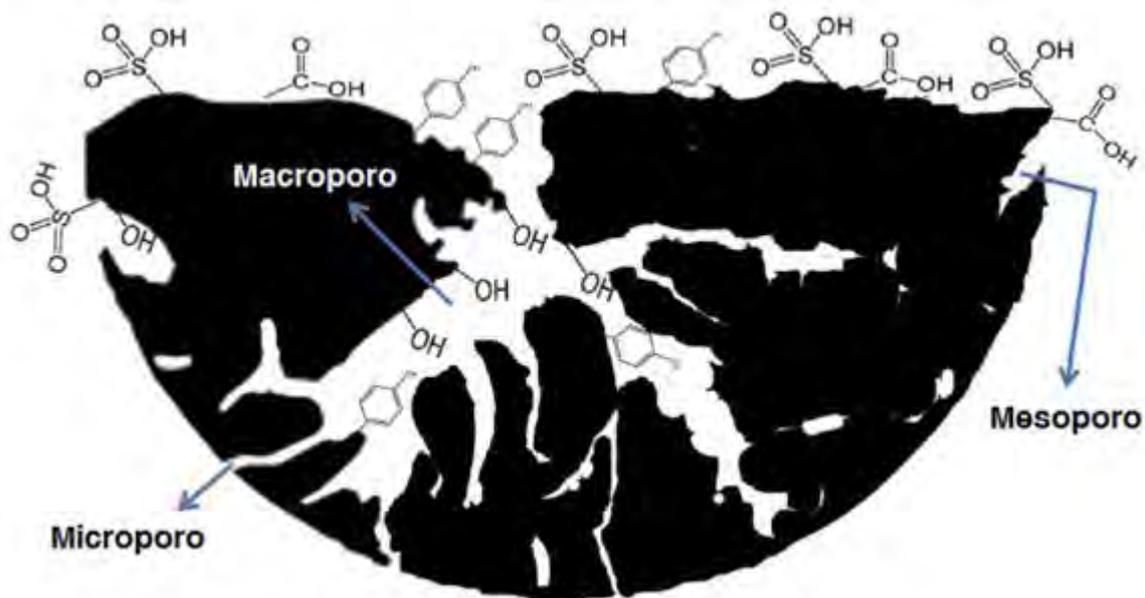


Figura 13. Modelo de superficie de carbón conteniendo los tres tipos de porosidad. Adaptada de [77].

Los factores que controlan la superficie específica de este tipo de materiales de carbón son la temperatura a la que se lleva cabo la pirólisis. A medida que se va aumentando la temperatura de pirólisis se llega a una temperatura óptima, donde se obtiene un área superficial máxima. Al exceder esta temperatura óptima se genera una disminución en el área debido a que las estructuras porosas colapsan o se bloquean por el alquitrán. Otro factor determinante en el aumento de la superficie del carbón es la composición de la biomasa utilizada como materia prima. Por ejemplo, las biomásas con alto contenido de lignina tienden a generar materiales macroporosos, en cambio las materias primas con alto contenido de celulosa producen carbones microporosos [79] [80]. Así mismo, el incremento de temperatura tiene un importante efecto en el grado de grafitización del carbón. Los carbones que se obtienen mediante pirólisis a temperaturas más altas tienen mayor grado de grafitización que aquellos carbones obtenidos a temperaturas más bajas. Es decir, a temperaturas más bajas (hasta 1000°C) se obtienen carbones amorfos (80% carbonos sp^2 y hasta 20% de átomos de carbono sp^3), mientras que a temperaturas altas (mayores a 1000°C) se obtienen carbones que se componen casi en su totalidad por átomos de carbono con hibridación sp^2 [81] [82].

2.6.2 Propiedades químicas superficiales

El carbón obtenido mediante pirólisis es un material que se caracteriza por estar conformado en más de 50% por carbono, típicamente, este elemento se encuentra presente en valores comprendidos entre 70% y 80%. Además de carbono, también se encuentran presentes, en menor proporción oxígeno, nitrógeno en cantidades menores al 3%, hidrógeno y azufre en porcentajes cercanos al 1% y otros elementos, entre los cuales se pueden mencionar metales como sodio, magnesio, potasio, calcio, entre otros [83].

En los materiales de carbón obtenidos por pirólisis de biomasa, los átomos superficiales de carbón suelen tener enlaces colgantes, conocidos también con el término anglosajón *dangling bonds*, esto ocasiona que su reactividad sea mayor con respecto a los átomos presentes en los planos basales. Debido a estos enlaces colgantes, las propiedades químicas del material se encuentran en función de la relación de estos sitios activos de la superficie y de los planos basales. Además, de que los carbones tienen una gran porosidad y numerosos espacios desordenados, los heteroátomos se combinan fácilmente en la superficie durante el proceso de pirólisis. Se han identificado diversos grupos funcionales y dopantes que contienen oxígeno, nitrógeno, azufre y otros heteroátomos en superficies de carbón [84]. En la Figura 14, se muestran ejemplos de grupos funcionales superficiales.

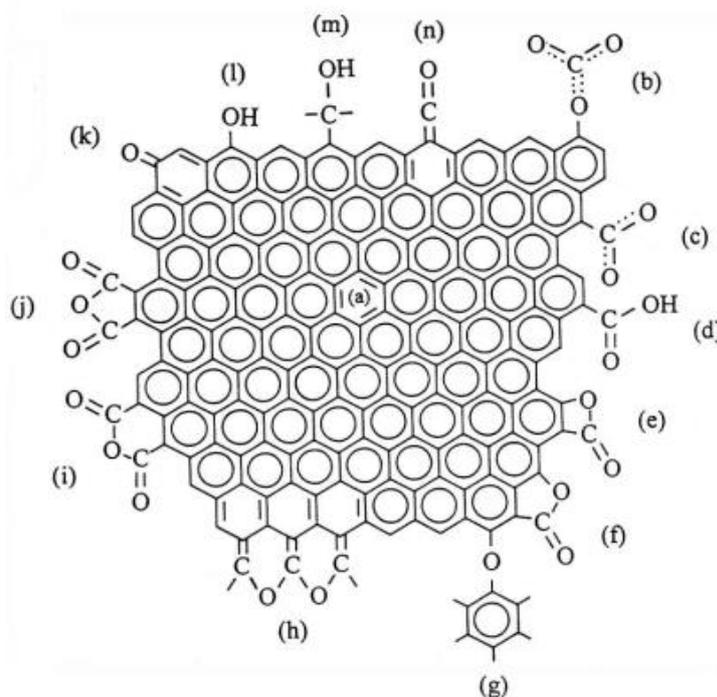


Figura 14. Representación de grupos funcionales superficiales en carbones. a) estiramiento C=C aromático; b) y c) carboxilcarbonatos; d) ácido carboxílico, e) lactona (anillo de 4 miembros); f) lactona (anillo de 5 miembros); g) puente de éter; h) éteres cíclicos; i) anhídrido cíclico (anillo de 5 miembros); j) anhídrido cíclico (anillo de 6 miembros); k) quinona; l) fenol; m) alcohol; y n) ceteno [85].

2.7 Aplicaciones de los carbones amorfos

La utilización de materiales de carbón por parte del ser humano procede desde tiempos remotos. Se tiene registro de que los egipcios, en el año 3750 a.C. utilizaban carbón de leña en el proceso de obtención de bronce, en el cual se lleva a cabo una aleación entre cobre, estaño y zinc, además, el carbón también se utilizaba con fines energéticos como combustible. Así mismo, se sabe que los griegos conocían usos medicinales para el carbón amorfo por lo menos desde el año 1550 a.C. [86]. Alrededor

del año 400 a.C., Hipócrates recomendó filtrar agua con carbón de leña para eliminar el mal sabor y olor, así como prevenir enfermedades tales como epilepsia y clorosis. Más recientemente, en el año de 1793 el carbón amorfo fue utilizado para mitigar el mal olor emanado por heridas gangrenadas, y en 1794 fue utilizado como decolorante en el proceso de obtención de azúcar. En el siglo XIX se utilizó el carbón amorfo como filtro de alcantarillas para evitar malos olores en las calles y como filtro de vapores tóxicos en máscaras de protección ^[87]. A partir del siglo XX el carbón amorfo ha tenido una gran variedad de aplicaciones tales como: purificación de gases ^[88], radioterapia, fotónica ^[89], fotocatalisis, control de calidad del aire, combustible, recuperación de productos químicos mediante adsorción y de almacenamiento de energía ^[90], entre otras.

A continuación, se profundizará más en las propiedades que caracterizan a los materiales de carbón para su utilización en dispositivos de almacenamiento de energía, así como los tipos de dispositivos más comunes donde son utilizados.

2.8 Carbones para almacenamiento de energía

Se han utilizado materiales de carbón obtenidos a partir de biomasa para almacenamiento de energía eléctrica, debido a sus propiedades estructurales y química superficial. Entre las propiedades que se pueden mencionar, se encuentra el dopaje con heteroátomos, tales como boro, nitrógeno, oxígeno, azufre y otros elementos que generan mayor cantidad de sitios electroactivos en la superficie del material ^[91]. Otros factores que vuelven atractivos estos materiales para fines de almacenamiento son la porosidad, la cual deriva en gran área superficial y permite la penetración de electrolitos y reducir la distancia de difusión de iones. Así mismo, al utilizar biomasa reciclada de desechos agrícolas, el proceso de obtención de carbón se torna rentable y amigable con el medio ambiente ^[92]. Entre los dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica, los principales que suelen hacer uso de materiales de carbón para su funcionamiento son las baterías recargables de litio y los supercapacitores.

2.8.1 Baterías recargables de litio

Las baterías recargables de litio, desarrolladas en la década de 1990 por la corporación Sony, son dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica caracterizados por potencia y densidad energética altas. Estas características convierten a las baterías en los principales sistemas de almacenamiento para aplicaciones portátiles ^[93]. Se utiliza litio como material para estos dispositivos debido a dos importantes características: 1) posee el potencial de reducción más bajo, de alrededor de -3.04 V, y 2) este elemento es el átomo metálico más ligero. Entre los beneficios de su utilización se puede mencionar que permite construir celdas cuyo voltaje es de hasta 4 V al utilizar electrolitos no acuosos, sumado a su alta densidad energética, la cual alcanza valores de hasta 210 Wh/kg, además de su bajo costo y largo ciclo de vida. El componente más utilizado comercialmente como ánodo en

baterías de ion litio es carbón en forma de grafito debido a que es un material ligero y tiene buena conducción eléctrica, sumado al hecho de su bajo costo económico [94].

El principio de funcionamiento de estas baterías está basado en 4 componentes principales, los cuales son ánodo, cátodo, separador dieléctrico y electrolito. El ánodo suele estar compuesto por materiales basados en grafito, el cátodo en materiales de litio (LiCoO_2 , LiFePO_4 , entre otros) y el electrolito por sal de litio disuelta en solvente orgánico. Al cargar la batería, los iones de litio contenidos en el ánodo se expulsan y se difunden en el electrolito para intercalarse en el ánodo de grafito. Al formarse los iones de litio se liberan electrones, los cuales son direccionados a la conexión entre los dos electrodos, entregando de esta manera energía eléctrica. El grafito es un material atractivo para las baterías de litio debido a sus propiedades tales como alta estabilidad, porosidad que permite la infiltración del electrolito y mejor aprovechamiento de la masa activa, entre otras. Los grafitos que se utilizan en baterías de litio suelen obtenerse mediante pirólisis a temperaturas mayores a los 900°C . Un ejemplo de biomasa utilizada para la obtención de estos grafitos es el hongo portobello (*agaricus bisporus*). Los materiales obtenidos a partir de este hongo tienen un buen rendimiento, debido principalmente a su morfología de red interconectada de cintas de carbón con porosidad jerárquica y a una autoactivación que ocurre durante la pirólisis debido a su contenido de potasio [95]. En la Figura 15, se muestra un esquema de cómo se obtienen los materiales de carbón de porosidad jerárquica para almacenamiento de energía.



Figura 15. Obtención de materiales de carbón de porosidad jerárquica para su implementación en baterías de litio. Adaptada de [95].

2.8.2 Supercapacitores

Los supercapacitores, también conocidos como capacitores electroquímicos, son dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica que cubren el nicho existente entre los capacitores convencionales y las baterías recargables. En la Figura 16, se presenta un diagrama Ragone donde se comparan los capacitores convencionales, supercapacitores, baterías y celdas de combustible en términos de potencia y energía específica. Se caracterizan por tener energía específica varias órdenes de magnitud mayor a la de un capacitor convencional y potencia específica mayor que las baterías; el tiempo de descarga de una batería recargable se encuentra en el orden de horas,

mientras que el de un supercapacitor es de solo segundos. Sin embargo, su energía específica es menor que las baterías. Los supercapacitores son dispositivos versátiles en cuanto a sus características de potencia y energía específicas, por lo que pueden ser utilizados solos o en sistemas híbridos junto con baterías [96].

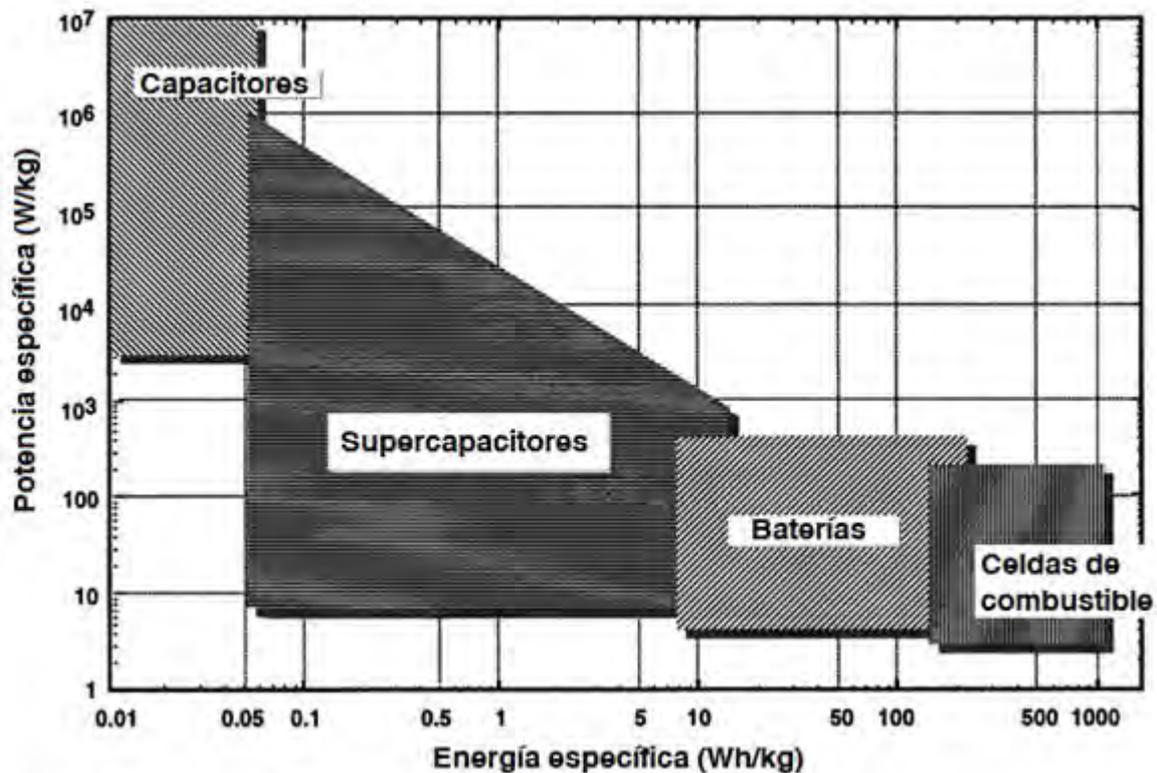


Figura 16. Diagrama comparativo entre capacitores convencionales, supercapacitores, baterías y celdas de combustible. Adaptada de [97].

La historia de los supercapacitores se remonta al año de 1957 con el registro de la patente por parte de Howard I. Becker de un capacitor de gran área elaborado a partir de carbón [98]. Sin embargo, fue hasta la década de 1990 cuando comenzaron a tomar mayor relevancia debido al desarrollo de los vehículos eléctricos. Los supercapacitores pueden utilizarse en este tipo de vehículos para dar soporte a la batería o celda de combustible y, proporcionar potencia durante aceleración, además, cuentan con la ventaja de entrar en proceso de recarga durante el frenado. Otras de las aplicaciones de los supercapacitores son electrónica de consumo, gestión de energía industrial, fuente de energía de dispositivos como son LED, pantallas de tinta electrónica, entre otras [96] [99].

Los supercapacitores se encuentran conformados por un sistema de dos electrodos, los cuales pueden ser de materiales iguales o distintos, con un separador entre ellos, el cual se encuentra mojado por un líquido electrolítico. Dependiendo de la configuración de la celda o del mecanismo de almacenamiento de energía los supercapacitores pueden ser clasificados como: supercapacitores de doble capa, pseudocapacitores o supercapacitores híbridos como se muestra en Figura 17.

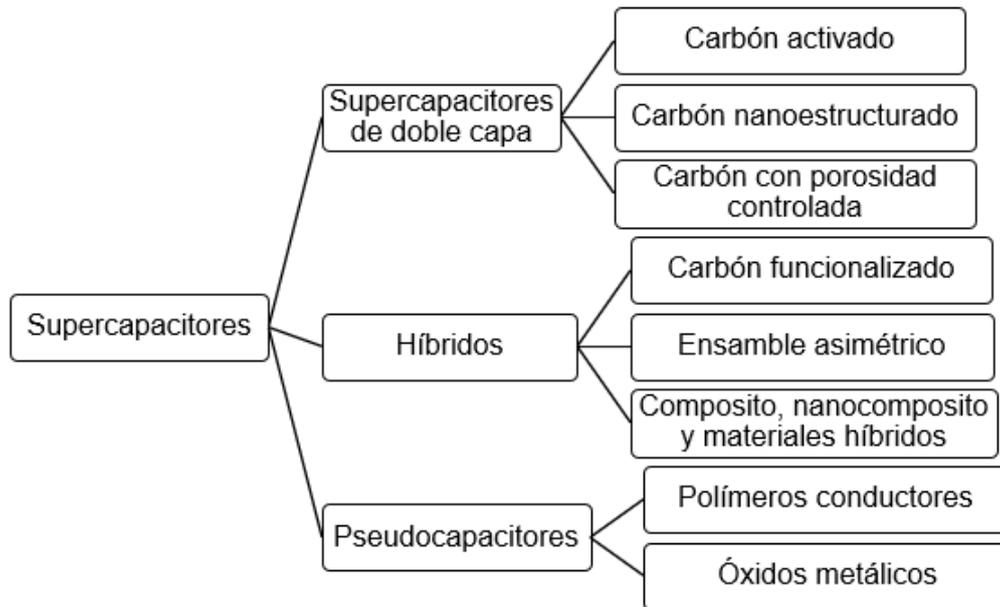


Figura 17. Clasificación de los supercapacitores y materiales de los que se componen sus electrodos. Adaptada de ^[100].

2.8.2.1 Supercapacitores de doble capa

Los supercapacitores de doble capa reciben este nombre debido a su mecanismo de almacenamiento de energía. La doble capa es el fenómeno que ocurre al tener introducido un electrodo, elaborado con material conductor sólido, en un medio electrolítico. Los iones de carga eléctrica opuesta a la del electrodo, presentes en el electrolito forman una capa alrededor del sólido (en distancias comprendidas en el orden de ångströms) para neutralizar la carga de este último. La existencia de esta doble capa almacena energía de manera análoga a las placas paralelas de un capacitor convencional ^[101] ^[102]. Se han propuesto varios modelos para explicar cómo se lleva a cabo el fenómeno de la doble capa, como son el modelo de Helmholtz, el modelo de Gouy-Chapman y el modelo de Stern (Figura 18).

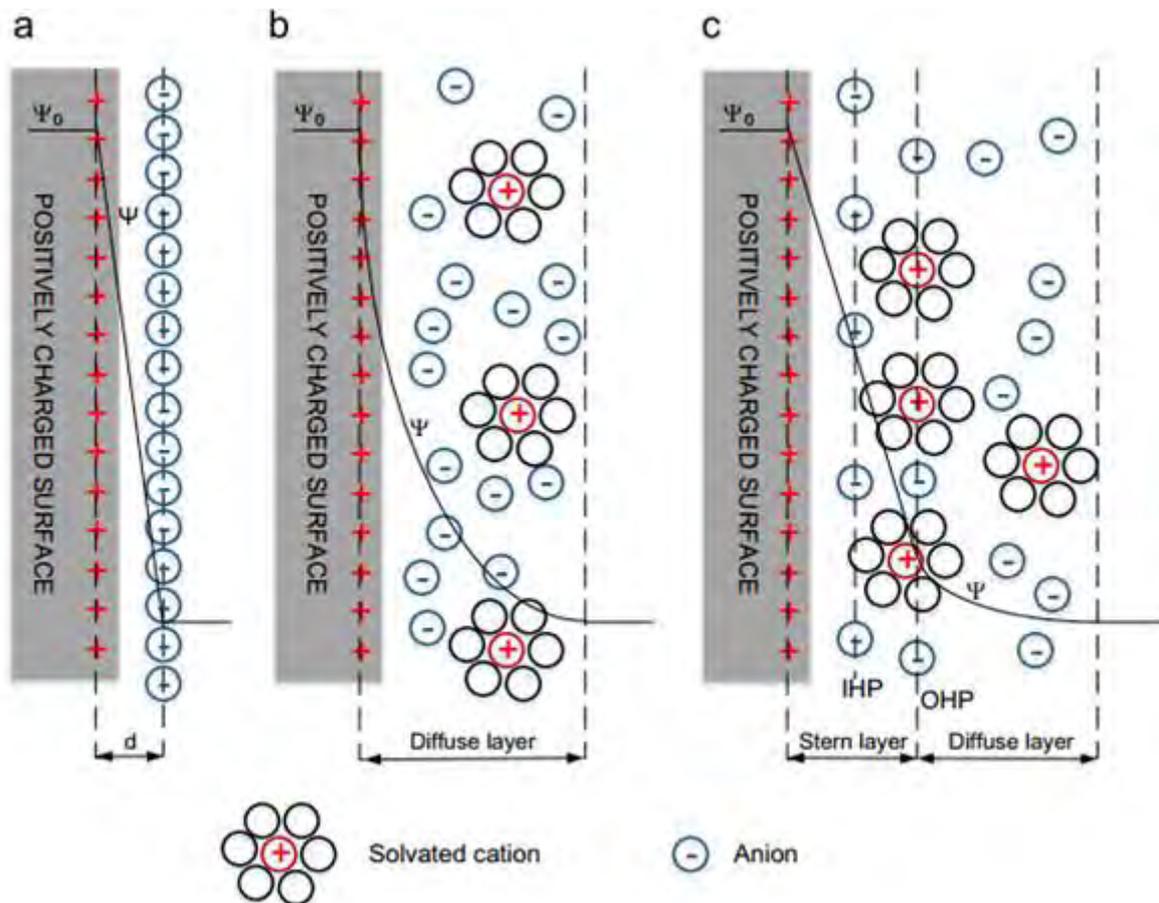


Figura 18. Representación gráfica de los modelos de doble capa. a) Helmholtz, b) Gouy-Chapman, c) Stern ^[100].

El primer modelo fue propuesto por Helmholtz en el año de 1853. Helmholtz estableció la existencia de una capa rígida formada por iones, posicionados a una distancia d comprendida entre el centro de estos y la superficie de un electrodo sólido, el cual se comporta como una capa paralela con carga eléctrica contraria a los iones (Figura 18a). Las cargas eléctricas almacenadas en esta región son las responsables del comportamiento capacitivo del dispositivo. Este modelo cuenta con dos deficiencias que no le permiten explicar adecuadamente el comportamiento real de la doble capa. La primera deficiencia es que no se consideran las interacciones electrostáticas que ocurren más allá de la primera capa de especies iónicas adsorbidas y la segunda deficiencia es que no se toma en cuenta la dependencia de la concentración de los electrolitos ^{[103] [104]}.

A inicios del siglo XX Gouy y Chapman establecen que los iones que rodean el electrodo sólido no se encuentran presentes en una capa rígida, sino que tienden a crear una capa difusa en la fase líquida cuyo espesor se encuentra en función del potencial eléctrico del sólido y de la energía cinética de las especies iónicas disueltas. El modelo de Gouy-Chapman considera que la distribución de los iones cerca de la superficie sigue una distribución de Boltzmann (Figura 18b). Sin embargo, este modelo no explica correctamente el comportamiento de doble capa altamente

cargadas, ya que los resultados obtenidos experimentalmente demuestran que el espesor de la capa difusa es mayor que los determinados teóricamente ^[100] ^[105] ^[106].

En el año de 1924 Otto Stern realizó modificaciones en los modelos de Helmholtz y de Gouy-Chapman, estableciendo que las especies iónicas disueltas son de un tamaño finito, por lo que su acercamiento a la superficie del sólido se encuentra limitada (Figura 18c). El modelo de Stern considera que existen iones cercanos a la superficie del sólido que se encuentran fuertemente adsorbidos en una capa compacta conocida como capa de Stern, dentro de la cual existen iones específicamente adsorbidos, estos últimos conforman el plano interior de Helmholtz (IHP por sus siglas en inglés). Además, este modelo considera la presencia de contraiones no específicos a una mayor distancia del electrodo, los cuales conforman el plano exterior de Helmholtz (OHP) ^[107].

Los modelos mencionados anteriormente no describen completamente los casos en que se utiliza carbón microporoso como material del electrodo, debido a que la electrosorción iónica se favorece en poros subnanométricos, los cuales son más pequeños que la esfera de solvatación. Esto conlleva a que los iones están por lo menos parcialmente desolvatados. Se ha comprobado que se obtienen capacitancias más altas cuando el tamaño del poro coincide con el diámetro de las especies iónicas^[108].

Hipótesis

Los carbones obtenidos de biomasa lignocelulósica de *agave angustifolia* y poda de la planta de jitomate (*solanum lycopersicum*), mediante pirólisis, solar poseen propiedades fisicoquímicas aptas para ser utilizados en dispositivos de almacenamiento de energía, específicamente en supercapacitores.

Objetivo General

Determinar las propiedades fisicoquímicas de materiales de carbón obtenidos de biomasa lignocelulósica por medio de pirólisis solar, y su posible utilización como electrodos en celdas supercapacitivas.

Objetivos específicos

- Determinar las propiedades morfológicas y de composición química de precursores lignocelulósicos de *agave angustifolia* y poda de planta de jitomate (*solanum lycopersicum*).
- Evaluar el efecto de las distintas condiciones de pirólisis solar en las propiedades fisicoquímicas de los carbones obtenidos.
- Evaluar las propiedades electroquímicas de carbones de biomasa en celdas de 3 electrodos con electrolito neutro y electrolito ácido.
- Determinar las condiciones óptimas de pirólisis solar de biomasa para producción de carbón que pueda ser usado como electrodo en supercapacitores.
- Elaborar y evaluar el desempeño de celdas supercapacitivas de dos electrodos con los carbones más aptos, obtenidos mediante pirólisis solar.

CAPÍTULO 3.- METODOLOGÍA

3.1 Materiales.....	33
3.2 Preparación de carbones para análisis fisicoquímicos.....	33
3.3 Técnicas de caracterización de propiedades estructurales y químicas	35
3.3.1 Análisis termogravimétrico (TGA).....	35
3.3.2 Difracción de rayos X (XRD)	35
3.3.3 Espectroscopía Raman	36
3.3.4 Fisisorción.....	38
3.3.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	40
3.3.6 Espectroscopía de dispersión energética (EDS)	40
3.3.7 Análisis elemental	40
3.3.8 Reflectancia total atenuada (ATR)	41
3.4. Caracterización electroquímica.....	42
3.4.1. Caracterización en celdas de 3 electrodos	42
3.4.2 Caracterización en celdas supercapacitivas de 2 electrodos.....	43

3.1 Materiales

En el presente trabajo de tesis, se llevó a cabo el estudio de las propiedades fisicoquímicas de carbones, de biomasa de agave espadín (*agave angustifolia*) y poda de planta de jitomate (*solanum lycopersicum*), obtenidos en el Horno Solar del Instituto de Energías Renovables (HoSIER) ^{[75][109]}. Los consumibles utilizados en este trabajo fueron: ácido clorhídrico (HCl) marca Fermont a concentración 37.5% para remover cenizas de los carbones, agua desionizada obtenida mediante equipo de filtración Milli-Q para preparar soluciones, teflón (politetrafluoroetileno) marca Aldrich en dispersión acuosa al 60% como aglutinante para la elaboración de electrodos, carbón conductor Super P marca TIMCAL como material para electrodos y ácido sulfúrico (H₂SO₄) marca Fermont a concentración 99%, además de sulfato de sodio (Na₂SO₄) marca Sigma Aldrich a concentración 99.1% como sustancias para electrolitos.

3.2 Preparación de carbones para análisis fisicoquímicos

Las muestras de carbón analizadas se obtuvieron del Horno Solar del Instituto de Energías Renovables, también conocido como HoSIER. Esta parte de la experimentación fue a cargo del grupo de Radiación Solar Aplicada y fue parte del trabajo de la tesis de maestría titulada “Producción de carbón a partir de agave mediante pirólisis solar” ^[75]. Los materiales de carbón que se obtuvieron fueron sometidas a un tratamiento para remover el contenido de sustancias inorgánicas (cenizas) para su posterior caracterización fisicoquímica. El tratamiento consistió en un lavado con HCl a concentración 5 molar, como se explica a continuación.

Se montó un sistema de calentamiento a reflujo, con condensador de rosario, donde se introdujeron 1 g de cada muestra de carbón obtenida junto con 125 mL de HCl 5 M. Se dejó el sistema en agitación durante 16 horas a 60°C. Transcurrido este tiempo se procedió a filtrar a vacío, utilizando un filtro de nylon de 0.45 micrómetros de diámetro de poro, adicionando agua desionizada hasta que el filtrado residual alcanzó pH neutro. Posteriormente, las muestras de carbón se secaron por dos horas a 100°C en una mufla para eliminar la humedad presente. En la Tabla 6 se muestran las condiciones de pirólisis de los carbones caracterizados en esta tesis, utilizando temperaturas comprendidas en el rango de 450°C a 1600°C.

Tabla 6. Condiciones de pirólisis utilizadas para la obtención de muestras de carbón en HoSIER [75].

Muestra	Materia prima	Rampa de calentamiento (°C)	Temperatura de pirólisis (°C)	Atmósfera
Cf 450-8	Hojas de <i>agave angustifolia</i>	7.86	450	Argón de alta pureza
Cf 450-21	Hojas de <i>agave angustifolia</i>	20.88	450	Argón industrial
Cf 600-26	Hojas de <i>agave angustifolia</i>	25.77	600	Argón industrial
Cf 800-13	Hojas de <i>agave angustifolia</i>	13.09	800	Argón industrial
Cf 800-24	Hojas de <i>agave angustifolia</i>	23.98	800	Argón industrial
Cf 935-30	Hojas de <i>agave angustifolia</i>	30.31	935	Argón industrial
Cf 1100-26	Hojas de <i>agave angustifolia</i>	26.41	1100	Argón industrial
Cf 1430-30	Hojas de <i>agave angustifolia</i>	29.64	1430	Argón industrial
Cf 1564-22	Hojas de <i>agave angustifolia</i>	22.27	1564	Argón industrial
Cp 500-30	Piña de <i>agave angustifolia</i>	30	500	Argón industrial
Cp 650-18	Piña de <i>agave angustifolia</i>	17.79	650	Argón industrial
Cp 700-25	Piña de <i>agave angustifolia</i>	24.8	700	Argón industrial
Cp 900-21	Piña de <i>agave angustifolia</i>	20.43	900	Argón industrial
Cp 500-4	Piña de <i>agave angustifolia</i>	3.87	500	Argón industrial
Cp 700-40	Piña de <i>agave angustifolia</i>	39.77	700	Argón industria

Cj-450	Poda de planta de jitomate (<i>solanum lycopersicum</i>)	12.71	450	Argón industrial
Cj-600	Poda de jitomate (<i>solanum lycopersicum</i>)	14.83	600	Argón industrial
Cj-900	Poda de jitomate (<i>solanum lycopersicum</i>)	14.01	900	Argón industrial

3.3 Técnicas de caracterización de propiedades estructurales y químicas

En esta sección se describen las técnicas utilizadas para determinar tanto las propiedades estructurales o morfológicas, como químicas de las biomásas lignocelulósicas y materiales de carbón del horno solar posteriormente a su lavado.

3.3.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

Las muestras de biomasa de hoja y piña de *agave angustifolia*, así como de la poda de jitomate (*solanum lycopersicum*), fueron estudiadas mediante análisis termogravimétrico en atmósfera de nitrógeno, para cuantificar la cantidad de celulosa, hemicelulosa y lignina. Además, se llevaron análisis termogravimétricos de las biomásas estudiadas en atmósfera de oxígeno para eliminar toda la materia orgánica y así cuantificar las cenizas. Las temperaturas utilizadas para estos análisis fueron de 800°C en atmósfera de nitrógeno y 650°C en atmósfera de oxígeno, con una rampa de calentamiento de 10°C/min. El equipo que se utilizó fue un TGA Q500 V6.7 Build 203 de TA instruments.

3.3.2 Difracción de rayos X (XRD)

Para realizar un estudio de la cristalinidad para determinar el contenido de las cenizas de biomasa y monitorear el efecto de la temperatura de pirólisis en la grafitización de los materiales de carbón, se utilizó la técnica de difracción de rayos X. Esta caracterización se llevó a cabo en un equipo Rigaku UltimaIV de alta definición, utilizando geometría Bragg-Brentano y la emisión de radiación CuK α con longitud de onda correspondiente a 1.54 Å. Las muestras analizadas fueron colocadas sobre una placa de vidrio sin ningún tratamiento para llevar a cabo la medición. En la Figura 19 se presenta un ejemplo de difractograma de un material de carbón, donde pueden observarse las respuestas típicas, estas son 002 y 100, las cuales aparecen aproximadamente a 25° y 45° respectivamente.

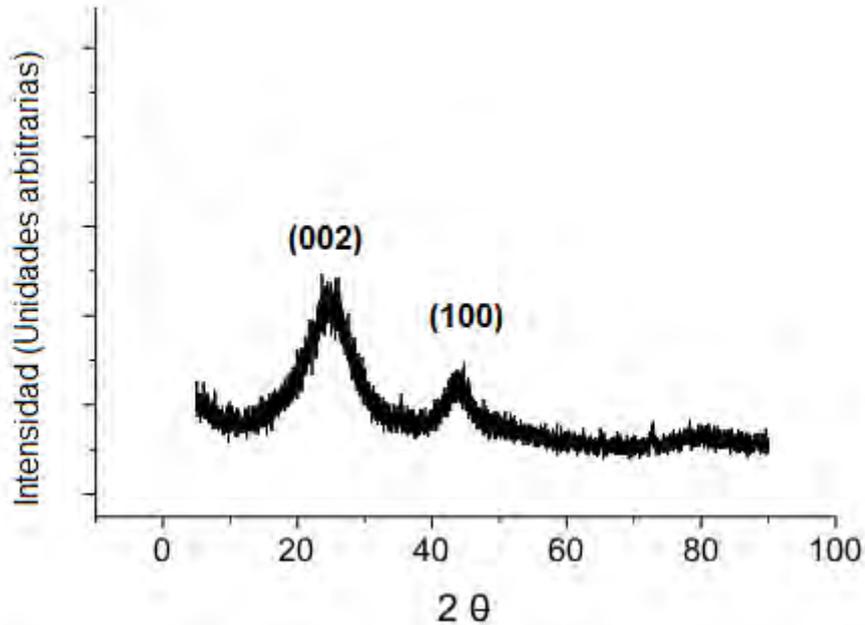


Figura 19. Ejemplo de difractograma de rayos X de muestra de carbón con sus respuestas características. Adapta de ^[110].

3.3.3 Espectroscopía Raman

Se analizaron las muestras de carbón en un espectrofotómetro de dispersión Raman (ThermoScientific modelo DXR Raman Microscope), el cual funciona con el software OMNIC For Dispersive Raman 9.3.32. Se utilizó un láser de longitud de onda de 633 nm como fuente de luz con una potencia de 1mW con 10 segundos de exposición y 50 escaneos y se corrieron los espectros en un intervalo de 200 a 3500 cm^{-1} de desplazamiento Raman. La muestra se colocó entre dos placas de vidrio para el análisis y se usó un objetivo de lente de 50 aumentos, que es el más común utilizado en análisis Raman. En Figura 20, se muestran las respuestas características de diferentes materiales de carbón, que se obtienen por medio de espectroscopía Raman.

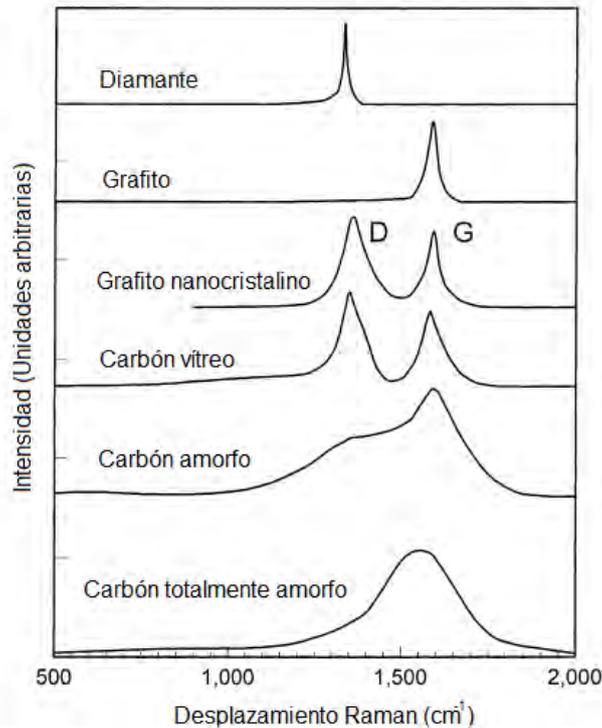


Figura 20. Espectros Raman característicos de diferentes materiales de carbón. Adaptada de ^[111].

Se aprecia que el grafito nanocristalino presenta dos respuestas características. El pico que se observa en la región de aproximadamente 1350 cm^{-1} se denomina como D y se relaciona con la vibración simétrica que ocurre en los materiales de carbón. Esta vibración no puede ocurrir en un grafito perfecto, es decir, es un indicativo de desorden en los carbonos. El otro modo vibracional aparece en la región cercana a 1600 cm^{-1} y recibe la denominación G. Este pico es ocasionado por el movimiento de estiramiento del enlace π en el plano entre átomos de carbono con hibridación sp^2 . Este modo no solo ocurre en compuestos aromáticos, puede ocurrir en cualquier átomo de carbono con hibridación sp^2 ^[111]. Para conocer el grado de grafitización de un material de carbón, es necesario conocer el cociente entre la intensidad de los dos modos vibraciones, D y G, el cual se denomina $I(D)/I(G)$, además de la etapa de amorfización en la que se encuentra el material, a partir del valor de desplazamiento Raman donde se presenta G y si existen o no respuestas secundarias en el espectro.

Las etapas de amorfización anteriormente mencionadas son 3; la primera de ellas se da en la transición de un grafito perfecto a un grafito nanocristalino y los materiales que se encuentran en esta etapa no poseen átomos de carbono con hibridación sp^3 . La segunda etapa corresponde a la transición entre un grafito nanocristalino y un carbón amorfo, es decir, hasta el 20% de los átomos de carbono del material son de hibridación sp^3 . Finalmente, en la tercera etapa se da la transición entre un carbón amorfo y un carbón totalmente amorfo, lo cual significa que un material que se encuentra al final de esta etapa puede contener hasta 85% de átomos de carbono sp^3 .

Para determinar el grado de grafitización, es necesario basarse en el diagrama que se muestra en Figura 21.

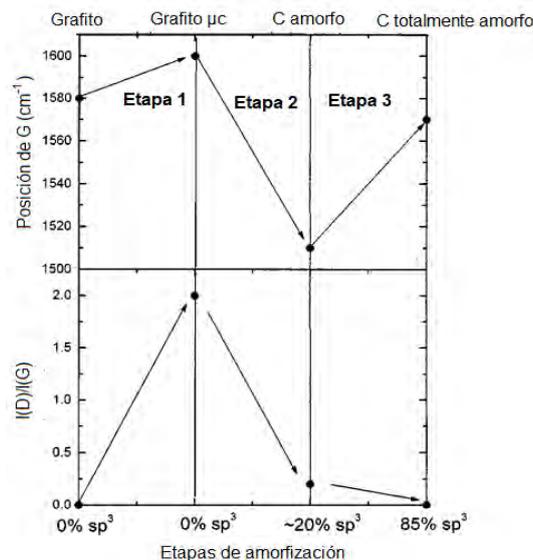


Figura 21. Diagrama para determinar grado de grafitización de los materiales de carbón. Adaptada de [112].

3.3.4 Fisorción

Para la determinación del área superficial específica y las propiedades de porosidad de los materiales de carbón se realizó análisis mediante fisorción de nitrógeno, en un equipo Quantachrome Nova 2200e (Figura 22a). Previamente a su análisis, las muestras fueron sometidas a un proceso de purga, colocándolas en una celda de vidrio (Figura 22b), aplicando vacío con temperaturas de 200°C . Las isothermas de adsorción-desorción obtenidas pueden ser de diversos tipos según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) [113], estos tipos se muestran en la Figura 23.

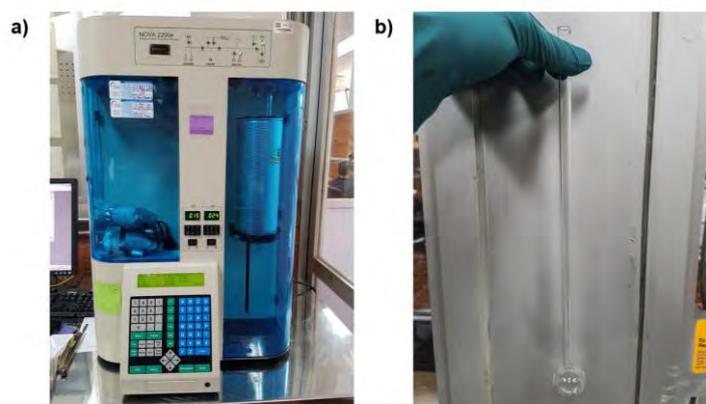


Figura 22. Instrumentos de laboratorio para determinar área superficial de muestras de carbón. a) Equipo de fisorción Nova 2200e, b) Celda para colocar muestra en equipo Nova 2200e.

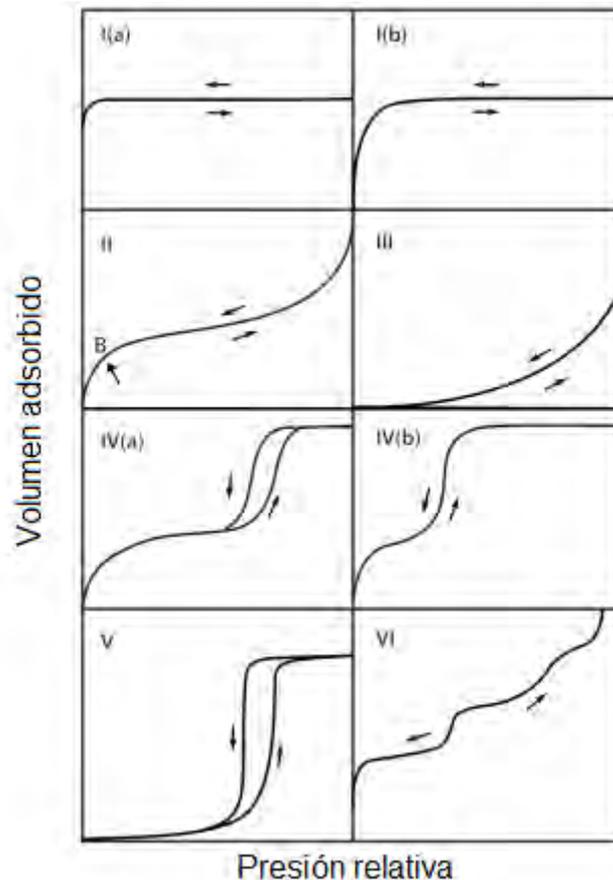


Figura 23. Clasificación de IUPAC de las isothermas de adsorción. Adaptada de ^[113].

Cada tipo de isoterma es propio de algún tipo de material, a continuación, se da una breve explicación de ello:

- Tipo I(a): propias de materiales sólidos microporosos con superficies externas relativamente pequeñas.
- Tipo I(b): se encuentran con materiales que tienen distribuciones de tamaño de poro en un rango más amplio que incluye microporos más anchos y posiblemente mesoporos estrechos (alrededor de 2.5 nm).
- Tipo II: ocurren en materiales no porosos o macroporosos. El punto B indicado en la figura corresponde al límite de la formación de la monocapa.
- Tipo III: se presentan cuando la interacción entre el adsorbato y el adsorbente es débil, al no existir el punto B, no se forma una monocapa identificable.
- Tipo IV(a): este tipo de isothermas es característica de sólidos mesoporosos y va acompañada por ciclos de histéresis. La histéresis se presenta debido a condensación capilar que ocurre en poros que superan cierto ancho crítico.
- Tipo IV(b): al igual que el tipo IV(a), también se presenta en sólidos mesoporosos, sin embargo, para tener este tipo de isothermas es necesario que los mesoporos sean de un ancho menor.

- Tipo V: es un tipo de isothermas que se da al ocurrir interacciones débiles entre adsorbato y adsorbente, un ejemplo común es la adsorción de agua sobre adsorbentes microporosos y mesoporosos hidrofóbicos.
- Tipo VI: ocurre debido a la adsorción capa por capa en superficies no porosas altamente uniformes. Un ejemplo común es la adsorción de argón sobre negro de carbón.

A partir de las isothermas de adsorción-desorción obtenidas se determinó la superficie específica de las muestras, por medio de las ecuaciones de Brunauer-Emmett-Teller (BET) y el modelo de teoría del funcional de la densidad (DFT). Estos modelos fueron seleccionados debido a que se acoplan bien a materiales de carbón. Para el cálculo de las superficies el modelo BET consideró los puntos de la isoterma en el rango de presión relativa de 0.05 a 0.3, mientras que el modelo DFT considera la isoterma completa.

3.3.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las muestras de precursor lignocelulósico y de carbón se analizaron por medio de la técnica de microscopía electrónica de barrido utilizando un equipo FE SEM Hitachi modelo SU-1510 y S-550 de alta resolución con la finalidad de conocer su morfología superficial, así como para monitorear los cambios ocurridos a diferentes temperaturas de pirólisis. El voltaje empleado correspondió a 5 kV con amplificaciones de 1 300X. Para analizar las muestras de carbón, estas fueron dispersadas en etanol concentrado a 96% para formar una solución, la cual se depositó sobre placas de aluminio y se dejaron secar para adherir el carbón al metal. Dichas placas fueron introducidas al microscopio electrónico.

3.3.6 Espectroscopía de dispersión energética (EDS)

Se llevó cabo el análisis por espectrometría de dispersión energética (EDS) de las muestras de biomasa lignocelulósicas y materiales carbón para determinar por qué elementos químicos se encuentran conformadas y en qué cantidad. Es importante mencionar que este es un análisis semicuantitativo y no cuantitativo, es decir, mediante este análisis se puede detectar la composición química de los materiales analizados (a excepción del contenido de hidrógeno), sin embargo, los valores numéricos obtenidos pueden diferir de los arrojados por análisis de mayor precisión. Se utilizó un aditamento Bruker 133V y X-act Oxford, acoplado al microscopio electrónico, junto con el software SpiritQT 1.9 aplicando voltaje de 15 kV y magnificación de 100 y 5000 aumentos.

3.3.7 Análisis elemental

Se procedió a realizar análisis elemental para cuantificar carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre de los precursores lignocelulósicos y de los materiales de carbón obtenido. Se tomaron 2 mg de la muestra de estudio y se colocaron en una cápsula de estaño (ThermoScientific) junto con 10 mg de V_2O_5 , como catalizador para

la detección de azufre, en un analizador elemental orgánico Thermoscientific modelo Flash 2000 CHNS/O. Se oxida completamente la muestra por medio de combustión para formar los gases CO₂, H₂O, NO₂ y SO₂, los cuales fueron detectados por medio de sensores selectivos, utilizando el software EAGER Xperience Ver. 1.4 March 2014*.

3.3.8 Espectrometría infrarroja mediante reflectancia total atenuada (ATR)

Las muestras se analizaron con la técnica de reflectancia total atenuada, para determinar los grupos funcionales superficiales que contienen. Para llevar a cabo el análisis, se depositaron los materiales de carbón sobre un cristal que permite el paso de radiación infrarroja, la cual estimula los grupos funcionales para obtener su respuesta característica. Para este análisis se utilizó un accesorio especial de reflectancia elaborado de diamante**. El rango de mediciones utilizado va de los 4000 a los 500 cm⁻¹. En la Tabla 7 se muestran los principales grupos funcionales que se pueden identificar en materiales de carbón, mediante reflectancia total atenuada.

Tabla 7. Respuestas a espectroscopía infrarroja de principales grupos funcionales presentes en materiales de carbón ^[114].

Grupo químico	Número de onda (cm ⁻¹)
Hidroxilo (OH)	3700-3300
Amino (NH)	3500-3150
Metileno (CH ₂)	3200-2980
Alifático (CH no aromático)	3000-2700
Carbonilo (C=O)	1900-1550
Anillos aromáticos	1620-1420
Sulfitos, sulfatos, sulfonas (SO _x)	1400-900
Estrechamiento C-O	1300-750
OH, NH ₃	900-500

Adicionalmente a las respuestas indicadas en Tabla 7 se debe considerar, como indica el fabricante, que el cristal empleado en el equipo de reflectancia total atenuada

* Debido a que el Instituto de Energías Renovables no cuenta con este equipo de laboratorio, este análisis fue llevado a cabo en colaboración con la Dra. Daniella Esperanza Pacheco Catalán, en el Laboratorio de Tecnología del hidrógeno de la Unidad de Energía Renovable del Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY) A.C.

** Este análisis también fue llevado a cabo en colaboración con la Dra. Daniella Pacheco en el CICY.

está compuesto de diamante, dicho material tiene una respuesta particular que es mostrada en Figura 24. Debido a esto, en los resultados se presenta un corte en el eje de número de onda entre 2700 y 1800 cm^{-1} .

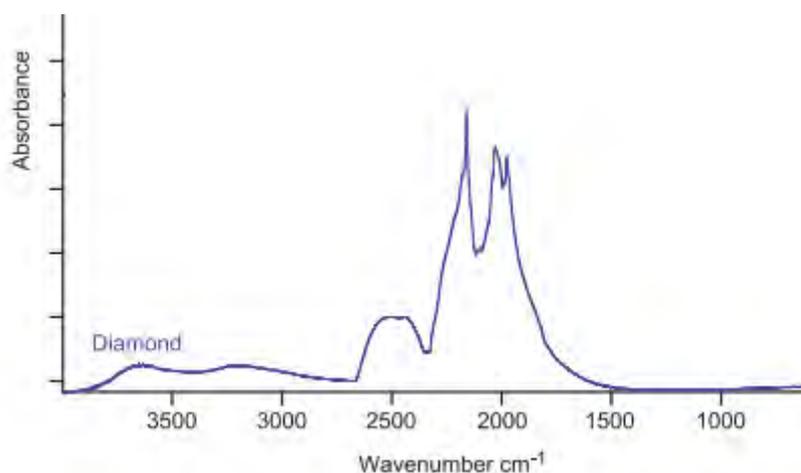


Figura 24. Respuesta particular del diamante a espectroscopía infrarroja [115].

3.4. Caracterización electroquímica

En esta sección se describe la metodología experimental utilizada para determinar las propiedades electroquímicas de los materiales de carbón y su viabilidad para ser utilizados en dispositivos de almacenamiento de energía. Específicamente, dentro de esta sección se explicará cómo se fabrican los electrodos, en qué tipo de celdas se caracterizan los materiales de carbón y cómo se ensamblan los supercapacitores, que técnicas electroquímicas se utilizaron y cómo se realizan los cálculos para determinar las propiedades de almacenamiento de energía. Las pruebas fueron realizadas en un potencióstato Biologic VMP-300 controlado por software EC-lab version 11.

3.4.1. Caracterización en celdas de 3 electrodos

La caracterización fundamental electroquímica se llevó a cabo en celdas de 3 electrodos para determinar si los materiales de carbón almacenan carga y bajo qué condiciones. En esta celda se utilizó como electrodo referencia un electrodo de sulfatos saturados (SSE), como contraelectrodo una barra de grafito y como electrodo de trabajo los materiales de carbón. Se utilizaron dos clases de electrolitos, siendo uno neutro correspondiente a Na_2SO_4 0.5 M y otro ácido, correspondiente a H_2SO_4 0.5 M.

3.4.1.1 Elaboración de electrodos

La elaboración de los electrodos de trabajo se utilizaron los diversos materiales de carbón obtenidos del HoSIER. Para lo cual primeramente se realizó una mezcla de 60% de material activo (carbón del HoSIER), 30 % de carbón Super P y 10% de teflón. Se calentó la mezcla a 60°C hasta evaporar el exceso de etanol y obtener una masa negra de consistencia elástica. Con esta masa se prepararon películas de 1 cm^2 , las

cuales se colocaron en malla de acero inoxidable (Aisi 316L 250 wire, 250 μm), la cual cumple la función de colector de corriente. La masa colocada en la malla fue secada en mufla a 60°C durante 2 horas y se dejó reposar toda la noche. Se aplicó presión de 7 toneladas para fijar la masa de carbón en la malla de acero y se procedió a pesar el electrodo. Previamente a las pruebas electroquímicas, los electrodos se dejaron remojando en electrolito toda la noche para asegurar la impregnación.

3.4.1.2 Voltametría cíclica

La voltametría cíclica es una técnica de análisis electroquímico, que se basa en aplicar diferencias de potencial a un electrodo, con respecto a una referencia, para cuantificar la intensidad de corriente obtenida en cada punto de potencial. Para realizar este análisis, primeramente, se determinó la ventana de potencial de cada electrodo de trabajo, es decir, en qué rango se pueden aplicar diferencias de potencial sin que se degrade el electrolito. La ventana de potencial se determinó identificando primeramente el potencial de circuito (OCP) propio de cada material, es decir, la diferencia de potencial que se presenta por colocar el electrodo en el electrolito sin aplicar ninguna perturbación externa. Posteriormente se realizaron barridos aplicando diferencias de 100 mV, primeramente, con respecto al OCP y después con respecto a la ventana anterior, a una velocidad de 20 mV/s hasta encontrar la ventana correcta. Una vez encontrada la ventana de potencial, se realizaron barridos a 5, 10, 20, 50 y 100 mV/s para determinar el efecto de esta velocidad en la capacitancia.

A partir de las voltamperometrías cíclicas a distintas velocidades de barrido, se realizó el cálculo de la capacitancia específica de cada material (en celda de 3 electrodos) mediante la siguiente expresión matemática ^[116]:

$$C = \frac{\int I \Delta V}{\frac{dV}{dt} \cdot m} \quad (1)$$

Donde:

C= Capacitancia [F/g].

I= Intensidad de corriente [A]

ΔV = Ventana de potencial [V].

dV/dt = Velocidad de barrido [mV/s].

m= Masa activa del electrodo [mg].

3.4.2 Caracterización en celdas supercapacitivas de 2 electrodos

En esta sección se describe cómo se llevaron a cabo los ensambles de celdas supercapacitivas asimétricas de dos electrodos. Estas celdas fueron elaboradas utilizando los carbones obtenidos del HoSIER, con mejor comportamiento capacitivo, utilizando diferentes en cada electrodo, es por esta razón que reciben el nombre de ensamble asimétrico. La caracterización se llevó a cabo en el potenciostato VMP-300.

La forma de determinar la asimetría en la masa de los electrodos positivo y negativo del ensamble se basa en buscar una eficiencia coulombica de 100%, es decir, que la misma cantidad de energía que recibe el supercapacitor durante la carga, sea la que entregue durante la descarga. Para determinar la relación de asimetría óptima, se utilizan las siguientes expresiones matemáticas ^[117]:

$$\eta = \frac{q_{descarga}}{q_{carga}} \quad (2)$$

Donde:

η = eficiencia coulombica (adimensional).

$q_{descarga}$ = cantidad de electricidad entregada en la descarga [C].

q_{carga} = cantidad de electricidad recibida en la carga [C].

Considerando la carga eléctrica en ecuación (2) como:

$$q = C \cdot \Delta E \cdot m \quad (3)$$

Donde:

q = carga eléctrica [C].

C = capacitancia específica [F/g].

ΔE = ventana de potencial [V].

m = masa activa del electrodo [g].

Considerando una eficiencia coulombica de 100% la expresión (2) se convierte en:

$$q_{carga} = q_{descarga} \quad (4)$$

Sustituyendo (3) en (4) se obtiene:

$$\frac{m^+}{m^-} = \frac{C^- \cdot \Delta E^-}{C^+ \cdot \Delta E^+} \quad (5)$$

Donde:

m^+ = masa activa del electrodo positivo [g].

m^- = masa activa del electrodo negativo [g].

C^+ = capacitancia específica del material de electrodo positivo [F/g].

C^- = capacitancia específica del material del electrodo negativo [F/g].

ΔE^+ = diferencia entre potencial de circuito abierto y límite positivo de la ventana de potencial del material [V].

ΔE^- = diferencia entre potencial de circuito abierto y límite negativo de la ventana de potencial material [V].

Al utilizarse el mismo material en los electrodos positivo y negativo, los valores de C^+ y C^- se igualan, por lo que la expresión (5) se reduce a:

$$\frac{m^+}{m^-} = \frac{\Delta E^-}{\Delta E^+} \quad (6)$$

Lo cual quiere decir que, para estos casos, el cociente entre las masas del electrodo positivo y negativo es igual al cociente de la diferencia del potencial de circuito abierto (OCP) a los límites negativo y positivo de la ventana de potencial en el voltamperograma del material.

3.4.2.1 Ensamble de celdas supercapacitivas

Con los materiales seleccionados para ensambles de celdas supercapacitivas se elaboraron colectores de corriente, de malla de acero, con superficie de trabajo de 2x2 cm, en los cuales se colocó la pasta con la misma composición que en celdas de 3 electrodos (60% material activo, 30 carbón super P, 10% teflón). Una vez seca la pasta sobre el colector de corriente, se colocó sobre ella un papel filtro, elaborado de celulosa, a manera de aislante eléctrico y se prensó a 7 toneladas para fijarlo. Entre ambos electrodos, se colocó un filtro. A modo de carcasa y contenedor del electrolito, se utilizaron dos placas de acrílico como las mostradas en Figura 25.

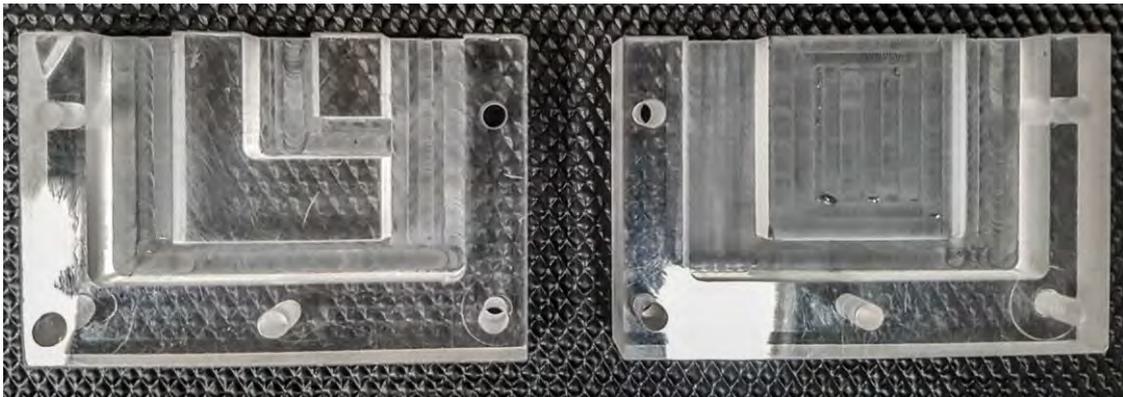


Figura 25. Carcasa de acrílico de celdas supercapacitivas.

Los electrodos se colocaron entre las placas anteriormente mencionadas, las cuales se ajustaron con tornillos de acero inoxidable y posteriormente se adicionó el electrolito. En la Figura 26 se muestra un esquema de cómo se realizó el ensamble. El ensamble ya completado (Figura 27) se dejó en reposo la noche previa a los experimentos para dejar que los electrodos se impregnen del electrolito.

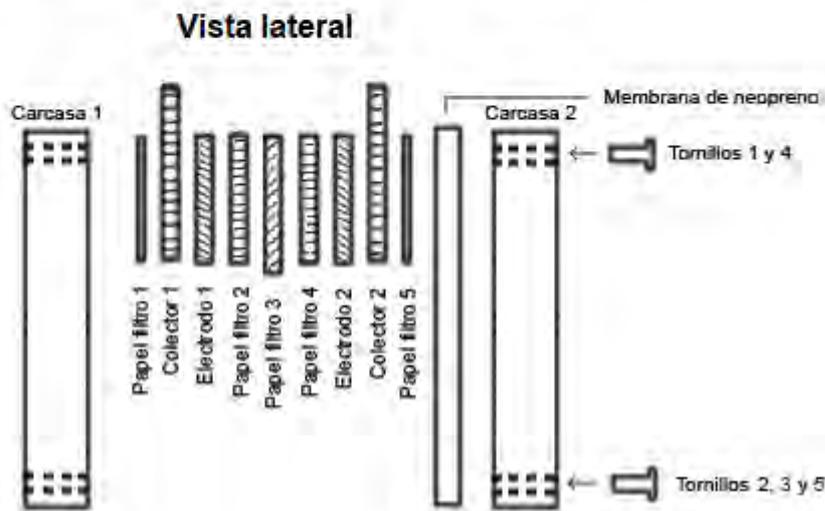
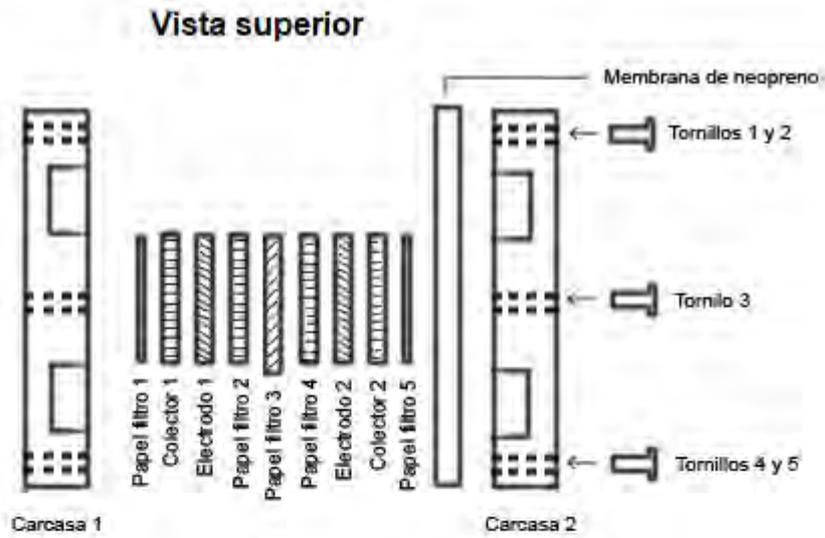


Figura 26. Esquema del ensamblaje de celdas supercapacitivas.

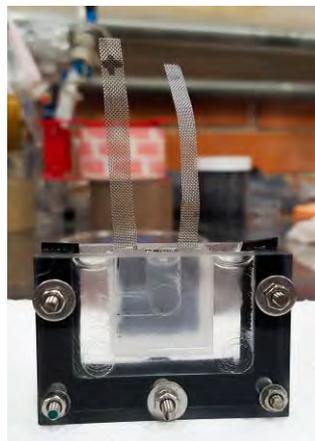


Figura 27. Celda supercapacitiva ensamblada.

3.4.2.2 Ciclado galvanostático

Para analizar las celdas supercapacitivas, se realizaron ciclos de carga y descarga galvanostáticas, es decir, se aplicaron corrientes constantes hasta lograr la carga y descarga total del dispositivo. Para este análisis, se utilizaron 5 corrientes específicas, las cuales corresponden a 0.25 A/g, 0.50 A/g, 1.00 A/g, 1.5 A/g y 2 A/g, en una ventana de potencial de la misma amplitud que la empleada en voltametría cíclica en celdas de 3 electrodos.

Para poder realizar una comparación directa entre los 3 supercapacitores, se recurrió a las siguientes expresiones matemáticas para conocer la capacitancia específica del dispositivo y su resistencia serie equivalente (ESR) [118]:

$$C_{\text{disp}} = \frac{I \cdot \Delta t}{\Delta V \cdot m} \quad (7)$$

Donde:

C_{disp} = capacitancia específica del dispositivo [F/g].

I = corriente aplicada [A].

Δt = tiempo de descarga [s].

ΔV = potencial de descarga [V].

m = masa activa total del dispositivo [g].

$$\text{ESR} = \frac{V - V'}{\Delta t} \quad (8)$$

Donde:

ESR = resistencia serie equivalente del dispositivo [Ω].

V = ventana de potencial [V].

V' = ventana de potencial sin considerar cambios verticales de voltaje al invertir polaridad [V].

Δt = tiempo de descarga [s].

Una vez determinadas la capacitancia y la resistencia del dispositivo, se elaboró un diagrama de Ragone para, el cual es utilizado para comparar diversos dispositivos de almacenamiento de energía. La elaboración de este diagrama requiere conocer la energía y potencia específicas. Para determinar estos valores, se recurrió a las siguientes expresiones matemáticas [119].

$$E = \frac{\frac{1}{2} \cdot C \cdot \Delta V^2}{3600} \quad (9)$$

Donde:

E = energía específica [Wh/kg].

C = capacitancia específica [F/kg].

ΔV = ventana de potencial [V].

$$P = \frac{E \cdot 3600}{\Delta t} \quad (10)$$

Donde:

P= Potencia específica [W/kg].

E= energía específica [Wh/kg].

Δt = Tiempo de descarga [s].

3.4.2.3 Pruebas de estabilidad electroquímica

Para determinar la estabilidad electroquímica de los ensambles de celdas supercapacitivas de 2 electrodos, se realizó un análisis por medio de ciclos sucesivos de carga y descarga galvanostática. El ciclado galvanostático se realizó empleando una corriente específica de 0.25 A/g hasta completar la carga y descarga total del dispositivo, debido a que el ciclado al emplear esta corriente supera los 180 segundos. La prueba finalizó hasta que la capacitancia del dispositivo disminuyó 25% o hasta completar 5 000 ciclos.

CAPÍTULO 4.- RESULTADOS

4.1 Agave	50
4.1.1 Análisis de piña de agave	50
4.1.2 Análisis de la hoja de agave.....	711
4.2. Planta de Jitomate.....	95
4.2.1 Análisis de biomasa	95
4.2.2 Materiales de Carbón obtenidos de la poda de la planta de jitomate.	98
4.4 Ensamble y caracterización de celdas supercapacitivas.....	112
4.5 Diagramas de Ragone.....	118

4.1 Agave

En esta sección se presentarán los resultados de los análisis llevados a cabo de la biomasa de *agave angustifolia*, proveniente tanto de las hojas como de la piña de *agave angustifolia*. Además, se presentarán los resultados de la caracterización fisicoquímica de los materiales de carbón que se obtienen mediante la pirólisis solar de dichas biomásas. En el análisis de los carbones se presenta la influencia que tienen la rampa de calentamiento y la temperatura empleadas en el proceso de pirólisis solar.

4.1.1 Análisis de piña de agave

4.1.1.1 Análisis de biomasa

Este apartado muestra los resultados de las caracterizaciones llevadas a cabo de la biomasa de piña de *agave angustifolia* (agave espadín). Cabe mencionar que la piña que se utilizó fue recolectada después de la elaboración de mezcal.

Por medio de un análisis termogravimétrico de la piña de *agave angustifolia* en atmósfera de nitrógeno, es posible tener una aproximación del contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina presentes en el precursor lignocelulósico. En la Figura 28 se muestra el termograma de dicho análisis (línea negra) y su derivada (línea azul), donde se pueden observar varias etapas de pérdida de peso de la biomasa (piña de *agave angustifolia*) conforme la temperatura incrementa. La derivada de masa representa el porcentaje de la masa inicial de la muestra que se degrada por efecto de la temperatura en cada unidad de tiempo, en este caso, es por minuto. Un pico más pronunciado en esta línea es un indicativo de que a una temperatura en específico la degradación ocurre de manera más rápida.

Primeramente es posible notar en la derivada dos pérdidas de masa, de 4.16% y 3.08% a temperaturas menores de 200°C, las cuales suman 7.24% y corresponden a la eliminación de alcoholes y agua ^{[44][120]}. Los principales componentes de la biomasa tienen distintas temperaturas de degradación: la hemicelulosa se descompone en el rango de temperaturas comprendido entre 200–800°C, la celulosa entre 260–350°C para convertirse en anhidrocelulosa y levoglucosano ^[121] y finalmente, la lignina se degrada entre 280–500°C ^[122].

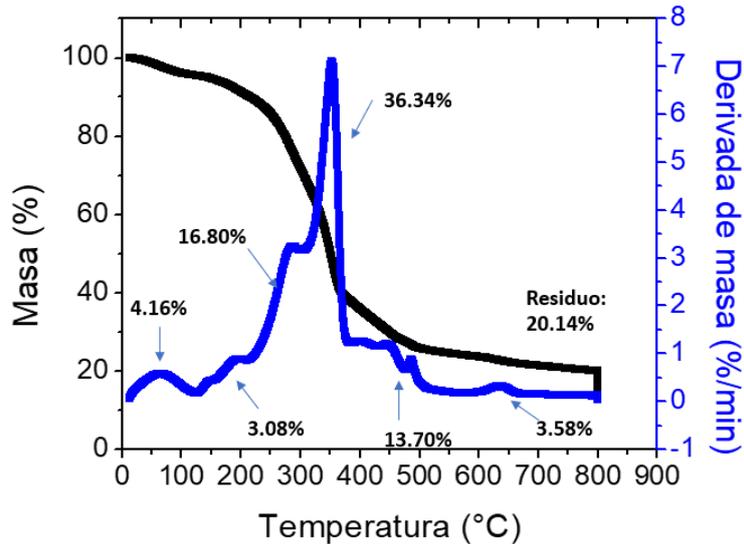


Figura 28. Termograma en atmósfera de nitrógeno de piña de *agave angustifolia*.

Se aprecia un pico en la derivada con magnitud de 16.80% en el rango de temperatura de 200-300°C, seguido de otro de 36.34% hasta los 350°C. Estas degradaciones corresponden a los 3 componentes lignocelulósicos, sin embargo, mayoritariamente a la celulosa, ya que su degradación finaliza a temperatura de 350°C. Al continuar el incremento de temperatura hasta 500°C, ocurre otra pérdida de masa de 13.70% debida principalmente a lignina, con contribuciones minoritarias de hemicelulosa. A 650°C ocurre una pérdida adicional debido a la degradación de hemicelulosa. Finalmente, al alcanzar los 800°C se obtiene un residuo de 20.14% de la masa original, compuesto por materia inorgánica y carbón.

Se llevó a cabo un análisis termogravimétrico en atmósfera de oxígeno con el objetivo de eliminar toda la materia orgánica del precursor lignocelulósico y cuantificar el contenido inorgánico de este, es decir, cenizas. En la Figura 29, se muestra el termograma de la piña de *agave angustifolia*, donde se puede apreciar los efectos de la temperatura y de la atmósfera reactiva sobre el material analizado [123]. En este termograma se observan dos importantes pérdidas en masa debido a la degradación termoquímica de la materia orgánica presente en la biomasa. Estas pérdidas se aprecian fácilmente en la derivada, la primera pérdida es de 37.85% y ocurre a temperatura cercana a 300°C y la segunda corresponde a 21.62%, ocurriendo a aproximadamente 425°C. Finalmente al alcanzar los 650°C, se obtiene un residuo de cenizas, compuesto por materia inorgánica que se encontraba contenida en la piña de *agave angustifolia* y que representa el 3.91% de la masa original.

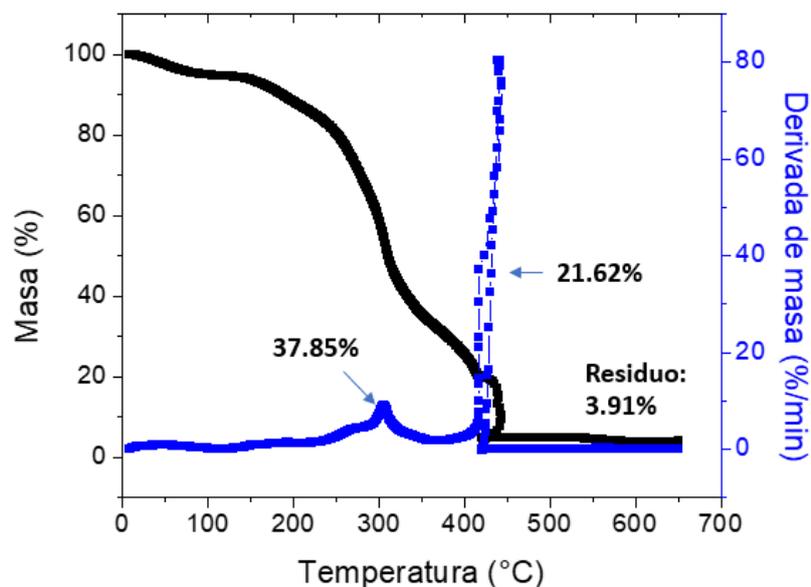


Figura 29. Termograma en atmósfera de oxígeno de piña de *agave angustifolia*.

Se analizó mediante difracción de rayos X en polvo, el residuo inorgánico obtenido de la piña de *agave angustifolia*, para determinar la presencia de algunas sales cristalinas, en la Figura 30 se presenta el difractograma obtenido. En dicho difractograma se pueden apreciar picos relacionados con los patrones de difracción de compuestos calcificados, como son el carbonato de calcio (01-072-1937) y el óxido de calcio (01-076-8925). Esta información fue de gran utilidad para el proceso de eliminación de las cenizas de los carbones obtenidos de esta biomasa, mediante su disolución en HCl 5M.

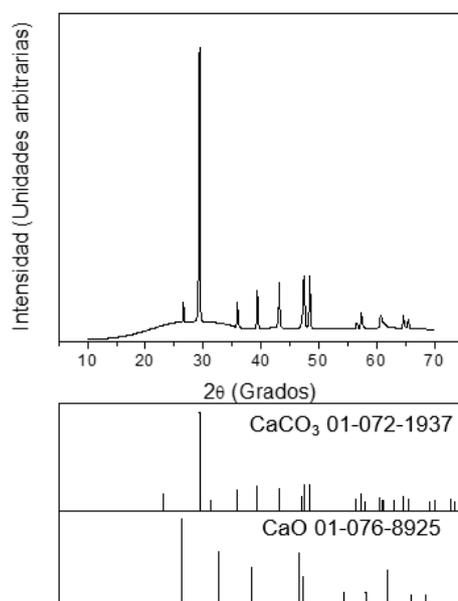


Figura 30. Espectro de difracción de rayos X de cenizas de piña de *agave angustifolia*.

Se utilizó la técnica de microscopía electrónica de barrido para estudiar la morfología de la piña de *agave angustifolia* y monitorear los cambios que ocurren durante la pirólisis. En la Figura 31 se muestran las características superficiales de esta biomasa, previamente al proceso de pirólisis solar, donde se aprecia que se compone por una placa sólida con textura rugosa y protuberancias de forma semicircular.

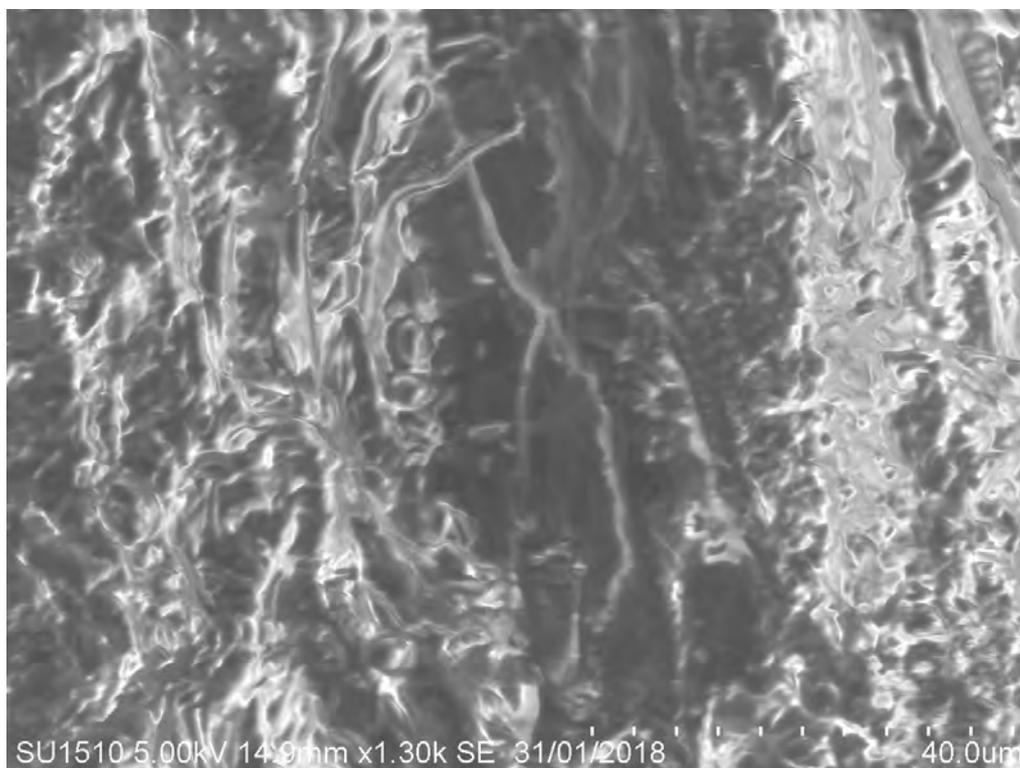


Figura 31. Imagen obtenida mediante microscopía de barrido electrónico de piña de *agave angustifolia*.

Mediante la técnica semicuantitativa de espectroscopía de dispersión energética acoplada al microscopio electrónico de barrido de la piña de *agave angustifolia*, se pudo determinar que esta biomasa está compuesta predominantemente por el elemento carbono (44.39%) y oxígeno (53.84%), como se muestra en Tabla 8.

Tabla 8. Composición química de piña de *agave angustifolia*.

	Análisis elemental (%)					EDS (%)						
	C	H	O	N	S	C	O	Ca	Mg	Si	K	Al
Piña de <i>agave angustifolia</i>	42.57	5.60	51.83	--	--	44.39	53.84	0.54	0.34	0.15	0.17	0.57

En lo que respecta al contenido de átomos metálicos, mediante este análisis se pudo detectar la presencia de trazas de calcio (0.54%), coincidiendo con la difracción de rayos X, así como magnesio (0.34%), aluminio (0.57%), silicio (0.17%) y potasio (0.17%), los cuales no pudieron ser detectados en los difractogramas de rayos X, posiblemente debido a la dispersión de las partículas de estos elementos, además de la diferencia energética de los haces empleados en ambas técnicas.

Para conocer con mayor precisión la composición de la biomasa de piña de *agave angustifolia*, se realizó un análisis elemental para cuantificar carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre. Los resultados obtenidos por esta técnica indican que el elemento con mayor contribución en la composición por masa en la piña de *agave angustifolia* es el oxígeno, el cual representa 51.83% del total, seguido por el carbono con 42.57%. Así mismo, en este análisis se puede detectar la presencia del elemento hidrógeno el cual contribuye en el 5.60% del total de la masa. En este precursor lignocelulósico no se detectó presencia de nitrógeno ni de azufre.

Al comparar los resultados obtenidos por medio de análisis elemental contra los obtenidos por medio de EDS, se observa que por ambas técnicas se determinó que más del 90% de la masa del precursor lignocelulósico se compone por carbono y oxígeno. Por otra parte, no es posible detectar la presencia de los mismos átomos por ambas técnicas, ya que análisis elemental no permite conocer el contenido de materia inorgánica y EDS no revela el contenido de hidrógeno. Estos resultados coinciden con los reportados previamente Chena-González para el análisis elemental de bagazo de piña de *agave angustifolia* [36].

4.1.1.2 Efecto de la rampa de calentamiento

En esta sección se discute el efecto de la rampa de calentamiento durante la pirólisis solar en las propiedades estructurales, químicas y electroquímicas de algunos de los carbones obtenidos de la piña de *agave angustifolia*. Se comparan dos pares de muestras conformados por carbones obtenidos a temperatura de 500°C con rampas de calentamiento de 4°C/min (Cp 500-4) y 30°C/min (Cp 500-30), así como obtenidos a 700°C con rampas de 25°C/min (Cp 700-25) y 40°C/min (Cp 700-40). Como se puede deducir, se analiza el efecto de una rampa de calentamiento lenta y otra rápida.

La determinación y remoción de cenizas mediante el tratamiento con HCl 5M muestran niveles similares de contenido de materia inorgánica entre las dos muestras que conforman el par, tal como se muestra en la Tabla 9. El contenido de cenizas en los carbones obtenidos a 500°C fue de 36.39% para la rampa lenta de calentamiento (Cp 500-4) y de 35.06% para el carbón obtenido con una rampa más rápida (Cp 500-30), siendo una diferencia menor a 1.5%. En los carbones obtenidos a 700°C, la cantidad de cenizas correspondió a 28.57% en Cp 700-25 y 28.39% en Cp 700-40, siendo la diferencia en este caso menor a 0.5%. Por lo tanto, se puede afirmar que la rampa de calentamiento no tuvo efecto significativo en el contenido de cenizas

extraídas de las muestras de carbón. Estos valores de contenido de cenizas son mayores a los reportados por Nieto-Delgado ^[124] (menores al 10%), en la producción de carbón activado a partir de pirólisis de *agave salmiana*, sin embargo, se utiliza una variedad diferente de agave y agente activante.

Tabla 9. Contenido de cenizas en carbones de piña de *agave angustifolia* obtenidos con distintas rampas de calentamiento.

Carbón	Contenido orgánico (%)	Cenizas (%)
Cp 500-4	63.61	36.39
Cp 500-30	64.94	35.06
Cp 700-25	71.43	28.57
Cp 700-40	71.61	28.39

A. Propiedades estructurales

Se llevó a cabo un estudio por difracción de rayos X en polvo para evaluar el efecto de las rampas de calentamiento, 4°C/min y 30°C/min a temperatura de 500°C y 25°C/min y 40°C/min a 700°C, en las propiedades estructurales, cristalinas o de grafitización de estas muestras de carbón. En la Figura 32 se muestran los difractogramas obtenidos, donde podemos observar los picos de difracción característicos en los materiales de carbón, pertenecientes al plano (002) a 2θ de 25° y (100) a 2θ de 45° ^[125]. Se aprecia que, entre las muestras obtenidas a temperatura de 500°C, la de rampa más lenta (Cp 500-4) posee sus picos más definidos y con mayor intensidad que su contraparte obtenida con rampa de calentamiento más rápida, siendo un indicativo de que Cp 500-4 tiene mayor grado de grafitización. Es importante resaltar que, al referirse a un mayor grado de grafitización en carbones obtenidos a menos de 1000°C, el carbón no alcanza la etapa de grafito, solo se hace mención de que el material se torna menos amorfo. Por otra parte, al comparar las muestras obtenidas a 800°C, se puede encontrar una respuesta de mayor intensidad en Cp 700-40 que en Cp 700-25, lo que indica que, a esta temperatura de pirólisis, la rampa más rápida promueve un mayor ordenamiento estructural en los materiales de carbón obtenidos por pirólisis solar.

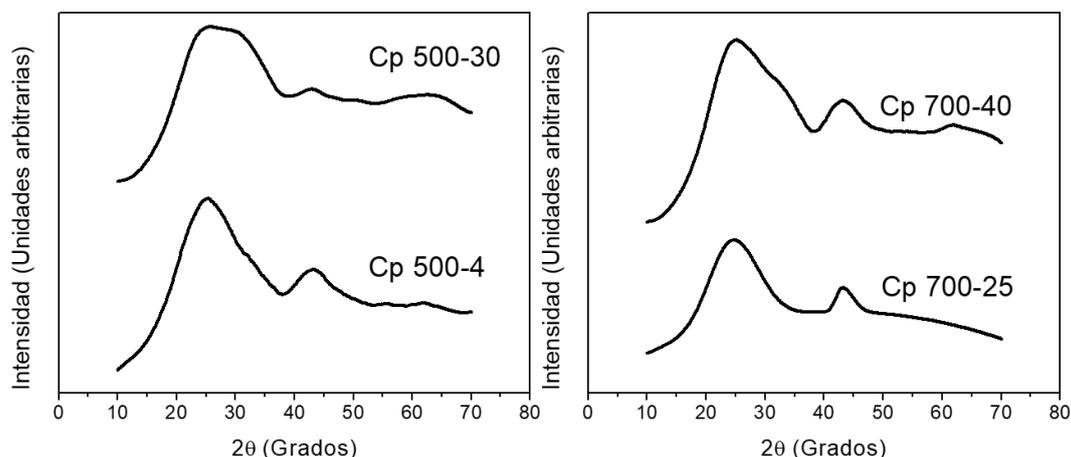


Figura 32. Difractogramas de rayos X de muestras de carbón de piña de *agave angustifolia* obtenidos con distintas rampas de calentamiento.

Para corroborar lo anterior, a partir de los difractogramas se calculó el tamaño de cristal por medio del método de Halder-Wagner. En el caso de Cp 500-30, la muestra fue demasiado amorfa como para poder determinar un tamaño de cristal, sin embargo, en Cp 500-4 el tamaño se determinó en 1.05 nm, mientras que, para el caso de los materiales obtenidos a 700°C, en Cp 700-25 se encontró un tamaño de cristal de 1.1 nm y 1.7 nm en Cp 700-40.

Se llevó a cabo la caracterización de estos materiales de carbón obtenidos a partir de diferentes rampas de calentamiento, mediante espectroscopía Raman para determinar el grado de orden/desorden relacionados con las hibridaciones sp^3 y sp^2 provenientes de los átomos de carbón que conforman la estructura. En Figura 33 se pueden apreciar los espectros Raman de ambos pares de materiales de carbón obtenidos de piña de *agave angustifolia*. A simple vista se observan espectros muy similares entre los materiales obtenidos a 500°C (Cf 500-4 y Cf 500-30) y entre los espectros de los materiales a 700°C (Cf 800-4 y Cf 800-40).

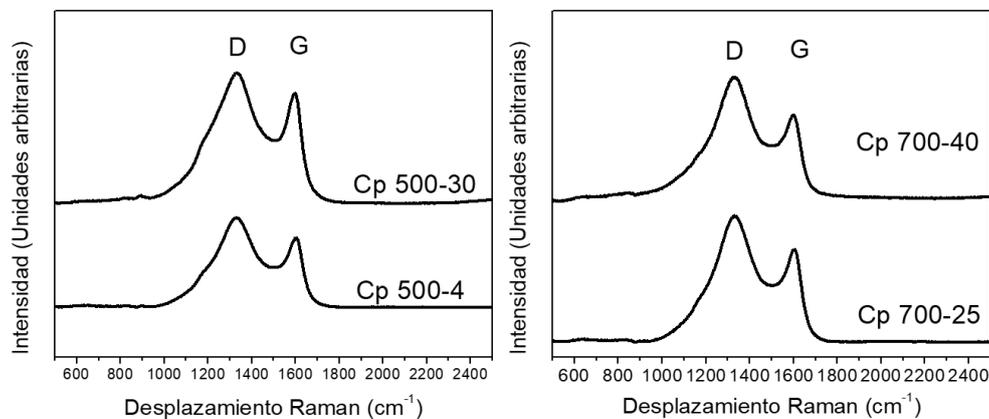


Figura 33. Espectros Raman de muestras de carbón de piña de *agave angustifolia* obtenidos con distintas rampas de calentamiento.

Tabla 10. Posición de picos D y G y cociente I(D)/I(G) de carbones de piña de *agave angustifolia* obtenidos con distinta rampa de calentamiento.

Carbón	Posición de pico (cm ⁻¹)		I(D)/I(G)
	Pico D	Pico G	
Cp 500-4	1331	1599	1.29
Cp 500-30	1325	1597	1.18
Cp 700-25	1327	1601	1.37
Cp 700-40	1334	1601	1.45

Existe una ligera variación en el cociente de la intensidad de los modos vibraciones D y G, el cual se muestra en la Tabla 10. Esta variación al ser pequeña indica que las estructuras obtenidas en los carbones, usando las distintas rampas de calentamiento son similares [112]. Debido al valor de cm⁻¹ donde aparece el modo vibracional G (cerca a 1600 cm⁻¹) y a que no se presentaron respuestas adicionales a D y G, se puede afirmar que ambas muestras se encuentran en la segunda etapa de amorfización, es decir, en la transición entre un grafito nanocristalino y carbón amorfo [126]. En esta etapa los carbones se conforman por hasta 20% de átomos de carbono con hibridación sp³, además, en esta etapa a mayor valor del cociente I(D)/I(G) más alto es el grado de grafitización del material [127]. Al comparar el cociente correspondiente a Cp 500-4 y el de Cp 500-30, se observa que el de Cp 500-4 es mayor, por lo tanto, esta muestra se encuentra más grafitizada, es decir, su estructura es menos amorfa. Analizando los cocientes de las muestras obtenidas a 700°C, es posible apreciar que el de Cp 700-40 es mayor, por lo tanto, es más amorfo Cp 700-25, esto indica que los resultados de nivel de grafitización a partir del cociente I(D)/I(G) son consistentes con el análisis por difracción de rayos X.

Las superficies específicas de los carbones de piña de *agave angustifolia* obtenidos a distintas rampas de calentamiento se determinaron mediante fisisorción de nitrógeno. En la Figura 34 se muestran las isotermas de dichos materiales de carbón, donde se puede observar que presentan un isotermas que en la clasificación de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) corresponden al Tipo IVa, la cual se presenta en materiales sólidos mesoporosos y se caracterizan por presentar ciclos de histéresis, este fenómeno ocurre debido a condensación del adsorbato en los mesoporos del carbón [113]. En los 4 casos analizados se observa que los ciclos de histéresis se presentan inclusive a presiones relativas menores a 0.3, por lo que se puede clasificar como histéresis a baja presión. Esta puede ocurrir según la teoría de McEnaney por perturbaciones en la microestructura del carbón, las cuales ocasionan fracturas en la matriz e impiden la desorción del gas de análisis. Otra explicación es la teoría de Brocklehurst, la cual establece que la histéresis a presión

baja ocurre debido a deformaciones de “cintas” de carbón presentes en la estructura, las cuales se comprimen con los cambios de presiones ocurridos durante el análisis, impidiendo la completa desorción del adsorbato [128].

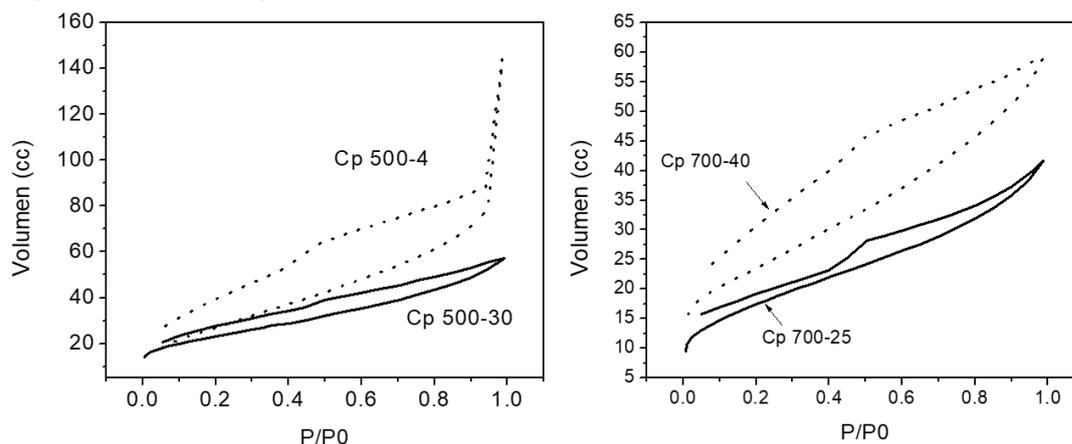


Figura 34. Isothermas de adsorción de nitrógeno de carbones de piña de *agave angustifolia* obtenidos con distinta rampa de calentamiento.

En la Tabla 11 se muestran los valores de área superficial obtenidos mediante el método BET y DFT calculados como se describe en la sección 3.3.4 del capítulo de metodología experimental. Se obtuvieron mayores valores tanto de área superficial, como de volumen de poro para los materiales obtenidos con rampas de calentamiento más rápidas (Cp 500-30 y Cp 700-40), debido a que las rampas de calentamiento más rápidas propician cavidades internas más grandes [129].

Tabla 11. Área superficial y volumen de poros de muestras de carbón de piña de *agave angustifolia* obtenidas con distintas rampas de calentamiento.

Carbón	Superficie modelo BET (m ² /g)	Superficie modelo DFT (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)
Cp 500-4	81.507	66.539	0.080
Cp 500-30	103.318	96.742	0.127
Cp 700-25	59.534	43.723	0.076
Cp 700-40	83.034	70.567	0.083

Existe una discrepancia entre las estimaciones de superficie obtenidas por el modelo BET y DFT. En esta discrepancia se observa que la superficie estimada por el modelo BET tiende a ser mayor que su contraparte DFT, lo cual se puede explicar debido a que ambos modelos tienen bases teóricas diferentes [130]. Entre las diferencias en las bases teóricas se puede mencionar que el modelo BET considera al adsorbente como red de sitios activos sin interacciones laterales entre las moléculas del adsorbato, además, se hace la suposición de todas las capas que se forman en la superficie del adsorbente tienen las mismas propiedades [131][132]. En general la ecuación BET

sobreestima los valores de superficie para materiales con microporos en su conformación, por lo que la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada considera en sus recomendaciones de 1985 y 1994 que los cálculos mediante este modelo no son correctos cuando existe la presencia de microporos [133].

En la Figura 35 se muestran las imágenes del microscopio electrónico de barrido obtenidas a 1300 aumentos. Se puede observar que los cuatro carbones son de morfología indefinida y que al utilizar rampas de calentamiento más rápidas tanto a 500°C como a 700°C se obtienen partículas de tamaño más homogéneo. A diferencia de la biomasa, los carbones no presentan los pliegues que podían observarse en la biomasa. En general Cp 500-30 muestra partículas de menor tamaño que su contraparte obtenida con rampa de calentamiento más lenta (Cp 500-4). Por otra parte, el carbón Cp 700-40 se diferencia de Cp 700-25 por mostrar una porosidad aparente en su superficie. Es importante recalcar que el único tratamiento que tuvo la materia prima antes de la pirólisis fue remoción de humedad en secador solar [75].

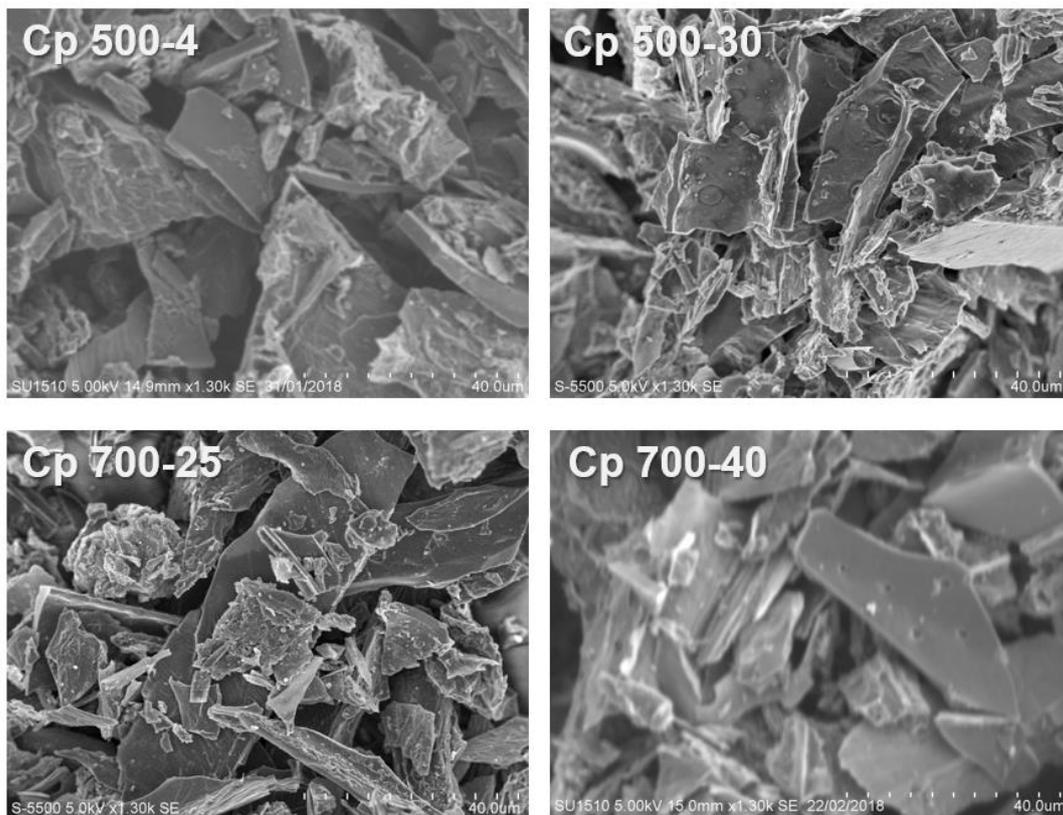


Figura 35. Imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido de los materiales de carbón obtenidos de piña de *agave angustifolia*, utilizando distintas rampas de calentamiento.

B.Composición química

En esta sección se discutirán los resultados obtenidos de las diversas técnicas de caracterización para conocer su composición química, y cómo varía con las rampas de calentamiento utilizadas.

En la Tabla 12 se muestran los porcentajes de C, H, O, N y S obtenidos por la técnica de EDS y análisis elemental. En cuanto a la técnica de análisis químico semicuantitativo por EDS durante la caracterización por microscopía electrónica de barrido, se puede decir que en su conformación prevalecen los átomos de carbono. Para las muestras obtenidas a temperatura de 500°C, el material Cf 500-4 contiene 85.15% de átomos de carbono y 14.85% de oxígeno, mientras que en el material Cf 500-30 contiene 90.31% y 9.69% respectivamente. Es decir, a esta temperatura se encontró menor cantidad de átomos de carbono y más de oxígeno en la muestra con menor rampa de calentamiento. Por otro lado, en las muestras obtenidas a 700°C, se observa que, la muestra con mayor rampa de calentamiento (Cp 700-40) contiene 86.44% de carbono y 13.56% de oxígeno, mientras que Cp 700-25 contiene 91.93% y 8.07%, es decir, la tendencia es inversa a lo observado en el par de muestras obtenidas a 500°C.

Tabla 12. Composición química de carbones de piña de *agave angustifolia* obtenidos con distintas rampas de temperatura.

Carbón	Análisis elemental (%)					EDS (%)	
	C	H	O	N	S	C	O
Cp 500-4	67.51	1.20	31.29	---	---	85.15	14.85
Cp 500-30	71.41	1.67	26.92	---	---	90.31	9.69
Cp 700-25	76.14	0.88	22.98	---	---	91.93	8.07
Cp 700-40	74.14	0.89	24.97	---	---	86.44	13.56

En el análisis elemental, el cual, si es una técnica cuantitativa y no semicuantitativa como el EDS, los valores de los elementos constituyentes en estos materiales de carbón son más confiables, debido a la sensibilidad del equipo empleado y al tamaño de la muestra analizada. En cuanto a los materiales obtenidos a 500°C, se puede observar que el material Cf 500-4 contiene 67.51% de masa de carbono, 1.20% de hidrógeno y 31.29% de oxígeno; mientras que el material Cf 500-30 obtenido con una rampa de calentamiento más rápida contiene 71.41%, 1.67% y 26.92% respectivamente. En lo que respecta a los materiales obtenidos a 700°C, Cp 700-25 contiene 76.14%, 0.88% y 22.98% de carbono, hidrógeno y oxígeno, respectivamente, mientras que el contenido de estos átomos en Cp 700-40 es de 74.14%, 0.89% y 24.97%. Cabe mencionar que ninguna de las dos muestras

mencionadas contiene nitrógeno y/o azufre. Se puede observar que la tendencia mostrada es que los materiales identificados como los más grafitizados, mediante difracción de rayos X y espectroscopía Raman, contienen menor cantidad de carbono y mayor de oxígeno que aquellos de menor grado de grafitización, obtenidos a la misma temperatura. La presencia de oxígeno en los materiales es importante, debido a que este elemento participa en procesos pseudocapacitivos, los cuales favorecen el almacenamiento de energía en electrodos elaborados con estos materiales.

C. Propiedades electroquímicas

Para determinar las propiedades electroquímicas de los carbones estudiados en esta sección, se llevó a cabo la caracterización por voltamperometría cíclica de los materiales de carbón obtenidos a partir de piña de *agave angustifolia* con distintas rampas de calentamiento. En la Figura 36 se muestran los voltamperogramas obtenidos a velocidad de barrido de 20 mV/s, en dos electrolitos distintos, uno neutro (Na_2SO_4 0.5 M) y otro ácido (H_2SO_4 0.5 M). Se seleccionaron estas sustancias, con esta concentración, debido a que cumplen con las propiedades adecuadas para funcionar como buenos electrolitos, tales como buena conductividad iónica, estabilidad química y electroquímica, amplio rango de temperatura de operación y baja volatilidad ^[134]. Se pueden observar perfiles semirectangulares típicos de un mecanismo de almacenamiento de energía en la doble capa, la cual se forma en la interfaz electrodo-electrolito ^[135]. Se puede notar que la corriente específica de estos materiales es mayor en medio electrolítico ácido que en el medio de neutro, lo cual es un indicativo de que estos 4 materiales pueden almacenar mayor cantidad de energía eléctrica en el electrolito ácido, debido a que la corriente específica es directamente proporcional a la capacitancia ^[136]. La causa de que se obtengan mayores corrientes en el electrolito ácido tiene que ver con que los electrodos de carbón pueden interactuar más fácilmente con iones $[\text{H}^+]$ del electrolito ácido en comparación con uno neutro, debido precisamente a los grupos funcionales, cuya existencia se comprueba debido al contenido de oxígeno detectado en el análisis elemental, presentes en la superficie del material ^[137].

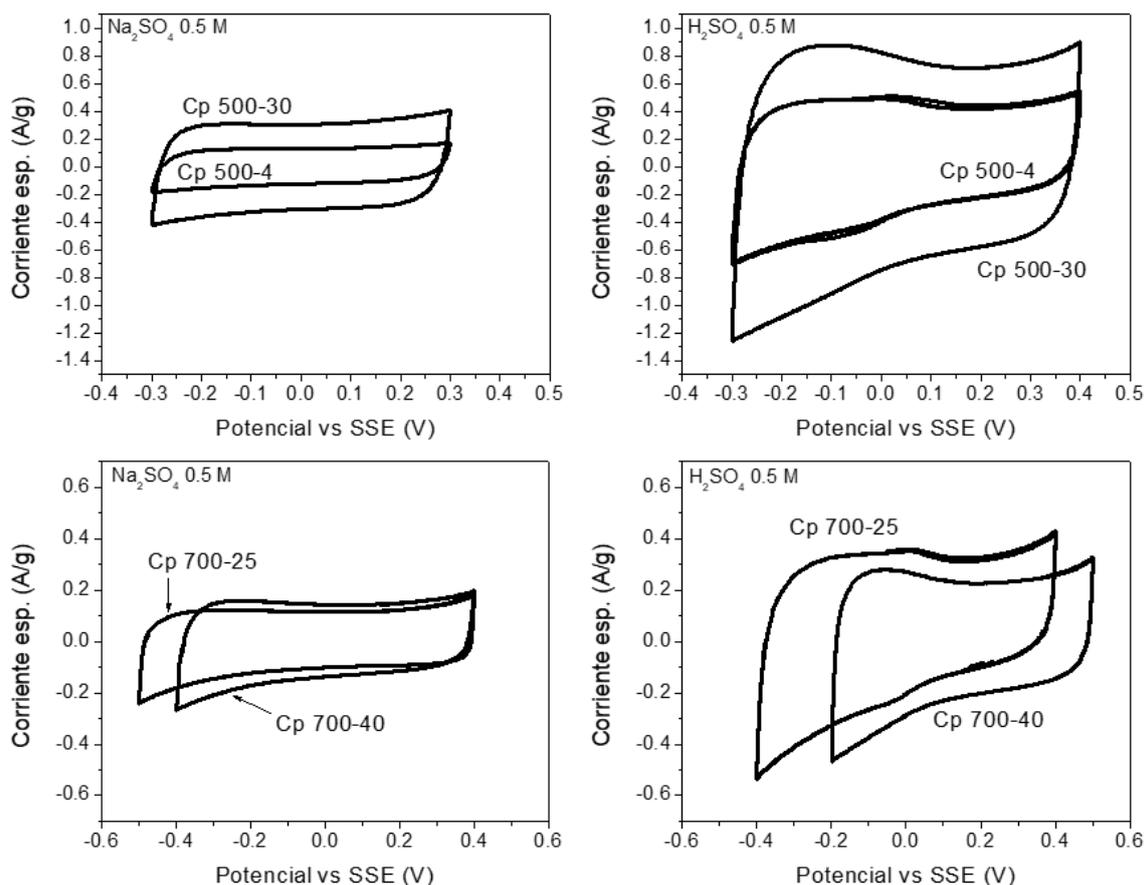


Figura 36. Voltamperogramas a 20 mV/s en Na_2SO_4 0.5 M y H_2SO_4 5 M de muestras de carbón de piña de *agave angustifolia* obtenidas con distintas rampas de calentamiento en celdas de 3 electrodos.

Al comparar las muestras obtenidas a 500°C , puede observarse que la de mayor rampa de calentamiento (Cp 500-30) posee mayor corriente específica en ambos electrolitos que la obtenida con rampa de calentamiento más lenta (Cp 500-4). Este fenómeno se puede correlacionar con que Cp 500-30 tiene un área superficial mayor ($103.318 \text{ m}^2/\text{g}$) que la de Cp 500-4 ($81.507 \text{ m}^2/\text{g}$), es decir, la superficie de Cp 500-30 es 26.76% mayor que la que corresponde a Cp 500-4, por lo tanto, puede almacenar más energía por medio del mecanismo de doble capa. En el caso de los carbones obtenidos a 700°C , Cp 700-40 tiene valores muy similares de corriente específica, así mismo, su ventana de potencial es sutilmente más amplia.

Otro fenómeno que puede observarse es que en el electrolito ácido se presentan procesos pseudocapacitivos en potenciales cercanos a 0 V vs SSE. Estos procesos ocurren por contribución del oxígeno presente en los carbones y es más notorio en las muestras obtenidas con rampas de calentamiento más lentas (Cp 500-4 y Cp 700-25). Esto ocurre debido a que los materiales obtenidos con rampa de calentamiento más lenta poseen menor área superficial que los obtenidos con rampas de calentamiento más rápidas. Por lo anterior las contribuciones pseudocapacitivas del oxígeno, debidas a la transferencia de cargas farádicas entre el electrodo y el

electrolito ocasionadas por reacciones redox, propician el aumento de la contribución de la pseudocapacitancia con respecto a la capacitancia total del material, siendo esta última la suma de ambas [138].

Analizando las capacitancias específicas a diferentes velocidades de barrido (Figura 37), se puede observar una diferencia notable entre las de los materiales obtenidos a 500°C. Cp 500-30, el carbón obtenido con rampa de calentamiento más rápida tiene capacitancia mayor con respecto al carbón obtenido con la rampa más lenta (Cp 500-4), en ambos electrolitos. En el caso de los carbones obtenidos a 700°C, en medio neutro las capacitancias de Cp 700-40 son más altas que las de Cp 700-25 a todas las velocidades analizadas, sin embargo, en medio ácido Cp 700-40 es más capacitivo a velocidades de barrido menores a 20 mV/s, pero al sobrepasar esa velocidad, las capacitancias de ambos materiales tienden a ser muy cercanas, posiblemente debido a su composición química similar.

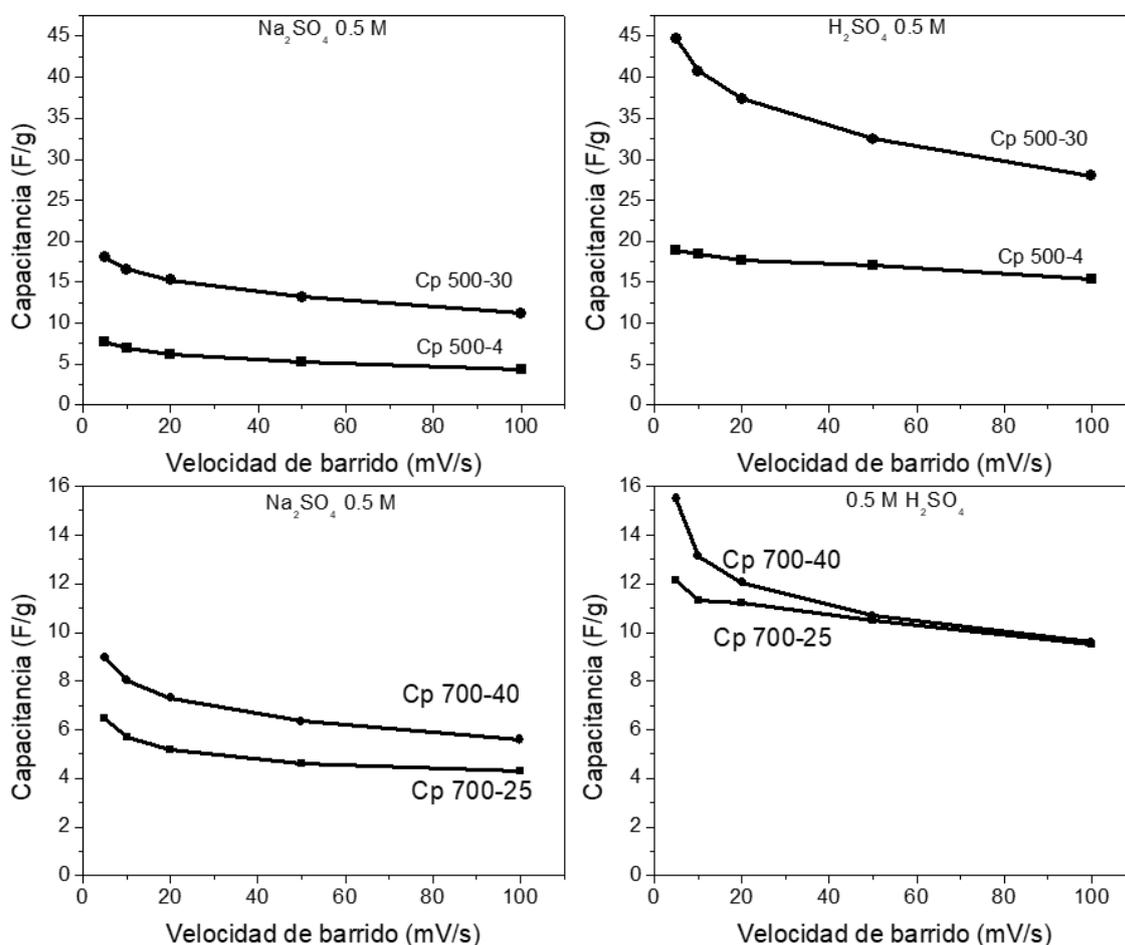


Figura 37. Capacitancia en función de velocidad de barrido de muestras de carbón de piña de *agave angustifolia* obtenidas con distintas rampas de calentamiento.

4.1.1.3 Efecto de la temperatura

Para determinar el efecto que tiene la temperatura de pirólisis solar en las propiedades de los carbones de piña de *agave angustifolia*, se analizaron en esta sección 4 muestras con rampas de calentamiento similares pero diferente temperatura de pirólisis. Las muestras mencionadas son Cp 500-30, Cp 650-18, Cp 700-25 y Cp 900-21, las cuales como su nomenclatura lo indican fueron producidas a 500°C, 650°C, 700°C y 900°C, respectivamente.

Al recibir los materiales de carbón del HoSIER se procedió a remover las cenizas (materia inorgánica) presente en ellos, mediante un tratamiento HCl 5M, esto con la finalidad de que los resultados obtenidos muestren la naturaleza exclusivamente de los materiales de carbón, de otra manera, los análisis realizados podrían determinar información de las cenizas, las cuales no son de interés en este proyecto. En la Tabla 13 se observa que el contenido en masa de la mencionada materia inorgánica. En las 4 muestras las cenizas representan valores comprendidos en el intervalo del 28% al 35%, por lo que prevalece el contenido de materia orgánica. Lo anterior representa un incremento con respecto a la materia inorgánica contenida en la biomasa (3.91%), debido a que durante la pirólisis la materia orgánica sufre degradaciones causadas efecto de la temperatura.

Tabla 13. Contenido de cenizas en carbones de piña de *agave angustifolia* obtenidos a distintas temperaturas.

Carbón	Contenido orgánico (%)	Cenizas (%)
Cp 500-30	64.94	35.06
Cp 650-18	67.47	32.53
Cp 700-25	71.43	28.57
Cp 900-21	69.76	30.24

A. Propiedades estructurales

En la Figura 38 se presentan los difractogramas de rayos X de estas muestras de carbón donde se esperaría ver el grado de grafitización o cristalización de las placas observadas por microscopía electrónica de barrido con la temperatura de pirólisis. Se observa que, con el aumento de la temperatura, la intensidad de los picos relacionados con el plano (002) y (100) aumenta, volviéndose picos más estrechos y definidos. Este fenómeno corrobora que existe una relación directamente proporcional entre la temperatura de pirólisis solar a la que se obtienen los materiales y el grado de grafitización de estos mismos, como se ha reportado en trabajos previos ^[139].

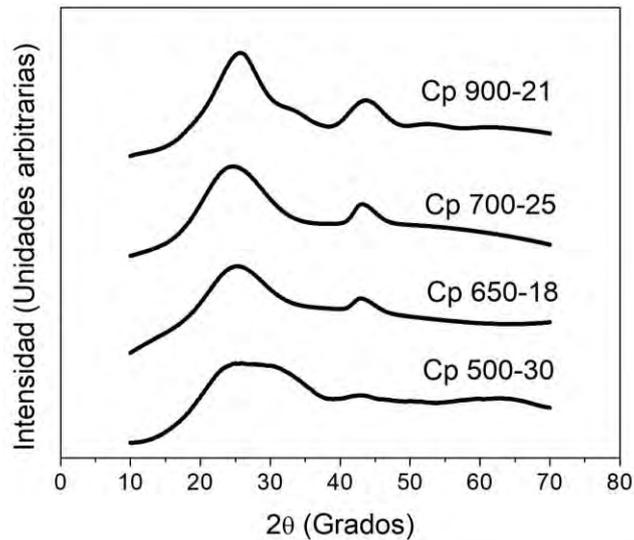


Figura 38. Difractograma de rayos X de muestras de carbón de piña de *agave angustifolia* obtenidos a distintas temperaturas.

Adicionalmente a los difractogramas, se calculó el tamaño de cristal de estas muestras de carbón de piña de *agave angustifolia* y los resultados fueron que Cp 500-30 posee un grado de amorfización que impide determinar tamaño de cristal, Cp 650-18 posee cristal de tamaño de 1.05 nm, Cp 700-25 1.1 nm y finalmente, Cp 900-21 1.25 nm, lo cual indica que el tamaño de cristal incrementa con el aumento en la temperatura de obtención del carbón, siendo este resultado consistente reportado por trabajos previos ^[140].

Los materiales de carbón se analizaron también por espectroscopía Raman como parte de la caracterización estructural. En la Figura 39 se presentan los espectros Raman para los materiales de carbón obtenidos a partir de piña de *agave angustifolia* a diferentes temperaturas.

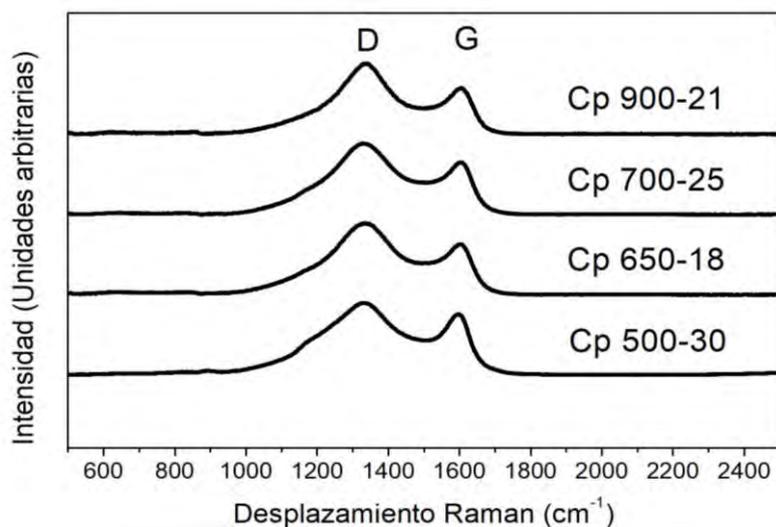


Figura 39. Espectros Raman de carbonos de piña de *agave angustifolia* obtenidos mediante pirólisis solar a diferentes temperaturas.

En el espectro Raman de estas muestras se observa la presencia de los modos vibracionales D y G en valores cercanos a 1330 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} , respectivamente. Existe una evolución en la intensidad de los picos D y G, en la cual el pico D incrementa su intensidad con respecto a G, además de volverse más estrecho y definido a medida que la temperatura de pirólisis se eleva, indicando que los carbones se tornan menos amorfos, esto se corrobora analizando el cambio en el cociente de la intensidad de estos dos modos vibracionales (Tabla 14). Es posible apreciar que con el aumento de la temperatura el cociente $I(D)/I(G)$ incrementa, lo cual es un indicativo de que ocurren cambios estructurales ^[111].

Tabla 14. Posición de picos D y G y cociente $I(D)/I(G)$ de carbones de piña de *agave angustifolia* obtenidos a distinta temperatura.

Carbón	Posición de pico (cm^{-1})		$I(D)/I(G)$
	Pico D	Pico G	
Cp 500-30	1325	1597	1.18
Cp 650-18	1335	1602	1.35
Cp 700-25	1327	1601	1.37
Cp 900-21	1342	1605	1.51

Al no aparecer picos secundarios y el pico G mostrarse en valores cercanos a 1600 cm^{-1} , se afirma que los carbones se encuentran en segunda etapa de amorfización. En esta etapa de amorfización, entre mayor sea el cociente $I(D)/I(G)$ más grafitizado se encuentra el carbón. La muestra con el cociente más bajo es Cp 500-30, seguida de Cp 650-18, Cp 700-25 y finalmente, el cociente más alto corresponde a Cp 900-21, lo cual confirma que en la pirólisis solar se obtienen carbones con mayor grado de grafitización conforme la temperatura de residencia incrementa.

Se llevó a cabo un estudio por fisisorción de nitrógeno en los materiales de carbón obtenidos de la piña de *agave angustifolia* a diferentes temperaturas. En la Figura 40 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno obtenidas de dichos materiales. Se puede observar que estas isotermas son del tipo IVa en la clasificación de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC por sus siglas en inglés) del año 2015, las cuales se presentan en sólidos mesoporosos y se caracterizan por presentar ciclos de histéresis.

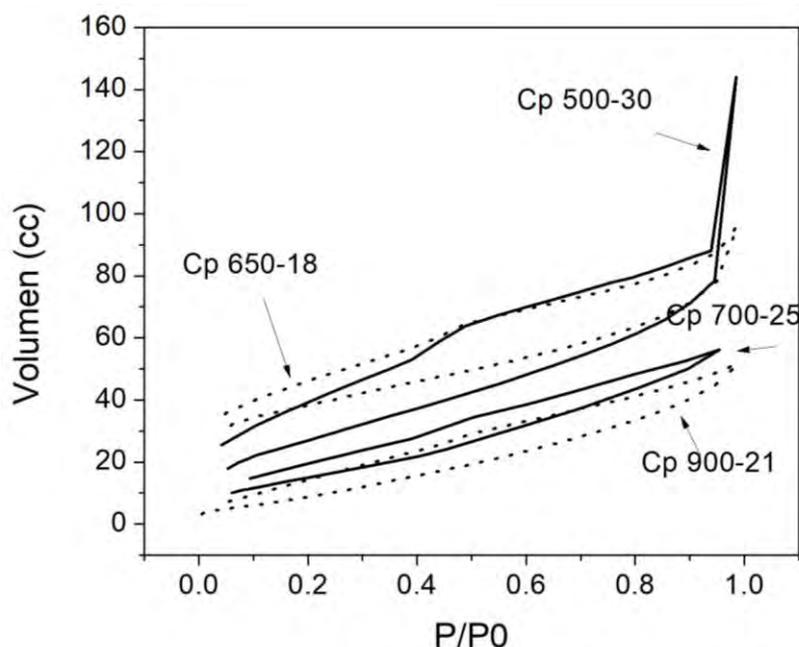


Figura 40. Isotermas de adsorción de nitrógeno de carbones de piña de *agave angustifolia* obtenidos a distinta temperatura.

A partir de estas isotermas se determinaron las áreas superficiales utilizando el modelo BET y DFT, este último también permitió conocer el volumen del poro. En la Tabla 15 se presentan los valores obtenidos. Se observa a partir de estos datos, que estos carbones tienen superficies más grandes al pirolizar la biomasa a temperaturas menores a 700°C, siendo Cp 650-18 el material con mayor superficie en este grupo. Así mismo, se aprecia que los carbones obtenidos a menos de 700°C poseen mayor volumen de poro que aquellos obtenidos a mayor temperatura.

Tabla 15. Área superficial y volumen de poros de muestras de carbón de piña de *agave angustifolia* obtenidas a distintas temperaturas.

Carbón	Superficie modelo BET (m ² /g)	Superficie modelo DFT (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)
Cp 500-30	103.318	96.742	0.127
Cp 650-18	129.199	120.182	0.125
Cp 700-25	59.534	43.723	0.076
Cp 900-21	40.467	33.282	0.071

Mediante microscopía electrónica de barrido, se visualizó la estructura de la superficie de los carbones obtenidos mediante pirólisis solar. En la Figura 41 se muestran las imágenes obtenidas donde se puede observar una morfología de placas. A diferencia de la biomasa, los materiales de carbón obtenidos no presentan los pliegues observados en la Figura 31 (figura de la biomasa). Las formas semicirculares que podían apreciarse en la biomasa solo se presentan en el carbón que se obtuvo a

500°C. En todos los demás se tiene la ausencia de esta característica, lo que indica que la morfología cambia cuando la temperatura de pirólisis se incrementa. Tan es así, que las placas observadas se vuelven más delgadas al aumentar la temperatura.

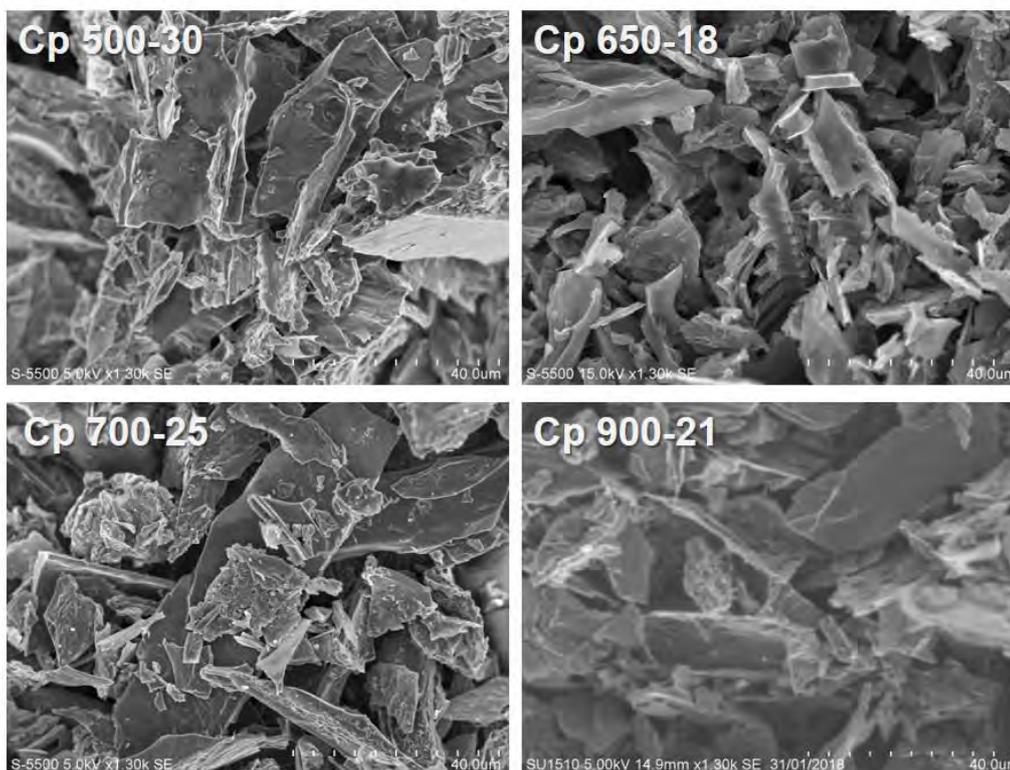


Figura 41. Imágenes de espectroscopía electrónica de barrido a 1300X de muestras de carbón de piña de *agave angustifolia* obtenidas a distintas temperaturas.

B.Composición química

En los resultados de espectrometría de dispersión energética de estas muestras (Tabla 16) se observa la tendencia para los átomos de carbono de encontrarse en mayor proporción en carbones obtenidos a temperaturas más altas, partiendo de un valor inicial en la biomasa de 44.39% sube a 90.31%, 91.36%, 91.93% y 94.64% en Cp 500-30, Cp 650-18, Cp 700-25 y Cp 900-21, respectivamente. Por el contrario, el contenido de oxígeno disminuye a medida que la temperatura incrementa, es decir, comenzando de 53.84% en la biomasa disminuye a 9.69% en Cp 500-30, 8.64% en Cp 650-18, 8.07% en Cp 700-25 y finalmente la muestra con contenido más bajo es Cp 900-21 con 5.36%. Los datos anteriormente mencionados, corroboran la tendencia directamente proporcional entre el contenido atómico de carbono con la temperatura de pirólisis, además de otra tendencia inversamente proporcional entre esta temperatura y el contenido atómico de oxígeno [141].

Tabla 16. Composición química de carbones de piña de *agave angustifolia* obtenidos a distintas temperaturas.

Carbón	Análisis elemental (%)					EDS (%)	
	C	H	O	N	S	C	O
Cp 500-30	71.41	1.67	26.92	---	---	90.31	9.69
Cp 650-18	73.42	1.21	25.36	---	---	91.36	8.64
Cp 700-25	76.14	0.88	22.98	---	---	91.93	8.07
Cp 900-21	85.52	0.82	13.66	---	---	94.64	5.36

Los resultados obtenidos por la técnica cuantitativa de análisis elemental, corroboran la tendencia observada por medio de EDS. El contenido de carbono inicial de la biomasa (42.57%) se elevó a 71.41% en el carbón Cp 500-30 y continuó incrementando a medida que la temperatura de pirólisis se eleva, hasta alcanzar el 85.52% en Cp 900-21. Este incremento en el contenido de carbón se ha observado previamente en la obtención de carbones de otras biomásas como madera y pasto, entre otras, y ocurre debido a que con la temperatura se desprenden los componentes volátiles y permanece en el material lo que se conoce como carbón fijado ^[141].

El elemento hidrógeno se encontraba presente en la biomasa representando 5.60% de su masa. Al obtener carbón a 500°C, se observa que este contenido disminuye a 1.67% y su disminución prevalece hasta conformar solo el 0.82% de la masa del carbón obtenido a 900°C (Cp 900-21). La disminución en contenido de hidrógeno que se presenta se debe a que, durante el proceso de pirólisis, los átomos presentes de este elemento en moléculas de celulosa, hemicelulosa y lignina son liberados para la formación de metano e hidrógeno molecular y se favorece a rampas de calentamiento rápidas como en este caso que son mayores a 20°C/min. Sin embargo, para la eliminación total de este elemento se requieren temperaturas muy elevadas debido a que los metales alcalinos presentes en la biomasa que se piroliza inhiben el proceso de formación de hidrógeno molecular ^{[142][143]}.

En el caso del oxígeno, partiendo de un contenido inicial de 51.83% en la biomasa, disminuye a 26.92% en Cp 500-30 y con el aumento de la temperatura continúa disminuyendo hasta 13.66% en Cp 900-21. Esta tendencia, también observada mediante espectrometría de dispersión energética, es debida a las reacciones de formación de monóxido y dióxido de carbono, así como de aceites durante el proceso de obtención de carbón mediante la pirólisis a partir de biomasa lignocelulósica. La celulosa es el componente que mayor contribución tiene en la formación de CO, por su contenido de grupos carbonilos; mientras que la hemicelulosa contribuye mayoritariamente a la formación de CO₂ debido a grupos carboxílicos presentes en

su estructura ^[144]. Finalmente, al igual que en la biomasa, no se detectó presencia de nitrógeno ni azufre en este grupo de carbones.

C. Propiedades electroquímicas

Se llevó a cabo un estudio electroquímico en celdas de 3 electrodos en medio neutro (Na_2SO_4 0.5 M) y ácido (H_2SO_4 0.5 M). En la Figura 42 se muestran los voltamperogramas obtenidos donde se puede observar un perfil rectangular, típico de un proceso capacitivo debido a la formación de la doble capa en la interfaz electrodo-electrolito.

En el medio neutro se observa una mayor corriente para los materiales obtenidos a una temperatura de pirólisis menor (Cp 500-30 y Cp 650-18), mientras que para los materiales de carbón obtenidos a mayores temperaturas (Cp 700-25 y Cp 900-21) se obtiene una corriente específica menor pero una ventana de potencial mayor. Por otro lado, en medio ácido se obtuvieron las mayores corrientes específicas, alrededor de 0.8 A/g para los materiales obtenidos a menores temperaturas de pirólisis (Cp 500-30 y Cp 650-18), debido a que son los materiales con mayores superficies y contenido de oxígeno, lo cual favorece el almacenamiento de energía tanto por el mecanismo de doble capa, como de pseudocapacitancia. A temperaturas mayores de pirólisis, la corriente específica disminuye y aumenta la ventana de potencial al igual que en medio neutro. Cabe mencionar que un proceso faradaico puede apreciarse a potenciales de -0.05V/0.05V para las muestras obtenidas a partir de 650°C (Cp 650-18, Cp 700-25 y Cp 900-21), relacionado con los grupos funcionales oxigenados, los cuales experimentan procesos redox durante el ciclado voltamperométrico. Este proceso fue más evidente para el material obtenido a la mayor temperatura de pirólisis.

El motivo por el cual el proceso pseudocapacitivo se aprecia en mayor medida en carbones obtenidos a temperatura más alta, se puede deber a que Cp 900-21 tiene un área superficial muy pequeña (40.467 m^2/g) con respecto al material donde no se presenta este proceso (Cp 500-30, 103.318 m^2/g), por lo cual la contribución de la doble capa a la capacitancia disminuye e incrementa la contribución debida a los procesos pseudocapacitivos del oxígeno. El oxígeno presente en las muestras genera intercambios de carga en la interfase electrodo-electrolito, lo cual provoca la aparición de los procesos farádicos en el voltamperograma ^[145]. A pesar de que el contenido de oxígeno también disminuye con la temperatura de obtención del material, la superficie específica disminuye en mayor medida, por lo que el efecto ocasionado por el oxígeno anteriormente mencionado cobra mayor relevancia en el almacenamiento de energía.

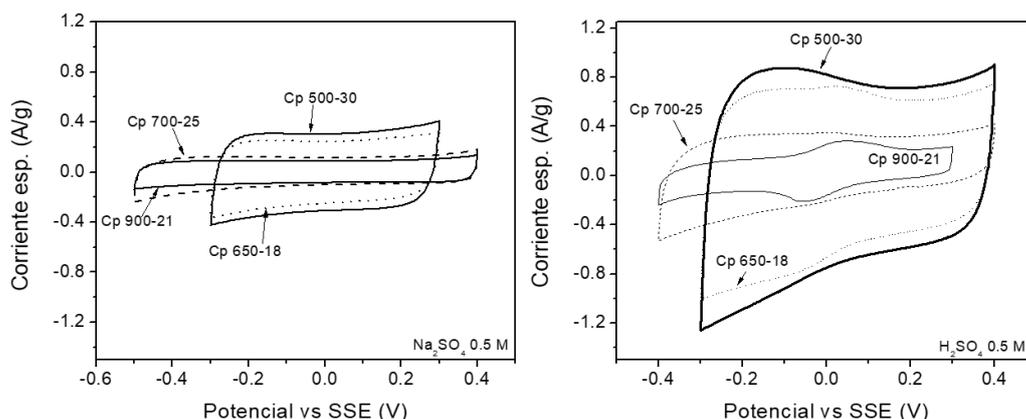


Figura 42. Voltamperogramas a 20 mV/s en Na_2SO_4 0.5M y H_2SO_4 0.5 M de muestras de carbón de piña de *agave angustifolia* obtenidas a distintas temperaturas.

Estos de carbones de piña de *agave angustifolia* exhiben valores de capacitancia más altos a velocidades de barrido más lentas (Figura 43), alcanzando 18.02 F/g en sulfato de sodio y 44.72 F/g en ácido sulfúrico para el carbón obtenido a la menor temperatura de pirólisis (Cp 500-30). Por otra parte, el carbón obtenido con la mayor temperatura de pirólisis (Cp 900-21) exhibe la menor capacitancia, de 5.21 F/g en electrolito neutro y 8.57 F/g en electrolito ácido. Esto corrobora la relación inversamente proporcional entre la capacitancia y la temperatura de pirólisis de los materiales, debido al efecto del área superficial obtenida, la presencia de grupos funcionales oxigenados y el grado de grafitización de los carbones.

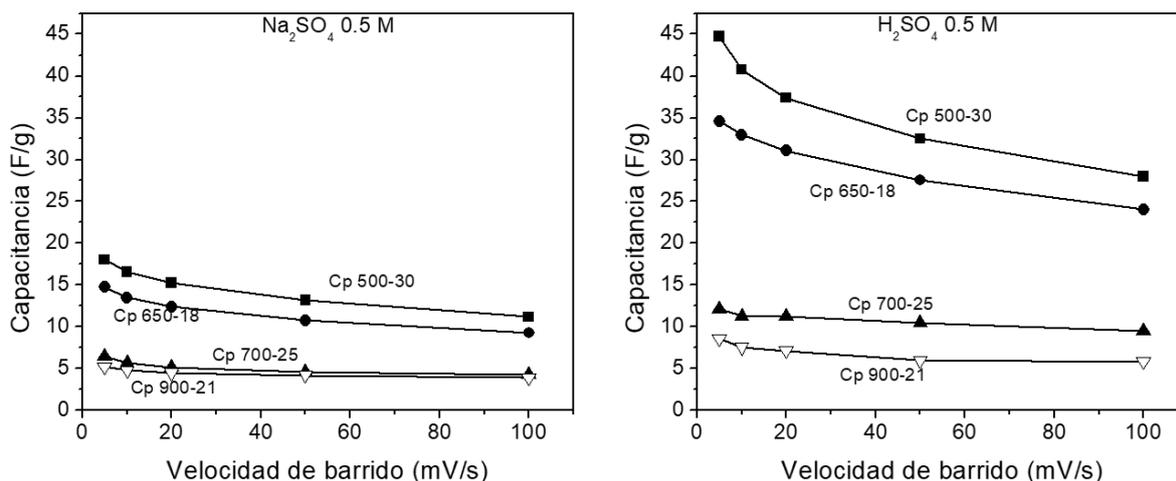


Figura 43. Capacitancia en función de velocidad de barrido de muestras de carbón de piña de *agave angustifolia* obtenidas a distintas temperaturas.

4.1.2 Análisis de la hoja de agave

4.1.2.1 Análisis de biomasa

En esta sección se muestran los resultados de los análisis fisicoquímicos realizados en la biomasa de hoja de *agave angustifolia*.

En la Figura 44 se muestra el termograma obtenido a partir del análisis termogravimétrico llevado a cabo de una muestra de la hoja de *agave angustifolia*. Dicho análisis se llevó a cabo en atmósfera inerte de nitrógeno para tener una aproximación del contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina. En este termograma se puede observar que por debajo de los 200°C que ocurren dos pérdidas de masa, apreciables como picos en la línea de la derivada. Estas contribuciones corresponden a 4.45% y 6.27%, sumando 10.72% y ocurren debido a la remoción de alcoholes y agua.

Posteriormente a la eliminación de alcoholes y agua, se observa un pico más en la derivada que ocurre a temperaturas comprendidas de 200°C hasta aproximadamente 350°C y está relacionado a una pérdida de masa de 44.27%, la cual se debe principalmente a la degradación de la celulosa, lo cual explica que la pérdida sea tan grande, ya que la celulosa es el componente más abundante de la biomasa. Al incrementar la temperatura hasta 480°C, se degrada el 11.12% de la muestra debido a descomposición de hemicelulosa y principalmente lignina [122]. A los 700°C ocurre una degradación adicional, la cual se debe a descomposición termoquímica de hemicelulosa y finalmente, a los 800°C permanece un residuo de 26.97%. Por lo anterior, se puede afirmar que la biomasa de hoja de *agave angustifolia* tiene mayor contenido de celulosa y menor de lignina que los determinador para la biomasa de piña de *agave angustifolia*. Se ha comprobado en trabajo previo que la hoja de *agave tequilana Weber* (agave azul) también contiene mayor cantidad de celulosa que la piña de esa planta [146].

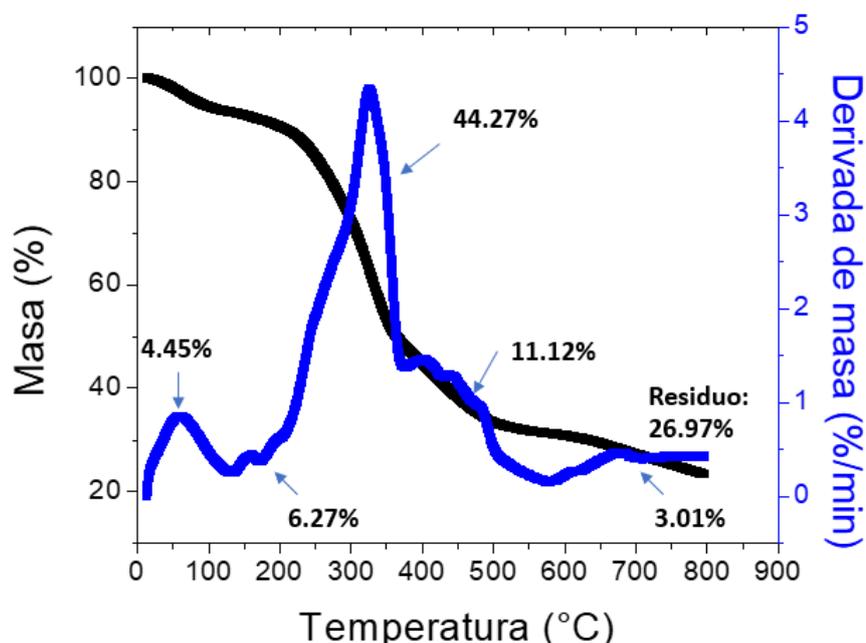


Figura 44. Termograma en atmósfera de nitrógeno de hoja de *agave angustifolia*.

Para eliminar la materia orgánica de la biomasa y cuantificar el contenido de cenizas, se realizó un análisis termogravimétrico a una muestra de hoja de *agave angustifolia* en atmósfera de oxígeno. El termograma obtenido por medio de este análisis es mostrado en Figura 45. Se puede observar la degradación termoquímica de la celulosa, hemicelulosa y lignina en dos importantes picos de la derivada que se presentan a 300°C (49.17%) y 450°C (31.98%). Al alcanzar la temperatura de 650°C, es posible determinar el contenido inorgánico, el cual en este caso fue de 9.31%. Al comparar el contenido de materia inorgánica de estas biomásas de *agave angustifolia*, se puede afirmar que el de la hoja (9.31%) es mayor que el de la piña (3.91%).

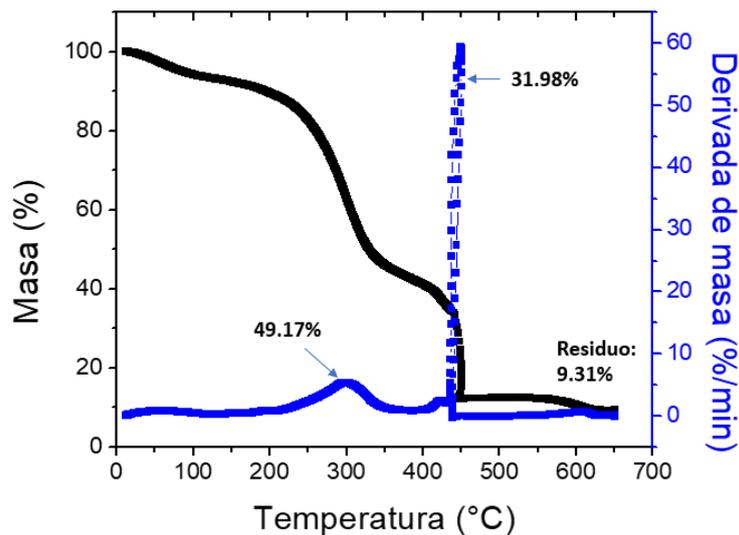


Figura 45. Termograma en atmósfera de oxígeno de hoja de *agave angustifolia*.

Una vez cuantificada la porción inorgánica de la biomasa de hoja de *agave angustifolia*, se llevó a cabo un análisis por difracción de rayos X con la finalidad de conocer las fases cristalinas presentes. El difractograma obtenido se muestra en Figura 46, en el cual se puede detectar la presencia de carbonato de calcio (01-072-1937), así como sulfato de calcio, magnesio y de potasio (00-020-0866). Al comparar la composición química de la porción inorgánica de la hoja y piña de *agave angustifolia*, se puede apreciar que ambas presentan compuestos calcificados, sin embargo, en la piña no se detectó la presencia de sulfatos.

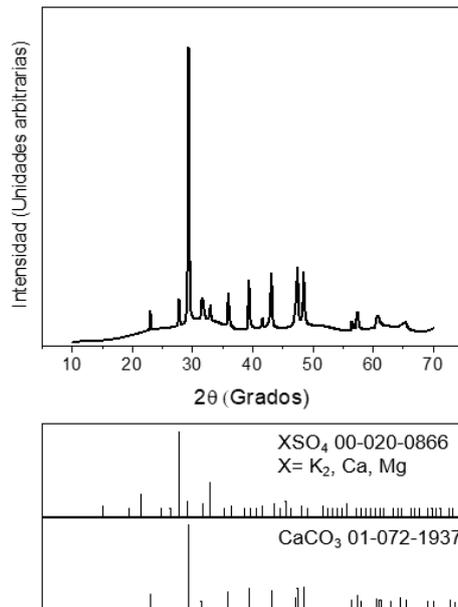


Figura 46. Difractograma de rayos X de cenizas de hoja de *agave angustifolia*.

Las hojas de *agave angustifolia* o espadín se analizaron por microscopía electrónica de barrido, para conocer su microestructura y poder monitorear los cambios durante el proceso de carbonización. En la Figura 47 se pueden apreciar dos imágenes de la biomasa con diferentes microscopios electrónicos: a) es una imagen tomada a 100 aumentos, donde se puede apreciar que se compone de fibras de aproximadamente de 800 nm de diámetro con algunos defectos superficiales, y b) es una imagen tomada en el microscopio de alta definición a 1300 aumentos, donde se aprecia que las fibras se componen de láminas aún más pequeñas y placas con espacios entre ellas. A diferencia de la piña (Figura 31), este material no se muestra compuesto por una sola estructura sólida, sino como fibras y placas más pequeñas.

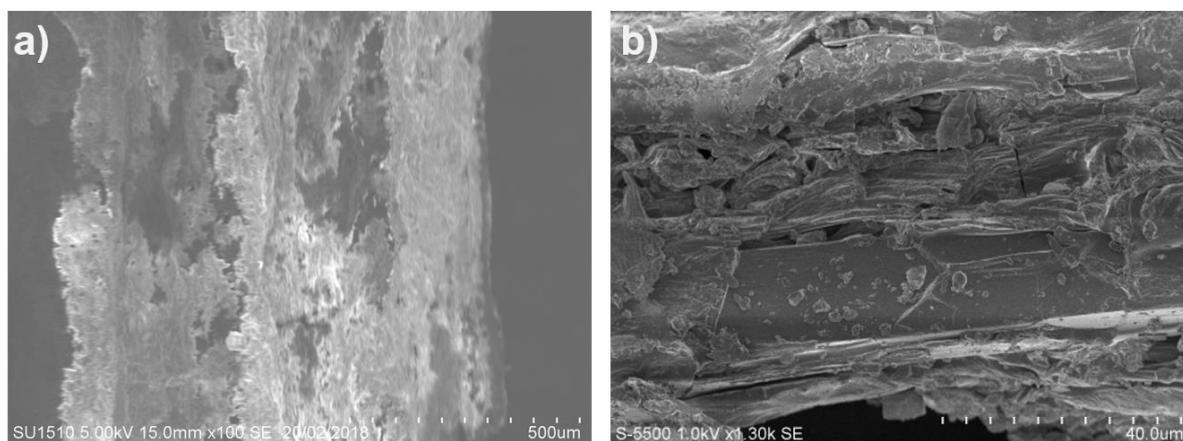


Figura 47. Imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido de hoja de *agave angustifolia*. a) 100X, b) 1300X [75].

La técnica de espectroscopía de dispersión energética se lleva a cabo durante el análisis de la biomasa de hoja de *agave angustifolia* por microscopía electrónica de barrido. Los resultados de esta técnica de análisis semicuantitativa (Tabla 17) revela que los principales componentes no metálicos de esta son oxígeno (27.65%) y carbono (72.01%), representando casi el total de la masa. En cuanto a átomos metálicos, los resultados revelan la presencia de calcio (0.04%), magnesio (0.09%) mismos elementos que fueron detectados también por DRX, además, se encontró la presencia de silicio (0.20%).

Tabla 17. Composición química de hoja de *agave angustifolia*.

	Análisis elemental (%)					EDS (%)				
	C	H	O	N	S	C	O	Ca	Mg	Si
Hoja de <i>agave angustifolia</i>	43.2	5.91	49.98	0.89	---	72.02	27.65	0.04	0.09	0.20

Para cuantificar de manera más confiable los componentes orgánicos que conforman la hoja de *agave angustifolia*, se llevó un análisis elemental. Por medio de este análisis se determinó el contenido de carbono en 43.2%, hidrógeno 5.91%, oxígeno 49.98%, nitrógeno 0.89% y no se detectó la presencia de azufre.

A pesar de las diferencias mencionadas en morfología y contenido de celulosa, hemicelulosa, lignina y cenizas entre las biomásas de hoja y piña de *agave angustifolia*, se puede ver que su composición elemental es muy similar. Considerando los resultados de análisis elemental, la hoja tiene 0.63% más de carbono, 0.31% más de hidrógeno, 1.85% menos de oxígeno, 0.89% más de nitrógeno y ambas biomásas carecen de azufre.

4.1.2.2 Efecto de la rampa de calentamiento

En esta sección se analiza el efecto que produce la rampa de calentamiento del proceso de pirólisis en los materiales de carbón de hoja de *agave angustifolia* obtenidos, para lo cual se comparan dos pares de muestras. El primer par corresponde a materiales de carbón producidos a 450°C, uno con rampa de calentamiento de 8°C/min (Cf 450-8) y el otro con rampa más rápida, de 21°C/min (Cf 450-21). El segundo par se encuentra conformado por las muestras Cf 800-13 y Cf 800-21, las cuales se obtuvieron a temperatura de 800°C con rampas calentamiento de 13°C/min y 24°C/min.

Estas cuatro muestras de carbón se lavaron con una solución 5 M de HCl posterior a la pirólisis para remover las cenizas presentes. Esta eliminación de las cenizas permite conocer qué proporción en masa representa la parte orgánica e inorgánica. En la Tabla 18 se presenta precisamente el contenido de cenizas y la parte orgánica

en los carbones obtenidos. Lo que se puede observar es que a temperaturas de pirólisis de 450°C el contenido de cenizas es el mismo en ambas muestras, lo que indica que la rampa de calentamiento a esta temperatura específica no tiene un efecto en la composición de los carbones. Sin embargo, cuando la temperatura de residencia o pirólisis corresponde a 800°C, la rampa de calentamiento rápida tiene un ligero efecto que favorece el porcentaje de cenizas con respecto a un proceso llevado a rampa más lenta, esto debido posiblemente a que rampas de calentamiento más altas favorecen la producción de aceites, mientras que las lentas favorecen la producción de carbón [147].

Tabla 18. Determinación de contenido orgánico y cenizas en muestras de carbón de hoja de *agave angustifolia* obtenidos a distintas rampas de calentamiento.

Carbón	Contenido orgánico (%)	Cenizas (%)
Cf 450-8	68.32	31.68
Cf 450-21	68.35	31.65
Cf 800-13	72.75	27.25
Cf 800-21	68.77	31.23

A. Propiedades estructurales

Se llevó a cabo análisis por difracción de rayos X para conocer el efecto de la rampa de calentamiento en la grafitización del carbón. En Figura 48, se muestran los difractogramas de rayos X de los dos pares de muestras analizadas en esta sección. Se puede apreciar la presencia de dos picos principales, los cuales se muestran en valores de 2θ cercanos a 25° y 45°, identificados como (002) y (100) respectivamente, los cuales son correspondientes al grafito presente en las muestras.

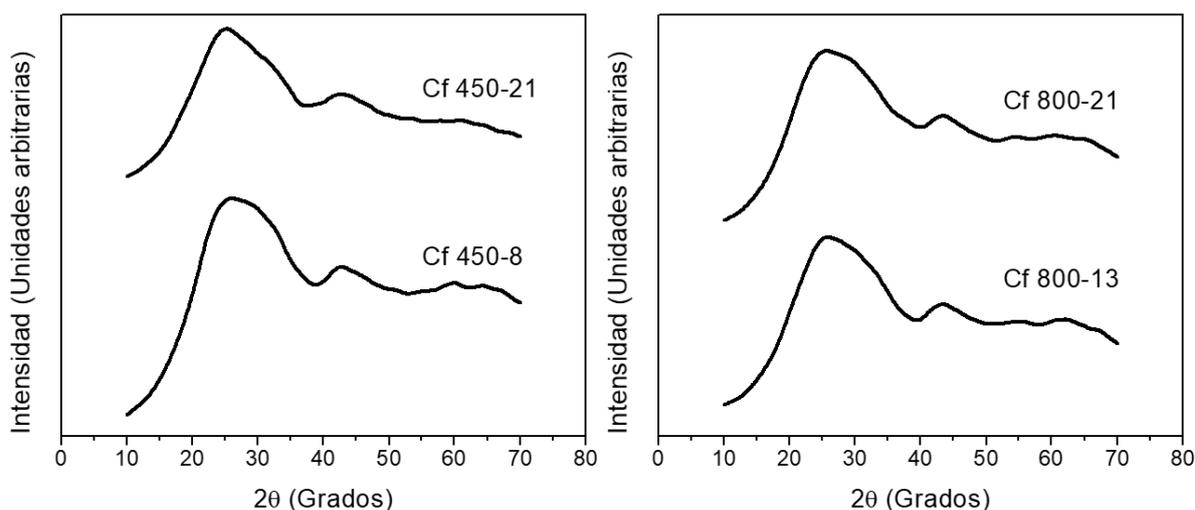


Figura 48. Difractogramas de rayos X de muestras de carbón de hoja de *agave angustifolia* obtenidos con distintas rampas de calentamiento.

Mientras que los difractogramas de Cf 800-13 y Cf 800-24 muestran gran similitud, resultando casi superponibles, puede observarse que la respuesta (002) difiere en la muestra Cf 450-8 con respecto a Cf 450-2, así mismo, la respuesta de (100) se muestra más definida en la muestra obtenida con menor rampa de calentamiento, lo que es un indicativo de una diferencia en la estructura. Debido a que estos carbones no se encuentran lo suficientemente grafitizados, no fue posible determinar un tamaño de cristal en las muestras, por lo tanto, para complementar estos resultados se procedió a realizar análisis por espectroscopía Raman, el cual también revela el grado de grafitización de los carbones.

De manera complementaria al análisis por difracción de rayos X, los dos pares de muestras fueron analizados por espectroscopia Raman y los espectros son mostrados en Figura 49. En esta figura pueden observarse los modos vibracionales D y G, los cuales son característicos de los materiales de carbón, además de estas respuestas no se observa alguna otra secundaria.

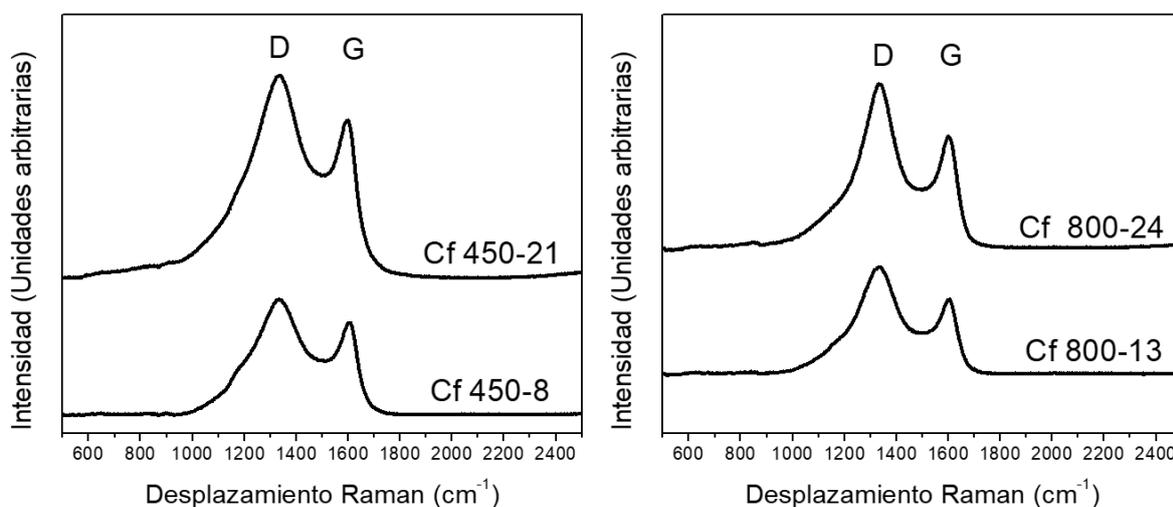


Figura 49. Espectros Raman de muestras de carbón de hoja de *agave angustifolia* obtenidos con distintas rampas de calentamiento.

En la Tabla 19, se puede apreciar que en ambos pares de muestras el pico del modo vibracional G se ubica en valores muy cercanos a los 1600 cm^{-1} y cocientes $I(D)/I(G)$ entre 1.2 y 1.5, lo cual es indicativo que las 4 muestras se encuentran en la segunda etapa de amorfización, es decir, hasta el 20% de sus átomos de carbón poseen hibridación sp^3 y se encuentran en la transición entre grafito nanocristalino y carbón amorfo^[111]. Al encontrarse en esta etapa de amorfización, valores de $I(D)/I(G)$ más cercanos a cero indican que la muestra es más amorfa, en caso contrario, valores altos indican que el material está más grafitizado.

Tabla 19. Posición de picos D y G y cociente I(D)/I(G) de carbones de hoja de *agave angustifolia* obtenidos con distinta rampa de calentamiento.

Carbón	Posición de pico (cm ⁻¹)		I(D)/I(G)
	Pico D	Pico G	
Cf 450-8	1332	1603	1.25
Cf 450-21	1342	1598	1.27
Cf 800-13	1334	1601	1.42
Cf 800-24	1338	1599	1.46

Se observa que, en ambos pares de muestras, el cociente I(D)/(G) es ligeramente mayor en el material obtenido con mayor rampa de calentamiento, lo cual indica que la rampa de calentamiento favorece sutilmente el grado de grafitización en estos materiales.

Se determinó el área superficial y las propiedades de porosidad de estos cuatro materiales de carbón como parte de la caracterización del efecto de la rampa de calentamiento en sus propiedades estructurales. En la Figura 50 se muestran las isothermas de adsorción de nitrógeno, donde se puede observar que las isothermas son del Tipo IVa que corresponden a sólidos mesoporosos. De igual manera que las isothermas de los carbones de piña de *agave angustifolia*, estos presentan histéresis a presión baja.

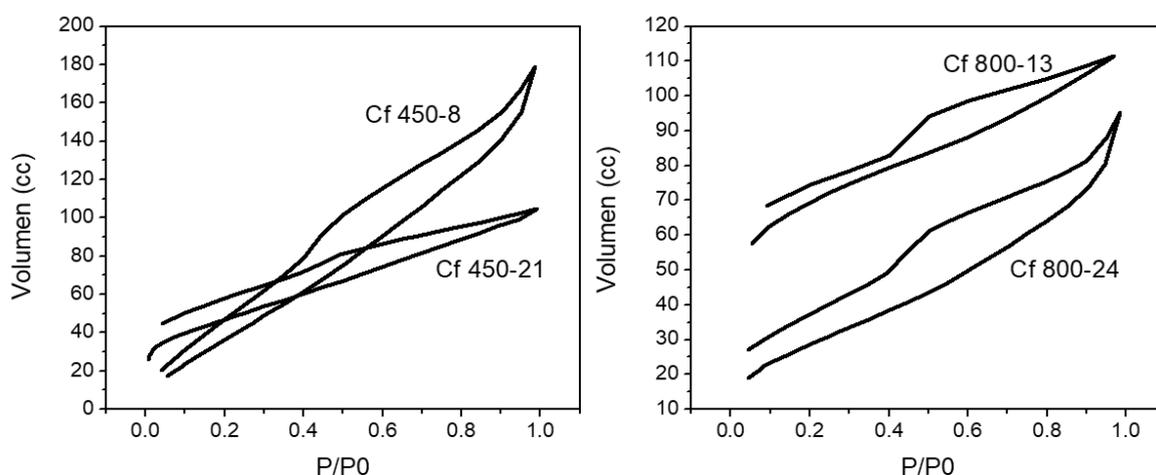


Figura 50. Isothermas de adsorción de nitrógeno de carbones de hoja de *agave angustifolia* obtenidos con distinta rampa de calentamiento.

A partir de estas isothermas se calculó el área mediante el modelo BET y DFT, así mismo, este último modelo también fue utilizado para determinar el volumen de poro,

tal como se describe en la metodología (3.3.4). En la Tabla 20 se presentan los resultados de todos estos cálculos, donde se puede observar una tendencia inversamente proporcional entre las áreas superficiales de los carbones obtenidos mediante pirólisis solar y la rampa de calentamiento empleada durante su obtención. Es decir, al utilizar rampas de calentamiento más lentas para producción de carbón de hoja de *agave angustifolia*, se producen materiales con mayor superficie. En trabajos previos, se ha encontrado que la producción de carbón a partir de canola (*brassica napus*) a temperaturas de 450-500°C con rampas de calentamiento de 5°C/min produce materiales con menor superficie que aquellos obtenidos con rampa de 20°C/min, así mismo, los materiales obtenidos a 650-700°C tienen mayor superficie al obtenerse con rampa de calentamiento de 20°C/min que con rampa de 5°C/min [148]. Así mismo, en este caso la rampa de calentamiento lenta favorece mayores volúmenes de poro, se ha encontrado previamente que puede existir un punto óptimo de rampa de calentamiento para obtener el volumen de poro más grande [149]. Estas tendencias son contrarias a las observadas en la obtención de carbón de piña de *agave angustifolia*, lo cual se puede deber a las diferencias en el contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina de estos materiales. Como se mencionó anteriormente, la biomasa de la hoja contiene mayor cantidad de celulosa que la biomasa de la piña de *agave angustifolia*.

Tabla 20. Área superficial y volumen de poros de muestras de carbón de hoja de *agave angustifolia* obtenidas con distintas rampas de calentamiento.

Carbón	Superficie modelo BET (m²/g)	Superficie modelo DFT (m²/g)	Volumen de poro (cm³/g)
Cf 450-8	179.520	123.662	0.244
Cf 450-21	168.729	119.982	0.084
Cf 800-13	164.240	140.692	0.143
Cf 800-24	106.747	96.969	0.127

En ambos pares de muestras se observa una tendencia inversamente proporcional entre la rampa de calentamiento y la superficie, tanto total como de microporo, por lo que los materiales obtenidos con rampa de calentamiento más lenta tienden a tener mayores superficies.

Las cuatro muestras de carbón fueron analizadas por microscopía electrónica de barrido de alta resolución y en la Figura 51 se pueden apreciar las imágenes obtenidas a 1300 aumentos (igual que para la Figura 47, de la biomasa correspondiente). Se observa que la morfología de los carbones obtenidos a 450°C es más fibrosa que la de aquellos obtenidos a 800°C, así mismo, pueden observarse algunos poros en los materiales, especialmente en Cp 800-13, el cual se ve más poro que su contraparte

obtenido con rampa de calentamiento rápida (Cp 800-24). Ambas muestras obtenidas a 450°C muestran partículas de tamaños similares.

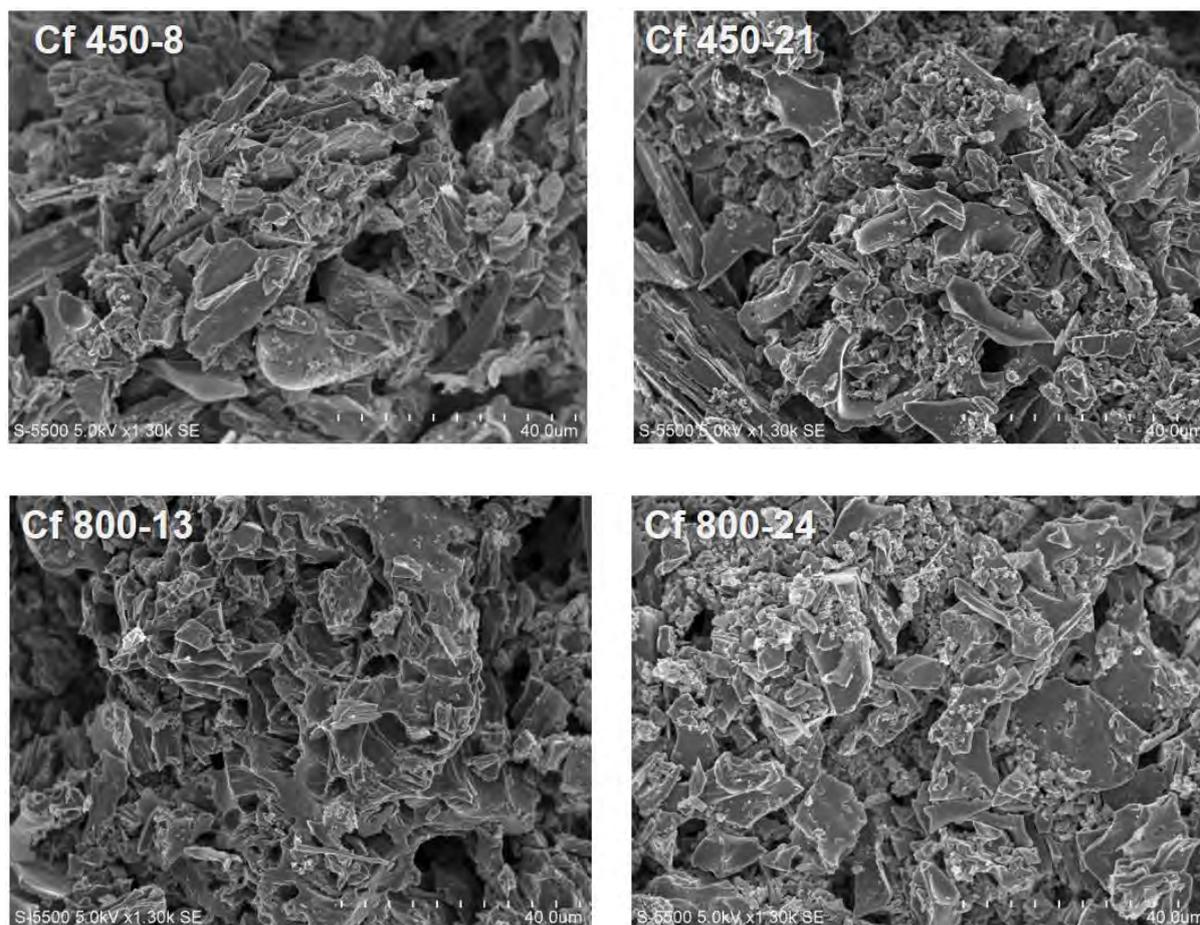


Figura 51. Imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido electrónico de carbones de hoja de *agave angustifolia* obtenidos a distintas rampas de calentamiento.

B.Composición química

Mediante la técnica de espectroscopía de dispersión energética, acoplada a la técnica de microscopía electrónica de barrido, se determinó de forma semicuantitativa la composición química de las muestras de carbón (Tabla 21). Analizando el contenido de C y O, se observa que Cf 450-8 contiene 81.09% de carbono y 18.91% de oxígeno, mientras que Cf 450-21 contiene 87.40% y 12.60% de oxígeno, por lo que a esta temperatura la rampa de rápida favorece el contenido de carbono y a disminuir el contenido de oxígeno. Comparando las muestras obtenidas a 800°C se observa que Cf 800-13 tiene mayor contenido de carbón (91.97%) que Cf 800-24 (88.67%), mientras que con el oxígeno ocurre lo contrario, es decir, la muestra obtenida con rampa de calentamiento más lenta (Cf 800-13) contiene menos oxígeno (8.03%) que la muestra obtenida con rampa de calentamiento más rápida (11.3%, Cf 800-24).

Por lo anterior, se puede afirmar que los resultados obtenidos por espectrometría de dispersión energética indican que las muestras de carbón obtenidas con rampas de

calentamiento más lentas a temperaturas de 450°C contienen menor cantidad de carbono y más de oxígeno. Por otra parte, al obtener los materiales a temperaturas de 800°C, la tendencia se invierte, es decir, la rampa de calentamiento lenta favorece el contenido de carbono y disminuye el de oxígeno. Al comparar estos resultados, con los obtenidos en carbones de piña de *agave angustifolia*, se observa que se repiten las tendencias. Los carbones de agave obtenidos a temperaturas de 450-500°C con rampas de calentamiento más lentas contienen mayor cantidad de oxígeno, por otra parte, cuando la temperatura de obtención se encuentra en el rango 700-800°C las rampas rápidas favorecen el contenido de oxígeno.

Tabla 21. Composición química de los carbones de hoja de *agave angustifolia* obtenidos con distintas rampas de calentamiento.

Carbón	Análisis elemental (%)					EDS (%)	
	C	H	O	N	S	C	O
Cf 450-8	70.45	1.41	28.14	---	---	81.09	18.91
Cf 450-21	71.14	1.90	26.91	---	0.05	87.40	12.60
Cf 800-13	74.98	0.87	24.03	---	0.12	91.97	8.03
Cf 800-24	74.75	0.94	24.19	---	0.12	88.67	11.33

Se utilizó la técnica de caracterización de análisis elemental para validar los resultados semicuantitativos obtenidos anteriormente por EDS. Los resultados del análisis elemental indican que, a temperatura de pirólisis solar de 450°C, el material obtenido con rampa lenta (Cf 450-8) contiene 70.45% de carbono, 1.41% de hidrógeno y 28.14% de oxígeno, el carbón que se obtuvo con rampa de calentamiento más rápida (Cf 450-21) contiene 71.14% de carbono, 1.90% de hidrógeno, 26.91% de oxígeno y 0.05% de azufre. Por lo anterior se aprecia que la rampa de calentamiento rápida favorece el contenido de carbono y de hidrógeno, pero disminuye el de oxígeno. Entre las muestras obtenidas a 800°C no se observa un cambio sustancial en la composición química, lo cual puede significar que hay poco efecto de la rampa de calentamiento. Cf 800-13 tiene mayor contenido de carbono (74.75%) que Cf 800-24, sin embargo, menor de hidrógeno y oxígeno (0.87% y 24.03%) que Cf 800-24, este último contiene 0.94% y 24.19% de estos elementos. En el caso del azufre, el contenido es el mismo.

Debido a lo anterior, los resultados del análisis elemental coinciden con lo observado por EDS, mostrando las mismas tendencias. Adicionalmente, puede observarse que ocurre el mismo efecto, en la composición química, debido a la rampa de calentamiento en la obtención de carbón por pirólisis solar a partir de hoja y de piña de *agave angustifolia*.

C. Propiedades electroquímicas

En esta sección se muestran los resultados de los análisis electroquímicos, realizados mediante voltametría cíclica en celdas de 3 electrodos. Esta caracterización se llevó a cabo para determinar el efecto de las propiedades fisicoquímicas de los materiales de carbón obtenidos con diferentes rampas de calentamiento en las propiedades de almacenamiento de energía.

En la Figura 52 se presentan los voltamperogramas cíclicos obtenidos para los 4 carbones de hoja de *agave angustifolia* producidos con distintas rampas de calentamiento. Estos voltamperogramas se obtuvieron a velocidad de barrido de 20 mV/s, en un electrolito neutro (Na_2SO_4 0.5 M) y en uno ácido (H_2SO_4 0.5 M). En general, todos los voltamperogramas obtenidos muestran un perfil semi-rectangular, lo cual es característico de un comportamiento capacitivo que revela un mecanismo de almacenamiento de energía correspondiente a la formación de la doble capa en la interfaz electrodo-electrolito.

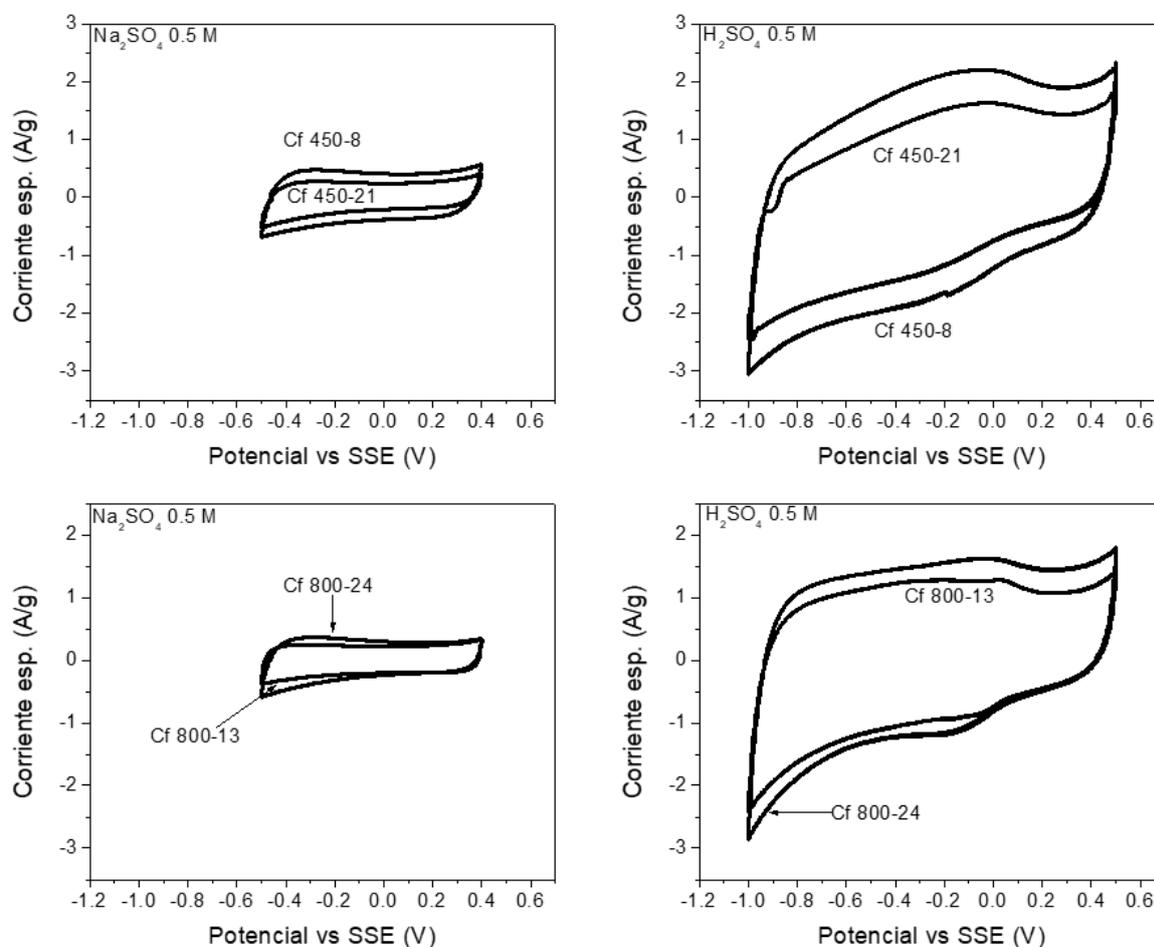


Figura 52. Voltamperogramas a 20 mV/s en Na_2SO_4 0.5 M y H_2SO_4 0.5 M de muestras de carbón de hoja de *agave angustifolia* obtenidas con distintas rampas de calentamiento.

Los voltamperogramas que se obtienen con el electrolito ácido (H_2SO_4 0.5 M) muestran una mayor intensidad de corriente que los obtenidos en el electrolito neutro (Na_2SO_4 0.5 M). Esto demuestra que todos los materiales tienen una mayor capacidad de almacenar energía eléctrica en electrolito ácido, ya que la capacitancia es directamente proporcional a la intensidad de corriente, así mismo, se observa que los voltamperogramas de los materiales obtenidos a 450°C indican que existe mayor resistencia eléctrica en estos carbones, debido a la inclinación que se presenta. Otro efecto que se puede percibir es que la ventana de potencial es más amplia en el electrolito ácido (1.6 V) que en el electrolito neutro (1 V). Además de la mayor corriente observada, se puede detectar un proceso faradaico alrededor de -0.1 V que está relacionado con los procesos pseudocapacitivos de los grupos funcionales oxigenados presentes en los materiales de carbón.

Comparando las muestras por el efecto de la rampa de calentamiento, puede observarse entre las muestras obtenidas a 450°C , Cf 450-8 tiene mayor intensidad de corriente que Cf 450-21, en ambos electrolitos, lo cual ocurre debido al efecto que tiene el área superficial y contenido de oxígeno ^[150]. Los contenidos de Cf 450-8 (179.520 m^2/g y 28.14%, respectivamente) son mayores que en el material Cf 450-21 (168.729 m^2/g y 26.91%). En el caso de los carbones obtenidos a 800°C , se aprecia que Cf 800-24 presenta mayor intensidad de corriente que Cf 800-13

Se llevaron a cabo voltamperometrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido para determinar la influencia de la velocidad en la capacitancia. En la figura 53 se muestran los gráficos obtenidos, donde se puede apreciar que, entre las muestras obtenidas a 450°C , Cf 450-8 es más capacitivo que su contraparte Cf 450-21 en ambos electrolitos, a todas las velocidades de barrido empleadas. Entre las muestras obtenidas a 800°C , Cf 800-24 muestra capacitancias más altas que Cf 800-13, en ambos electrolitos.

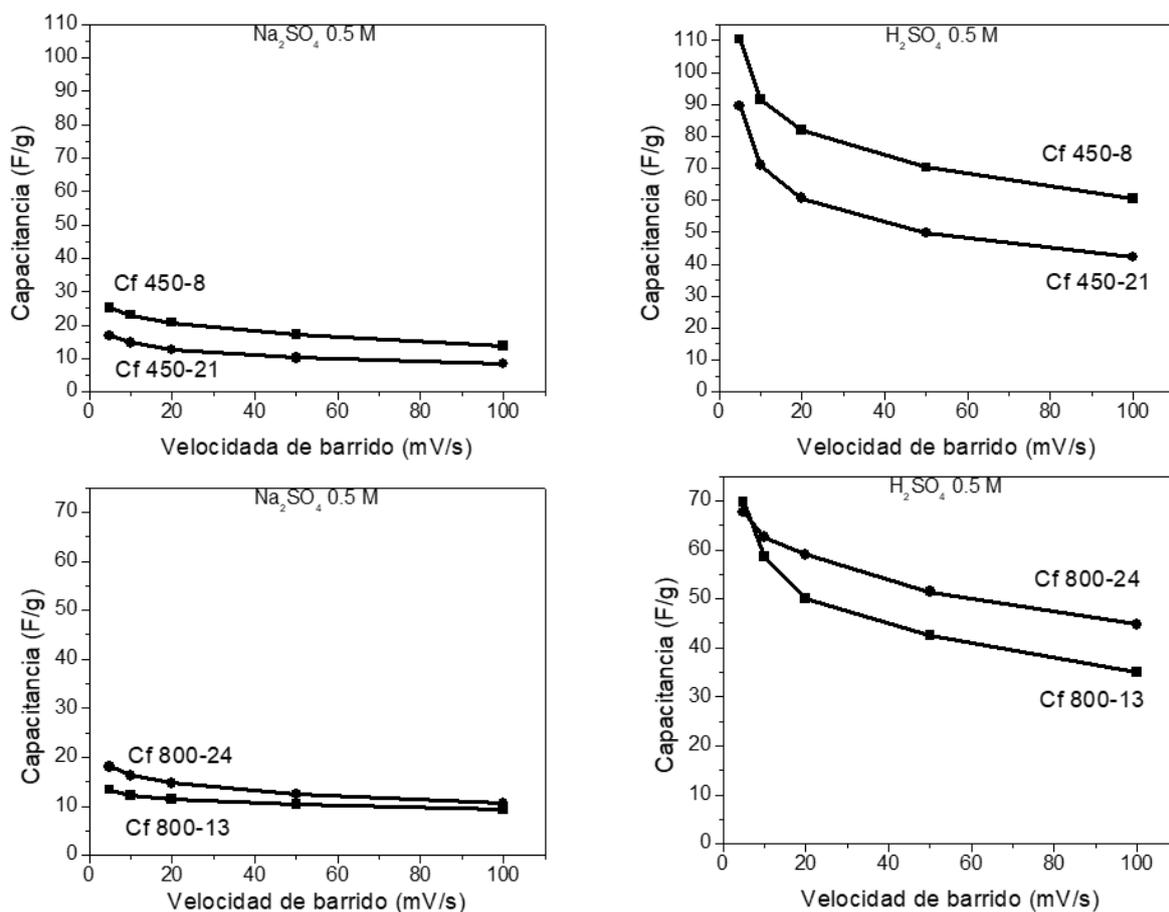


Figura 53. Capacitancia en función de velocidad de barrido de muestras de carbón de hoja de *agave angustifolia* obtenidas con distintas rampas de calentamiento.

Al analizar la influencia de la rampa de calentamiento en la capacitancia de los materiales, se puede notar que, dentro del par de carbones obtenidos a 450°C, el material obtenido con menor rampa de calentamiento (Cf 450-8) tiene mayor capacitancia que el obtenido con rampa más rápida (Cf 450-21). Entre estos materiales existen diferencias en cuanto al grado de grafitización y composición química, sin embargo, la diferencia más notoria es el área superficial, la cual tiene importante influencia en la capacitancia. La superficie de Cf 450-8 corresponde a 179.520 m²/g, mientras que en Cf 450-21 este valor alcanza 168.729 m²/g, es decir, la diferencia entre ambas áreas es del 6.01%.

En el caso de las muestras obtenidas a 800°C, Cf 800-13 tiene mayor área que Cf 800-24 con 164.24 m²/g y 106.747 m²/g, respectivamente. Por otra parte, se puede observar que los contenidos de oxígeno son similares; Cf 800-13 tiene 24.03%, mientras que Cf 800-24 24.19%. Entre estos dos materiales de carbón, el más capacitivo es Cf 800-24 a pesar de tener menor área superficial. Lo anterior podría explicarse por la presencia de poros de paredes de diámetro muy pequeño en Cf 800-13 (el material de mayor superficie), lo cual provocaría una constricción del espacio del que disponen los iones del electrolito, volviendo estos poros inaccesibles,

[151][152][153] es importante mencionar que rampas de calentamiento propician poros de mayor tamaño [129]. Este fenómeno limita la capacidad para formar la doble capa y por lo tanto no toda la superficie se puede utilizar para acumular carga.

4.1.2.3 Efecto de la temperatura de pirólisis

En esta sección se analiza el efecto que tiene la temperatura de pirólisis de la hoja de *agave angustifolia* en las propiedades estructurales y químicas de los carbones obtenidos con rampas de calentamiento similares. Estas muestras son Cf 450-21, Cf 600-26, Cf 800-24, Cf 935-30, Cf 1100-26, Cf 1430-30 y Cf 1564-22, las cuales se obtuvieron a temperaturas de 450°C, 600°C, 800°C, 935°C, 1100°C, 1430°C y 1564°C respectivamente. Estas muestras de carbón al ser recibidas del horno solar se sometieron a un proceso de lavado con HCl 5 M para remover las cenizas. En la Tabla 22 se muestra la porción de ceniza removida de cada muestra.

Tabla 22. Determinación de contenido orgánico y cenizas en muestras de carbón de hoja de *agave angustifolia* obtenidos a distintas rampas de calentamiento.

Carbón	Contenido orgánico (%)	Cenizas (%)
Cf 450-21	68.35	31.65
Cf 600-26	67.63	32.37
Cf 800-24	68.77	31.23
Cf 935-30	68.29	31,71
Cf 1100-26	72.48	27.52
Cf 1430-30	78.46	21.54
Cf 1564-22	71.94	28.06

Cómo se puede apreciar, las cenizas que se separaron de las muestras de carbón representaban el $30 \pm 2.5\%$ en masa de cada material de carbón, sin un claro efecto de la temperatura, debido posiblemente a que parte del contenido inorgánico es removido de la biomasa durante la liberación de aceites. El contenido determinado de sustancias inorgánicas en la biomasa previamente a la pirólisis, determinado por termogravimetría correspondió a 9.3%, por lo cual se puede observar que el contenido de estas sustancias en los materiales de carbón representa una mayor proporción cuantificada en masa, debido a que durante la pirólisis solar una porción de la biomasa se degrada para convertirse en CO y CO₂.

A.Propiedades Estructurales

Para conocer el efecto de la temperatura de pirólisis en el grado de grafitización de los materiales de carbón, se utilizó la técnica de difracción de rayos X en polvo. En la Figura 54 se muestran los difractogramas de estos materiales de carbón obtenidos

de hojas de *agave angustifolia*, donde se pueden apreciar 2 picos característicos de los materiales de carbón a 2θ de 25° y 45° . Estos picos están relacionados con el plano (002) y (100) de la estructura de grafito en los materiales de carbón, los cuales se muestran más intensos y estrechos a medida que la temperatura de pirólisis aumentó, indicando que la temperatura tiene un efecto evidente en el grado de grafitización de los materiales.

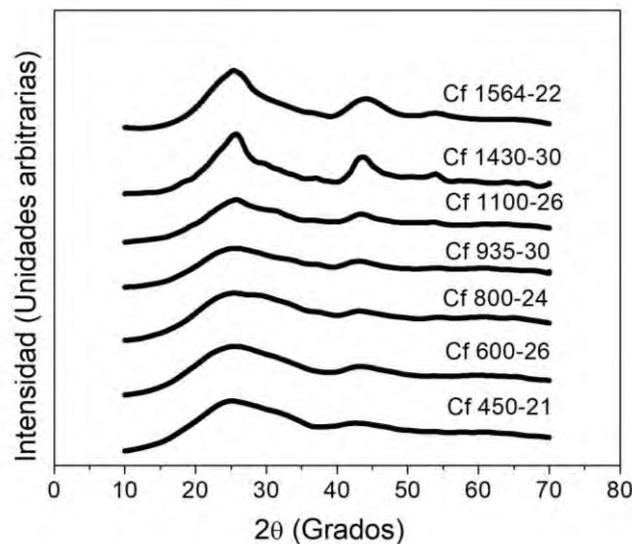


Figura 54. Difractogramas de muestras de carbón obtenidas mediante pirólisis solar a diferentes temperaturas.

En las muestras de carbón obtenidas a menos de 1000°C , el grado de grafitización no fue el suficiente para determinar un tamaño de cristal, es decir, los materiales aún son muy amorfos. Por otra parte, los carbones obtenidos a más de 1000°C presentan un mayor grado de grafitización. El carbón Cf 1100-26 posee cristales de tamaño de 2.3 nm, Cf 1430 de 2.1 nm y finalmente, el carbón Cf 1564-22 posee cristales con un tamaño de 3.5 nm.

Se utilizó la espectroscopía Raman para conocer cómo es que estos materiales de carbón van cambiando de un estado más amorfo a uno más grafitizado con la temperatura, tal como se observó por difracción de rayos X. En la Figura 55 se presentan los espectros Raman obtenidos de los materiales de carbón pirolizados a distintas temperaturas. Se pueden observar los modos vibracionales D y G en todas las muestras con intensidades distintas. Además, se pueden observar desplazamientos del modo vibracional G. Otro cambio importante es la presencia del modo vibracional 2D alrededor de 2700 cm^{-1} , presente en las muestras pirolizadas a temperaturas altas (Cf 1100-26, Cf 1430-30 y Cf 1564). Este modo vibracional un armónico de la banda D, atribuido al desarrollo de la capa de grafeno ^[154].

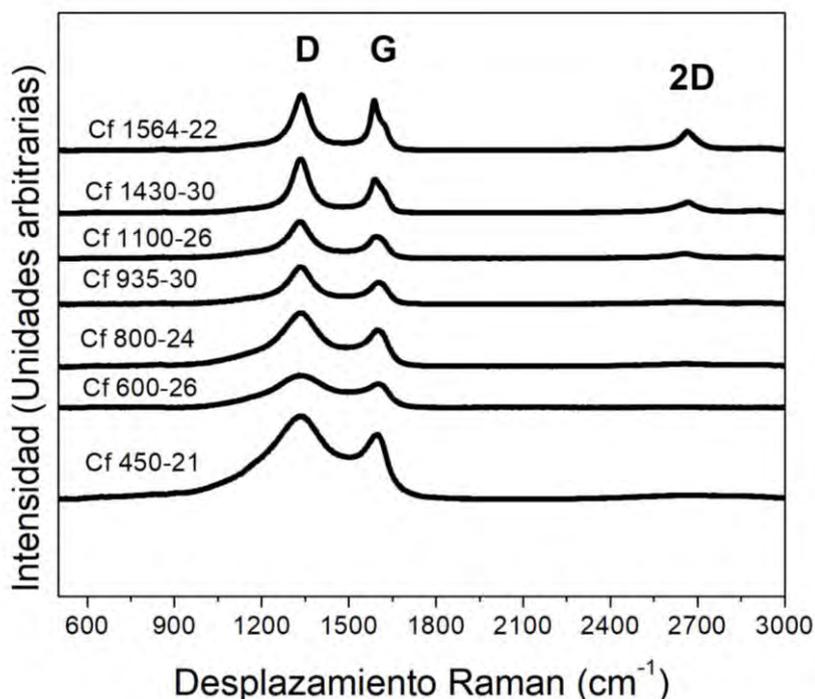


Figura 55. Espectros Raman de carbonos de hoja de *agave angustifolia* obtenidos mediante pirólisis solar a diferentes temperaturas.

En la Tabla 23 se muestran los valores de desplazamiento Raman donde aparecen los modos vibracionales G, así como los cocientes $I(D)/I(G)$ de cada muestra, los cuales indican el grado de amorfización de cada material. En los materiales obtenidos a menos de 1000°C , el modo vibracional G se presenta a valores cercanos a 1600 cm^{-1} , sin la presencia del modo 2D. Lo anterior, significa que estos carbonos se pueden clasificar como carbonos de segunda etapa de amorfización ^[111]. Como se ha mencionado anteriormente, esta segunda etapa de amorfización significa que estos carbonos se encuentran en la brecha entre grafito nanocristalino y carbón amorfo, con hasta 20% de átomos de carbono con hibridación sp^3 . Se puede identificar una tendencia directamente proporcional entre el cociente $I(D)/I(G)$ y la temperatura a la que se obtienen las muestras Cf 450-21, Cf 600-26, Cf 800-24 y finalmente Cf 935-30. Esto se traduce en que, a mayor temperatura de pirólisis, el carbón tiene un mayor nivel de grafitización.

Tabla 23. Posición de picos D y G y cociente I(D)/I(G) de carbones de piña de *agave angustifolia* obtenidos a distinta temperatura.

Carbón	Posición de pico (cm ⁻¹)		I(D)/I(G)	Etapa de amorfización
	Pico D	Pico G		
Cf 450-21	1342	1598	1.28	2 ^{da} etapa
Cf 600-26	1340	1603	1.34	2 ^{da} etapa
Cf 800-24	1338	1599	1.46	2 ^{da} etapa
Cf 935-30	1335	1605	1.70	2 ^{da} etapa
Cf 1100-26	1332	1589	1.71	1 ^{ra} etapa
Cf 1430-30	1333	1590	1.61	1 ^{ra} etapa
Cf 1564-22	1335	1587	1.10	1 ^{ra} etapa

En lo que respecta a las muestras obtenidas a temperaturas mayores de 1000°C, se puede corroborar que presentan el modo vibracional G a valores que rondan los 1590 cm⁻¹, así como el modo vibracional 2D a valores aproximados de 2700 cm⁻¹. El desplazamiento de G, junto con la presencia de 2D, indica que los carbones obtenidos a temperaturas superiores a 1000°C (Cf 1100-26, Cf 1430-30 y Cf 1564-22) se encuentran en la primera etapa de amorfización. Es decir, están en la brecha entre grafito y grafito nanocristalino, es decir, en esta etapa se encuentran grafitos con diferentes tamaños de cristal y con casi la totalidad de átomos de carbono con hibridación sp². En esta etapa de amorfización, entre menor sea el valor de I(D)/I(G), mayor es el grado de grafitización. En este caso, la tendencia en el cociente I(D)/I(G) de las tres muestras, es inversamente proporcional a la temperatura a la que se obtienen, corroborando así lo observado anteriormente por difracción de rayos X, es decir, las muestras obtenidas a mayor temperatura tienen mayor grado de grafitización. Por lo tanto, la muestra de este grupo más amorfa es Cf 450-21 y la de mayor grado de grafitización es Cf 1564-22.

Para determinar el área superficial de estos carbones, se llevó a cabo análisis por fisisorción de nitrógeno, las isothermas obtenidas se muestran en la Figura 56. El tipo de isothermas obtenidas corresponden al tipo IVa de la clasificación de la IUPAC, el cual es propio de adsorbentes sólidos mesoporosos. En las isothermas de los carbones obtenidos a temperaturas superiores a 900°C, se presenta una inclinación a partir de presiones relativas a 0.9, lo cual indica mayor presencia de macroporos que en los carbones obtenidos a menores temperaturas.

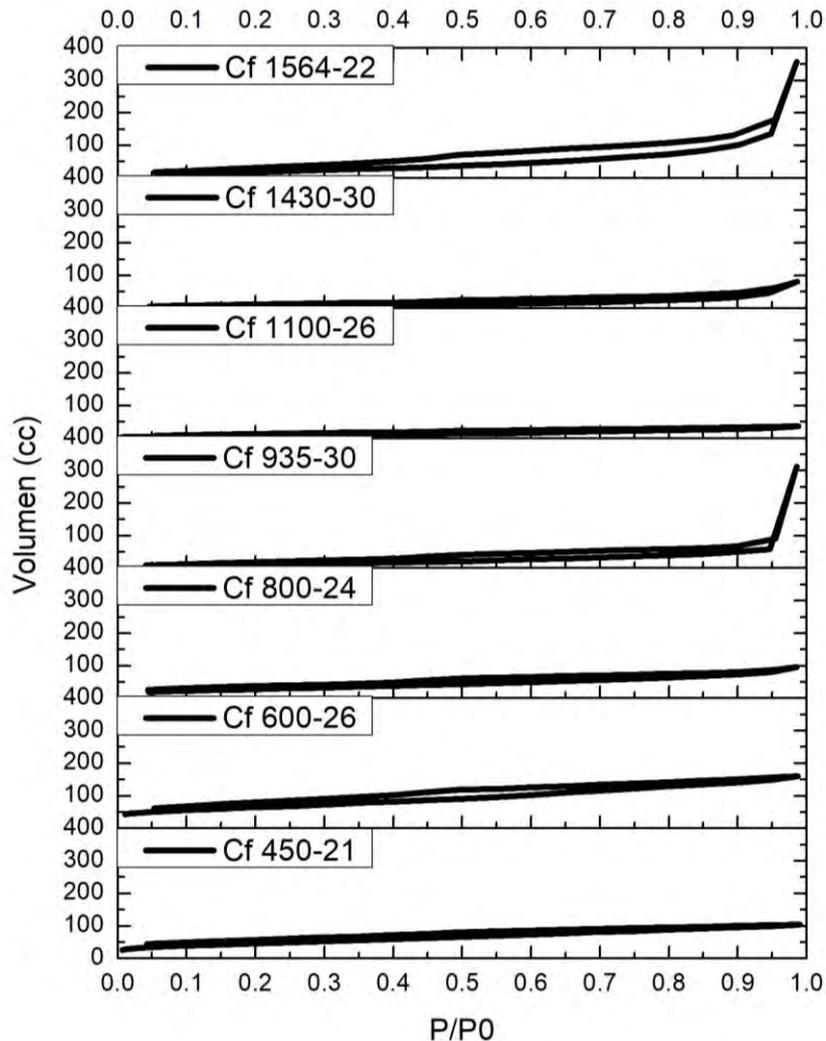


Figura 56. Isothermas de adsorción de nitrógeno de carbones de hoja de *agave angustifolia* obtenidos a distinta temperatura.

En la Tabla 24 se presentan los resultados de los cálculos realizado de las isothermas de adsorción de N_2 para determinar el área superficial y las propiedades de porosidad. Se puede observar que en el carbón obtenido a menor temperatura (Cf 450-21) presenta una superficie DFT de $119.982 \text{ m}^2/\text{g}$, la cual aumenta a $191.198 \text{ m}^2/\text{g}$ al aumentar la temperatura de pirólisis a 600°C (Cf 600-26) y posteriormente al seguir aumentando la temperatura de pirólisis la estructura porosa parece colapsar, obteniendo menores valores de área superficial. Lo anterior indica que la temperatura de pirólisis primeramente favorece la superficie de los materiales hasta alcanzar un punto óptimo. Al llevar a cabo la pirólisis a una temperatura superior a la de este punto, los materiales obtenidos se caracterizarán por tener una superficie menor ^[155]. Relacionando estos resultados con los obtenidos mediante DRX y Raman, se puede observar que los grafitos nanocristalinos (Cf 1100-26, Cf 1430-30 y Cf 1564-22), tienen menor área superficial que los carbones amorfos (Cf 450-21, Cf 600-26 y Cf 800-24).

Tabla 24. Área superficial y volumen de poros de muestras de carbón de hoja de *agave angustifolia* obtenidas mediante pirólisis solar a diferentes temperaturas.

Carbón	Superficie modelo BET (m²/g)	Superficie modelo DFT (m²/g)	Volumen de poro (cm³/g)
Cf 450-21	142.946	119.982	0.084
Cf 600-26	228.913	191.875	0.022
Cf 800-24	106.747	96.969	0.127
Cf 935-30	52.649	47.027	0.131
Cf 1100-26	29.848	29.258	0.050
Cf 1430-30	24.147	28.684	0.090
Cf 1564-22	24.555	26.658	0.083

Se estudió la morfología de los materiales de carbón obtenidos de hoja de *agave angustifolia* mediante microscopía electrónica de barrido. En la Figura 57 se muestran las imágenes obtenidas. Se observa que la muestra Cf 450-21, presenta partículas de mayor tamaño con respecto a las demás muestras, así mismo, se observan poros más grandes que en los otros materiales. La muestra Cf 600-25, obtenida a temperatura 150°C mayor con respecto a Cf 450-21, se compone por partículas de menor tamaño y que muestran una mayor porosidad en la estructura. El material obtenido a 800°C (Cf 800-24) en general presenta tamaños de partículas de tamaño similar a Cf 600-26, pero porosidad de mayor tamaño. Al observar la imagen obtenida del carbón Cf 935-30, se puede apreciar un colapso en la estructura con respecto a las muestras obtenidas a menor temperatura. Las estructuras colapsadas que se mencionan se aprecian en los siguientes carbones obtenidos a temperaturas mayores a 1000°C (Cf 1100-26, Cf 1430-30 y Cf 1564-22), así mismo, con el aumento de la temperatura, posteriormente a un punto donde se alcanza el máximo volumen de poro, el efecto térmico inhibe el desarrollo de poros de mayor volumen ^[155].

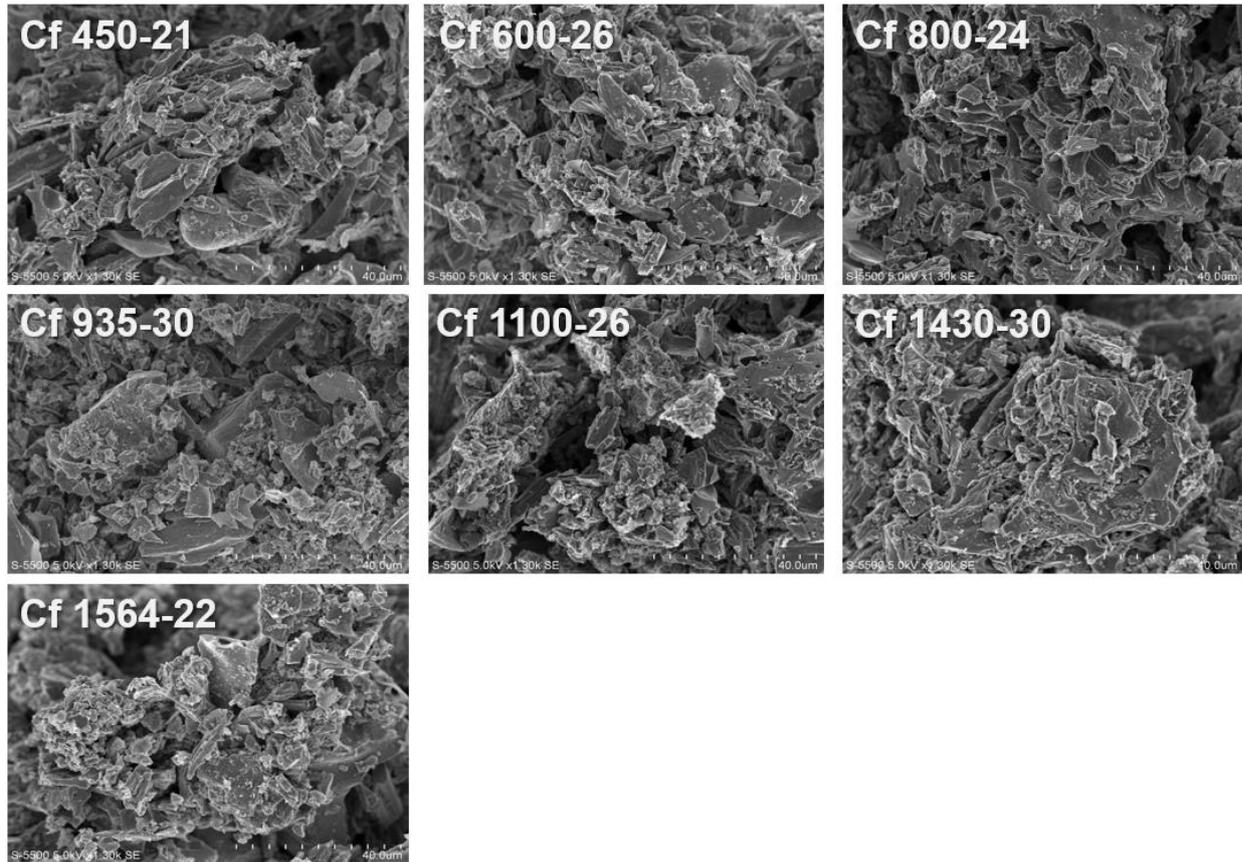


Figura 57. Imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido de muestras de carbón de hoja de *agave angustifolia* a 1300 aumentos.

B.Composición química

La composición química de las muestras de carbón de hoja de *agave angustifolia* estudiadas en esta sección fue determinada semicuantitativamente mediante EDS y cuantitativamente mediante análisis elemental, los resultados de estas técnicas son mostrados en la Tabla 25.

Los datos obtenidos mediante el análisis semicuantitativo de EDS indican que el contenido de carbono en las muestras es directamente proporcional a la temperatura de obtención, es decir, los carbonos de hoja de *agave angustifolia* obtenidos a temperaturas más altas se caracterizan por mayor contenido de carbono que aquellos obtenidos a temperaturas más bajas. Partiendo del contenido inicial de la biomasa (72.02%), la muestra de carbón obtenida a temperatura más baja (Cf 450-21) contiene 87.40% de carbono, mientras que la obtenida a temperatura más alta (Cf 1564-22) contiene 92.98%. El contenido de oxígeno muestra una tendencia inversa; la biomasa contiene (27.65%), mientras que las muestras de carbón obtenidas a temperaturas más bajas tienen un mayor contenido de este elemento que aquellas muestras obtenidas a temperaturas más altas. Cf 450-21 contiene 12.60% de oxígeno, mientras que Cf 1564-22 contiene 7.02%.

Tabla 25. Composición química de carbones de hoja de *agave angustifolia* obtenidos a distintas temperaturas.

Carbón	Análisis elemental (%)					EDS (%)	
	C	H	O	N	S	C	O
Cf 450-21	71.14	1.90	26.91	0	0.05	87.40	12.60
Cf 600-26	73.73	1.29	24.93	0	0.05	87.92	12.08
Cf 800-24	74.75	0.94	24.19	0	0.12	88.67	11.33
Cf 935-30	75.94	0.81	23.11	0	0.14	91.06	8.94
Cf 1100-26	79.47	0.55	19.84	0	0.14	91.00	9.00
Cf 1430-30	84.03	0.21	15.65	0	0.11	92.61	7.39
Cf 1564-22	83.84	0.21	15.84	0	0.11	92.98	7.02

Por otro lado, la técnica cuantitativa de análisis elemental permite conocer con mayor detalle qué ocurre con el contenido de carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre debido al efecto de la temperatura, sin embargo, al analizar las muestras obtenidas a temperaturas más altas, Cf 1430-30 y Cf 1564.22, se observa que su contenido de los 5 elementos mencionados es muy similar, lo cual puede ser un indicativo que al partir de temperaturas de pirólisis solar de 1430°C solo se presentan cambios estructurales en los materiales y no cambios en la composición química.

Considerando el efecto observado hasta temperatura de obtención de 1430°C, se puede observar que el contenido de carbono en los materiales incrementa a medida que el material de carbón se obtiene a temperaturas más altas; el análisis elemental indica que la biomasa se conforma en 43.20% de carbono, mientras que el carbón obtenido a 450°C (Cf 450-21) presenta 71.14% de este elemento en su conformación, lo cual incrementa hasta 84.03% en Cf 1430-30.

En los casos del contenido de hidrógeno y oxígeno, se presenta la tendencia a disminuir conforme la temperatura de pirólisis incrementa. Inicialmente, en la biomasa se detectó 5.91% de hidrógeno y 49.98% de oxígeno. En el carbón Cf 450-21, este contenido disminuye hasta 1.90% y 26.91%, respectivamente. En el carbón obtenido a 1430°C (Cf 1430-30) el contenido de hidrógeno es de solo 0.21% y el de oxígeno de 15.65%.

En ninguna de estas muestras se detectó la presencia de nitrógeno, a pesar de que este elemento representa el 0.89% de la biomasa. Al no encontrarse en los materiales de carbón, es un indicativo de que este elemento se remueve a temperaturas menores a los 450°C. La remoción de nitrógeno puede ocurrir por la formación de NH₃ o por la

reacción de este elemento con el oxígeno presente en grupos funcionales para formar óxidos de nitrógeno [156]. En estos materiales de carbón de hoja de *agave angustifolia*, se detectaron la presencia de trazas de azufre, elemento que no fue detectado en la biomasa, debido posiblemente a que la cantidad presenta fue menor a la que puede detectar el equipo en el que se llevó a cabo el análisis. El contenido de azufre incrementó con la temperatura, siendo Cf 450-21 y Cf 600-26 los materiales con menor contenido de este elemento (0.05%) y Cf 1430-30 y Cf 1564-22 los materiales contenido mayor (0.11%).

C. Propiedades electroquímicas

Se llevó a cabo la caracterización electroquímica por voltamperometría cíclica en celdas de 3 electrodos de estos materiales de carbón, para ver el efecto de la temperatura de pirólisis en el comportamiento electroquímico. En la Figura 58 se presentan los perfiles voltamperométricos de estos electrodos de carbón, donde se puede observar una forma rectangular en electrolito neutro y una forma semi-rectangular en electrolito ácido. En ambos electrolitos se almacena carga mediante el mecanismo de almacenamiento de doble capa. Sin embargo, en electrolito ácido se observan adicionalmente procesos pseudocapacitivos relacionados con los grupos funcionales oxigenados presentes en los carbonos, dando como resultado una mayor corriente en comparación con el electrolito neutro. Estos procesos pseudocapacitivos que se mencionan son más evidentes en los materiales de carbón obtenidos a temperaturas más altas. La razón de esto puede ser debido a los carbonos obtenidos a temperaturas más bajas tiene mayor superficie y, por lo tanto, la doble capa tiene una mayor contribución en el almacenamiento de energía, es decir, en materiales donde la pseudocapacitancia toma mayor contribución en el almacenamiento de energía, los procesos redox son más visibles [157].

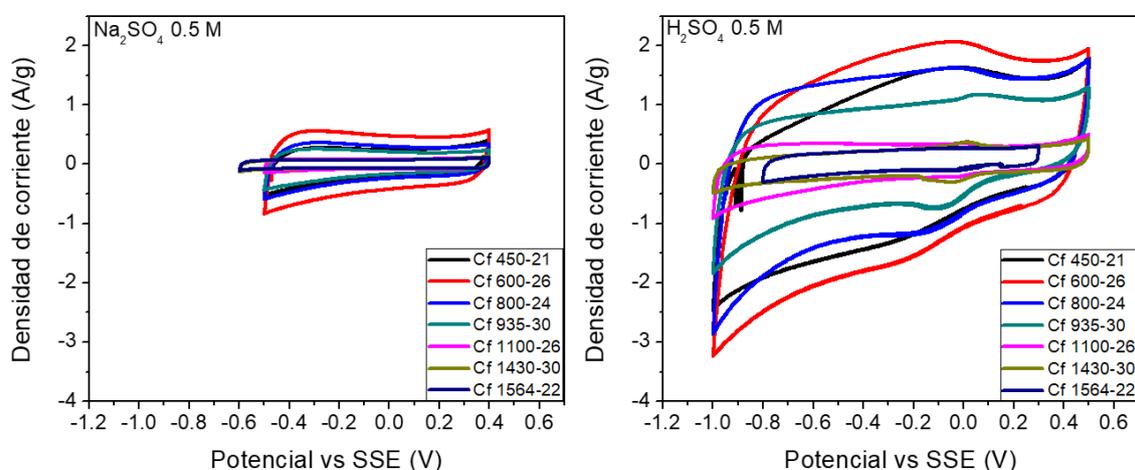


Figura 58. Voltamperogramas a 20 mV/s en Na_2SO_4 0.5M y H_2SO_4 de muestras de carbón de hoja de *agave angustifolia* obtenidas a distintas temperaturas.

En la Figura 59 se presentan los valores de capacitancia calculados a partir de los voltamperogramas anteriormente mostrados, con la velocidad de barrido. Se pueden

observar valores de capacitancia menores en electrolito neutro (Na_2SO_4 0.5M), como era de esperarse al obtener corrientes menores (Figura 58). En cambio, en electrolito ácido se obtienen valores de capacitancia mucho mayores, de hasta 115 F/g a velocidades de barrido lentas (5 mV/s). En relación con la temperatura de pirólisis, se puede observar que la capacitancia alcanza su punto máximo en el material de carbón obtenido a 600°C, seguidos por los materiales de carbón obtenidos a 450°C y 800°C los cuales son cercanos entre sí, lo cual ocurre debido a que a los materiales obtenidos a estas temperaturas poseen las superficies específicas más grandes y mayor contenido de oxígeno que los carbones obtenidos a temperaturas más altas. Sin embargo, posteriormente a los 800°C, se aprecia una disminución drástica de la capacitancia con el aumento de la temperatura de pirólisis.

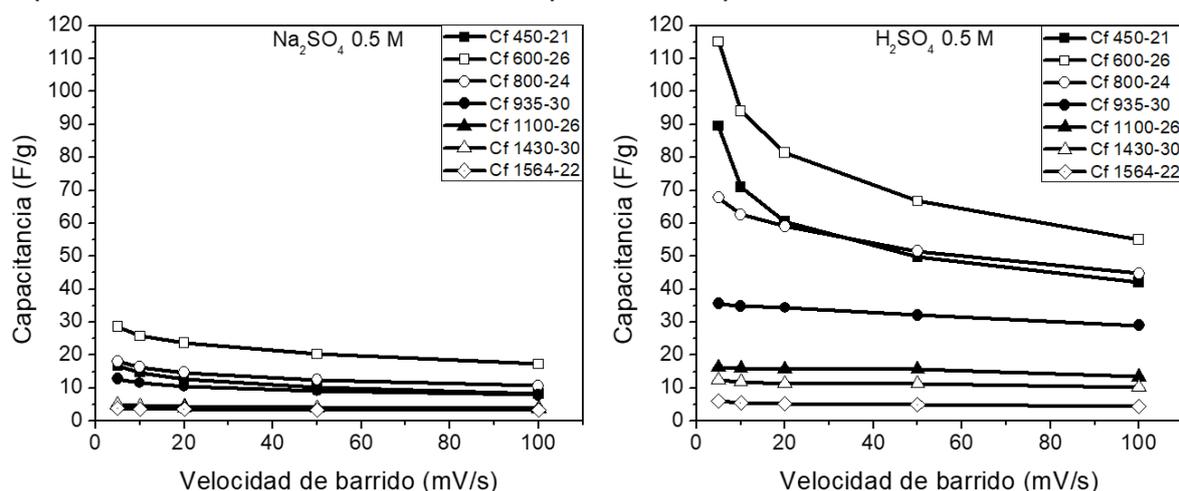


Figura 59. Capacitancia en función de velocidad de barrido de muestras de carbón de hoja de *agave angustifolia* obtenidas a distintas temperaturas.

Las muestras más capacitivas en orden descendente son Cf 600-26, Cf 450-21, Cf 800-24 y Cf 935-30. El motivo por el cual poseen mayor capacidad para almacenar energía eléctrica se debe a que las cuatro muestras tienen mayor contenido de oxígeno, elemento que se caracteriza por su capacidad de involucrarse en procesos de pseudocapacitancia y además, son los materiales con mayor superficie específica (Cf 600-26, 232.237 m²/g > Cf 450-21, 142.946 m²/g > Cf 800-24, 106.747 m²/g > Cf 935-30, 52.649 m²/g).

La disminución de la capacitancia en las muestras Cf 1100-26, Cf 1430-30 y Cf 1564-22 se puede explicar debido al mayor grado de grafitización de estos materiales conforme se incrementa la temperatura. Estos carbones estructuralmente son grafito nanocompuesto, por lo cual poseen propiedades que los vuelven materiales conductores [158]. Otro factor es la menor presencia de grupos funcionales superficiales que los hacen más hidrofóbicos y la disminución de la superficie específica conforme aumenta la temperatura de pirólisis. A pesar de no registrar valores de capacitancia adecuados para supercapacitores, estos tres materiales por su grado de grafitización resultan atractivos para probarse, experimentalmente, como posibles ánodos en baterías de litio [159] [160] [161].

4.2. Planta de Jitomate

4.2.1 Análisis de biomasa

En esta sección se muestran los resultados de los análisis fisicoquímicos realizados en la biomasa obtenida de la poda de planta de jitomate (*solanum lycopersicum*). En la Figura 60 se muestra el termograma, obtenido mediante análisis termogravimétrico en atmósfera de nitrógeno, donde pueden apreciarse pérdidas por debajo de los 200°C, las cuales tienen magnitud de 4.68% y 2.73%, estas pérdidas corresponden a la eliminación de alcoholes y agua.

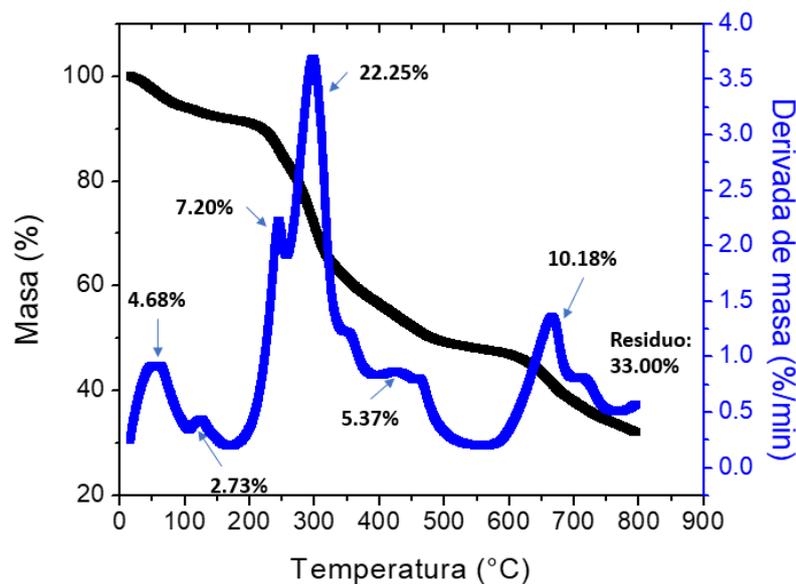


Figura 60. Termograma en atmósfera de nitrógeno de poda de planta de jitomate (*solanum lycopersicum*).

La degradación termoquímica de los componentes lignocelulósicos puede apreciarse en varias etapas; entre 200°C y 350°C ocurren dos pérdidas de masa, una de 7.20% y la otra 22.25%, debido a procesos de que ocurren principalmente en la celulosa. Cerca de los 450°C se presenta otra pérdida notable en la masa, correspondiente a 5.37% y ocurre debido principalmente a lignina y en menor medida hemicelulosa. A los 700°C, la hemicelulosa presenta otro proceso de degradación, en el cual se pierde el 10.18% y finalmente a 800°C se obtiene un residuo de 33.00%. Previamente, mediante distinta metodología, se ha reportado un contenido de lignina (Komarov) de 11.51% y contenido de celulosa de 15.33% en semillas de jitomate [162].

Al comparar estos resultados con los obtenidos para las biomásas de *agave angustifolia*, se observa que en la planta de jitomate (*solanum lycopersicum*) el contenido de celulosa es menor debido a la magnitud de las pérdidas de masa que ocurren a temperaturas cercanas a 350°C, estas son 22.25% para jitomate (*solanum lycopersicum*), 36.34% para piña de *agave angustifolia* y 44.27% para la hoja. En lo que respecta a lignina, cuantificada por la pérdida de masa que ocurre cerca de los

500°C, el contenido (5.37%) en jitomate (*solanum lycopersicum*) también fue menor con respecto a la piña de *agave angustifolia* (13.70%) y la hoja (11.12%). En cambio, la hemicelulosa que se cuantificó por las pérdidas cercanas a los 700°C fue mayor en jitomate (*solanum lycopersicum*) con 10.18% que, a la presente en piña y hoja de *agave angustifolia*, 3.58% y 3.01% respectivamente.

Adicionalmente, se llevó a cabo un análisis termogravimétrico en atmósfera de oxígeno para determinar el contenido de cenizas. En la Figura 61 se presenta el termograma obtenido donde se observa que los componentes lignocelulósicos se degradan en dos etapas principales; una poco después de los 250°C donde se pierde el 29.42% de la masa y la segunda a los 400°C, en la cual se degrada el 19.31% de masa. Finalmente, el residuo inorgánico que se presenta es de 36.06%, el cual es mucho mayor al observado en biomasa de *agave angustifolia* (3.91% en la piña y 9.31% en las hojas). Se ha reportado previamente que el alto contenido de cenizas parece influir significativamente en la generación de área superficial y porosidad de los carbones obtenidos por pirólisis, ya que las cenizas es materia inorgánica que funciona como un agente autoactivante [163].

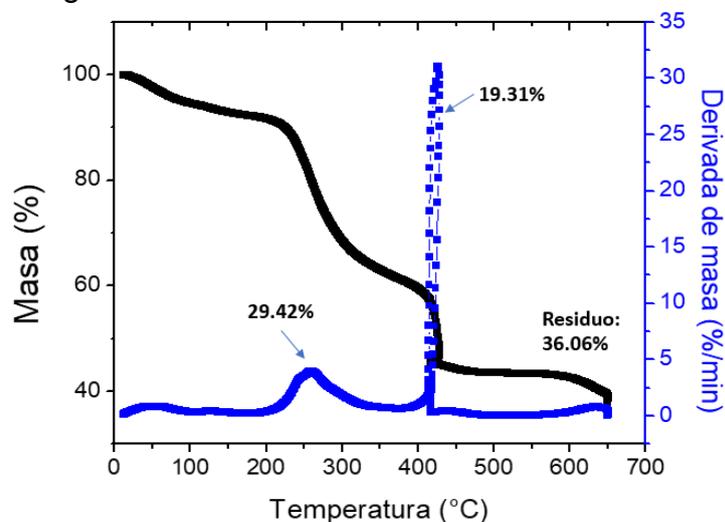


Figura 61. Termograma en atmósfera de oxígeno de poda de planta de jitomate (*solanum lycopersicum*).

Una muestra de cenizas de biomasa de poda de planta de jitomate (*solanum lycopersicum*) se analizó por difracción de rayos X para determinar la composición del contenido inorgánico. En la Figura 62 se presenta el difractograma de la porción inorgánica, donde se detectó la presencia de CaCO_3 (01-072-1937) y $\text{H}_4\text{KNO}_4\text{S}$ (01-087-2359). Este último compuesto tiene aplicaciones en la industria de fertilizantes, siendo un indicativo de que la sustancia quedó absorbida dentro la poda de la planta de jitomate (*solanum lycopersicum*). Esto puede explicar por qué se obtiene mayor cantidad de cenizas al realizar el análisis termogravimétrico en oxígeno (Figura 61) de la biomasa proveniente de la poda de planta de jitomate (*solanum lycopersicum*) en comparación con la biomasa de *agave angustifolia* (Figura 29 y Figura 45), además de aportar azufre y nitrógeno a la biomasa.

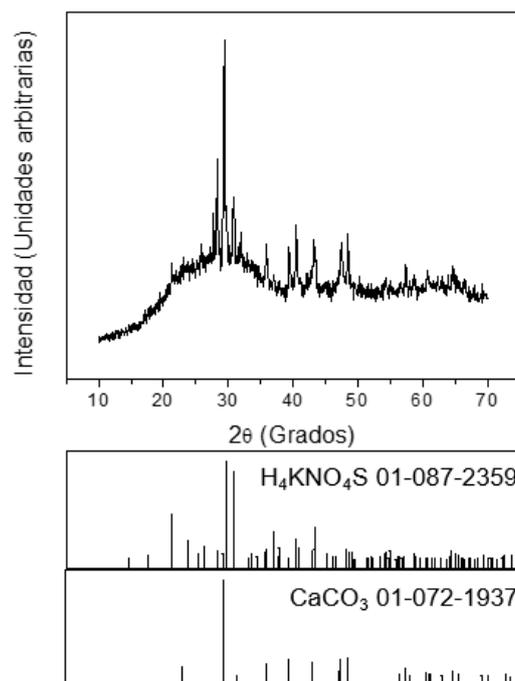


Figura 62. Espectro de difracción de rayos X de cenizas de poda de planta de jitomate (*solanum lycopersicum*).

Se llevó a cabo la caracterización de esta biomasa por microscopía electrónica de barrido para determinar la morfología superficial de la poda de planta de planta y así mismo, monitorear los cambios que ocurran debido a la pirólisis solar. En la Figura 63 se presenta una imagen obtenida a 1300 aumentos. Se puede apreciar que su morfología es la de una placa con rugosidades en su superficie, donde en dichas rugosidades también es posible visualizar la presencia de porosidad aparente.

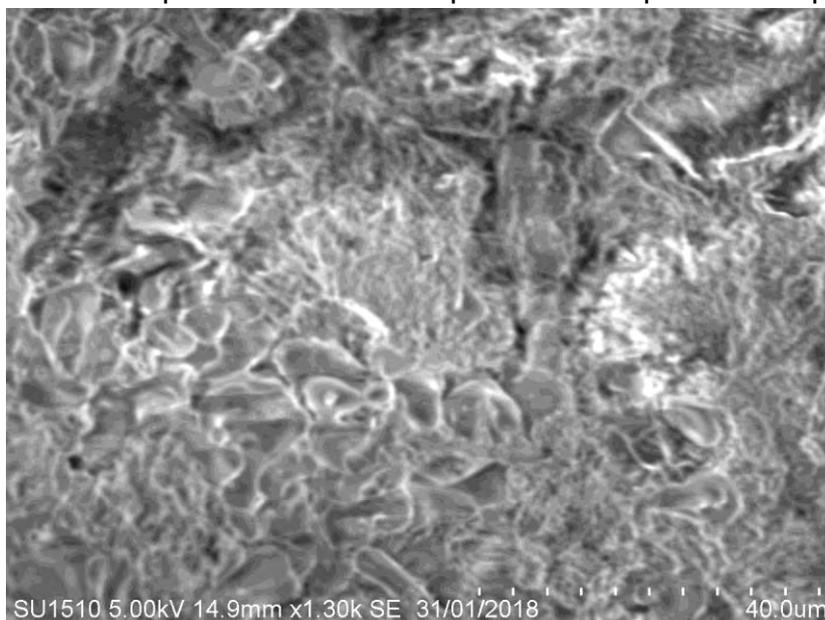


Figura 63. Imagen obtenida mediante microscopía de barrido electrónico de poda de planta de jitomate (*solanum lycopersicum*).

Durante el estudio por microscopía electrónica de barrido se llevó a cabo un estudio semicuantitativo de composición química por la técnica de EDS, que se complementó con un análisis elemental cuantitativo de la biomasa obtenida de la poda de la planta de jitomate (*solanum lycopersicum*). En la Tabla 26 se muestran los porcentajes obtenidos donde se aprecia que el elemento con mayor contenido, determinado mediante EDS, es el oxígeno con 50.71%, seguido por el carbono con 42.51%. Es importante mencionar que por medio de esta técnica en esta biomasa se detectó la presencia del heteroátomo de azufre en 0.80%, el cual también apareció en los resultados de difracción de rayos X en el compuesto H_4KNO_4S , así mismo, se detectó potasio en 3.90% y calcio 2.08%, sin embargo, por esta técnica no se detectó nitrógeno, debido probablemente a su dispersión en la matriz de biomasa.

Tabla 26. Composición química de poda de planta de jitomate (*solanum lycopersicum*).

	Análisis elemental (%)					EDS (%)				
	C	H	O	N	S	C	O	S	K	Ca
Poda de planta de jitomate	29.24	3.96	61.93	2.47	2.40	42.51	50.71	0.80	3.90	2.08

En los resultados de análisis elemental de la poda de planta de jitomate (*solanum lycopersicum*), se puede ver que el contenido de carbono representa el 29.24% de esta biomasa, el hidrógeno 3.96%, oxígeno con 61.93%, nitrógeno 2.47% y azufre 2.40%. Esto corrobora que oxígeno y carbono son los elementos más abundantes en la biomasa y permite cuantificar el contenido de nitrógeno y azufre, los cuales juntos conforman aproximadamente el 5% de la masa, a diferencia de las biomásas de *agave angustifolia* donde solo se encontró nitrógeno como trazas en la hoja.

4.2.2 Materiales de Carbón obtenidos de la poda de la planta de jitomate.

En esta sección se presenta la caracterización de los diferentes materiales de carbón obtenidos mediante pirólisis solar a diferentes temperaturas, de la biomasa de la poda de la planta de jitomate (*solanum lycopersicum*). Se obtuvieron 3 materiales de carbón a temperaturas de pirólisis de 450°C (Cj-459), 600°C (Cj-600) y 900°C (Cj-900), en los 3 casos las rampas de calentamiento estuvieron comprendidas entre 12°C/min y 14°C/min, por lo que, al ser muy cercanas, no se toma en cuenta su efecto para los resultados que se presentan. Una característica propia de la pirólisis solar de la poda de planta de jitomate (*solanum lycopersicum*) es que en el carbón obtenido ocurre un aumento considerado de volumen con respecto a la biomasa original (Figura 64).

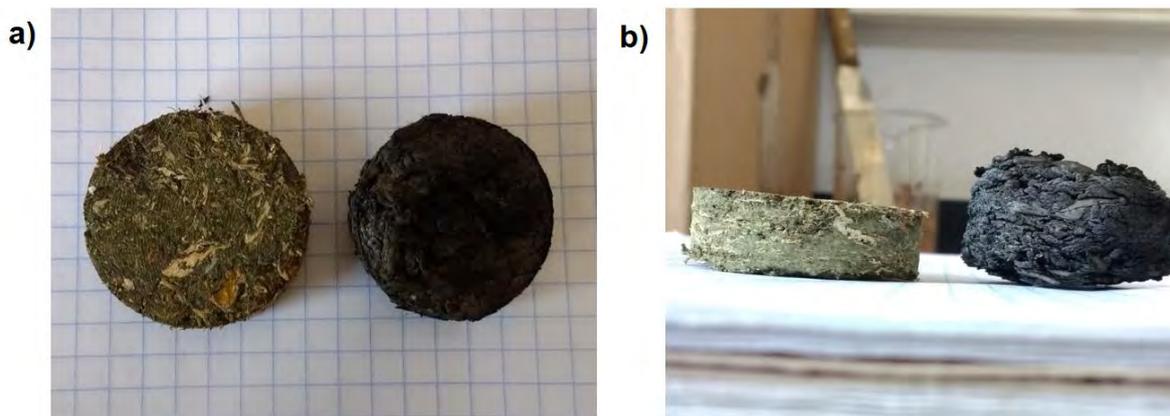


Figura 64. Aumento de volumen posterior a la pirólisis solar de carbón de poda de planta de jitomate (*solanum lycopersicum*). a) Vista superior, b) vista lateral.

Estas muestras al salir del HoSIER se lavaron para eliminar las cenizas de los materiales de carbón provenientes de la poda de planta de jitomate (*solanum lycopersicum*). Este tratamiento se llevó a cabo con ácido clorhídrico 5 M, pesando los materiales antes y después del lavado para determinar el contenido inorgánico en los materiales de carbón. Se obtuvo un contenido inorgánico en los materiales de carbón en un rango del 66% al 69% (Tabla 27). Es decir, al salir del reactor de pirólisis los materiales se encuentran compuestos principalmente por cenizas, lo cual se debe al alto contenido de materia inorgánica presente en la biomasa. Sin embargo, como se mencionó anteriormente esto puede tener efecto benéfico en las propiedades superficiales y de porosidad en los materiales de carbón ^[163], tal como el aumento de volumen que se muestra en Figura 64.

Tabla 27. Determinación de contenido orgánico y cenizas en muestras de carbón de poda de planta de jitomate (*solanum lycopersicum*) obtenidos a distinta temperatura.

Carbón	Contenido orgánico (%)	Cenizas (%)
Cj-450	33.38	66.62
Cj-600	31.06	68.94
Cj-900	33.14	66.86

A. Propiedades Estructurales

Estos materiales de carbón se analizaron por DRX para determinar su grado de grafitización. En la Figura 65 se presentan los difractogramas donde es posible apreciar que al igual que ocurre en el caso de carbones obtenidos de las biomásas de *agave angustifolia*, la temperatura de pirólisis si tiene también un efecto notorio en la grafitización de los materiales. Es decir, los materiales pirolizados a temperaturas más bajas presentan picos menos intensos y más anchos, denotando su carácter más amorfo. Por otro lado, el material pirolizado a la temperatura más alta (Cj-900) presenta los mismos picos, pero más intensos. Esto se puede apreciar en la evolución

de los picos de difracción a 2θ de 25° relacionado con el plano (002) y a 45° relacionado con el plano (100) [164], siendo Cj-450 el material más amorfo obtenido de biomasa de jitomate (*solanum lycopersicum*), seguido de Cj-600 y finalmente, el más grafitizado es Cj-900.

En ninguno de estos 3 materiales de carbón fue posible determinar el tamaño de cristal, debido a que son materiales muy amorfos, al igual que en el caso de los carbones de hoja de *agave angustifolia* obtenidos a temperaturas menores a 1000°C , por lo tanto, entre las biomásas analizadas en este trabajo, la piña de *agave angustifolia* produce los carbones menos amorfos en pirólisis solar por debajo de los 1000°C .

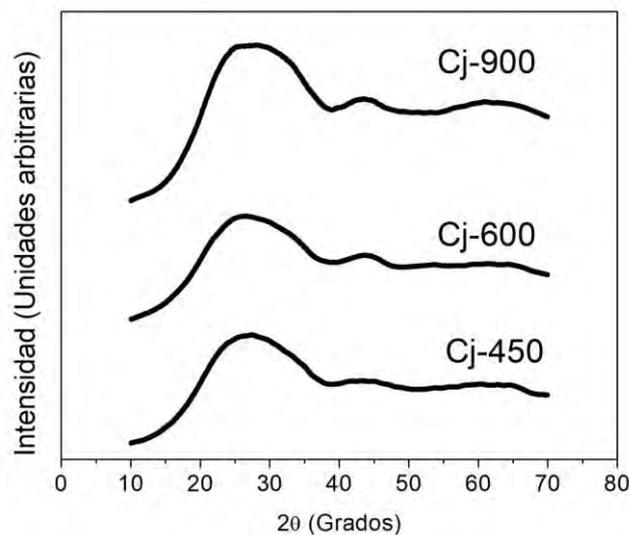


Figura 65. Diffractogramas de rayos X de carbones de poda de planta de jitomate (*solanum lycopersicum*) obtenidos a distintas temperaturas.

Mediante espectroscopía Raman llevada a cabo en los carbones, se complementó el estudio del grado de amorfización de los materiales. En Figura 66 se muestran los espectros obtenidos, donde se observa la presencia de los picos D y G, este último a valores que rondan los 1600 cm^{-1} , además no se presentan respuestas secundarias como el pico 2D [111]. Lo anterior, es indicativo de que estos materiales se encuentran en la segunda etapa de amorfización. Con el aumento de la temperatura de obtención por medio de la pirólisis solar, la relación entre la intensidad de los picos sufre modificaciones.

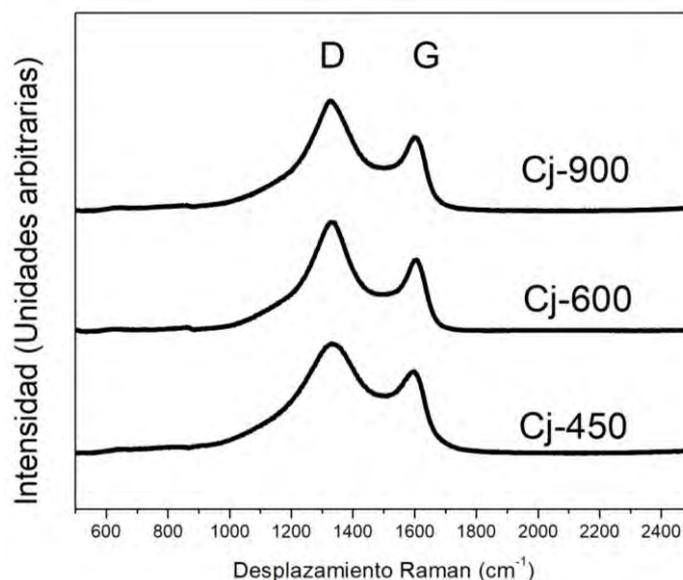


Figura 66. Espectros Raman de carbones de poda de planta de jitomate (*solanum lycopersicum*) obtenidos mediante pirólisis solar a diferentes temperaturas.

Entre más alta es la temperatura de obtención el pico D se va tornando más intenso con respecto al G. En la segunda etapa de amorfización, el incremento de $I(D)/I(G)$ (Tabla 28), es un indicativo de que el material se grafitiza^[111]. Por lo tanto, mediante espectroscopía Raman se determinó que en este grupo de carbones el más amorfo es Cj-450, seguido de Cj-600 y el más grafitizado es Cj-900, lo cual corrobora la tendencia que se observó mediante difracción de rayos X.

Tabla 28. Posición de picos D y G y cociente $I(D)/I(G)$ de carbones de planta de jitomate (*solanum lycopersicum*) obtenidos a distinta temperatura.

Carbón	Posición de pico (cm ⁻¹)		I(D)/I(G)
	Pico D	Pico G	
Cj-450	1329	1597	1.34
Cj-600	1330	1604	1.43
Cj-900	1324	1599	1.49

Para determinar la estructura porosa que determina el área superficial de los materiales de carbón, se llevaron estudios por fisisorción de nitrógeno. En la Figura 67 se presentan las isotermas obtenidas, donde se puede observar que pertenecen al tipo IVa según la clasificación de la IUPAC del año 2015, el cual es propio de sólidos mesoporosos, sin embargo, presentan histéresis del tipo H4, lo cual indica que además de mesoporos existen también microporos en estos materiales ^[113].

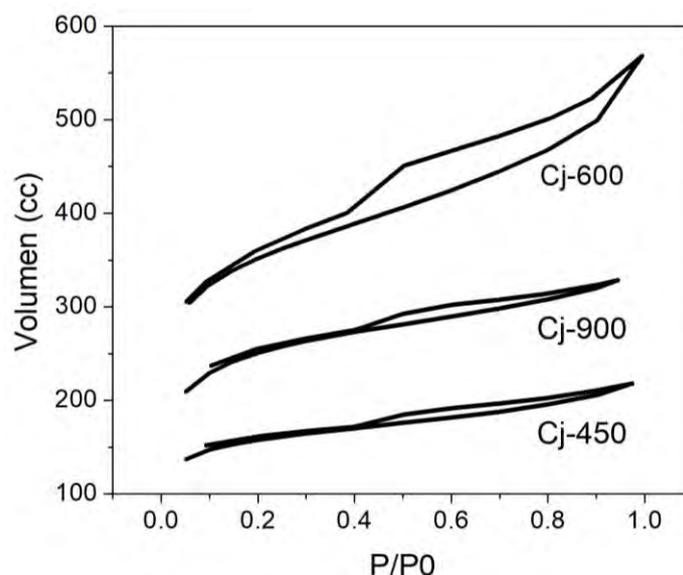


Figura 67. Isothermas de adsorción de nitrógeno de carbones de poda de planta de jitomate (*solanum lycopersicum*) obtenidos a distinta temperatura.

Las superficies y volumen de poro calculados a partir de las isotermas de los materiales de carbón son mostradas en la Tabla 29. La muestra Cj-450 presenta áreas mayores a 420 m²/g empleando ambos modelos, BET y DFT, además de un volumen de poro de 0.295 cm³/g, la muestra Cj-600 superficie de más de 930 m²/g y poros de volumen de 0.738 y Cj-900 superficies de más de 640 m²/g con volumen de poro de 0.453 cm³/g. Por lo anterior, se puede apreciar que la muestra con mayor y menor superficie son Cj-600 y Cj-450, respectivamente.

Tabla 29. Área superficial y volumen de poros de muestras de carbón de poda de planta de jitomate (*solanum lycopersicum*) obtenidas a distintas temperaturas.

Carbón	Superficie modelo BET (m ² /g)	Superficie modelo DFT (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)
Cj-450	500.765	424.506	0.295
Cj-600	1130.672	932.674	0.738
Cj-900	806.944	641.384	0.453

Al comparar las superficies de los carbones de poda de planta de jitomate (*solanum lycopersicum*) contra las de los carbones de *agave angustifolia* se observa una diferencia significativa, teniendo los de jitomate (*solanum lycopersicum*) superficies mayores debido al efecto autoactivante ocasionado por las cenizas (Tabla 30).

Tabla 30. Comparación de superficie específica de carbones obtenidos mediante pirólisis solar de distintas biomásas a temperaturas menores a 1000°C.

Precursor	Carbón	Superficie modelo BET (m ² /g)	Superficie modelo DFT (m ² /g)
Piña de <i>agave angustifolia</i>	Cp 500-30	103.318	96.742
	Cp 650-18	129.199	120.182
	Cp 700-25	59.534	43.723
	Cp 900-21	40.467	33.282
Hoja de <i>agave angustifolia</i>	Cf 450-21	142.946	119.982
	Cf 600-26	228.913	191.875
	Cf 800-24	106.747	96.969
	Cf 935-30	52.649	47.027
Poda de planta de jitomate (<i>solanum lycopersicum</i>)	Cj-450	500.7565	424.506
	Cj-600	1130.672	932.674
	Cj-900	806.944	641.384

En Figura 68 se presenta una imagen a 5 000 aumentos del material Cj-450, donde a diferencia de la biomasa puede apreciarse una morfología similar a la de una esponja, en donde existen poros de distintos tamaños. Se logran apreciar a simple vista poros menores a 10 µm. En la Figura 69 se muestran las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido a 1300 aumentos de las 3 muestras de carbón de poda de planta de jitomate (*solanum lycopersicum*), donde es posible observar que todos estos materiales tienen una textura que asimila a una esponja, la cual posee poros en su conformación. Sin embargo, a medida que aumenta la temperatura se observa que la estructura experimenta cambios tornándose en pedazos de menor tamaño y de textura más rugosa, debido a las degradaciones termoquímicas de la celulosa, hemicelulosa y lignina.

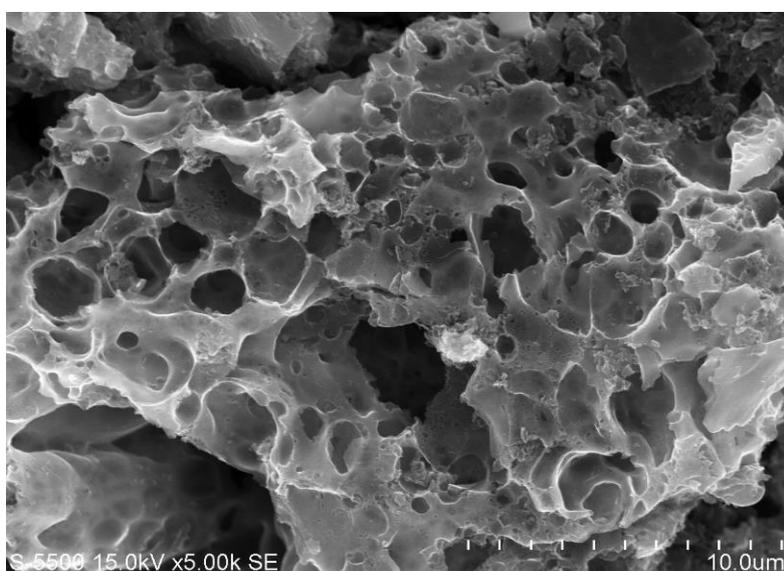


Figura 68. Imagen a 5000 aumentos de carbón de poda planta de jitomate (*solanum lycopersicum*) obtenido a 450°C.

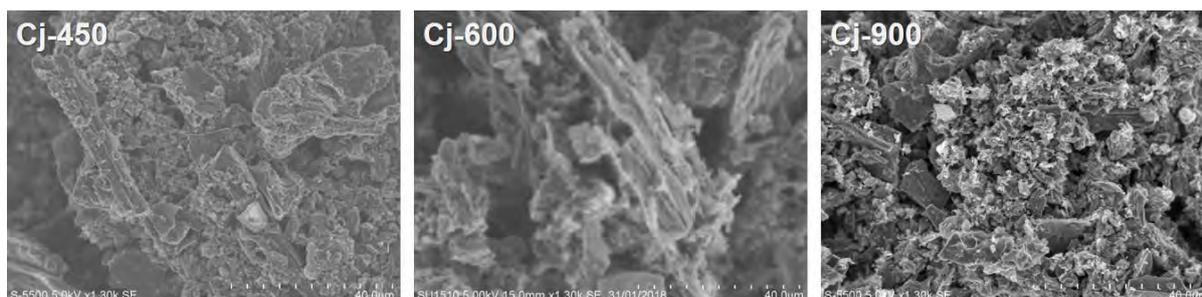


Figura 69. Imágenes de espectroscopía electrónica de barrido a 1300 aumentos de muestras de carbón de poda de planta de jitomate (*solanum lycopersicum*) obtenidas a distintas temperaturas.

B. Composición química

Se llevó a cabo un análisis semicuantitativo por EDS durante la caracterización por microscopía electrónica de barrido y una cuantificación mediante análisis elemental, para determinar el contenido de C, H, O, S, N presente en las muestras de carbón. En la Tabla 31 se presentan los porcentajes obtenidos por ambas técnicas, donde primero se discute sobre los resultados por tenidos por EDS seguido del análisis elemental.

Tabla 31. Composición química de carbones de poda de planta de jitomate (*solanum lycopersicum*) obtenidos a distintas temperaturas.

Carbón	Análisis elemental (%)					EDS (%)			
	C	H	O	N	S	C	O	N	S
Cj-450	59.81	2.03	29.31	5.46	3.39	70.65	17.99	8.63	2.73
Cj-600	60.39	1.55	29.90	0.09	8.07	78.19	14.67	0	7.14
Cj-900	67.15	1.21	23.27	0.00	8.37	80.79	8.08	0	11.12

Los resultados obtenidos por EDS de los materiales de carbón obtenidos con la biomasa de poda de la planta de jitomate (*solanum lycopersicum*), muestran que el porcentaje de carbono aumenta a medida que la temperatura de pirólisis solar aumentó; al igual como se observa en los carbones de *agave angustifolia*. Esto es: el carbón obtenido a 450°C (Cj-450) presenta el 70.65% de C, a 600°C (Cj-600) contiene un 78.19% y el carbón obtenido a 900°C (Cj-900) presentó un 80.79%. Para el caso del oxígeno se observa lo contrario, es decir, carbones obtenidos a temperaturas altas presentan un menor contenido de oxígeno en comparación con los obtenidos a temperaturas bajas, coincidiendo con la literatura reportada [141]. El material Cj-450 contiene un 17.99% de átomos de oxígeno, Cj-600 contiene 14.67% y Cj-900 un 8.08%.

Además de los elementos mencionados, estos carbones se diferencian de los obtenidos de *agave angustifolia* debido al contenido de nitrógeno y azufre. En el caso del nitrógeno, solo se encontró en Cj-450, representando 8.63% de su masa, lo cual indica que la remoción de nitrógeno ocurre a temperaturas menores a 600°C, al sobrepasar esta temperatura, el elemento reacciona químicamente para convertirse en NH₃ [165] y separarse del carbón. Por otra parte, el elemento azufre presentó la misma tendencia que el carbono, es decir, aumenta su contenido a medida que el carbón se obtiene a temperatura más alta comenzando por 2.73% en Cj-450, seguido de 7.14% en Cj-600 y finalmente, en Cj-900 alcanza 11.12%. Este incremento se debe a la formación de sulfuros orgánicos, es decir, durante la pirólisis el azufre presente en H₄KNO₄S comienza a reaccionar con los átomos de carbono de la biomasa para formar nuevos enlaces entre estos dos elementos, inhibiendo la remoción del azufre de la matriz de carbón obtenida [166] [167].

Los resultados del análisis elemental presentados en la Tabla 30 confirman la tendencia observada por EDS. El contenido de carbón aumenta conforme incrementa la temperatura de pirólisis, contrario al de oxígeno, el cual disminuye al igual que el hidrógeno. El material de carbón Cj-450 contiene 59.81% de carbono, 2.03% de hidrógeno y 29.91% de oxígeno, Cj-600 contiene 60.39%, 1.55% y 29.30% respectivamente, mientras que Cj-900 contiene 67.15%, 1.21% y 23.27% de estos elementos. La diferencia en los porcentajes determinados mediante EDS y análisis elemental radica en que la primera es una técnica semicuantitativa y, además, no puede detectar la presencia del hidrógeno, por otra parte, el análisis elemental es una técnica más confiable y cuantitativa. El nitrógeno fue detectado en Cj-450 representando 5.46% de la masa total y en Cj-600 como traza, representando 0.09%, mientras que el azufre representó el 3.39%, 8.07% y 8.37% de la masa en los materiales Cj-450, Cj-600 y Cj-900, respectivamente.

En general, se puede apreciar que al obtener carbones a las temperaturas de 450°C, 600°C y 900°C a partir de las 3 biomásas que se analizan en este trabajo, los obtenidos a partir de poda de planta de jitomate (*solanum lycopersicum*) contienen menor cantidad de carbono y mayor de hidrógeno con respecto a los producidos a partir de *agave angustifolia* (Tabla 32). Estas diferencias en los carbones se pueden atribuir a que el contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina difiere de una biomasa a otra, lo cual ocasiona que, durante el proceso de pirólisis las interacciones entre estos componentes sean diferentes, afectando el producto final. Mediante los termogramas obtenidos se pudo observar que la biomasa de jitomate (*solanum lycopersicum*) contiene menor cantidad de celulosa y lignina que el *agave angustifolia*, pero por otra parte, su contenido de hemicelulosa es mayor. Otra diferencia importante, es que solo los carbones de jitomate (*solanum lycopersicum*) contienen en porción significativa nitrógeno y azufre.

Tabla 32. Comparación de contenido de carbono e hidrógeno de carbones de distintas biomásas obtenidos mediante pirólisis solar a 450°C, 600°C y 900°C.

Temperatura de pirólisis (°C)	Precursor	Carbón	Contenido de carbono (%)	Contenido de hidrógeno (%)
450	Hoja de <i>agave angustifolia</i>	Cf 450-8	70.45	1.41
450	Hoja de <i>agave angustifolia</i>	Cf 450-21	71.14	1.90
450	Planta de jitomate (<i>solanum lycopersicum</i>)	Cj-450	59.81	2.03
600	Hoja de <i>agave angustifolia</i>	Cf 600-26	73.73	1.29
600	Planta de jitomate (<i>solanum lycopersicum</i>)	Cj-600	60.39	1.55
900	Piña de <i>agave angustifolia</i>	Cp 900-21	85.52	0.82
900	Planta de jitomate (<i>solanum lycopersicum</i>)	Cj-900	67.15	1.21

Finalmente, se llevó a cabo un estudio por reflectancia total atenuada para determinar cómo el O, N y S conforman los posibles grupos funcionales presentes en los materiales de carbón de jitomate (*solanum lycopersicum*). En la Figura 70 se presentan los espectros de infrarrojo obtenidos. Se pueden observar 4 respuestas presentes en este grupo de carbones, las cuales se presentan a números de onda de 3400 cm⁻¹, 1600 cm⁻¹, 1250 cm⁻¹ y 1100 cm⁻¹.

La respuesta que se presenta a 3400 cm⁻¹ es debida a las contribuciones de grupos hidroxilo (OH) y amino (NH). Esta respuesta se muestra más intensa en el material Cj-450, pierde intensidad en Cj-600 y se muestra casi imperceptible en Cj-900. Relacionando esto con el análisis elemental, solo Cj-450 presenta una cantidad significativa de nitrógeno y la presencia de oxígeno disminuye con el aumento en la temperatura de obtención, lo cual coincide con la tendencia mostrada por esta respuesta. El pico que se presenta a 1600 cm⁻¹ corresponde a las respuestas propias de grupos carbonilo (C=O) y nitratos orgánicos (N=O). Al igual que en el caso anterior se presenta con intensidad decreciente conforme incrementa la temperatura de pirólisis solar, debido a que tanto nitrógeno como oxígeno son removidos del carbón como efecto de la temperatura. Finalmente, las respuestas presentes a 1300 cm⁻¹ y 900 cm⁻¹ se deben a la presencia de oxígeno el cual contribuye en estiramientos C-O y cómo OH. Este par de respuestas disminuye su intensidad con el aumento de la temperatura en menor medida que las dos primeras, debido a que dependen solo de la presencia del oxígeno. Debido a lo anterior, se corrobora que el efecto de la temperatura es remover los grupos funcionales presentes en los carbones.

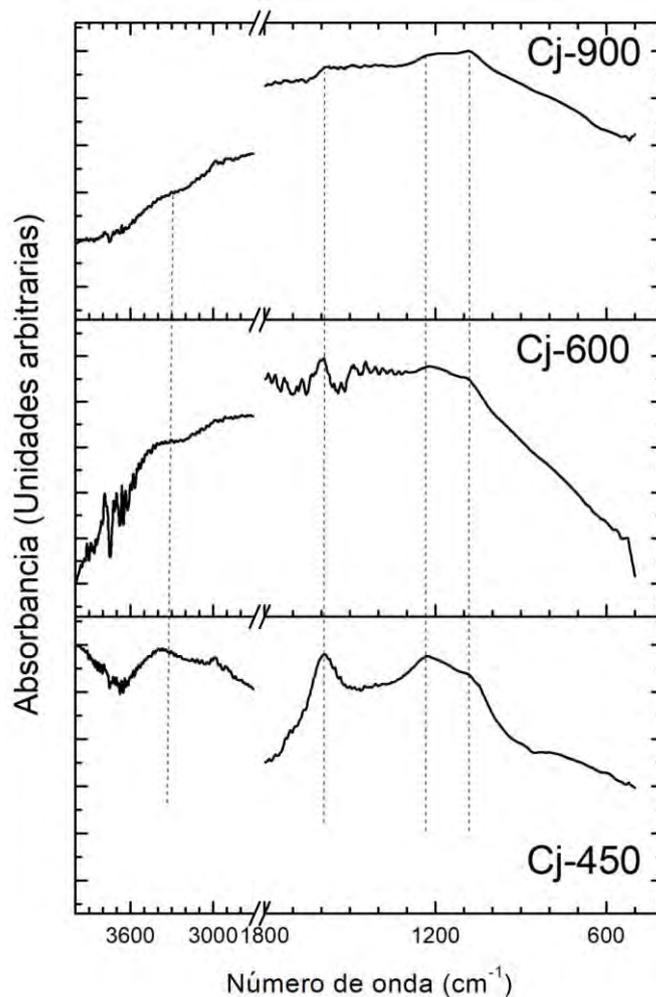


Figura 70. Espectros de infrarrojo de carbones de poda de planta de jitomate (*solanum lycopersicum*) obtenidos a distintas temperaturas.

C. Caracterización Electroquímica

En esta sección se muestran los resultados de los análisis electroquímicos, realizados mediante voltametría cíclica en celdas de 3 electrodos, utilizando como electrodos de trabajo los materiales de carbón obtenidos de la poda de la planta de jitomate (*solanum lycopersicum*).

En la Figura 71 se muestran los perfiles voltamperométricos de los carbones de poda de planta de jitomate (*solanum lycopersicum*) en 2 electrolitos distintos, neutro (Na_2SO_4 0.5 M) y ácido (H_2SO_4 0.5 M). Los materiales de carbón al estudiarse en un electrolito neutro se obtienen voltamperogramas rectangulares con corrientes específicas entre 1 A/g y 2 A/g, típico de un perfil capacitivo de almacenamiento de carga a través de la formación de la doble capa en la interfaz electrodo/electrolito. La diferencia más notable en estos voltamperogramas es el intervalo o ventana de potencial, la cual es más amplia para el material de carbón Cj-450 (-0.9 V a 0.4 V, $\Delta V = 1.3$ V) obtenido a la menor temperatura de pirólisis, seguido por los materiales obtenidos a 600°C (Cj-600) y 900°C (Cj-900) con una ventana de $\Delta V = 0.9$ V.

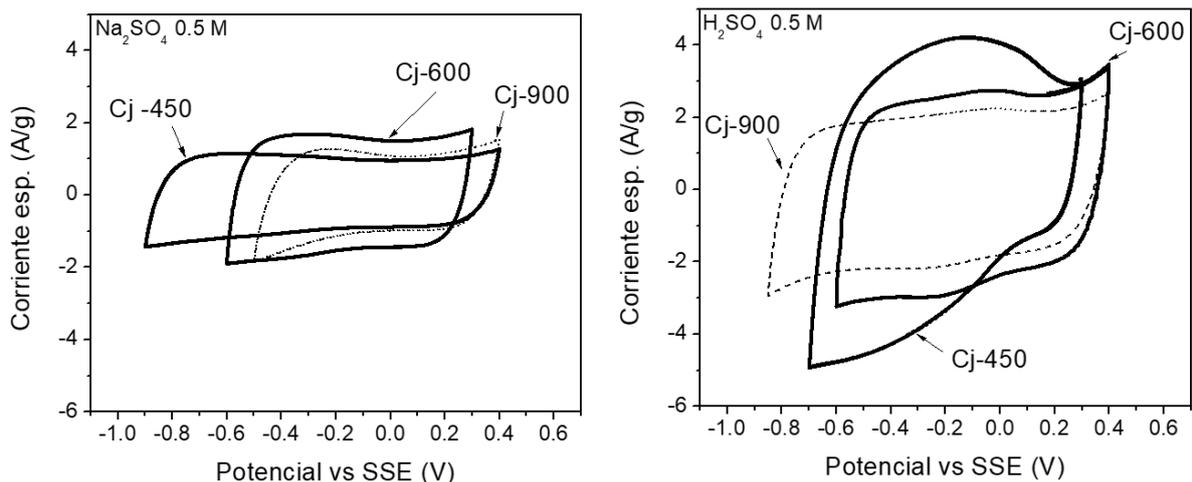


Figura 71. Voltamperogramas a 20 mV/s en Na_2SO_4 0.5M y H_2SO_4 0.5M de muestras de carbón de poda de jitomate (*solanum lycopersicum*) obtenidas a distintas temperaturas.

Por otro lado, los voltamperogramas obtenidos en medio ácido presentan también un perfil rectangular, pero con corrientes específicas mayores (de 2 A/g a 4 A/g), indicando una mayor acumulación de carga de la doble capa. Este incremento en las propiedades de almacenamiento de carga se debe a que en medio ácido los grupos funcionales participan en dicho mecanismo ^[142]. Además, estos grupos funcionales contribuyen con procesos faradaicos que se pueden observar a potenciales entre -0.2 V y 0 V. Este proceso faradaico es más evidente para el material de carbón obtenido a menor temperatura (Cj-450, 450°C), seguido por el material obtenido a 600°C (Cj-600) y finalmente en el material obtenido a la mayor temperatura (900°C) es donde casi desaparece el proceso. En cuanto a la ventana de potencial obtenida se puede decir que fue de 1 V para Cj-450 y Cj-600, mientras que para el material Cj-900 de 1.3 V. Si se compara con los materiales de carbón obtenidos de *agave angustifolia* (Figura 40 y Figura 56), se puede decir que el área de estos voltamperogramas de carbones de jitomate (*solanum lycopersicum*) es mucho mayor, debido a la diferencia tanto de los heteroátomos presentes, como al efecto autoactivante ocasionado por las cenizas. El efecto autoactivante favorece de forma significativa el aumento del área superficial (superficies mayores a 400 m²/g), la cual es mayor en carbones de jitomate que en los de agave, por lo que la corriente específica registrada en los voltamperogramas se ve favorecida.

Los resultados parecen demostrar que, en los carbones de *solanum lycopersicum*, los grupos funcionales nitrogenados tienen mayor influencia que los oxigenados en la capacitancia de los carbones. Este efecto se puede apreciar debido a que Cj-450 tiene una superficie significativamente menor que Cj-600, sin embargo, debido al dopaje con nitrógeno (elemento que se encuentra en menor cantidad en Cj-600) su corriente específica es mayor.

A partir de los voltamperogramas llevados a cabo a diferentes velocidades de barrido para cada material de carbón, se calculó la capacitancia específica, tal como se indica en la sección 3.4.1.2. En la Figura 72 se presentan estos valores de capacitancia graficados para cada material y en diferente electrolito, en las diferentes velocidades de barrido aplicadas.

En electrolito neutro se observan mayores valores de capacitancia para el material Cj-600, de 83.73 F/g a 52.27 F/g con velocidades de barrido de 5 mV/s y 100 mV/s respectivamente, seguido de los otros 2 materiales obtenidos a 450°C (Cj-450) y a 900°C (Cj-900), entre 70 F/g para velocidades lentas (5 mV/s) y 40 F/g para las más rápidas (100 mV/s). Esto puede deberse a una combinación de factores en el material de carbón Cj-600, relacionados con las propiedades estructurales; a pesar de que los 3 materiales son carbones amorfos, como se determinó por difracción de rayos X y espectroscopía Raman, Cj-600 es el de mayor superficie. Al evaluar la capacitancia en medio electrolítico neutro, la superficie específica es de mayor importancia que los grupos funcionales, por este motivo puede apreciarse que, a mayor superficie de los carbones de poda de planta de jitomate (*solanum lycopersicum*), mayor es su capacitancia en Na₂SO₄ 0.5 M. Además, el material Cj-600 presenta mejores valores de capacitancia en comparación con el material de carbón proveniente de *agave angustifolia*, Cf 600-26 (28.64F/g) obtenido a condiciones de pirólisis similares.

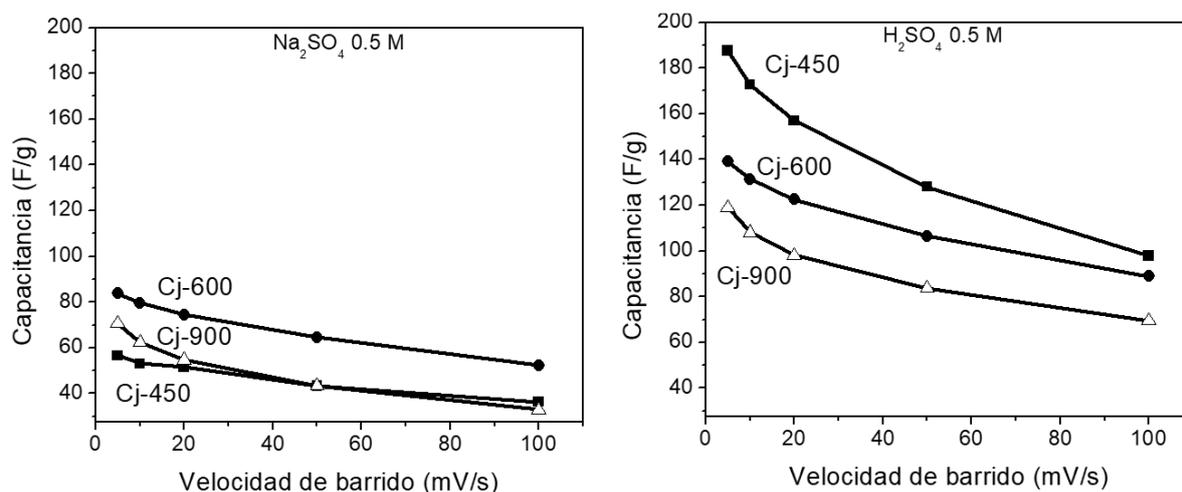


Figura 72. Capacitancia en función de velocidad de barrido de muestras de carbón de poda de jitomate (*solanum lycopersicum*) obtenidas a distintas temperaturas.

Por otro lado, analizando lo que ocurre en electrolito ácido, puede observarse que el material de mayor capacitancia es Cj-450, el cual alcanza hasta 187.61 F/g a velocidad de barrido de 5 mV/s y 97.95 F/g a 100 mV/s, sin necesidad de haber sido activado mediante algún otro tratamiento físico o químico. El segundo material con mayor capacitancia en este electrolito es Cj-600, alcanzando 139.11 F/g a 5 mV/s y 88.94 F/g a 100 mV/s y finalmente, Cj-900 con capacitancia de 119.09 F/g y 69.39 F/g a 5 mV/s y 100 mV/s, respectivamente.

Estos altos valores de capacitancia se deben a diversos factores. En primer lugar, se puede mencionar el efecto de autoactivación debido a la cantidad de materiales inorgánicos, tales como potasio y calcio, presentes en el precursor lignocelulósico previamente a la pirólisis [163]. La autoactivación ocasionada por estos elementos inorgánicos, ocasiona que los carbones de poda de planta de jitomate (*solanum lycopersicum*) tengan superficies mayores a 400 m²/g, la cual representa más del doble de la alcanzada por los carbones de biomasa de *agave angustifolia*. Otro factor de importancia es la composición química de los carbones; debido a que, a diferencia de los carbones de *agave angustifolia*, los de planta de jitomate (*solanum lycopersicum*) contienen nitrógeno y azufre, los cuales favorecen las propiedades de almacenamiento de energía, debido a que son electroquímicamente activos, por lo que favorecen procesos de pseudocapacitancia. Además, el nitrógeno mejora la humectabilidad del electrolito en el material, sin embargo, la presencia de sulfonas y sulfitos también tiende a propiciar la degradación de dispositivos de almacenamiento de energía [168] [169].

El carbón Cj-450, presenta la mayor capacitancia a pesar de no ser el material con la mayor superficie específica entre los carbones de poda de planta jitomate (*solanum lycopersicum*). La alta capacitancia de este material se debe al efecto potenciador que tiene el nitrógeno en medio electrolítico ácido. Se ha comprobado anteriormente que el dopaje con nitrógeno suele tener mayor influencia en la capacidad de almacenamiento de energía que la superficie específica [170]. En los otros carbones de jitomate (*solanum lycopersicum*), la contribución es mínima en el caso de Cj-600 debido a su poco contenido de nitrógeno y en Cj-900 es nula debido a que no contiene este elemento.

Debido a los altos valores de capacitancia que presentan estos carbones, se determinó que pueden ser aptos para ser utilizados como electrodos de supercapacitores. Para evaluar su viabilidad es necesario conocer previamente su estabilidad electroquímica. El método utilizado para evaluar esta estabilidad consistió en someter las celdas de 3 electrodos a 500 ciclos de voltamperometría, con velocidad de barrido de 20 mV/s. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 73, donde se presenta el segundo ciclo como una línea continua y el ciclo número 500 como línea punteada.

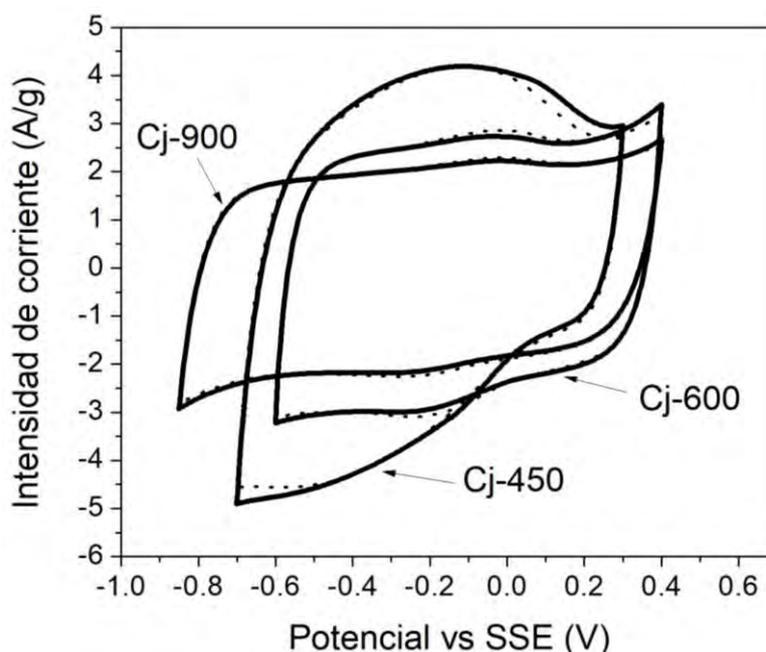


Figura 73. Estabilidad electroquímica de muestras de carbón de poda de planta de jitomate (*solanum lycopersicum*) a 500 ciclos voltamperométricos.

Los tres materiales presentan una buena ciclabilidad, sin embargo, Cj-450 presenta los cambios más notorios en el perfil voltamperométrico, mientras que los perfiles de Cj-600 y Cj-900 prácticamente no presentan alteraciones. A partir de los perfiles anteriores, se calculó la capacitancia al inicio y al final de la prueba de estabilidad y los resultados se muestran en Figura 74. Se puede ver que los cambios en la capacitancia no son significativos, por lo tanto, se considera que los 3 materiales mantuvieron su estabilidad en los 500 ciclos voltamperométricos.

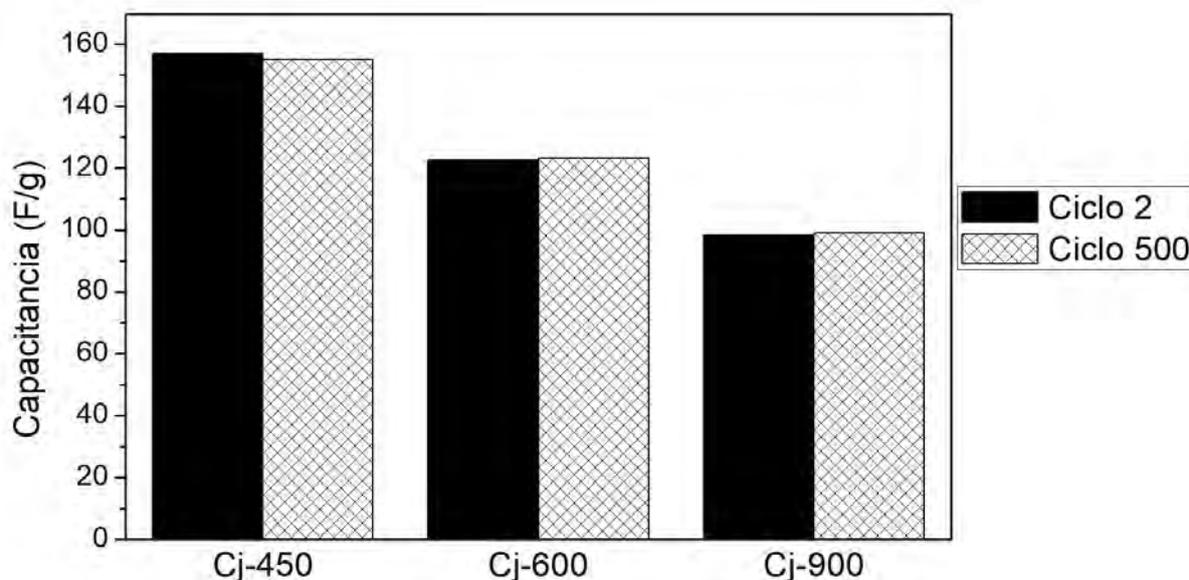


Figura 74. Retención de capacitancia de carbones de poda de planta de jitomate (*solanum lycopersicum*) después de 500 ciclos voltamperométricos a 20 mV/s.

Previamente al ensamblaje de celdas, se determinó el efecto que tiene la velocidad de barrido en la eficiencia del almacenamiento, es decir hasta que velocidad de barrido el voltamperograma conserva su forma rectangular. Para esto se realizaron voltamperometrías cíclicas a velocidades de barrido de 5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s y 100 mV/s. Los resultados se muestran en la Figura 75, donde se puede observar a velocidades de barrido rápidas los voltamperogramas toman una inclinación cercana a los 45°, lo cual indica un aumento en la resistencia de la difusión de los iones del electrolito en el carbón [171]. El carbón Cj-450 mantiene su forma rectangular a velocidades de barrido de hasta 20 mV/s, mientras que los carbones Cj-600 y Cj-900 conservan esa forma hasta velocidades de barrido de 100 mV/s, por lo anterior, se puede afirmar que el carbón más resistivo es Cj-450, lo cual ocurre por el efecto de los grupos funcionales, los cuales agregan resistencia al material [96].

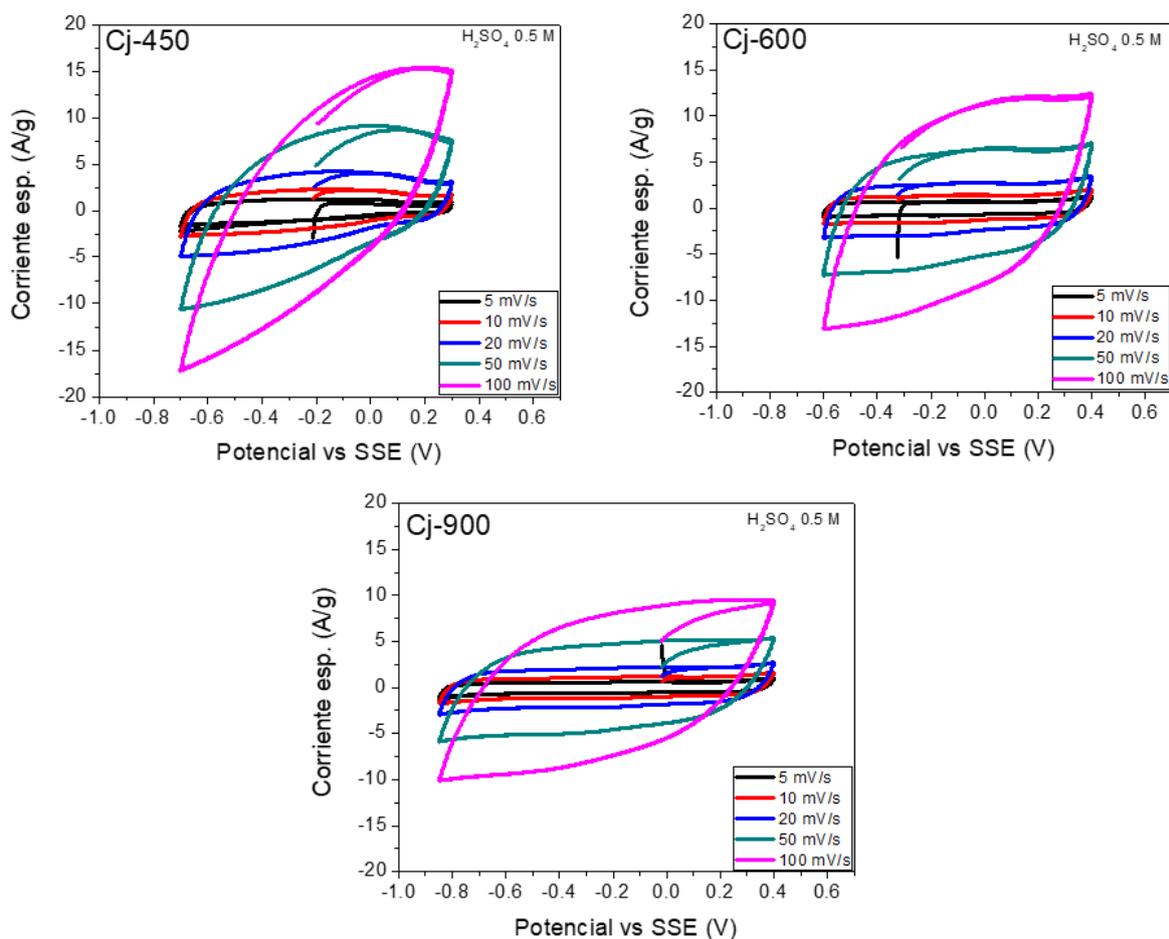


Figura 75. Voltamperogramas cíclicos de carbones de poda de planta de jitomate (*solanum lycopersicum*) a diferentes velocidades de barrido.

4.3 Ensamble y caracterización de celdas supercapacitivas

Para llevar a cabo el ensamble de las celdas supercapacitivas, se determinó que la opción que ofrece mejor desempeño es el ensamble asimétrico [172], aun cuando el mismo material de carbón es utilizado en ambos electrodos. En este tipo de

configuración se utiliza una masa distinta del material de carbón en el electrodo negativo y en el electrodo positivo.

Utilizando la metodología de la sección 3.4.2 y los voltamperogramas de los materiales de carbón de poda de planta de jitomate (*solanum lycopersicum*) en celdas de 3 electrodos (Figura 71), se calcularon las masas para cada electrodo considerando el potencial a circuito abierto (OCP) y la diferencia entre este valor y los límites de la ventana de potencial. En la Tabla 33 se muestran los datos considerados para el cálculo de las masas de los electrodos.

Tabla 33. Relaciones de asimetría de masa de electrodos para ensamble de supercapacitores.

Material	OCP en celda de 3 electrodos vs SSE (V)	Límite de potencial negativo vs SSE (V)	Límite de potencial positivo vs SSE (V)	ΔE^- (V)	ΔE^+ (V)	m^+/m^- (Relación de asimetría)
Cj-450	-0.211	-0.7	0.3	0.489	0.511	0.96
Cj-600	-0.325	-0.6	0.4	0.275	0.725	0.38
Cj-900	-0.019	-0.85	0.4	0.831	0.419	1.99

Se utilizó la técnica de ciclado galvanostático para llevar a cabo ciclos de carga-descarga a diferentes corrientes específicas (A/g) de los 3 dispositivos ensamblados. En la Figura 76 se muestran los perfiles de carga y descarga para los 3 dispositivos ensamblados con los materiales de carbón obtenidos de la poda de la planta de jitomate (*solanum lycopersicum*), por pirólisis solar. Es importante recalcar que las ventanas de potencial de los supercapacitores Cj-450 y Cj-600 son de 1 V, mientras que en el caso del supercapacitor Cj-900, esta ventana es de 1.25 V.

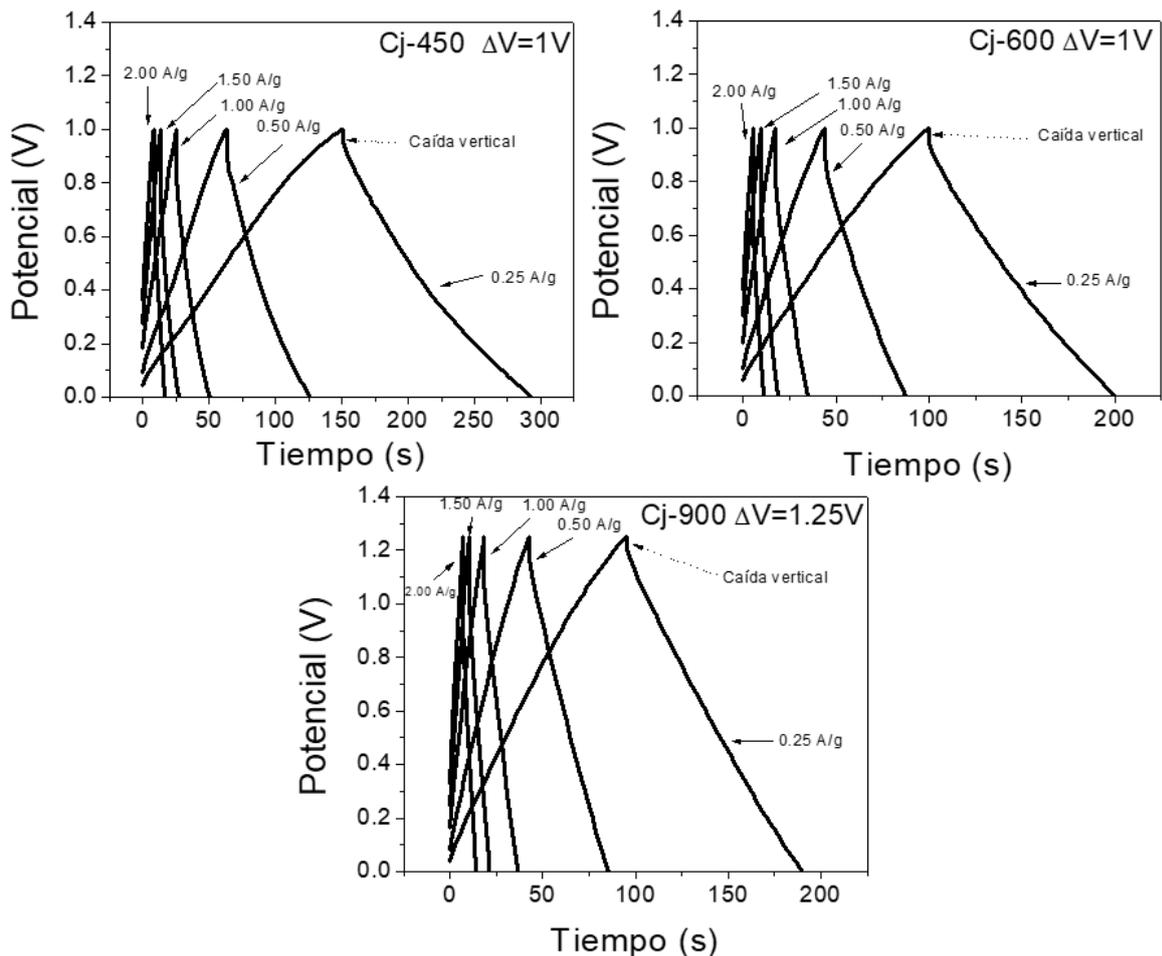


Figura 76. Perfiles de carga y descarga de supercapacitores elaborados con carbón de poda de planta de jitomate (*solanum lycopersicum*).

Como se puede observar, las formas triangulares con líneas rectas o semirrectas de los perfiles de carga-descarga son indicativos de una mayor contribución capacitiva al almacenamiento de energía, debido a la formación de la doble capa en la interfaz de los electrodos con el electrolito, como previamente se observó por voltamperometría cíclica en celdas de 3 electrodos.

A las corrientes de carga-descarga más lentas (0.25 A/g), el ciclo completo dura alrededor de 290 segundos para el supercapacitor Cj-450, 200 segundos para Cj-600 y 185 segundos para Cj-900. Al aumentar la corriente de carga/descarga al máximo (2 A/g), el tiempo del ciclo disminuye considerablemente, siendo de 20 segundos para el dispositivo Cj-450, de 12 segundos para Cj-600 y de 20 segundos para Cj-900. Cabe mencionar que el tiempo de descarga está relacionado directamente con el valor de capacitancia, por lo que a mayor tiempo mayor será el almacenamiento de carga. En este sentido, el dispositivo Cj-450 ensamblado con carbón obtenido a la menor temperatura de pirólisis es el que mostró mejores propiedades de almacenamiento de carga, las cuales disminuyen al incrementar la temperatura de pirólisis. Lo anterior se explica a que, con el aumento de la temperatura de pirólisis,

los grupos funcionales presentes en la superficie se degradan, es importante recordar que tanto los grupos funcionales que contienen oxígeno, nitrógeno y azufre, como en el caso de estos carbones, favorecen la capacitancia de los materiales. Finalmente, es importante mencionar que la caída de potencial al invertir la polaridad de la corriente específica para obtener las curvas de descarga en cada dispositivo está relacionada con la resistencia en serie del dispositivo ^[173]; la cual aumenta en todas las celdas al incrementar la corriente específica aplicada, debido a una mayor resistencia a la difusión de iones ^[172].

Para poder realizar una comparación directa de los 3 supercapacitores ensamblados, a partir de los ciclos galvanostáticos de la Figura 74 se calcularon los valores de capacitancia (sección 3.4.2.2) para las diferentes corrientes específicas aplicadas. En la Figura 77 se muestra esta correlación entre los valores de capacitancia obtenidos a las mismas corrientes específicas empleadas, donde se puede observar claramente que a mayores corrientes específicas, la capacitancia en los dispositivos tiende a ir a la baja. Los valores de capacitancia de los dispositivos, sigue la misma tendencia de la capacitancia obtenida a partir de los voltamperogramas obtenidos en celdas de 3 electrodos (Figura 70): $C_{j450} > C_{j600} > C_{j900}$.

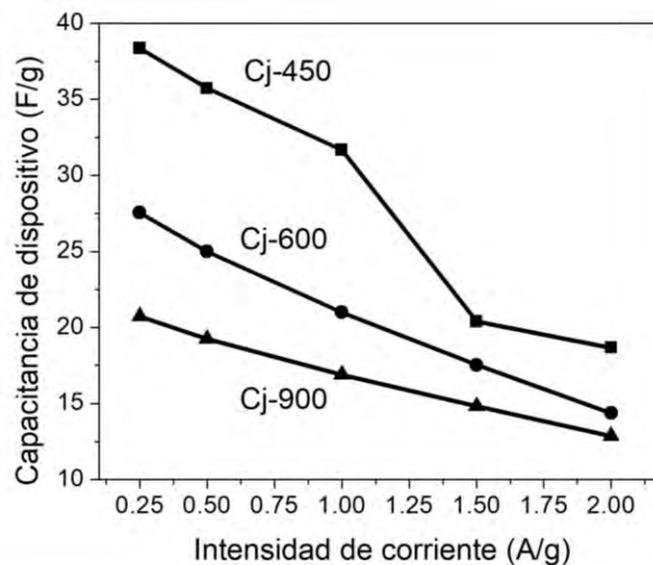


Figura 77. Capacitancia en función de intensidad de corriente aplicada en supercapacitores de carbón de poda de planta de jitomate (*solanum lycopersicum*).

Debido a su alto contenido de nitrógeno en el material de carbón obtenido a 450°C y utilizado para ensamblar el supercapacitor Cj-450, esta celda resultó ser la más capacitiva. En este supercapacitor se puede apreciar una caída drástica del valor de capacitancia a partir de una intensidad de corriente de 1.50 A/g con respecto al obtenido con la corriente de 1.00 A/g. Lo anterior se puede explicar debido a que los procesos pseudocapacitivos ocasionados por los grupos funcionales tienen una contribución importante en la capacitancia total del material. Sin embargo, estos procesos se manifiestan de manera más intensa al aplicar intensidades de corriente

de carga-descarga de menor magnitud [174]. Los supercapacitores Cj-600 y Cj-900 mostraron pérdidas de capacitancia menores al aumentar la intensidad de corriente, en comparación a la observada en Cj-450, debido a que en estos materiales la contribución de la doble capa es mayor que en Cj-450, siendo este un proceso de rápida cinética electroquímica.

Hasta el momento, se ha determinado la influencia de la intensidad de corriente de los supercapacitores ensamblados en los valores de capacitancia. Sin embargo, la evolución de la capacitancia durante ciclos sucesivos de carga descarga y de la resistencia en serie (ESR) de los 3 supercapacitores ensamblados son parte muy importante para determinar las propiedades de almacenamiento de carga de los supercapacitores. En la Figura 78 se muestra la evolución de la capacitancia y de la ESR durante ciclos sucesivos de carga-descarga.

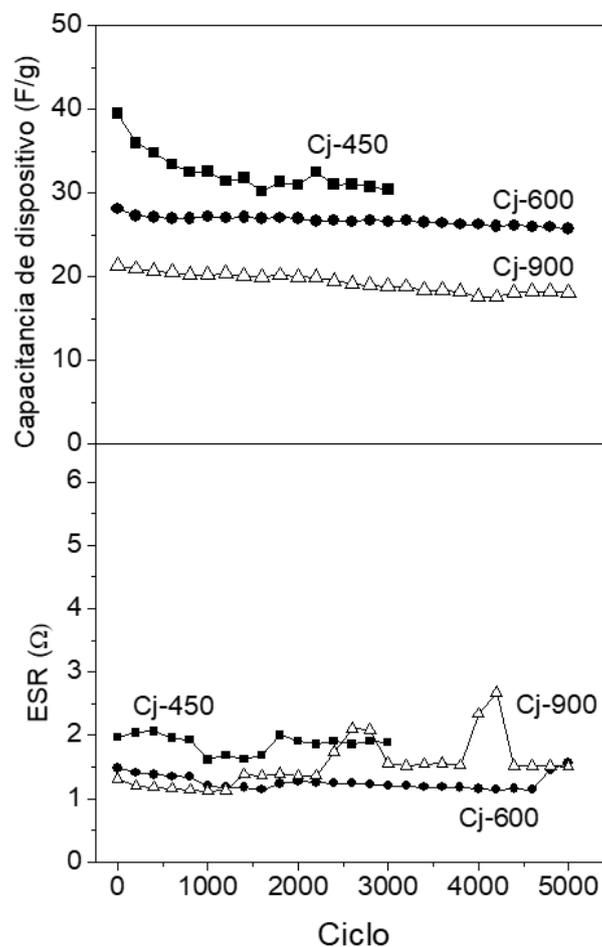


Figura 78. Evolución de capacitancia y ESR de celdas supercapacitivas elaboradas con carbón de poda de planta de jitomate (*solanum lycopersicum*).

En cuanto a la evolución de la capacitancia en los ciclos sucesivos de carga-descarga, el dispositivo Cj-450, con mayores valores de capacitancia (iniciando en 39.5 F/g) exhibió una importante pérdida después de los primeros 1000 ciclos de carga y descarga disminuyendo en 17.51%. La pérdida de capacitancia continuó durante los

3000 ciclos a los que se sometió el dispositivo, finalizando en 30.85 F/g, esto se traduce en una pérdida total de 21.89%. La razón de esta pérdida de capacitancia puede deberse al efecto de los grupos funcionales presentes en el carbón empleado en el ensamblaje, ya que estos contribuyen a la inestabilidad de los dispositivos y aumentar su resistencia ^[175].

En cuanto al supercapacitor Cj-600, muestra el comportamiento más estable. El valor inicial de capacitancia fue de 28.13 F/g, manteniendo un comportamiento estable a través de los 5000 ciclos de carga y descarga sin la presencia de caídas abruptas. Al finalizar la prueba de estabilidad la capacitancia registrada fue de 25.77 F/g, es decir, después de 5000 ciclos solo se perdieron 2.36 F/g lo cual representa apenas 8.3% del valor inicial.

Finalmente, el dispositivo Cj-900 cuya capacitancia inicial fue de 21.30 F/g también mostró un comportamiento estable. Sin embargo, sus pérdidas en su capacidad de almacenamiento resultaron mayores que en Cj-600. El valor final de la capacitancia tras 5000 ciclos de carga y descarga correspondió a 18.14 F/g, una pérdida de 3.16 F/g los cuales representan 14.83%.

Los resultados de la retención de capacitancia de los dispositivos mostrados anteriormente son consistentes con los registrados por los materiales activos en celdas de 3 electrodos. Se puede concluir que la disminución de capacitancia mencionada en el supercapacitor Cj-450 es ocasionada por la cantidad de grupos funcionales que se encuentran presentes en el carbón de los electrodos, mismos que se identificaron mediante reflectancia total atenuada y análisis elemental. La presencia de la mayor cantidad de grupos funcionales contribuye a que el dispositivo sea inestable afectando su desempeño ^[159]. La diferencia en la estabilidad entre los supercapacitores Cj-600 y Cj-900 tras 5000 ciclos de carga y descarga, puede explicarse debido a que en Cj-600 el azufre representa 20.32% de átomos distintos a carbono en el material, mientras que en Cj-900 este valor se eleva a 25.38%. Como se mencionó anteriormente, el azufre reduce el ciclo de vida de los dispositivos de almacenamiento de energía ^[160].

Otra propiedad importante de los supercapacitores, además de su capacitancia específica, es la resistencia de serie equivalente (ESR, Figura 78). Esta ESR está relacionada con la resistencia interna del material, resistencia a la difusión iónica y presencia de grupos funcionales ^[176].

La resistencia del dispositivo Cj-450 inicialmente es la más alta de los 3 supercapacitores, debido a que es está ensamblado con el material que contiene mayor cantidad de grupos funcionales. Esta resistencia muestra ondulaciones durante los 3000 ciclos de carga y descarga, alcanzando sus puntos mínimos entre el ciclo 1000 y 2000 coincidiendo con el rango donde la capacitancia tiene un ligero incremento. Posteriormente, del ciclo 2000 al 3000 se observa una estabilización en

valores similares a los iniciales. Porcentualmente hablando, la ESR comenzó en 1.96 Ω y finalizó en 1.89 Ω , lo cual representa una disminución del 3.57% después de 3000 ciclos, debido posiblemente a que durante el ciclado se pierden grupos funcionales.

En cuanto al supercapacitor Cj-600 se aprecia una tendencia más estable en la resistencia, hasta el ciclo número 4600, después de este se observa un incremento. La resistencia inicial se determinó en 1.48 Ω , disminuyendo hasta 1.14 Ω en el ciclo 4600, el cual es el punto mínimo, la disminución en este lapso fue de 22.97%. Posteriormente al alcanzar el ciclo 5000 el valor sube a 1.56 Ω , representando un incremento de solo 5.40% con respecto al valor inicial, este aumento puede ocasionarse debido a cambios estructurales en el material de carbón. Finalmente, la resistencia del supercapacitor Cj-900 se caracterizó por un crecimiento escalonado. Inicialmente, el valor de resistencia del dispositivo se determinó en 1.31 Ω . El valor más alto de la resistencia a través de todo el ciclado se registra en el ciclo número 4200 llegando hasta los 2.67 Ω . A partir de este punto, la ESR disminuyó hasta llegar a 1.50 Ω en el ciclo 5000, lo cual representa un incremento del 14.50% con respecto al valor inicial, al igual que en el caso anterior, esto puede ser ocasionado por cambios de degradaciones que ocurren en el material activo.

4.4 Diagramas de Ragone

Los diagramas de Ragone (llamados así en honor a David R. Ragone) son una herramienta útil para comparar el desempeño de diversos dispositivos de almacenamiento de energía que se ha venido usando desde el año de 1968^[177]^[178]. Para elaborar estos diagramas, es necesario determinar la energía y potencia específicas de los dispositivos, estos valores se calculan como se indica en la sección 3.4.2.2.

En la Figura 79 se presenta el diagrama de Ragone donde se puede determinar la región óptima de trabajo para los 3 supercapacitores ensamblados y con ella sus posibles aplicaciones. Dicha región es aquella parte de la curva donde convergen energía y potencias altos ^[179]^[180].

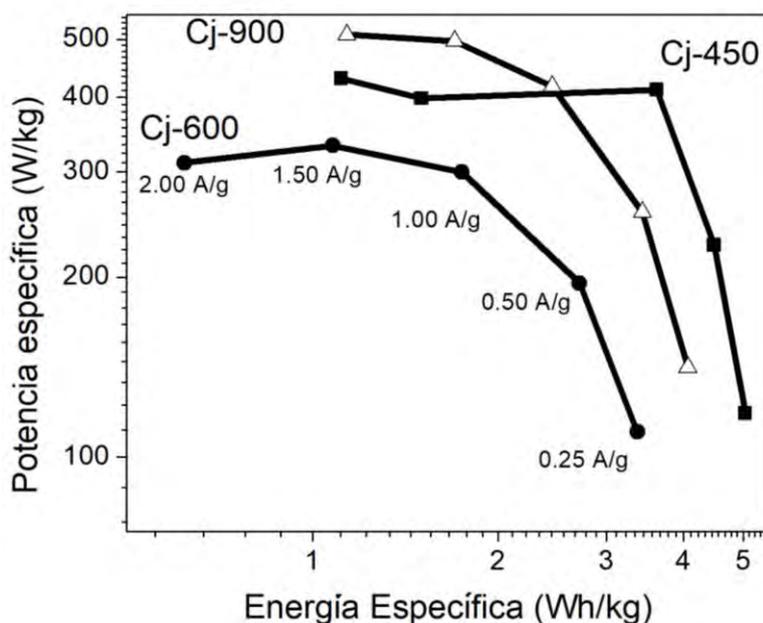


Figura 79. Diagramas de Ragone de supercapacitores elaborados con carbón de poda de planta de jitomate (*solanum lycopersicum*).

Los diagramas obtenidos muestran que el dispositivo que alcanza la mayor potencia con las corrientes empleadas en este trabajo es Cj-900 con un valor de 509.17 W/kg, mientras que el dispositivo de mayor energía es Cj-450 llegando a entregar hasta 5.03 Wh/kg. La mayor energía específica de Cj-450 puede atribuirse a los valores de capacitancia que registra este dispositivo debido a la presencia de grupos funcionales, y que fueron la razón de su peor estabilidad. Analizando su curva, se puede apreciar que su rango óptimo de operación comprende corrientes específicas cercanas a 1 A/g, debido a que a corrientes menos intensas la potencia disminuye apreciablemente. Así mismo, si se aplican corrientes de mayor intensidad la disminución se da en la energía específica. Por otro lado, el supercapacitor Cj-600, con mayor estabilidad durante el ciclado, muestra un rango óptimo de operación en corrientes cercanas a 1 A/g, coincidiendo con Cj-450. La máxima potencia de este dispositivo se encontró al utilizar una corriente de 0.5 A/g donde se alcanzan 332.03 W/kg y la máxima energía que entrega este dispositivo es 3.36 Wh/kg con una corriente específica de 0.25 A/g. Finalmente, el dispositivo Cj-900 también tiene un rango de operación óptimo con corrientes cercanas a 1 A/g, su máxima potencia (509.17 W/kg) se obtiene al aplicar 2 A/g y su mayor energía (4.06 Wh/kg) se obtiene cuando la corriente es de 0.25 A/g. Puede apreciarse que a pesar de que la capacitancia de Cj-600 es mayor que la de este dispositivo, Cj-900 tiene una mayor energía específica, la cual se debe a la mayor ventana de operación siendo 0.25 V (de 1V para Cj-6000 a 1.25V para Cj-900) [181].

Finalmente, a modo de cierre de la sección de resultados, se muestran dos gráficos de Ragone (Figura 80) donde se comparan los supercapacitores elaborados en este trabajo de tesis contra un supercapacitor elaborado con carbón comercial YP50F (Kuraray Chemical Co.) y contra otros dispositivos de almacenamiento de energía.

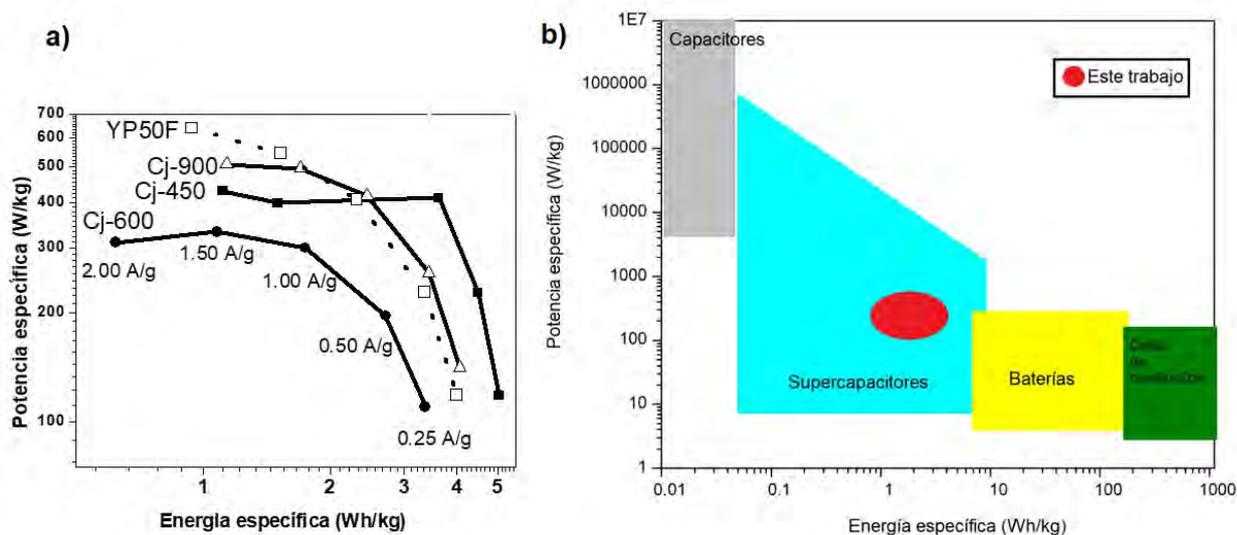


Figura 80. Comparativo de supercapacitores elaborados en este trabajo a) contra supercapacitor elaborado con carbón comercial, b) contra otros dispositivos de almacenamiento de energía.

En la Figura 80a, se observa que los supercapacitores elaborados con carbón de la planta de *solanum lycopersicum* muestran valores similares de energía y potencia específicas que el supercapacitor elaborado con el carbón comercial YP50F. Por Otra parte, estos dispositivos asimétricos elaborados con carbón de poda de planta de jitomate (*solanum lycopersicum*), además de su estabilidad después de miles de ciclos, cumplen satisfactoriamente con la energía y potencia específicas requeridas en un supercapacitor (Figura 80b). Cabe mencionar, que el hecho de utilizar una biomasa que realmente no tiene un aprovechamiento comercial, para la obtención de materiales de carbón mediante pirólisis solar sin la necesidad de un proceso de activación adicional, da las propiedades estructurales, químicas y electroquímicas adecuadas para su utilización como materiales de electrodo útiles y competitivos para supercapacitores.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

En este proyecto de tesis se realizó un estudio de las propiedades fisicoquímicas de materiales de carbón obtenidos mediante el proceso verde de pirólisis solar. El estudio comenzó desde los precursores lignocelulósicos de los que se obtienen los carbones y abarcó hasta la implementación de estos materiales en celdas supercapacitivas. Es importante resaltar que los precursores lignocelulósicos empleados en este trabajo suelen ser desechados como residuos agrícolas e industriales, carentes de valor económico.

Existieron diferencias notorias entre los precursores lignocelulósicos analizados, las cuales tuvieron influencia en los materiales de carbón obtenidos. En lo que respecta a contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina, la planta de jitomate (*solanum lycopersicum*) contiene menor cantidad de celulosa y lignina que los precursores de *agave angustifolia*, pero casi el triple de hemicelulosa. En cuanto a su composición química y morfológica, las biomásas de hoja y piña de *agave angustifolia* muestran ligeras diferencias en su composición estructural y química, siendo las hojas el mejor precursor entre estos dos para producir carbones más adecuados para supercapacitores. La poda de planta de jitomate (*solanum lycopersicum*) contiene en su composición, además de carbono, hidrógeno y oxígeno, cantidades considerables de nitrógeno y azufre. Estos elementos favorecen las propiedades de almacenamiento de energía de los carbones que se obtienen a través de este precursor. Así mismo, esta biomasa contiene cantidades altas de compuestos inorgánicos, lo que propicia una autoactivación en los carbones obtenidos, es decir, se favorecen áreas superficiales grandes en los carbones, lo cual mejora el almacenamiento de energía.

El efecto más significativo de la rampa de calentamiento pudo apreciarse en las superficies específicas de los materiales de carbón. En los carbones obtenidos a partir del precursor de hoja de *agave angustifolia*, las rampas lentas propiciaron superficies más grandes. En el caso de los carbones obtenidos a partir de la piña de *agave angustifolia* se pudo observar lo contrario, es decir, las rampas de calentamiento más rápidas favorecieron el aumento de la superficie en los materiales. Esto se puede relacionar con el contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina de las biomásas. La biomasa de hoja tiene mayor contenido de celulosa, pero menor de hemicelulosa y lignina que la biomasa de piña de *agave angustifolia*.

La temperatura de la pirólisis solar fue la variable de mayor influencia en las propiedades de los materiales de carbón obtenidos. Los materiales obtenidos a temperaturas menores de 1000°C se clasificaron como carbones amorfos, mientras que los obtenidos a temperaturas mayores fueron clasificados como grafito nanocompuesto. Las diferencias entre los carbones amorfos y los grafitos nanocompuestos, radican en que los carbones amorfos poseen mayor superficie específica, mayor presencia de carbonos con hibridación sp^3 , así como mayor

contenido de grupos funcionales. Estas propiedades de los materiales de carbón amorfo los vuelve aptos para ser usados en supercapacitores, mientras que los grafitos nanocompuestos pudieran tener propiedades más aptas para ser utilizados en baterías.

En general, las capacitancias registradas en electrolito ácido fueron marcadamente mayores que las registradas en electrolito neutro y las de los carbones amorfo mayores que las de grafitos nanocompuestos. Así mismo, se observó una disminución directamente proporcional entre la capacitancia del material y la velocidad de barrido a la que analiza el material.

Entre los carbones de *agave angustifolia*, existe una diferencia significativa entre los producidos a partir de la hoja y los producidos a partir de la piña. Los carbones de hoja, al tener mayor superficie específica son más capacitivos que los de la piña. Así mismo, su ventana de potencial fue más amplia, lo que los vuelve más aptos para dispositivos de almacenamiento de energía.

Debido a su alta área superficial y mayor presencia de grupos funcionales, los carbones obtenidos de la poda de planta de jitomate (*solanum lycopersicum*) fueron los materiales más capacitivos, alcanzando capacitancias de hasta 187 F/g sin necesidad de llevar a cabo ningún proceso extra de activación. Estas características se lograron debido solo al efecto que tienen las sales presentes en la biomasa mientras se lleva a cabo la pirólisis.

De los 3 supercapacitores ensamblados en este trabajo, 2 de ellos, producidos a 600°C y 900°C, mostraron buena estabilidad después de 5 000 ciclos de carga y descarga galvanostática conservando más del 85% de la capacitancia inicial, sin cambios abruptos desfavorables en la resistencia.

Los diagramas de Ragone, muestran que los dispositivos asimétricos ensamblados con electrodos de carbón de poda de planta de jitomate (*solanum lycopersicum*) obtenidos mediante pirólisis solar cumplen perfectamente con los requerimientos de energía y potencia específicas requeridas para un supercapacitor.

Por todo lo anterior, se puede concluir que es posible obtener a partir de residuos lignocelulósicos, empleando únicamente energía solar concentrada en el proceso verde de pirólisis solar, carbones con propiedades fisicoquímicas que los vuelven aptos para ser utilizados en dispositivos de almacenamiento de energía.

Trabajo futuro

Se sugiere llevar a cabo la producción de carbones mediante la pirólisis solar de las biomásas utilizadas en este proyecto, utilizando agentes activantes, amigables con el medio ambiente, para obtener materiales con mayor superficie específica. Así mismo, también se sugiere determinar las propiedades físicas de los carbones activados anteriormente mencionados y elaborar celdas supercapacitivas asimétricas con los materiales más aptos para almacenamiento de energía.

CAPÍTULO 6. REFERENCIAS

1. Real Academia Española. (2014). Diccionario de la lengua Española. 23^a edición. Madrid, España
2. Y. A. Çengel, M. A. Boles. (2012). Termodinámica. 7^{ma} edición. Editorial The McGraw-Hill Companies. Nueva York, EEUU
3. Oficina Internacional de Pesos y Medidas. (2006). Sistema Internacional de Unidades. 8va edición. 2da edición en español. Madrid, España.
4. S. C. Bhattacharyya. (2011). Energy Economics. Concept, Issues, Markets and Governance. Editorial Springer Verlag. Londres, Reino Unido.
5. F. Romerio. (2006). La energía como fuente de crecimiento y desarrollo en la perspectiva del fin de la era de los combustibles. Economía Informa. Universidad Nacional Autónoma de México. 340 (33-47).
6. Informe 2013 Escenarios Energéticos Mundial: La composición del futuro de la energía a 2050. World Energy Council.
7. J. Mohtasham. (2015). International Conference on Technologies and Materials for Renewable Energy, Environment and sustainability. Review Article-Renewable Energies. Energy Procedia 74. 1289-1297.
8. A. Pica, E. Sauma. (2015). Los desafíos de la utilización de energías renovables no convencionales intermitentes. Centro de Políticas Públicas. Pontificia Universidad Católica de Chile.
9. M. Anake, M. Wang. (2016). Energy storage technologies and real-life applications- a state of the art review. Applied energy. 179 (350-377).
10. Departamento de Energía de Estados Unidos. (2011). Energy Storage Program Planning Document.
11. K. Fic, A. Platek, J. Piwek, E. Frackowiak. (2018). Sustainable materials for electrochemical capacitors. Materials Today. 21 (437-454).
12. B.H. Cheng, R.J. Zeng, H. Jiang. (2017). Recent developments of post modification of biochar for electrochemical storage. Bioresource Technology. 246 (224-233).
13. P. Wang, Q. Wang, G. Zhang, H. Jiao, X. Deng, L. Liu. (2015). Promising activated carbons derived from cabbage leaves and their application in high-performance supercapacitors electrodes. Journal of Solid State Electrochemistry. 20 (319-325).
14. J.R. Wang, F. Wan, Q.F. Lü, F. Chen, Q. Lin. (2018). Self-nitrogen-doped porous biochar derived from kapok (*Ceiba insignis*) fibers: Effect of pyrolysis temperature and high electrochemical performance. Journal of Materials Science and Technology. 34 (1959-1968).
15. T.E. Rufford, D. Hulicova-Jurcakkova, K. Khosla, Z. Zhu, G.Q. Li. (2010). Microstructure and electrochemical double-layer capacitance of carbon electrodes prepared by zinc chloride activation of sugar cane bagasse. Journal of Power Sources. 195 (912-918).
16. T.E. Rufford, D. Hulicova-Jurcakkova, K. Khosla, Z. Zhu, G.Q. Li. (2008). Nanoporous carbon electrode from waste coffee beans for high performance supercapacitors. Electrochemistry Communications. 10 (1594-1597).

17. H. Yin, B. Lu, Y. Xu, D. Tang, X. Mao, W. Xiao, D. Wang, A.N. Alshwabkeh. (2014). Harvesting Capacitive Carbon by Carbonization of Waste Biomass in Molten Salts. *Environmental Science and Technology*. 48 (8101-8108).
18. <http://www.kuraray-c.co.jp/en/activecarbon/use/03.html>.
- 19.R. Escrivani-Guedes, A. S. Luna, A. Rodrigues-Torres. (2017). Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*.
- 20.A. Dermibass. (2011). Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy Conversion and Management*. 42. (1357-1378).
- 21.J. Cai, Y. He, X. Yu, S. W. Banks, Y. Yang, X. Zhang, Y. Yu, R. Liu, A. V. Bridgwater. (2017) Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 76 (309-322).
- 22.Suhas, V. K. Gupta, P. J. M Carrot, R. Singh, M. Chaudhary, S. Kushwaha (2016). Cellulose: A review as natural, modified and activated carbon adsorbent. *Bioresource Technology*. 216 (1066-1076).
23. O. Nechyporchuk, M. N. Belgacem, J. Bras (2016). Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. *Industrial Crops and Products*. 93 (2-25).
- 24.S. Nagarajan, N. C. Skillen, J. T. S. Irvine, L. A. Lawton, P. K. J. Robertson (2017). Cellulose II as bioethanol feedstock and its advantages over native cellulose. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 77 (182-192).
- 25.R. Kumar, R. K. Sharma, A. P. Singh (2017). Cellulose based grafted biosorbents -Journey from lignocellulose biomass to toxic metals ions sorption applications- A review. *Journal of Molecular Liquids*. 232 (62-93).
- 26.X. Qiu, S. Hu (2013). "Smart" materials based on cellulose: A review of the preparations, properties and applications. *Materials* 6 (738-781).
- 27.F. R. S. Mendes, M. S. R. Bastos, L. G. Mendes, A. R. A. Silva, F. D. Souza, A. C. O. Monteiro-Moreira, H. N. Cheng, A. Biswas, R. A. Moreira. (2017). Preparation and evaluation of hemicellulose films and their blends. *Food Hydrocolloids*. 70 (181-190).
- 28.V. Dhyani, T. Bhaskar. (2017). A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renewable Energy* <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.035>.
- 29.D. Gautman, S. Kumari, B. Rham, G.S. Chauham, K. Chauham. (2018). A new hemicellulose-based adsorbent for malachite green. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.05.029>.
- 30.P. Peng, D. She. (2014). Isolation, structural characterization, and potential applications of hemicelluloses from bamboo: A review. *Carbohydrate Polymers*. 112 (701-720).
- 31.L. Yang, K. Seshan, Y. Li (2017). A review on thermal chemical reactions of lignin model compounds. *Catalysis Today*. 298 (276-297).
- 32.A. Naseem, S. Tabasum, K. M. Zia, M. Zuber, M. Ali, A. Noreen (2016). Ligning-derivates based polymers, blends and composites: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*. 93 (296-313).
- 33.Ligning-derivates based polymers, blends and composites: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*. 93 (296-313).
- 34.G. Gellerstedt (2015). Softwood kraft lignin: Raw material for the future. *Industrial Crops and Products*. 77 (845-854)

- 35.G. Gellesterdt, G. Henriksson (2010). Lignins: Major sources, structure and properties. en: M. Belgacem and A. Gandini, ed., Monomers, polymers and composites from renewable sources, 1ra ed. Elsevier.
- 36.L. Chena-González. (2018). Obtención de carbón a partir de residuos de agave angustifolia para su potencial aplicación en supercapacitores (Tesis de maestría). Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. Mérida, Yucatán. México.
- 37.J. Lora (2010). Industrial Commercial Lignins: Sources, Properties and Applications. en: M. Belgacem and A. Gandini, ed., Monomers, polymers and composites from renewable sources, 1ra ed. Elsevier.
- 38.F. S. Chakar, A. J. Ragauskas. (2004). Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. *Industrial Crops and Products*. 20 (131-141).
- 39.A. Duval, S. Molina-Boisseau, C. Chirat. (2013). Comparison of kraft lignin and liginosulfonates addition to wheat gluten-based materials: Mechanical and thermal properties. *Industrial Crops and Products*. 49 (66-74).
- 40.N.C. Uc-León. (2017). Caracterización de los productos obtenidos del proceso de pirólisis de residuos lignocelulósicos de agave y su uso como fuente de energía (Tesis de Maestría). Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. Mérida, Yucatán. México.
- 41.P. Lappe-Oliveras, R. Moreno-Terrazas, J. Arrizon-Gaviño, T. Herrera-Suárez, A. García-Mendoza, A. Gschaedler-Mathis. (2008). Yeasts associated with the production of Mexican alcoholic non distilled and distilled Agave beverages. *FEMS Yeast Research*. 7 (1035-1052).
- 42.A. J. García-Mendoza (2012). México, país de magueyes. Suplemento "La Jornada del campo". La Jornada, sábado 18 de febrero del 2012, no. 53, p. 4. Versión electrónica: Artículo sobre los distintos tipos de magueyes o mezcales o agaves.
- 43.N. A. Campbel, J. B. Reece (2005). *Biología*. Séptima edición. Madrid, España. Editorial Panamericana.
- 44.L. Chávez Guerrero, M. Hinojosa. (2010). Bagasse from the mezcal industry as an alternative renewable energy produced in arid lands. *Fuel*, 89 (4049-4052).
- 45.Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera. (2017). Anuario Estadístico de la producción agrícola. Recuperado de: http://infosiap.siap.gob.mx/aagricola_siap/icultivo/index.jsp.
- 46.Y. González-García, O. González-Reynoso, J. Nungaray-Arellano. (2005). Potencial del bagazo del agave tequilero para la producción de biopolímeros y carbohidrasas por bacterias celulolíticas y para la obtención de compuestos fenólicos. *e-Gnosis*. 3 (0)
- 47.A. Sánches (2 de enero de 2017). Producción de tequila rompe récord histórico. *El financiero*. Recuperado de: <http://www.elfinanciero.com.mx/empresas/produccion-de-tequila-rompe-record-historico.html>.
- 48.J. B. Jones, J. P. Jones, R. E. Stall, T. A. Zitter. (2000) *Plagas y enfermedades del tomate*. Editorial Mundi-Prensa. Madrid, España.
- 49.C. Damiao Rocco, R. Morabito. (2016). Production and logistics planning in the tomato processing industry: A conceptual scheme and mathematical model. *Computers and Electronics in agriculture*. 127 (763-774).
- 50."Tomato" por Detonator bajo licencia CC0. URL: <https://pixabay.com/es/tomate-verde-vegetales-org%C3%A1nicos-2937255/>.

51. S. K. Sansaniwal, K. Pal, M. A. Rosen, S. K. Tyagi (2017). Recent advances in the development of biomass gasification technology: a comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 72 (363-384)
52. P. Nikolaidis, A. Poullikas (2017). A comparative overview of hydrogen production processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 67(597-611).
53. G. Guan, M. Kaewpanha, X. Hao, A. Abudula (2016). Catalytic steam reforming of biomass tar: Prospects and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 58 (450-461).
54. F. X. Collard, J. Blin. (2014) A review on pyrolysis biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 38 (594-608).
55. L. Zhang, C. C. Xu, P. Champagne (2010). Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. *Energy Conversion and Management*. 51 (969-982).
56. M. D'este, M. Alvarado-Morales, I. Angelidaki. (2017). Amino acids production focusing on fermentation technologies – A review. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biotechadv.2017.09.001>
57. M. Shahbaz, S. Yusup, A. Inayat, D. O. Patrick, M. Ammar (2017). The influence of catalyst in biomass steam gasification and catalytic potential of coal bottom ash in biomass steam gasification: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 73 (468-476).
58. A.R.K Gollakota, N. Kishore, S. Gu. (2018). A review on hydrothermal liquefaction of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 81 (1378-1392).
59. V. Dhyani, T. Bhaskar. (2017). A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renewable Energy* <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.035>
60. M. Van de Velden, J. Baeyens, A. Brems, B. Janssens, R. Dewil. (2010). Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. *Renewable Energy*. 35 (232-242).
61. R. Li, K. Zeng, J. Soria, G. Mazza, D. Gauthier, R. Rodríguez, G. Flamant. (2016). Product distribution from solar pyrolysis of agricultural and forestry biomass residues. *Renewable Energy*. 89 (27-35).
62. H. Yang, R. Yang, T. Chin, D. T. Liang, H. Chen, C. Zheng. (2004). Thermogravimetric analysis-Fourier transform infrared analysis of palm oil waste pyrolysis. *Energy and Fuels*. 18 (1814-1821).
63. H. Yang, R. Yang, H. Chen, D. H. Lee, C. Zheng. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*. 86 (1781-1788).
64. A. V. Bridgwater, G. V. C. Peacocke. (2000). Fast pyrolysis processes for biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 4. (1-73).
65. E. Henrich, N. Dahmen, F. Weirich, R. Reimert, C. Kornmayer. (2016). Fast pyrolysis of lignocellulosics in a twin screw mixer reactor. *Fuel Processing Technology*. 143 (151-161).
66. T. Dickerson, J. Soria. (2013). Catalytic fast pyrolysis: a review. *Energies*. 6 (514-538).
67. G. Yildiz, F. Ronsse, R. Van Duren, W. Prins. (2016). Challenges in the design and operation of processes for catalytic fast pyrolysis of Woody biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 57 (1596-1610).

- 68.S. H. Russell, J. L. Turrion-Gomez, W. Meredith, P. Langstone. (2017). Increased charcoal yield and production of lighter oils from the slow pyrolysis of biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 124 (536-541).
- 69.D. A. Roberts, A. J. Cole, A. Whelan, R. de Nys, N. A. Paul. (2017). Slow pyrolysis enhances the recovery and reuse of phosphorous and reduces metal leaching from biosolids. *Waste Management*. 64 (133-139).
70. K. Zeng, G. Flamant, D. Gauthier, E. Elliot. (2015). Solar pyrolysis of wood in a lab-scale solar reactor: influence of temperature and sweep gas flow rate on products distribution. *Energy Procedia*. 69 (1849-1858).
- 71.A. Nzihou, G. Flamant, B. Stanmore. (2012). Synthetic fuels from biomass using concentrated solar energy-A review. *Energy*. 42 (121-131).
- 72.K. Zeng, D. Gauthier, J. Soria, G. Mazza, G. Flamant. (2017). Solar Pyrolysis of carbonaceous feedstocks: A review. *Solar Energy*. 156 (73-92).
- 73.O. Authier, J. Lédé. (2013). The image furnace for studying thermal reactions involving solids. Application to wood pyrolysis and gasification, and vapors catalytic cracking. *Fuel*. 107 (555-569).
- 74.H. I. Villafan Vidales, A. Jiménez-González, A. Bautista-Orozco, C. A. Arancibia-Bulnes, C. A. Estrada. (2015). Solar production of WO₃: a green approach. *Green Processing and Synthesis*. 4 (167-177).
- 75.A. Ayala-Cortés. (2018). Producción de carbón a partir de agave mediante pirólisis solar (tesis de maestría). Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad de México, México.
- 76.H. S. Kambo, A. Dutta. (2015). A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 45 (359-378).
- 77.J. Lee, K. Ki-hyun, E. E. Kwon. (2017). Biochar as a catalyst. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 77 (70-79).
- 78.J. Lehman, J. P. Da Silva jr., C. Steiner, T. Nehls, W. Zech, B. Glaser. (2003). Nutrient availability and leaching in an archeological Anthrosol and a Ferralson of the Central Amazon basin: fertilizer, manure and charcoal amendments. *Plant and Soil*. 249 (343-357).
- 79.H. Li, X. Dong, E. B. Da Silva, L. M. De Oliveira, Y. Chen, L. Q. Ma. (2017). Mechanism of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications. *Chemosphere*. 178 (466-478).
- 80.S. D. Joseph, A. Downie, P. Munroe, A. Crosky, J. Lehman. (2007). Biochar for carbón sequestration, reduction of greenhouse gas emissions and enhancement of soil fertility; A review of the material science. *Proceedings of the Australian Combustion Symposium*.
- 81.J. Yu, L. Sun, C. Berruoco, B. Fidalgo, N. Paterson, M. Millan. (2018). Influence of temperature and particle size on structural characteristics of chars from Beechwood pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 130 (127-134).
- 82.R. Kumar, R. Rajendiran, H. K. Choudhary, N. Kumar G.M., B. Balaiah, Anupama A.V., B. Sahoo. (2017). Role of pyrolysis reaction temperature and heating-rate in the growth and morphology of carbon nanostructures. *Nano-Structures & Nano-Objects*. 12 (229-238).
- 83.Z. Tan, C. S. K. Lin, X. Ji, T. J. Rainey. (2017). Returning biochar to fields: A review. *Applied Soil Ecology*. 116 (1-11).
- 84.L. R. Radovic. (2001). *Chemistry and physics of Carbon* (volumen 27). Nueva York. Editorial Marcel Dekker.

- 85.P.E. Fanning, M.A. Vannice. (1993). A DRIFTS study of the formation of surface groups on carbon by oxidation. *Carbon*. 31. (721-730).
- 86.P. González-García. (2018). Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 82 (1393-1414).
- 87.X. Zhang, B. Gao, A. E. Creamer, C. Cao, Y. Li. (2017). Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review. *Journal of Hazardous Materials*. 338 (102-123).
- 88.F.C. Marques, P.F. Barbieri, G.A. Viana, D.S. da Silva. (2013). Implantation of xenon in amorphous carbon and silicon for brachytherapy application. *Applied Surface Science*. 275 (156-159).
- 89.P. Patsalas. (2011). Optical properties of amorphous carbons and their applications and perspectives in photonics. *Thin Solid Films*. 519 (3990-3996).
- 90.T. Xiaa, W. Zhangb, Z.i Wangb, Y. Zhanga,, X. Songb, J. Murowchickd, V. Battagliab, G. Liub, X. Chena. (2014). Amorphous carbon-coated TiO₂ nanocrystals for improved lithium-ion battery and photocatalytic performance. *Nano Energy*. 6 (109–118).
- 91.F. Chen, J. Yang, T. Bai, B. Long, X. Zhou. (2016). Biomass waste-derived honeycomb-like nitrogen and oxygen dual-doped porous carbon for high performance lithium-sulfur batteries. *Electrochimica Acta*. 192 (99-109).
- 92.W. Tanga, Y. Zhangb, Y. Zhongb, T. Shena, X. Wangb, X.i Xiaa, J. Tu. (2017). Natural biomass-derived carbons for electrochemical energy storage. *Materials Research Bulletin*. 88 (234-241).
- 93.T. X. Houg Le, M. Bechelany, M. Cretin. (2017). Carbon felt based-electrodes for energy and environmental applications: A review. *Carbon*. 122 (564-591).
94. M. Casas-Cabanas, J. Cabana. (2017). Batteries: Fundamentals and Materials Aspects en Materials for Sustainable Energy Applications. Editado por X. Moya, D. Muñoz-Rojas. Pan Stanford. Estados Unidos.
- 95.B. Campbell, R. Ionescu, Z. Favors, C.S. Ozkan, M. Ozkan. (2015). Bio-Derived, binderless, hierarchically porous carbon anodes for Li-ion batteries. *Scientific Reports*. 5 (14575). DOI 10.1038/srep14575.
- 96.A. G. Pandolfo, A. F. Hollenkamp. (2006). Carbon Properties and their role in supercapacitors. *Journal of Power Sources*. 157 (11-27).
- 97.R. Kötz, M. Carlen. (2000). Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*. 45 (2483-2498).
- 98.H. I. Becker (1957). U. S. Patent 2 800 616.
- 99.F. Meng, Q. Li, L. Zheng. (2017). Flexible fiber-shaped supercapacitors: design, fabrication, and multi-functionalities. *Energy Storage Materials*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ensm.2017.05.002>.
- 100.A. González, E. Goikolea, J. A. Barrera, R. Mysyk. (2016). Review on supercapacitors: Technologies and materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 58 (1189-1206).
- 101.Y. Zhang, H. Feng, X. Wu, L. Wang, A. Zhang, T. Xia, H. Dong, X. Li, L. Zhang. (2009). Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*. 34 (4889-4899).
- 102.S. Faraji, F. N. Ani. (2014). Microwave-assisted synthesis of metal oxide/hydroxide composite electrodes for high power supercapacitors: A review. *Journal of Power Sources*. 263 (338-360).

- 103.H. Helmholtz. (1853). Ueber einige Gesetze der Vertheilung elektrischer Ströme in körperlichen Leitern mit Anwendung auf die thierisch-elektrischen Versuche. *Annalen der Physik und Chemie*, Leipzig. 165. (211-233).
- 104.M. Endo, T. Takeda, Y. J. Kim, K. Koshiba, K. Ishi. (2001). High power electric double layer capacitor (EDLC's); from operating principle to pore size control in advanced activated carbons. *Carbon Science*. 1 (117-128).
- 105.L. G. Gouy (1909). Sur la constitution de la charge électrique à la Surface d'un électrolyte. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*, Paris. 149 (654-657).
- 106.D. L. Chapman. (1913). A Contribution to the Theory of Electrocapillarity. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*. 25 (475-481).
- 107.O. Stern. (1924). Zur Theorie der Elektrolytischen Doppelschicht. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*. 30 (508-516).
- 108.E. Frackowiak, Q. Abbas, F. Béguin. (2013). Carbon/carbon supercapacitors. *Journal of Energy Chemistry*. 22 (226-240).
- 109.R. Rubí-Delgado. (2014). Diseño y construcción de una cámara inerte para el Laboratorio Nacional de Sistemas de Concentración Solar y Química Solar (Tesis de Licenciatura). Universidad Autónoma del Estado de Morelos. Cuernavaca, México.
- 110.H.A. Rojas, D.C. Guerrero, O.Y. Vásquez, J.S. Valencia. (2012). Aplicación del Modelo de Bohart y Adams en la remoción de mercurio de drenajes de minería por adsorción con carbón activado. *Información Tecnológica*. 23 (21-32).
- 111.J. Robertson. (2002). Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering Reports*. 37 (129-281).
- 112.A. C. Ferrari, J. Robertson. (2000). Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. 61. (14095-14107).
- 113.M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Oliver, F. Rodriguez-Reynoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*.
- 114.P. Larkin. (2011). *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and spectral interpretation*. Elsevier. Estados Unidos.
- 115.Bruker. (2014). Application Note AN #81. Diamonds characterized by FT-IR spectroscopy.
- 116.Y.H. Navale, S.T. Navale, I.A. Dhole, R.S. Mane, V.B. Patil. (2018). Specific capacitance, energy and power density coherence in electrochemically synthesized polyaniline-nickel oxide hybrid electrode. *Organic Electronics*. doi: 10.1016/j.orgel.2018.02.037.
- 117.V. Khomenko, E. Raymundo-Peña, F. Béguin. (2006). Optimisation of an asymmetric manganese oxide/activated carbon capacitor working at 2 V in aqueous medium. *Journal of Power Sources*. 153 (183-190).
- 118.A.K. Cuentas-Gallegos, D. Pacheco-Catalán, M. Miranda-Hernández. (2017). Environmentally-Friendly Supercapacitors en *Materials for Sustainable Energy Applications*. Editado por X. Moya, D. Muñoz-Rojas. Pan Stanford. Estados Unidos.
- 119.D.K. Kim, N.D. Kim, S.K. Park, K. Seong, M. Hwang, N.H. You, Y. Piao. (2018). Nitrogen doped carbon derived from polyimide/multiwall carbon nanotube composites for high performance flexible all-solid-state supercapacitors. *Journal of Power Sources*. 380 (55-63).

- 120.C. Guerrero, M. E. Salamanca, J. J. Diaz. (2010). Análisis termogravimétrico en la caracterización de carbones colombianos empleados en la producción de coque. *Revista Colombiana de Química*. 39 (287-297).
- 121.D. Mohan, C.U. Pittman, P.H. Steele. (2006). Pyrolysis of Wood/Biomass for bio-oil: A critical Review. *Energy & Fuels*. 20 (848-889)
- 122.A. Jain, S. K. Tripathi (2014). Fabrication and characterization of energy storing supercapacitor devices using coconut shell based activated charcoal electrode. *Material Science and Engineering*. 183 (54-64).
- 123.J. A. Solís-Fuentes, C. Amador-Hernández, M. R. Hernández-Medel, M. C. Durán-de-Bazúa. (2010). Caracterización fisicoquímica y comportamiento térmico del aceite de "almendra" de guanábana (*Annona muricata*, L). *Grasas y Aceites*. 61 (1).
- 124.C. Nieto-Delgado. (2010). Production of activated carbon from *agave salmiana* and its modification to remove arsenic from water. Tesis de Doctorado. Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica. A.C. San Luis Potosí, México.
- 125.Y. Niu, Q. Fang, X. Zhang, J. Zhao, Y. Li. (2018). Structural evolution, induced effects and graphitization mechanism of reduced graphene oxide sheets/polyimide composites. *Composites Part B*. 134 (127-132).
- 127.A. C. Ferrari, A. Libassi, B. K. Tanner, V. Stolojan, J. Yuan, L. M. Brown, S. E. Rodil, B. Kleinsorge, J. Robertson. (2000). Density, sp^3 fraction, and cross-sectional structure of amorphous carbon films determined by x-ray reflectivity and electron energy-loss spectroscopy. *Physical Review B*. 62(11089-11103).
- 128.J.M. Martín-Martínez. (1990). Adsorción física de gases y vapores por carbones. Alicante, España. Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Alicante.
- 129.K. Zeng, D.P. Minh, D. Gauthier, E. Weiss-Hortala, A. Nzihou, G. Flamant. (2015). The effect of temperature and heating rate on char properties obtained from solar pyrolysis of beech wood. *Biosource Technology*. 182 (114-119).
- 130.T. A. Centeno, F. Stoeckli. (2010). The assessment of surface areas in porous carbons by two model-independent techniques, the DR equation and DFT. *Carbon*. 48 (2478-2486).
- 131.K. Sing. (2001). The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 187 (3-9).
- 132.J. Jagiello, M. Thommes. (2004). Comparison of DFT characterization methods based on N₂, Ar, CO₂, and H₂ adsorption applied to carbons with various pore size distributions. *Carbon*. 42 (1225-1229).
- 133.J. Rouquérol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.H. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing, K.K. Unger. (1994). Recommendations for the characterization of porous solids. *Unión Internacional de Química Pura y Aplicada*. 66 (1074-1058).
- 134.C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang, J. Zhang. (2015). A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*. 44 (7431-7920).
- 135.D. Lee, G. An, H. Ahn. (2017). High-surface-area tofu based activated porous carbon for electrical double-layer capacitors. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 52 (121-127).
- 136.M. D. Stoller, R. S. Ruoff. (2010). Best Practice Methods for Determining an Electrode Material's Performance for Ultracapacitors. *Energy & Environmental Science* 3. 9 (1294-1301).

- 137.V. C. Lokhande, A. C. Lokhande, C. D. Lokhande, J. H. Kim, T. Ji. (2016). Supercapacitive composite metal oxide electrodes formed with carbon, metal oxides and conducting polymers. *Journal of Alloys and Compounds*. 682 (381-403).
- 138.Q. Ke, J. Wang. (2016). Graphene-based materials for supercapacitor electrodes- A review. *Journal of Materials*. 2 (37-54).
- 139.L. Zou, B. Huang, Y. Huang, Q. Huang, C. Wang. (2003). An investigation of heterogeneity of the degree of graphitization in carbon-carbon composites. *Materials Chemistry and Physics*. 82 (654-662).
- 140.A. Heckmann, O. Fromm, U. Rodehorst, P. Münster, M. Winter, T. Placke. (2018). New insights into electrochemical anion intercalation into carbonaceous materials for dual ion batteries: impact of the graphitization degree. *Carbon*. 131 (201-212).
- 141.M. Keilueit, P. S. Nico, M. G. Johnson, M. Kleber. (2010). Dynamic Molecular Structure of Plant Biomass-Derived Black Carbon (Biochar). *Environmental Science Technology*. 44 (1247-1253).
- 142.J. Zou, H. Yang, Z. Zeng, C. Wu, P. T. Williams, H. Chen. (2016). Hydrogen production from pyrolysis catalytic reforming of cellulose in the presence of K alkali metal. *International Journal of Hydrogen Energy*. 41 (10598-10607).
- 143.S. Baumlin, F. Broust, F. Bazer-Bachi, T. Bourdeaux, O. Herbinet, F. T. Ndiaye, M. Ferrer, J. Lédé. (2006). Production of hydrogen by lignins fast pyrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*. 31 (2179-2192).
- 144.C. Zhao, E. Jiang, A. Chen. (2017). Volatile production from pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin. *Journal of the Energy Institute*. 90 (902-913).
145. E.E. Miller, Y. Hua, F.H. Tezel. (2018). Materials for energy storage: Review on electrode materials and methods of increasing capacitance for supercapacitors. *Journal of Energy Storage*. 20 (30-40).
146. E. Robles, J. Fernandez-Rodríguez, A.M. Barbosa, O. Gordobil, N.L.V. Carreño, J. Labidi. (2018). Production of cellulose nanoparticles from blue agave waste treated with environmentally friendly processes. *Carbohydrate Polymers*. 183 (294-302).
- 147.H. Jo, D. Verma, J. Kim. (2018). Excellent aging stability of upgraded fast pyrolysis bio-oil in supercritical ethanol. *Fuel*. 232 (610-619).
- 148.B. Zhao, D. O'Connor, J. Zhang, T. Peng, Z. Shen, D.C.W. Tsang, D. Hou. (2018). Effect of pyrolysis temperature, heating rate, and residence time on rapeseed steam derived biochar. *Journal of Cleaner Production*. 174 (977-987).
- 149.D. Chen, Y. Li, K. Cen, M. Luo, H. Li, B. Lu. (2016). Pyrolysis poligeneration of popular wood: effect of heating rate and pyrolysis temperature. *Bioresource Technology*. 218 (780-788).
- 150.E.E. Miller, Y. Hua, F.H. Tezel. (2018). Materials for energy storage: Review on electrode materials and methods of increasing capacitance for supercapacitors. *Journal of Energy Storage*. 20 (30-40).
- 151.B. Lobato, L. Suárez, L. Guardia, T. A. Centeno. (2017). Capacitance and surface of carbons in supercapacitors. *Carbon*. 122 (434-445).
- 152.I. Lederer, C. Balzer, G. Recihenauer. (2018). Contributions of storage sites located in micro- and meso/macropores to the capacitance of carbonaceous double layer capacitor electrodes. *Electrochimica Acta*. 281 (753-760).
- 153.D. Qu. (2002). Studies of the activated carbons used in double-layer supercapacitors. *Journal of Power Sources*. 109 (403-411).

- 154.I.M. Joni, M. Vanitha, P. Camellia, N. Balasubramanian. (2018). Augmentation of graphite purity from mineral resources and enhancing % graphitization using microwave irradiation: XRD and Raman studies. *Diamond and related Materials*. 88 (129-136).
- 155.P. Fu, S. Hu, J. Xiang, L. Sun, S. Su, J. Wang. (2012). Evaluation of the porous structure development of chars from pyrolysis of rice straw: Effects of pyrolysis temperature and heating rate. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 98 (177-183).
- 156.Q. Zhou, Y. Zhang, J. Zhang, D. Ding. (2018). Evolution behaviors of nitrogen functionalities during fast CO₂-rich pyrolysis of coal. *Fuel*. 229 (135-143)
- 157.S. Saha, P. Samanta, N.C. Murmu, T. Kuila. (2018). A review on the heterostructure nanomaterials for supercapacitor application. *Journal of Energy Storage*. 17 (181-202).
- 158.X. Hong, W. Yu, A. Wang, D.D.L. Chung. (2016). Graphite oxide paper as a polarizable electrical conductor in the through-thickness direction. *Carbon*. 109 (874-882).
- 159.O. Fromm, A. Heckmann, U.C. Rodehorst, J. Frerichs, D. Becker, M. Winter, T. Placke. (2018). Carbons from biomass precursors as anode materials for lithium ion batteries: New insights into carbonization and graphitization behavior and into their correlation to electrochemical performance. *Carbon*. 128 (147-163).
- 160.S. Lim, J.H. Kim, Y. Yamada, H. Munakata, Y.S. Lee, S.S. Kim, K. Kanamura. (2017). Improvement of rate capability by graphite foam anode for Li secondary batteries. *Journal of Power Sources*. 355 (164-179).
161. S.i Suna, C. Wangb, L. Wangc, M. Lid. (2017). Synthesis of functionalized graphite oxide films by three-dimensional self-assembly for lithium ion battery anodes. *Materials Science & Engineering B*. 226 (164-170).
- 162.D.L. Dalimov, G.N. Dalimova, M. Bhatt. (2003). Chemical composition and lignins of tomato and pomegranate seeds. *Chemistry of natural compounds*. 39 (37-40).
- 163.P. Kleszyk, P. Ratajczak, P. Skowron, J. Jagiello, Q. Abbas, E. Frackowiak, F. Béguin. (2015). Carbons with narrow pore size distribution prepared by simultaneous carbonization and self-activation of tobacco stems and their application to supercapacitors. *Carbon*. 81 (148-157).
- 164.D. Bhattacharjya, J.S. Yu. (2014). Activated carbon made from cow dung as electrode material for electrochemical double layer capacitor. *Journal of Power Sources*. 262 (224-231).
165. 147.W. Kim, M. Y. Kang, J. B. Joo, N. D. Kim, I. K. Song, P. Kim, J. R. Yoong, J. Yi. (2010). Preparation of ordered mesoporous carbon nanopipes with controlled nitrogen species for application in electrical double-layer capacitors. *Journal of Power Sources*. 195. (2125-2129).
- 166.G. Gryglewicz, S. Jsienko. (1992). The behavior of Sulphur forms during pyrolysis of low-rank coal. *Fuel*. 71 (1225-1229).
167. J. Hou, Y. Ma, S. Li, J. Shi, L. He, J. Li. (2018). Transformation of sulfur and nitrogen during Shenmu coal pyrolysis. *Fuel*. 231 (134-144).
- 168.W. Lei, J. Guo, Z. Wu, C. Xuan, W. Xiao, D. Wang. (2017). Highly nitrogen and sulfur dual-doped carbon microspheres for supercapacitors. *Science Bulletin*. 62 (1011-1017).
- 169.S. Liu, Y. Cai, X. Zhao, Y. Liang, M. Zheng, H. Hu, H. Dong, S. Jiang, Y. Liu, Y. Xiao. (2017). Sulfur-doped nanoporous carbon spheres with ultrahigh specific

surface area and high electrochemical activity for supercapacitor. *Journal of Power Sources*. 360 (373-382).

170.A.K. Cuentas-Gallegos, N. Rayón-López, L.M. Mejía, H.I. Villafán Vidales, M. Miranda-Hernández, M. Robles, J. Muñiz-Soria. (2016). Porosity and Surface Modifications on Carbon Materials for Capacitance Improvement. *Mesoporous Biomaterials*. 3.

171.C. Peng, X. Yang, R. Wang, J. Lang, Y. Ou, Q. Xue. (2013). Promising activated carbons derived from waste tea-leaves and their application in high performance supercapacitors electrodes. *Electrochimica Acta*. 87 (401-408).

172.S. Vaquero, J. Palma, M. Anderson, R. Marcilla. (2013). Mass-Balancing of Electrodes as a Strategy to Widen the Operating Voltage Window of Carbon/Carbon Supercapacitors in Neutral Aqueous Electrolytes. *International Journal of Electrochemical Science*. 8 (10293-10307).

173.J. Keskinen, A. Railanmaa, D. Lupo. (2018). Monolithically prepared aqueous supercapacitors. *Journal of Energy Storage*. 16 (243-249).

174.J.S.M Lee, M.E. Briggs, C.C. Hu, A.I. Cooper. (2018). Controlling electric double-layer capacitance and pseudocapacitance in heteroatom-doped carbons derived from hypercrosslinked microporous polymers. *Nano Energy*. 46 (277-289).

175.P. Simon, Y. Gogotsi. (2008). Materials for electrochemical capacitors. *Nature Materials*. 7 (845-854).

176.M.D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, R. S. Rouff. (2008). Graphene-Based Ultracapacitors. *Nano Letters*. 10 (3498-3502).

177.W.G. Pell, B.E. Conway. (1996). Quantitative modeling of factors determining Ragone plots for batteries and electrochemical capacitors. *Journal of Power Sources*. 63 (255-266).

178.S.C. Lee, W.Y. Jung. (2016). Analogical understanding of the Ragone plot and a new categorization of energy devices. *Energy Procedia*. 88 (526-530).

179.I.L. Tsaia, J. Caob, L.L. Fevrea, B. Wangc, R. Todda, R.A.W. Dryfec, A.J. Forsyth. (2017). Graphene-enhanced electrodes for scalable supercapacitors. *Electrochimica Acta*. 257 (372-379).

180.T. Christen, M.W. Carlen. (2000). Theory of Ragone Plots. *Journal of Power Sources*. 91 (210-216).

181.R. Thangavela, A.G. Kannanb, R. Ponrajb, V. Thangavelc, D.W. Kimb, Y.S. Lee. (2018). High-energy green supercapacitor driven by ionic liquid electrolytes as an ultra-high stable next-generation energy storage device. *Journal of Power Sources*. 383 (102-109).

ANEXOS

En esta sección se presentan una tabla comparativa de todos los carbones presentados en este trabajo, así como sus propiedades más relevantes. Además, se incluye la distribución de tamaño de poro de estos materiales.

Tabla A.1. Comparación de carbones obtenidos por pirólisis solar de biomazas de jitomate, hoja y piña de agave.

Temperatura (°C)	Rampa (°C/min)	Carbon	Biomasa	Capacidad @20 mV/s	Superficie BET (m ² /g)	Superficie DFT (m ² /g)	I(D)/I(G)	Etapa de Amorfización	C	H	O	N	S
450	8	Cf 450-8	Hoja	82.02	179.520	123.662	1.25	2	70.45	1.41	28.14	---	---
450	12	Cj-450	Jitomate	157.00	500.765	424.506	1.34	2	59.81	2.03	29.31	5.46	3.39
450	21	Cf 450-21	Hoja	60.58	168.729	119.982	1.27	2	71.14	1.19	26.91	---	0.05
500	4	Cp 500-4	Piña	17.71	81.507	66.539	1.29	2	67.51	1.20	31.29	---	---
500	30	Cp 500-30	Piña	37.39	103.318	96.742	1.18	2	71.41	1.67	26.92	---	---
600	15	Cj-600	Jitomate	122.54	1130.672	932.674	1.43	2	60.39	1.55	29.90	0.09	8.07
600	26	Cf 600-26	Hoja	81.39	228.913	191.875	1.34	2	73.73	1.29	24.93	---	0.05
650	18	Cp 650-18	Piña	31.07	129.199	120.182	1.35	2	73.42	1.21	25.36	---	---
700	25	Cp 700-25	Piña	11.20	59.534	43.723	1.37	2	76.14	0.88	22.98	---	---
700	40	Cp 700-40	Piña	12.06	83.034	70.567	1.45	2	74.14	0.89	24.97	---	---
800	13	Cf 800-13	Hoja	50.14	164.240	140.692	1.42	2	74.98	0.87	24.03	---	0.12
800	24	Cf 800-24	Hoja	59.06	106.747	96.969	1.46	2	74.75	0.94	24.19	---	0.12
900	14	Cj-900	Jitomate	98.20	806.944	641.384	1.49	2	67.15	1.21	23.27	---	8.37
900	21	Cp 900-21	Piña	7.13	40.467	33.282	1.51	2	85.52	0.82	13.66	---	---
935	30	Cf 935-30	Hoja	34.38	52.649	47.027	1.70	2	75.94	0.81	23.11	---	0.14
11000	26	Cf 1100-26	Hoja	15.77	29.848	29.258	1.71	1	79.47	0.55	19.84	---	0.14
1430	30	Cf 1430-30	Hoja	11.42	24.147	28.684	1.61	1	84.03	0.21	15.65	---	0.11
1564	22	Cf 1564-22	Hoja	5.17	24.555	26.658	1.1	1	83.84	0.21	15.84	---	0.11

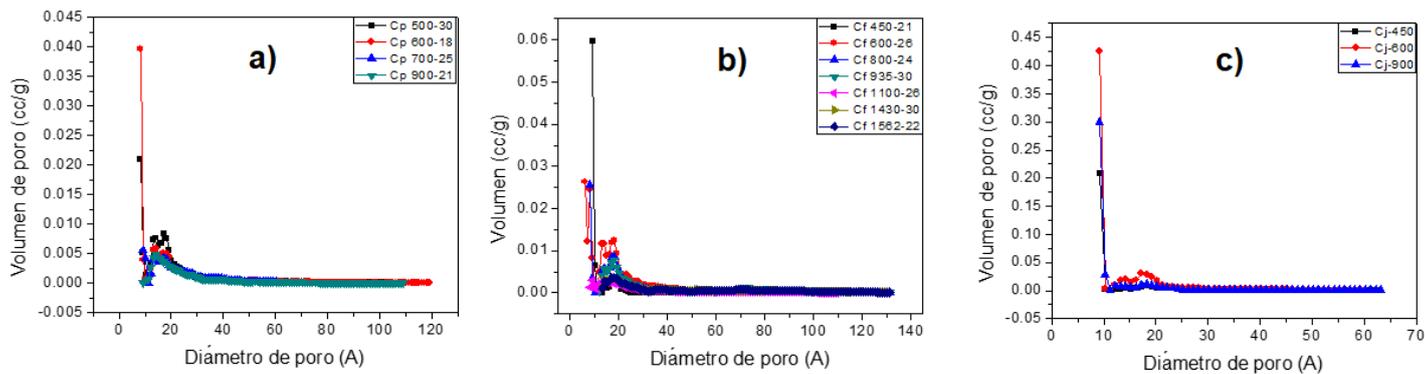


Figura A.1. Distribución de tamaño de poro de carbones obtenidos por pirólisis solar de diferentes biomásas. A) Piña de *agave angustifolia*, B) Hoja de *agave angustifolia*, C) Jitomate.