

Artículo original

## Materiales carbonosos jerarquizados derivados de la borra de café para su aplicación en supercondensadores

### Hierarchical carbonaceous materials derived from spent coffee grounds for application in supercapacitors

Estefanía Arredondo-Ferrer<sup>1</sup>, Robison Buitrago-Sierra<sup>2</sup>, Diana López<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Química, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia

<sup>2</sup>Facultad de Ingeniería, Instituto Tecnológico Metropolitano-ITM, Medellín, Colombia

Artículo de posesión para admisión de Diana López como miembro correspondiente a la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

#### Resumen

El uso de residuos de borra de café para la obtención de carbones activados mediante carbonización hidrotérmica se ha abordado de forma poco sistemática en la literatura, lo que sumado a la necesidad de mejorar los sistemas de almacenamiento de energía, exige la realización de estudios sistemáticos de estos procesos. En el presente trabajo se obtuvieron carbones activados con porosidad jerarquizada a partir de biomasa por medio de carbonización hidrotérmica y activaciones químicas. Se analizó el efecto del tiempo y la temperatura de la carbonización hidrotérmica de la borra de café, con el fin de obtener un alto grado de carbonización y mejores rendimientos de reacción. En cuanto a la porosidad, se utilizaron tres agentes directores de estructura para obtener una distribución de poros jerarquizada. Con respecto al desarrollo de los materiales, el análisis termogravimétrico y el elemental confirmaron la obtención de un material mucho más carbonizado con la carbonización hidrotérmica a 250 °C durante 6 h, en tanto que a 200 °C durante 6 h se logró un mayor rendimiento de reacción. Los carbones activados se caracterizaron utilizando isoterms y micrografías de microscopía electrónica de barrido (MEB) para el análisis de la porosidad y el área superficial, y se comprobó que todos los materiales sintetizados obtuvieron una distribución jerárquica de poros. Asimismo, se evaluó el comportamiento de los materiales como electrodos para supercondensadores, evidenciándose una mejor capacitancia específica con el carbón obtenido por activación con hidróxido de potasio (KOH).

**Palabras claves:** Borra de café; Carbonización hidrotérmica; Supercondensadores; Activación química; Condensadores electroquímicos de doble capa-EDLC.

#### Abstract

The use of spent coffee grounds residues to obtain activated carbons by hydrothermal carbonization has not been approached in a systematic way in the literature, which, added to the need for improved energy storage systems, requires systematic studies of these processes. Here we obtained activated carbons with hierarchical porosity from biomass through hydrothermal carbonization and chemical activations. We analyzed the effect of the time and temperature of the hydrothermal carbonization of spent coffee grounds to obtain a high degree of carbonization and better reaction yields. As for the porosity, we used three structural directors to obtain a hierarchical pore distribution. Regarding the development of materials, the thermogravimetric and elemental analyses confirmed that hydrothermal carbonization at 250 °C for 6 h yielded much more carbonized material while at 200 °C for 6 h, a higher reaction performance was achieved. We also characterized the activated coals by isotherms and SEM micrographs to ensure the porosity and surface area required for obtaining a hierarchical distribution of pores in all the synthesized materials. Likewise, we evaluated their behavior as electrodes for supercapacitors obtaining a better specific capacitance with the carbon obtained by activation with *potassium hydroxide* (KOH).

**Keywords:** Spent coffee grounds; Hydrothermal carbonization; Chemical activation; Supercapacitors; EDLC.

**Citación:** Arredondo-Ferrer E, Buitrago-Sierra R, López D. Materiales carbonosos jerarquizados derivados de la borra de café para su aplicación en supercondensadores. Rev. Acad. Colomb. Cienc. Ex. Fis. Nat. 46(178):233-247, enero-marzo de 2022. doi: <https://doi.org/10.18257/raccefyn.1585>

**Editor:** Diógenes Campos Romero

**\*Correspondencia:**

Diana López; [diana.lopez@udea.edu.co](mailto:diana.lopez@udea.edu.co)

**Recibido:** 19 de octubre de 2021

**Aceptado:** 20 de diciembre de 2021

**Publicado en línea:** 28 de febrero de 2022



Este artículo está bajo una licencia de Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-Compartir Igual 4.0 Internacional

## Introducción

Con el aumento en la demanda de electricidad, estimado en un 2,1 % por año hasta el 2040 (**International Energy Agency-IEA**, 2019), también se ha incrementado la necesidad de mejorar los sistemas de almacenamiento de energía y los supercondensadores son una alternativa. Estos son sistemas de almacenamiento de energía que se dividen en dos tipos según su funcionamiento: los sistemas de doble capa eléctrica (*electric double layer capacitor*, EDLC) y los pseudocondensadores. Los primeros almacenan la carga por medio de interacciones electrostáticas debidas a la adsorción y desorción de iones en la interfaz del material, y los segundos tienen en la superficie del material elementos o compuestos capaces de llevar a cabo reacciones de reducción-oxidación reversibles (**Subramanian, et al.**, 2007).

Los EDLC se caracterizan por tener una alta densidad de potencia, es decir, tienen una excelente capacidad de dar y almacenar la carga en periodos cortos de tiempo (**Subramanian, et al.**, 2007). Además, tienen ciclos de vida útil que suelen ser superiores a 5.000 (**Yun, et al.**, 2015), lo que es relativamente alto comparado con las baterías comerciales de ion litio, específicamente la de litio-ferrofosfato, que tiene una vida útil de hasta 1.500 ciclos (**Yang, et al.**, 2018). Dicha propiedad se fundamenta en las características texturales de los materiales que componen sus electrodos. Un almacenamiento de energía alto, es decir, una alta capacitancia, requiere de una amplia interacción de su superficie con el electrolito, por lo que a mayor área superficial mayor el área de interacción. Si el material tiene una porosidad desarrollada por donde puedan ingresar los iones del electrolito, la doble capa eléctrica tendrá una mayor longitud, aumentando así la capacitancia. Debido a que su sistema de almacenamiento de energía es netamente electrostático (para los EDLC), una vez se aplica un potencial externo se genera una polarización del material y, en consecuencia, una interacción de cargas con el electrolito, de manera que el proceso de carga y descarga se suele dar en el mismo tiempo y puede tardar segundos (**Kar**, 2020).

Actualmente los electrodos de los EDLC se hacen a partir de materiales carbonosos que pueden ser sintetizados de fuentes renovables; presentan, además, una gran conductividad, una amplia área superficial y fuerte estabilidad química, entre otras (**Elaiyappillai, et al.**, 2019).

La síntesis de electrodos de materiales carbonosos para EDLC ocurre a partir de dos características fundamentales: una alta área superficial y una porosidad jerarquizada. Cuanto mayor sea el área superficial mayor será el área de interacción entre la interfaz del material y el electrolito; la porosidad jerarquizada es fundamental por dos razones: por un lado, se requieren poros lo suficientemente grandes para el paso y movilidad de los iones en la interfaz del material, y por el otro, los poros deben ser lo suficientemente pequeños para que se genere la retención del ion y así se pueda generar la doble capa eléctrica dentro de las paredes de los poros (**M. Zhang, et al.**, 2018).

En la literatura especializada se han reportado diferentes técnicas y métodos para la síntesis de estos materiales dirigidos específicamente a las características ya mencionadas. Entre ellas se encuentra la síntesis de xerogeles por medio de microondas, el uso de plantillas, y las activaciones físicas y químicas, entre otras (**Zhang, et al.**, 2018; **Calvo, et al.**, 2013; **Rincón, et al.**, 2015; **Vinayagam, et al.**, 2020). Las activaciones químicas son de gran interés por el uso de diferentes agentes directores de estructura y de temperaturas de activación intermedias, entre 400 y 700 °C, comparadas con los procesos de pirólisis convencionales, con rangos entre 600 y 900 °C (**Bedia, et al.**, 2020). El uso de agentes directores de estructura como el KOH, el cloruro de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ) y el ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), se ha reportado ampliamente, ya que los carbones activados que se obtienen con ellos llegan a valores de área superficial entre 406 y  $3.362 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  y desarrollan una porosidad bastante amplia (**Dai, et al.**, 2018; **S. Li, et al.**, 2017; **Oliveira, et al.**, 2009). Así, la selección adecuada del agente o mezcla de agentes directores es fundamental en el comportamiento electroquímico de estos sistemas.

Estos procesos de activación pueden potenciar las características primarias del material de partida. El uso de biomasa como precursor para la obtención de un carbón activado implica en la mayoría de los casos tratamientos térmicos previos que maximizan el contenido de carbono fijo, introducen grupos funcionales y desarrollan propiedades primarias como el área superficial y la porosidad (Yakaboylu, *et al.*, 2021). Uno de los tratamientos previos más utilizados actualmente es la carbonización hidrotérmica.

La carbonización hidrotérmica (*hydrothermal carbonization*, HTC) es una conversión termoquímica que mediante reacciones como la deshidratación, la descarboxilación, la condensación, entre otras, convierte un precursor rico en material lignocelulósico en un material con una mayor cantidad de carbono (hidrochar) (Libra, *et al.*, 2011). Esta técnica utiliza temperaturas entre 180-350 °C y presiones autógenas, ya que emplea agua como solvente, la cual exhibe comportamientos propios de los solventes no polares y disminución de la constante dieléctrica (Kruse & Dinjus, 2007). Con esto, gran cantidad del componente volátil del material de partida se pierde, generando así características de porosidad y área superficial que pueden desarrollarse en procesos térmicos posteriores.

En la HTC se pueden emplear catalizadores, o no, y controlar parámetros como la temperatura, el tiempo de reacción, la relación agua-biomasa, el tamaño de partícula, el pH o la presión (Axelsson, *et al.*, 2012). En la literatura se encuentran reportes detallados que evalúan el efecto de estos parámetros en la síntesis de materiales carbonosos, aunque se basan en la obtención de diferentes propiedades texturales, entre ellas la morfología (partículas esféricas o esferas de carbono coloidales), o áreas superficiales por encima de los 600 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> y el desarrollo de porosidad primaria (Donar, *et al.*, 2016; Chen, *et al.*, 2009; Antonietti, *et al.*, 2010). Sin embargo, hay pocos estudios sistemáticos sobre el efecto del tiempo y la temperatura en la cantidad de carbono fijo obtenido y el rendimiento de la reacción.

Por otro lado, las biomásas son precursores ampliamente utilizados en la obtención de materiales carbonosos utilizando la HTC dada su disponibilidad, volumen y composición lignocelulósica. La borra de café es un desecho en la industria del café. Se trata de un residuo sólido que se obtiene después de la extracción sólido-líquido, en la cual la fracción líquida se liofiliza para la obtención del café soluble (Laurio & Slater, 2020). La borra de café puede llegar a representar un 50 % del peso del residuo total de la producción del café (Campos-Vega, *et al.*, 2015). Según la Federación Colombiana de Cafeteros, en el 2020 se produjeron cerca de 833 mil toneladas de café, de las cuales 416 mil terminaron siendo borra de café. Este residuo se ha utilizado anteriormente como fuente para la extracción de carbohidratos y fenoles, así como en la producción de carbones activados para la remoción de metales pesados de fuentes hídricas, entre otras aplicaciones (Verhagen, 2018; Blinová, *et al.*, 2017), y constituye una opción promisoriosa para la síntesis de materiales carbonosos y su uso como electrodos de supercondensadores.

En el presente trabajo se abordó un análisis sistemático de la carbonización hidrotérmica de la borra de café para la obtención de un hidrochar rico en carbono fijo con altos rendimientos de reacción. Se evaluaron, asimismo, tres activaciones químicas para la obtención de un carbón activado con porosidad jerarquizada y desarrollo del área superficial y se analizó su aplicación como electrodos en supercondensadores.

## Materiales y métodos

La borra de café se obtuvo de la fábrica de Nescafé de Rionegro, Antioquia, a partir del proceso de extracción para la producción de café soluble. Esta se secó a 60 °C durante 16 horas y se almacenó a 4 °C, aproximadamente. La muestra se maceró hasta obtener un tamaño de partícula menor a 300 micras. Los reactivos utilizados fueron el hidróxido de potasio (KOH) en escamas al 99 % (BioPharmChem), el oxalato de potasio monohidratado (K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) al 99% (Sigma Aldrich), melamina al 99 % (Aldrich Chemistry), el fluoruro de polivinilideno (PVDF) al 99 % (Aldrich Chemistry) y negro de carbono conductor Super P<sup>TM</sup> (MTI Corporation).

### **Carbonización hidrotérmica**

La carbonización hidrotérmica (HTC) se realizó en un reactor de acero inoxidable con vaso de teflón. En la reacción se mantuvo fija la relación de agua y biomasa en 10:1 con el fin de analizar el efecto del tiempo y la temperatura de reacción; se evaluaron temperaturas de reacción de 200, 230, 250 °C y tiempos de 6, 12 y 24 horas para cada caso. Una vez culminó el tiempo de reacción, se enfrió rápidamente el reactor en un baño de hielo, se filtró el sólido obtenido, se hicieron tres lavados con 15 mL de agua desionizada, y se secó en una estufa a 60 °C durante 16 horas. Las muestras se etiquetaron teniendo en cuenta la temperatura y el tiempo de reacción, por ejemplo, HTC-200-6 se refería a la muestra de carbonización hidrotérmica carbonizada a 200 °C durante 6 horas. Los rendimientos se calcularon considerando el peso de partida y el peso final recuperado como se muestra en la ecuación 1.

$$\text{Rendimiento HTC (\%)} = \frac{\text{Masa en seco del hidrochar}}{\text{Masa en seco de BC}} * 100\% \quad \text{Ecuación 1.}$$

### **Activación química**

Una vez obtenido el material carbonizado, este se mezcló con el agente activante químico. Se evaluaron el KOH, el  $K_2C_2O_4$  y una mezcla de  $K_2C_2O_4$  + melamina. En los dos primeros agentes se utilizó una relación 1:3 del agente activante con la biomasa y en la mezcla se utilizó una proporción 1:1:1 (biomasa:oxalato:melamina). Las impregnaciones se dejaron en agitación con 15 mL de agua desionizada durante 12 horas.

Las activaciones se realizaron en un horno horizontal utilizando una cápsula de cuarzo en atmósfera de  $N_2$ . El programa para los agentes KOH y  $K_2C_2O_4$  fue de 5,5 °C/min hasta alcanzar los 650 °C e isoterma de 5 horas, y para la mezcla de  $K_2C_2O_4$  + melamina fue de 3 °C/min hasta los 800 °C e isoterma de una hora. Una vez obtenido el carbón activado, se lavó con agua desionizada en caliente hasta obtener un pH neutro y luego se secó a 60 °C durante 24 horas. Estos materiales se etiquetaron teniendo en cuenta las condiciones de la carbonización hidrotérmica del hidrochar y el agente activante (para el KOH se utilizó K, para el  $K_2C_2O_4$  se utilizó Ox y para la mezcla, Ox-N). Un ejemplo de esta nomenclatura es B-200-K o B-200-Ox-N. El proceso se hizo con base en reportes de la literatura (Sevilla, *et al.*, 2018).

### **Caracterizaciones**

La borra de café y los hidrochar obtenidos de la carbonización hidrotérmica se caracterizaron mediante espectroscopia infrarroja empleando la celda de ATR entre 840 y 3.500  $cm^{-1}$  en modo transmitancia en el equipo Nicolet 6700 marca Thermo Scientific. Tachar (Shimadzu) para así seguir los cambios en los grupos funcionales de los materiales. También se hizo un análisis termogravimétrico en un equipo SDT-Q600 (TA® Instruments) con el método de análisis próximo consistente en una rampa de 10 °C/min en atmósfera de  $N_2$  hasta alcanzar los 800 °C e isoterma de 10 min, después de la cual se cambió el gas de  $N_2$  a aire y se dejó una segunda isoterma de 10 min. Este análisis se hizo para obtener información de la cantidad de carbono fijo, material volátil y cenizas presentes en el material. También se hizo un análisis elemental para confirmar el contenido de carbono fijo presente en las muestras con el equipo TruSpec® Micro (LECO) para C, H y N a 1.050 °C, para oxígeno a 1.250 °C y para azufre a 1.300 °C, todos en una atmósfera de helio. Asimismo, se realizó un análisis composicional de la borra de café para determinar la cantidad de holocelulosa (hemicelulosa y celulosa) y lignina con la metodología de Van Soest aplicando las normas AOAC 962.09 y 978.10.

Con el fin de conocer la distribución de poros y el área superficial, los carbones activados (CA) se caracterizaron por medio de isotermas de adsorción de nitrógeno en el equipo ASAP 2020 PLUS (Micromeritics). La desgasificación se hizo a 200 °C durante 600 minutos y la adsorción y la desorción de nitrógeno a -197 °C (76 K); se utilizó, además, microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (MEB-EC) en un microscopio JSM-7100F (Jeol) para la caracterización morfológica del material obtenido.

La caracterización electroquímica se llevó a cabo en un potenciostato (AUTOLAB), en una celda de dos y tres electodos, utilizando las técnicas de voltametría cíclica y ciclos de carga y descarga e impedancia para medir el comportamiento electroquímico del material sintetizado. La voltametría cíclica y los ciclos de carga y descarga se midieron empleando una configuración de tres electodos, uno de platino (Pt) como contraelectrodo, uno de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl) como referencia y para soportar el material activo, un electrodo de carbono vítreo. Todas las caracterizaciones se realizaron empleando KOH (6 M) como electrolito. El electrodo de trabajo se elaboró a partir de una mezcla con una proporción en peso de 80:10:10, así: 80 de material activo (carbón activado obtenido en los procesos anteriores), 10 de material conductor (negro de carbón) y 10 de aglutinante (específicamente PVDF). En este sistema el ensamble del supercondensador se hizo una vez depositado el material activo sobre el electrodo de trabajo para después conectar todos los electodos (trabajo, referencia y contraelectrodo) al potenciostato sumergidos en la solución del electrolito.

También se utilizó la técnica de impedancia en una celda de dos electodos con separador de fibra de vidrio. En este sistema el ensamble del supercondensador se hizo depositando el material activo en una lámina de acero inoxidable (previamente tratada con arenado) y utilizando dos electodos del material activo separados por una membrana de fibra de vidrio más el electrolito.

La capacitancia específica se determinó a partir de la voltametría cíclica utilizando la siguiente ecuación:

$$C = \frac{\int_{v_1}^{v_2} i(V)dv}{\Delta V m v} \quad \text{Ecuación 2 (Ghosh, et al., 2014),}$$

donde  $\Delta V$  es la diferencia de potencial o la ventana de potencial en la que se está realizando la medida,  $\int_{v_1}^{v_2} i(V)dv$  representa el área del rectángulo o cuasi rectángulo que brinda el voltamograma,  $m$  representa la masa del electrodo, y  $v$  representa la velocidad de barrido a la cual se realiza la medición. En este caso la velocidad de barrido para el cálculo fue de  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .

## Resultados y discusión

La **tabla 1** presenta el análisis bromatológico de la borra de café. Se pueden observar los porcentajes de celulosa, hemicelulosa y lignina, es decir, los componentes que reaccionan en primera instancia en la carbonización hidrotérmica. Al comparar estos resultados con los reportados en la literatura se encontró que la lignina y la celulosa de la borra de café estaban en los rangos reportados para diferentes biomásas, que oscilan entre 16-37 % y 28-48 %, respectivamente (Kannan, et al., 2017).

**Tabla 1.** Resultados del análisis termogravimétrico y el bromatológico de la borra de café

Análisis	Valor (%)*
<b>Próximo</b>	
Volátiles	77,0
Carbono fijo	20,1
Cenizas	2,9
<b>Bromatológico</b>	
Celulosa	36,0
Hemicelulosa	6,7
Lignina	40,5
Otros	16,8

\*Resultados en base seca

Este resultado muestra un porcentaje significativo de cenizas (**Tabla 1**) que, dependiendo de su composición, pueden interferir de forma catalítica en las reacciones que se dan dentro del reactor. Por ello, se hizo un análisis de fluorescencia de rayos X para conocer la composición de dichas cenizas. Los resultados mostraron un bajo contenido de minerales alcalinotérreos ( $\text{Na}_2\text{O}$ : 0,05 % y  $\text{K}_2\text{O}$ : 0,06 %), en tanto que el principal componente fue el *anhídrido sulfúrico* ( $\text{SO}_3$ ), con un 1,04 %, compuesto este que no tiene interacción en el proceso (**Kambo & Dutta, 2015**), por lo que no se realizó su desmineralización.

### **Carbonización hidrotérmica**

Los resultados del análisis termogravimétrico de los materiales obtenidos de la carbonización hidrotérmica se muestran en la **Tabla 2**. Se registran los porcentajes de material volátil, carbono fijo y cenizas, así como los rendimientos de cada una de las reacciones (cálculos realizados con la ecuación 1).

En la tabla puede verse cómo con la carbonización hidrotérmica a 200 °C hubo una tendencia a la disminución del material volátil y el aumento del carbono fijo a medida que aumentó el tiempo de reacción. Con una temperatura de 230 °C se observó que, al cabo de 24 h, la tendencia se invirtió tanto para el contenido de material volátil como para el carbono fijo. Solo a partir de ese momento se encontró esta diferencia, pues a las 6 y 12 h de tratamiento se observó el mismo patrón de comportamiento que con las temperaturas de 200 y 250 °C, lo cual implicaría que a partir de las 12 h con esta temperatura dejan de ser favorables las reacciones de condensación de la estructura y se observe una ruptura de la tendencia. En diversos estudios se ha reportado que hay condiciones de reacción en las cuales la condensación deja de ser favorable, por lo que puede presentarse un proceso de fragmentación de la estructura que lleva a la pérdida de carbono en forma de pequeñas cadenas alifáticas que son solubles en la fase acuosa (**Axelsson, et al., 2012**). Ese puede ser el caso de la temperatura de 230 °C con 12 h de reacción, por lo que, a esta temperatura, lo más conveniente sería utilizar un tiempo mucho más prolongado para lograr la tendencia que se observa con las otras dos temperaturas de reacción. Así también puede procederse con la temperatura de 250 °C, en la que se observa la misma situación al emplear el tratamiento hidrotérmico durante 12 h.

En la tabla también se observa el comportamiento del rendimiento a medida que aumentaron las condiciones de reacción. Fue clara la tendencia a la disminución del rendimiento a medida que las condiciones aumentaron, aunque la diferencia entre las más leves y las más fuertes no fue mayor al 16 %.

**Tabla 2.** Análisis termogravimétrico y rendimiento de los carbonizados

Muestra		Volátiles (%)	Carbono fijo (%)	Cenizas (%)	Rendimiento (%)
Temperatura (°C)	Tiempo (h)				
200	6	74,4	24,6	1,0	75
	12	76,9	23,1	0,0	74
	24	63,5	34,8	1,7	67
230	6	73,2	23,2	3,6	66
	12	72,8	27,2	0,0	62
	24	74,4	25,6	0,0	61
250	6	73,9	26,1	0,0	60
	12	71,9	28,1	0,0	59
	24	69,6	30,4	0,0	64

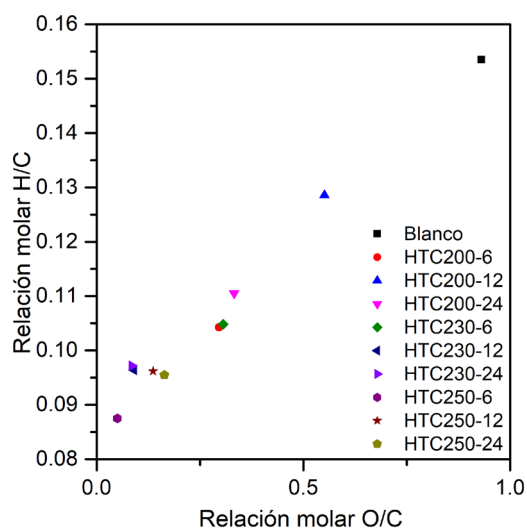
\*Resultados en base seca



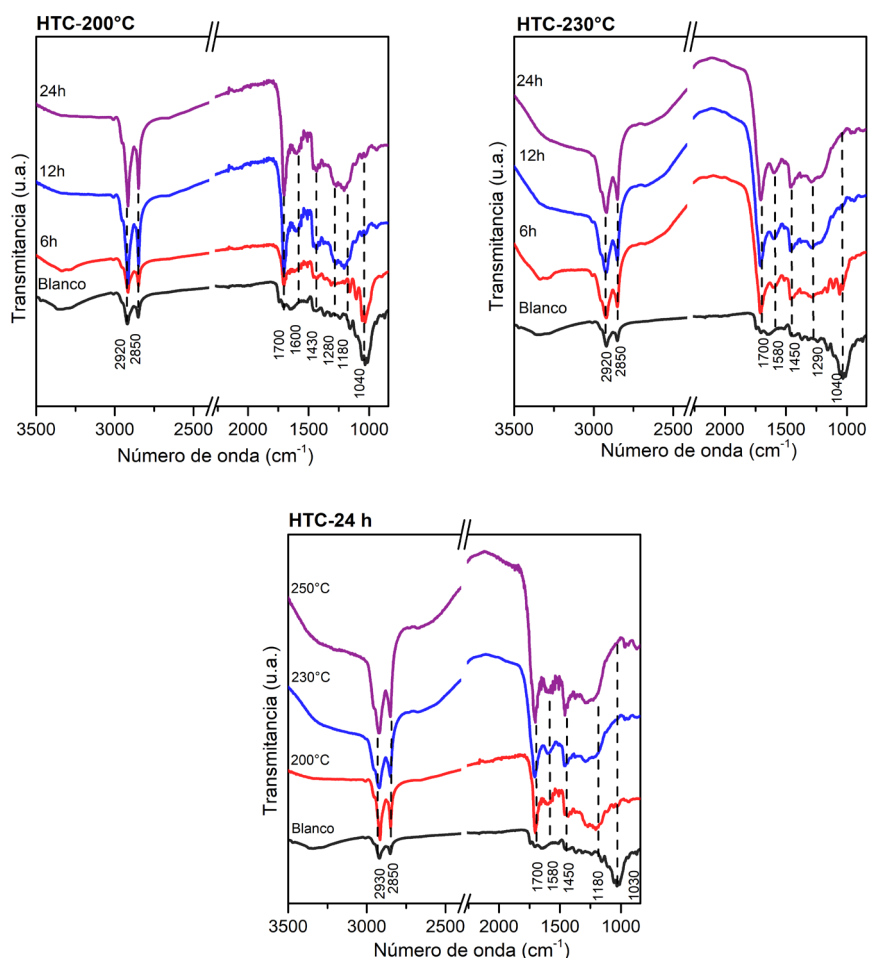
En la **figura 1** se puede observar el diagrama de Van Krevelen de la composición de hidrógeno, carbono y oxígeno presente en materiales ricos en carbono con las diferentes muestras preparadas y el blanco, es decir, la borra de café antes de ser sometida a ningún tratamiento hidrotérmico. Se puede evidenciar que, a medida que la muestra se acercó más al punto de origen del gráfico, es decir, disminuyó tanto la relación H/C como la O/C, por lo que el nivel de carbonización fue mayor (**Kambo & Dutta, 2015**). Así, puede observarse el cambio y la tendencia en el grado de carbonización de los hidrochar obtenidos y constatar que, con condiciones de reacción más extremas, el grado de carbonización tendió a aumentar, tendencia que se ha asociado principalmente a procesos de deshidratación (**Burnham, 2018**). Además, se evidenció que el carbonizado HTC-250-6 presentó un mayor grado de carbonización que los demás carbonizados obtenidos y que con mayores condiciones de reacción, específicamente con el aumento de la temperatura, se logró un mayor grado de carbonización, lo que coincide con reportes previos (**Kalderis, et al., 2014**). Pudo observarse, igualmente, que algunas muestras se salieron de la tendencia, comportamiento que ya se había observado previamente en el análisis termogravimétrico y que puede explicarse de la misma manera, es decir, con cada temperatura hubo un momento en el que la tendencia se rompió, indicando que en dichas condiciones de reacción (tiempo y temperatura) no eran favorables las reacciones de condensación y disminuía la formación de material carbonoso (**Ballesteros, et al., 2014**).

Se hizo, asimismo, el análisis infrarrojo de los carbonizados obtenidos con los diferentes tiempos de reacción y los espectros pueden observarse en la **figura 2**. En todos los espectros IR se observan señales asociadas con cadenas alifáticas en  $2.920\text{ cm}^{-1}$  y  $2.850\text{ cm}^{-1}$ , así como señales en  $1.700\text{ cm}^{-1}$  y  $1.600\text{ cm}^{-1}$  asociadas con ácidos clorogénicos, cafeína y anillos aromáticos por flexión de los grupos carbonilo C=O y N-H, respectivamente (**Mukaida, et al., 2015**); se diferenciaron también picos alrededor de  $1.400\text{ cm}^{-1}$  asociados con flexiones del tipo C-H (**Vardon, et al., 2013**), así como señales alrededor de  $1.180\text{ cm}^{-1}$  y  $1.040\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a vibraciones de extensión de C-O y C-O-H, flexión C-H y vibración de extensión C-O (**Ballesteros, et al., 2014**).

Los cambios más drásticos se observaron al variar el tiempo de reacción a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  (**Figura 2a**); se observó que las señales de alifáticos, ácidos clorogénicos y cafeína aumentaron significativamente; un comportamiento similar pero menos drástico se evidenció a  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  (**Figura 2b y c**), en contraste con la señal de C-O, que disminuyó casi hasta desaparecer a medida que aumentó el tiempo de reacción. Se observó también cómo disminuyó la señal asociada con las extensiones de los grupos hidroxilos, lo que se debería



**Figura 1.** Diagrama de Van Krevelen para los diferentes carbonizados



**Figura 2.** Espectros IR de los carbonizados **a)** HTC-200 °C, **b)** HTC-230 °C, **c)** HTC-250 °C y **d)** HTC-24h

a la deshidratación, dando como resultado grupos carboxílicos. Además, pudo darse una ruptura de los enlaces de tipo C-O, cuyas señales disminuyen a medida que aumenta el tiempo de reacción, ya que suelen ser grupos del tipo metoxilo o grupos éter que son lábiles bajo condiciones hidrotérmicas (Kang, *et al.*, 2012).

El efecto de la temperatura con un mismo tiempo de reacción puede observarse en la **figura 2d**, así como el mismo patrón en cuanto al efecto del tiempo con la misma temperatura. Estos resultados responderían a la descomposición de la celulosa y la hemicelulosa presentes en la borra de café. La deshidratación, fragmentación y posterior condensación de dichas estructuras explica el aumento de señales de cadenas alifáticas y anillos aromáticos y la disminución de las señales C-O, situación que se mantuvo al aumentar las condiciones de reacción. En otro estudio se reportaron resultados similares y se concluyó que la temperatura de reacción es uno de los factores que más aporta a la transformación de la celulosa en el tratamiento hidrotérmico (Sevilla & Fuertes, 2009).

Con base en los resultados obtenidos, se seleccionaron dos condiciones de síntesis de carbonización hidrotérmica. La reacción a 250 °C durante 6 horas produjo el material carbonoso con mayor porcentaje de carbono fijo (88 %), lo que es de gran interés para el proceso de activación posterior. Asimismo, la reacción a 200 °C durante 6 horas obtuvo un mayor rendimiento (75 %), lo que es conveniente para el proceso global desde la carbonización hasta la activación, siempre en busca del mayor aprovechamiento de la materia prima utilizada. Por ello se seleccionaron dichos carbonizados para el proceso de activación.



### Activaciones químicas

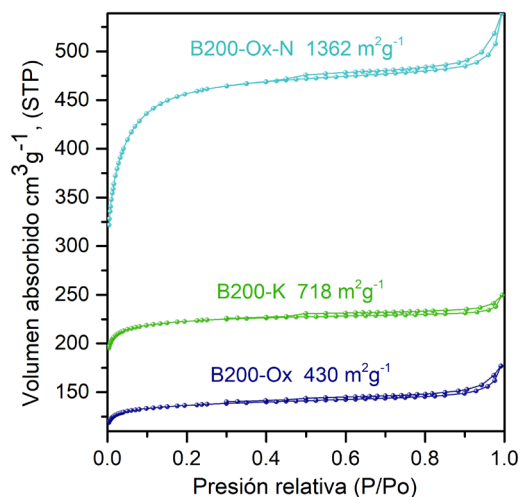
En el proceso de la activación química se buscaron dos características: obtener una alta área superficial y una distribución jerárquica de porosidad, pues son algunos de los parámetros más importantes en el momento de seleccionar el material para una posterior caracterización electroquímica. Una elevada área superficial da como resultado una mayor área de interacción de los iones del electrolito con el electrodo. Los resultados de las áreas superficiales determinadas con el método BET en los carbones activados a partir de los dos carbonizados previamente seleccionados se muestran en la **tabla 3**.

En dicha tabla puede observarse que los carbones activados con el carbonizado HTC-200 presentaron mayores áreas superficiales, por lo tanto, se seleccionaron para su evaluación como electrodos en supercondensadores (EDLC). Para obtener un comportamiento adecuado de los EDLC se requiere una distribución jerárquica de los poros, la cual se analiza por medio de las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> (**Figura 3**).

Las isotermas tuvieron la forma característica de las isotermas de tipo IV, es decir, el codo característico de la presencia de microporos a presiones relativas cercanas a cero, así como la histéresis correspondiente a la condensación que se da en los mesoporos (**Rouquerol, et al., 1999**), lo que indica que en los tres materiales se obtuvieron microporos y mesoporos, con lo que se logró una distribución jerárquica de poros. La distribución de estos poros en el material determina la interacción con los iones del electrolito en aplicaciones como la de los supercondensadores. Los mesoporos constituyen los canales por los cuales los iones se desplazan por el material y los microporos retienen los iones en los procesos de carga y descarga (**Kar, 2020**).

**Tabla 3.** Área superficial BET de los carbones activados

Muestra	Área superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
B200-K	718,7
B250-K	594,6
B200-Ox	430,1
B250-Ox	358,6
B200-Ox-N	1362,9
B250-Ox-N	1130,4

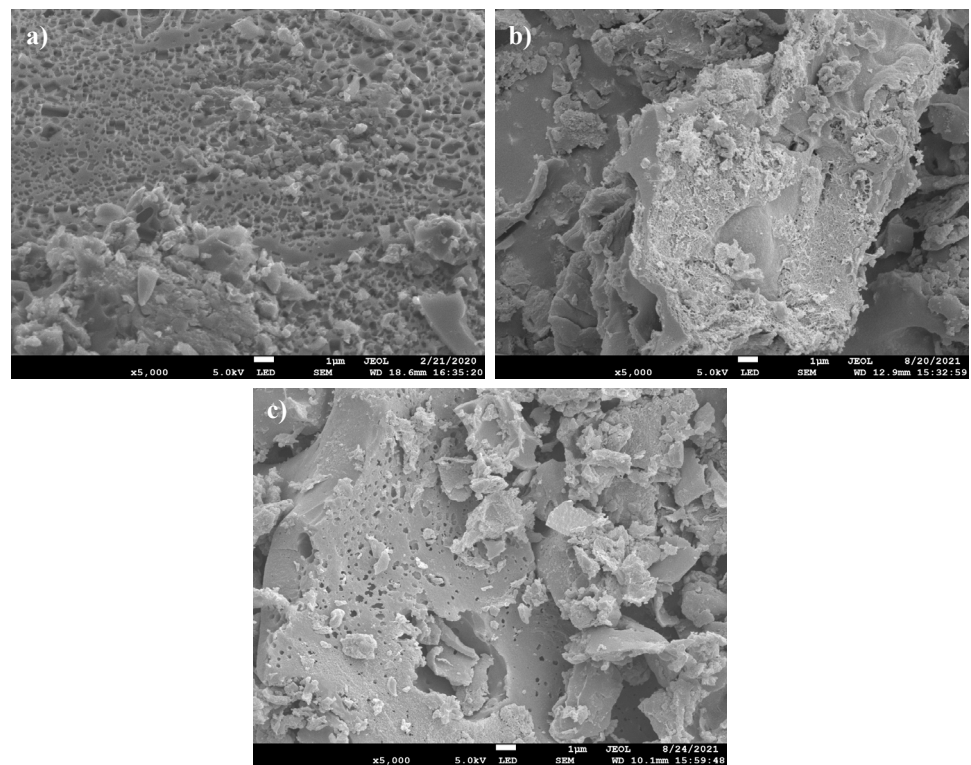


**Figura 3.** Isotermas de adsorción-desorción en N<sub>2</sub> para los carbones activados seleccionados

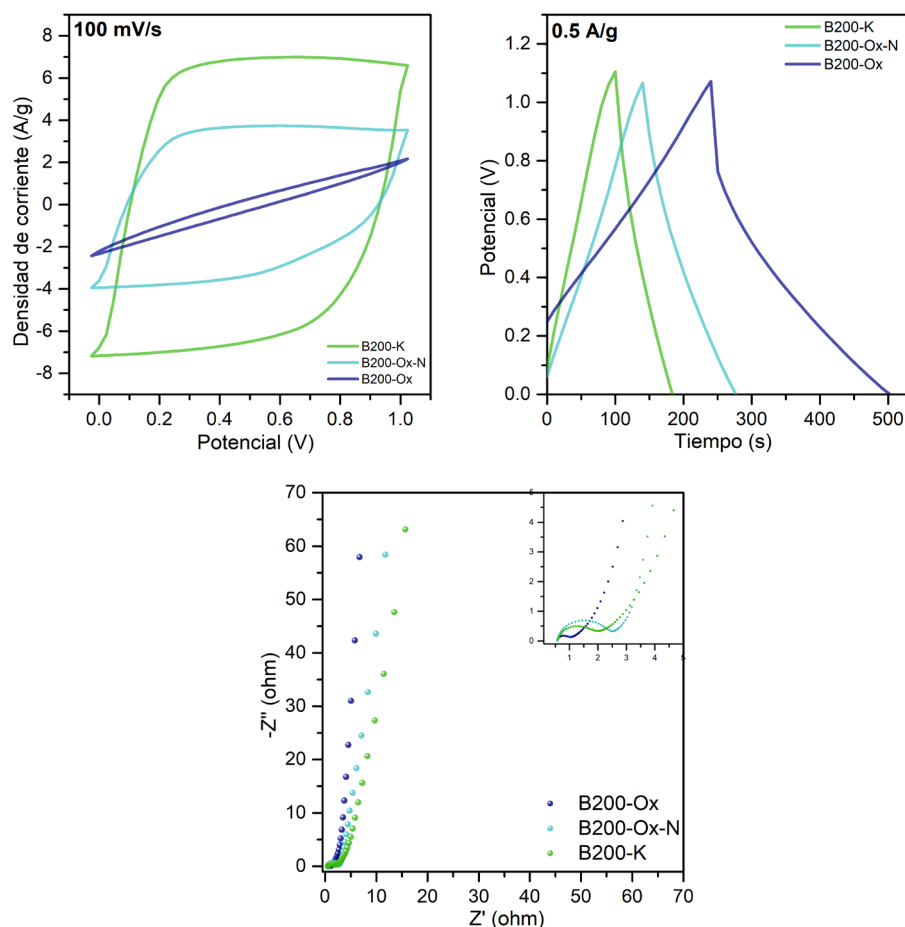
En la **figura 4** se observan las imágenes SEM de los carbones activados seleccionados. En estas micrografías puede verse que la superficie del carbón activado B200-K tuvo una morfología mucho más irregular, con cavidades en la superficie, lo que indicaría una porosidad mucho más desarrollada. Asimismo, puede verse que en el carbón B200-Ox-N registró una superficie irregular con orificios que podría asociarse con una gran cantidad de poros que contribuye a la movilidad de los iones, aunque en este caso en menor magnitud que en el carbón B200-K. Por último, el carbón B200-Ox mostró una superficie un poco más lisa y homogénea que la de los otros materiales y no se apreciaron cavidades superficiales que pudieran asociarse con un gran desarrollo del área superficial.

El desarrollo de la porosidad en las activaciones químicas depende de los agentes porogénicos utilizados. Los agentes activantes con potasio sufren una cadena de reacciones químicas, entre ellas, la transformación de la fuente de potasio en diferentes especies como  $K_2O$  y  $K_2CO_3$ , que, posteriormente, se convierten en potasio metálico (Gao, *et al.*, 2020). Estas últimas reacciones se ven favorecidas cuando se utilizan temperaturas sobre los  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , lo que puede explicar el aumento en el área superficial del B200-Ox-N, el cual fue activado a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . La diferencia entre el KOH y el  $K_2C_2O_4$  radica en la formación del  $K_2CO_3$ , ya que para que esta especie se forme con el KOH se requiere una formación previa de  $CO_2$  y que este se mantenga lo suficiente en la matriz para poder reaccionar, en tanto que el  $K_2C_2O_4$  solo se descompone en la especie  $K_2CO_3$  de forma directa. Con la presencia del  $CO_2$  en la matriz se presenta un ensanchamiento de los poros ya formados, lo que genera una cantidad significativa de mesoporos, en tanto que en su ausencia, este ensanchamiento no se da (Guerrera, *et al.*, 2020), lo que explicaría las diferencias observadas en las micrografías.

Una vez hecha la caracterización de los materiales, se prosiguió con el ensamble del supercondensador y su caracterización electroquímica. En la **figura 5a** se presenta la voltametría cíclica de los tres carbones activados y se observa que el voltamograma del carbón



**Figura 4.** Micrografías SEM de los diferentes carbones activados. **a)** B200-K, **b)** B200-Ox, **c)** B200-Ox-N



**Figura 5.** Caracterización electroquímica de los diferentes supercondensadores. **a)** voltametría cíclica, **b)** carga-descarga, **c)** impedancia

activado B200-K y del B200-Ox-N arrojó una forma casi rectangular coincidente con el comportamiento ideal de un supercondensador de doble capa eléctrica, en tanto que con el carbón B200-Ox sucedió lo contrario, ya que la forma ovalada se asocia con materiales de comportamiento resistivo (Simon & Gogotsi, 2017), lo que se confirmó con los ciclos de carga y descarga como se observa en la figura 5b, en la cual se observan ciclos simétricos y lineales para los carbones B200-K y B200-Ox mas no así para el B200-Ox, con el que se obtuvo un proceso de carga lineal y de descarga no lineal (Berrueta & Ursúa, 2019).

El comportamiento de los EDLC se relaciona directamente con la capacidad de formación de la doble capa eléctrica y el movimiento de los iones a través del material, los cuales son fundamentales para que toda el área pueda aprovecharse. Esto se ve afectado por la velocidad de barrido cuando se tiene una elevada presencia de microporos, por lo que, al aumentarla, hay una mayor influencia de los fenómenos de difusión que de los electrostáticos y se pierde área superficial activa (Liu, *et al.*, 2009; Li & Chen, 2008). Se puede asumir, entonces, que en los carbones B200-K y B200-Ox-N hay más poros disponibles para la movilidad de los iones que en el carbón B200-Ox, en el que la porosidad no contribuye a la capacitancia (Berrueta & Ursúa, 2019).

Estos resultados se confirmaron con los diagramas de Nyquist obtenidos a partir de los experimentos de espectroscopía de impedancia electroquímica (Figura 5c). Se observó que el carbón B200-Ox-N presentó una mayor resistencia a la transferencia de carga, la cual está relacionada con la movilidad de los iones en el material, con lo que

este tuvo mesoporos disponibles para la movilidad (pocos), pero también microporos en los que todavía era posible acceder al electrolito, aunque con mucha mayor dificultad, lo que explicaría este comportamiento. El B200-K tiene una resistencia a la transferencia de carga menor, por lo que la movilidad de estos iones en este material se da con mayor facilidad tanto en los microporos como en los mesoporos. Por último, el B200-Ox presentó una resistencia de transferencia de carga considerablemente menor, lo que permitiría concluir que los microporos no fueron accesibles para los iones del electrolito y solo se movilizaron por los pocos mesoporos disponibles. En otro estudio se reportaron resultados similares al comparar carbones microporosos con carbones con rangos de porosidades amplias que impiden el acceso a microporos y aumenta la resistencia (Mastragostino, *et al.*, 2002).

Las capacitancias específicas de los supercondensadores se calcularon utilizando el área de cada voltamograma realizado a  $100 \text{ mVs}^{-1}$ . Obteniendo como resultados  $53,19 \text{ Fg}^{-1}$ ,  $27,74 \text{ Fg}^{-1}$  y  $2,09 \text{ Fg}^{-1}$  para los materiales B200-K, B200-Ox-N y B200-Ox respectivamente.

Se evidenció que el supercondensador con B200-K como electrodo tuvo la mayor capacitancia ( $53,19 \text{ Fg}^{-1}$ ), lo que se esperaba debido a las propiedades texturales observadas en la micrografía MEB. Este valor es relativamente bajo para las capacitancias obtenidas con materiales carbonosos provenientes de otras biomásas, cuyos valores van desde los  $100 \text{ Fg}^{-1}$  en residuos de madera hasta más de  $224 \text{ Fg}^{-1}$  en brea de alquitrán de hulla (Wu, *et al.*, 2005; He, *et al.*, 2012). También se encuentran reportes de capacitancias más bajas, por ejemplo, se obtuvo una capacitancia de  $38 \text{ Fg}^{-1}$  por activación química con KOH a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  durante tres horas, en tanto que con mayores temperaturas de activación se lograron mayores capacitancias (Zhang, *et al.* 2018). Esto permite plantear que con las temperaturas y relaciones de los agentes activantes usados en este trabajo se lograron materiales promisorios que dejan abierta la posibilidad de mejorar los resultados electroquímicos obtenidos al mejorar las condiciones de síntesis de activación.

## Conclusiones

En este estudio de la carbonización hidrotérmica mediante análisis infrarrojo y elemental se obtuvieron dos condiciones de síntesis en la carbonización hidrotérmica que produjeron un material con alto contenido de carbono fijo y un alto rendimiento:  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 6 horas y  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 6 horas, respectivamente. Ello evidencia el cambio abrupto de reacciones de condensación a fragmentación cuando se modifica un solo parámetro, como lo es la temperatura de reacción, lo que quedó demostrado tanto por la disminución de señales C-O y de grupos hidroxilo como por la disminución en la relación H/C y O/C en el análisis elemental. Se logró observar también una clara tendencia a la disminución del rendimiento a medida que el tiempo y la temperatura aumentaban en la carbonización.

Los agentes porogénicos escogidos para las activaciones generaron áreas superficiales de medias a altas, entre  $358\text{-}1.362 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , y una porosidad jerarquizada de microporos y mesoporos. El hidróxido de potasio logró un cambio significativo en la superficie del material y, aunque el área superficial desarrollada en la activación no fue la más alta, su superficie mostró una morfología mucho más irregular en la que se observó un desarrollo de porosidad mayor a los demás materiales según se comprobó mediante las micrografías de MEB.

Las caracterizaciones electroquímicas arrojaron resultados contundentes del efecto de la porosidad jerarquizada y la accesibilidad de los iones a la superficie del material. El supercondensador obtenido con el material B200-K evidenció un mejor comportamiento electroquímico (EDLC) comparado con el material B200-Ox-N que, si bien evidenció una mayor área superficial, presentó una superficie mucho más heterogénea, con zonas lisas que limitaron la accesibilidad de los iones.

En el estudio se obtuvieron al menos dos materiales a partir de la borra de café con resultados promisorios como electrodos en supercondensadores. Esto implica la posibilidad de generar un valor agregado para un residuo de alto impacto y volumen a nivel nacional y un posible aporte a la actual crisis de almacenamiento de energía.

## Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad de Antioquia – UdeA, por la financiación del proyecto y al Laboratorio de microscopía electrónica del ITM.

## Contribución de los autores

DL: coordinador del proyecto, asesoría sobre las condiciones experimentales de síntesis y revisión del documento; RBS: asesoría en el proceso de síntesis, caracterización y revisión del documento; EAF: experimentación, análisis y escritura del documento.

## Conflicto de intereses

Los autores del artículo declaramos que no existe conflicto de intereses con relación a la publicación de este artículo.

## Referencias

- Adan-mas, A., Alcaraz, L., Arévalo-cid, P., López-Gómez, F. A., Montemor, F.** (2021). Coffee-derived activated carbon from second biowaste for supercapacitor applications. *Waste Management*. **120**: 280-289. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.11.043>
- Antonietti, M., Wu, L., Yu, S.-H., Wang, K., Hu, B., Titirici, M.-M.** (2010). Engineering Carbon Materials from the Hydrothermal Carbonization Process of Biomass. *Advanced Materials*. **22** (7): 813-828. <https://doi.org/10.1002/adma.200902812>
- Axelsson, L., Franzén, M., Ostwald, M., Berndes, G., Lakshmi, G., Ravindranath, N. H.** (2012). Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. **6** (3): 246-256. <https://doi.org/10.1002/bbb>
- Ballesteros, L. F., Teixeira, J. A., Mussatto, S. I.** (2014). Chemical, Functional, and Structural Properties of Spent Coffee Grounds and Coffee Silverskin. *Food and Bioprocess Technology*. **7** (12): 3493-3503. <https://doi.org/10.1007/s11947-014-1349-z>
- Bedia, J., Peñas-Garzón, M., Gómez-Avilés, A., Rodríguez, J. J., Belver, C.** (2020). Review on Activated Carbons by Chemical Activation with FeCl<sub>3</sub>. *C — Journal of Carbon Research*. **6** (2): 21. <https://doi.org/10.3390/c6020021>
- Berrueta, A. & Ursúa, A.** (2019). Supercapacitors : Electrical Characteristics, Modeling, Applications, and Future Trends. *IEEE Access*. **7**: 50869-50896. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2019.2908558>
- Blinová, L., Sirotiak, M., Bartošová, A., Soldán, M.** (2017). Review: tilization of waste from coffee production. *Faculty of Materials Science and Technology in Trnava*. **25** (40): 91-101. <https://doi.org/10.1515/rput-2017-0011>
- Burnham, A. K.** (2018). Van Krevelen Diagrams. In: Sorkhabi R. (eds) *Encyclopedia of Petroleum Geoscience*. *Encyclopedia of Earth Sciences Series*. Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-02330-4\\_67-1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-02330-4_67-1)
- Calvo, E. G., Menéndez, J. A., Arenillas, A.** (2013). Microporous and mesoporous materials microwave synthesis of micro-mesoporous activated carbon xerogels for high performance supercapacitors. *Microporous And Mesoporous Materials*. **168**: 206-212. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.10.008>
- Campos-Vega, R., Loarca-Piña, G., Vergara-Castañeda, H. A., Dave Oomah, B.** (2015). Spent coffee grounds: A review on current research and future prospects. *Trends in Food Science and Technology*. **45** (1): 24-36. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2015.04.012>
- Chen, C., Sun, A. X., Jiang, A. X., Niu, D., Yu, A. A., Liu, A. Z., Guang, A. J.** (2009). A Two-Step Hydrothermal Synthesis Approach to Monodispersed Colloidal Carbon Spheres. *Nanoscales Res Lett*. **4**: 971-976. <https://doi.org/10.1007/s11671-009-9343-5>
- Dai, C., Wan, J., Yang, J., Qu, S., Jin, T., Ma, F., Shao, J.** (2018). H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> solution hydrothermal carbonization combined with KOH activation to prepare argy wormwood-based porous carbon for high-performance supercapacitors. *Applied Surface Science*. **444**: 105-117. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.261>
- Donar, Y. O., Çağlar, E., Sinağ, A.** (2016). Preparation and characterization of agricultural waste biomass based hydrochars. *Fuel*. **183**: 366-372. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.06.108>



- Elaiyappillai, E., Srinivasan, R., Johnbosco, Y., Devakumar, P., Murugesan, K., Kesavan, K., Johnson, P. M.** (2019). Low cost activated carbon derived from *Cucumis melo* fruit peel for electrochemical supercapacitor application. *Applied Surface Science*. **486**: 527-538. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.004>
- Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G., Sing, K.** (1999). Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications. Academic Press, Inc., p. 646.
- Gao, Y., Yue, Q., Gao, B., Li, A.** (2020). Insight into activated carbon from different kinds of chemical activating agents: A review. *Science of the Total Environment*. **746**. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141094>
- Ghosh, D., Giri, S., Basu, T., Mandal, M., Das, C. K.** (2014).  $\alpha$  MnMoO<sub>4</sub>/graphene hybrid composite: high energy density supercapacitor electrode material. *Dalton Transactions*. **43**: 11067-11076. <https://doi.org/10.1039/c4dt00672k>
- Simon, P. & Gogotsi, Y.** (2017). Materials for electrochemical capacitors. *Nature materials*. **7**: 845-54. <https://doi.org/10.1038/nmat2297>
- Guerrera, J. V., Burrow, J. N., Eichler, J. E., Rahman, M. Z., Namireddy, M. V., Friedman, K. A., Coffman, S. S., Calabro, D. C., Mullins, C. B., Mullins, C. B.** (2020). Evaluation of Two Potassium-Based Activation Agents for the Production of Oxygen- and Nitrogen-Doped Porous Carbons. *Energy and Fuels*. **34** (5): 6101-6112. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00427>
- He, X., Li, R., Qiu, J., Xie, K., Ling, P.** (2012). Synthesis of mesoporous carbons for supercapacitors from coal tar pitch by coupling microwave-assisted KOH activation with a MgO template. *Carbon*. **50** (13): 4911-4921. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.06.020>
- International Energy Agency-IEA.** (2019). World Energy Outlook 2019. World Energy Outlook Series. [www.iea.org/weo](http://www.iea.org/weo)
- Kalderis, D., Kotti, M. S., Méndez, A., Gascó, G.** (2014). Characterization of hydrochars produced by hydrothermal carbonization of rice husk. *Solid Earth*. **5** (1): 477-483. <https://doi.org/10.5194/se-5-477-2014>
- Kambo, H. S. & Dutta, A.** (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. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.050>
- Kang, S., Li, X., Fan, J., Chang, J.** (2012). Characterization of hydrochars produced by hydrothermal carbonization of lignin, cellulose, d-xylose, and wood meal. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. **51** (26): 9023-9031. <https://doi.org/10.1021/ie300565d>
- Kannan, S., Garipey, Y., Raghavan, G. S. V.** (2017). Optimization and Characterization of Hydrochar Derived from Shrimp Waste. *Energy and Fuels*. **31** (4): 4068-4077. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00093>
- Kar, K. K.** (2020). Handbook of nanocomposite supercapacitor materials I (K. K. Kar (ed.)). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-43009-2>
- Kruse, A. & Dinjus, E.** (2007). Hot compressed water as reaction medium and reactant. 2. Degradation reactions. *Journal of Supercritical Fluids*. **41** (3): 361-379. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.12.006>
- Laurio, M. V. O. & Slater, C. S.** (2020). Process scale-up, economic, environmental assessment of vibratory nanofiltration of coffee extracts for soluble coffee production process intensification. *Clean Technologies and Environmental Policy*. **22** (9): 1891-1908. <https://doi.org/10.1007/s10098-020-01931-x>
- Li, S., Han, K., Li, J., Li, M., Lu, C.** (2017). Preparation and characterization of super activated carbon produced from gulfweed by KOH activation. *Microporous and Mesoporous Materials*. **243**: 291-300. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.02.052>
- Li, Z. & Chen, J.** (2008). An impedance-based approach to predict the state-of-charge for carbon-based supercapacitors. *Microelectronic Engineering*. **85** (7): 1549-1554. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2008.02.016>
- Libra, J. A., Ro, K. S., Kammann, C., Funke, A., Berge, N. D., Neubauer, Y., Titirici, M. M., Fühner, C., Bens, O., Kern, J., Emmerich, K. H.** (2011). Hydrothermal carbonization of biomass residuals: A comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels*. **2** (1): 71-106. <https://doi.org/10.4155/bfs.10.81>
- Liu, H., Cui, W., Jin, L., Wang, C., Xia, Y.** (2009). Preparation of three-dimensional ordered mesoporous carbon sphere arrays by a two-step templating route and their application for supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry*. **19**: 3661-3667. <https://doi.org/10.1039/b819820a>



- Machnikowski, J. & Lorenc-Grabowska, E.** (2005). Effect of pore size distribution of coal-based activated carbons on double layer capacitance. *Electrochimica Acta*. **50**: 1197-1206. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.07.045>
- Mastragostino, M., Soavi, F., Arbizzani, C.** (2002). Electrochemical Supercapacitors. En: van Schalkwijk W.A., Scrosati B. (eds). *Advances in Lithium-Ion Batteries*. Springer, Boston, MA. p. 481-505. [https://doi.org/10.1007/0-306-47508-1\\_17](https://doi.org/10.1007/0-306-47508-1_17)
- Mukaida, M., Watanabe, Y., Sugano, K., Terada, K.** (2015). Identification and physicochemical characterization of caffeine-citric acid co-crystal polymorphs. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*. **79**: 61-66. <https://doi.org/10.1016/j.ejps.2015.09.002>
- Oliveira, L. C. A., Pereira, E., Guimaraes, I. R., Vallone, A., Pereira, M., Mesquita, J. P., Sapag, K.** (2009). Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing FeCl<sub>3</sub> and ZnCl<sub>2</sub> as activating agents. *Journal of Hazardous Materials*. **165** (1-3): 87-94. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.064>
- Rincón, J. M., Rincón, S., Guevara, P., Ballén, D., Morales, J. C., Monroy, N.** (2015). Producción de carbón activado mediante métodos físicos a partir de carbón de El Cerrejón y su aplicación en el tratamiento de aguas residuales provenientes de tintorerías. *Revista de La Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*. **39** (51): 171. <https://doi.org/10.18257/raccefnyn.138>
- Sevilla, M. & Fuertes, A. B.** (2009). The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. *Carbon*. **47** (9): 2281-2289. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.04.026>
- Sevilla, M., Al-Jumaily, A. S. M., Fuertes, A. B., Mokaya, R.** (2018). Optimization of the Pore Structure of Biomass-Based Carbons in Relation to Their Use for CO<sub>2</sub> Capture under Low- and High-Pressure Regimes. *ACS Applied Materials and Interfaces*. **10** (2): 1623-1633. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b10433>
- Subramanian, V., Luo, C., Stephan, A. M., Nahm, K. S., Thomas, S., Wei, B.** (2007). Supercapacitors from activated carbon derived from banana fibers. *Journal of Physical Chemistry C*. **111** (20): 7527-7531. <https://doi.org/10.1021/jp067009t>
- Vardon, D. R., Moser, B. R., Zheng, W., Witkin, K., Evangelista, R. L., Strathmann, T. J., Rajagopalan, K., Sharma, B. K.** (2013). Complete utilization of spent coffee grounds to produce biodiesel, bio-oil, and biochar. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. **1** (10): 1286-1294. <https://doi.org/10.1021/sc400145w>
- Verhagen, S.** (2018). Improving the Value of Spent Coffee Grounds by Converting Carbohydrates into Fermentable Sugars Improving the Value of Spent Coffee Grounds by Converting Carbohydrates into Fermentable Sugars. September 2017. <https://edepot.wur.nl/441154>
- Vinayagam, M., Suresh, R., Sivasamy, A., Lucia, A., Barros, F. De.** (2020). Biomass and Bioenergy Biomass-derived porous activated carbon from *Syzygium cumini* fruit shells and *Chrysopogon zizanioides* roots for high-energy density symmetric supercapacitors. *Biomass and Bioenergy*. **143**: 105838. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105838>
- Wu, F., Tseng, R., Hu, C., Wang, C.** (2005). Effects of pore structure and electrolyte on the capacitive characteristics of steam- and KOH-activated carbons for supercapacitors. *Journal of Power Sources*. **144**: 302-309. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.12.020>
- Yakaboylu, G. A., Jiang, C., Yumak, T., Zondlo, J. W., Wang, J., Sabolsky, E. M.** (2021). Engineered hierarchical porous carbons for supercapacitor applications through chemical pretreatment and activation of biomass precursors. *Renewable Energy*. **163**: 276-287. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.08.092>
- Yang, F., Wang, D., Zhao, Y., Tsui, K. L., Bae, S. J.** (2018). A study of the relationship between coulombic efficiency and capacity degradation of commercial lithium-ion batteries. *Energy*. **145**: 486-495. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.12.144>
- Yun, Y. S., Park, M. H., Hong, S. J., Lee, M. E., Park, Y. W., Jin, H. J.** (2015). Hierarchically porous carbon nanosheets from waste coffee grounds for supercapacitors. *ACS Applied Materials and Interfaces*. **7** (6): 3684-3690. <https://doi.org/10.1021/am5081919>
- Zhang, G., Chen, Y., Chen, Y., Guo, H.** (2018). Activated biomass carbon made from bamboo as electrode material for supercapacitors. *Materials Research Bulletin*, **102**: 391-398. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.03.006>
- Zhang, M., He, L., Shi, T., Zha, R.** (2018). Nanocasting and Direct Synthesis Strategies for Mesoporous Carbons as Supercapacitor Electrodes. In *Chemistry of Materials*. **30**: 7391-7412. American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b03345>