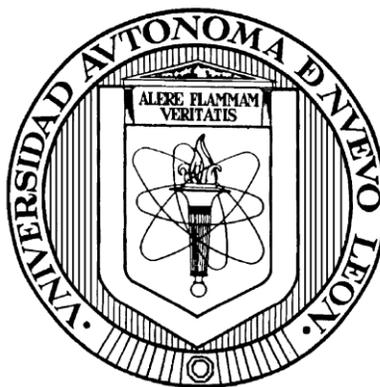


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**MODIFICACIÓN DE LA MICROESTRUCTURA DE LA CÁSCARA
DE PISTACHE PARA SU APLICACIÓN EN CELDAS DE
COMBUSTIBLE DE CARBONO DIRECTO**

POR

JAIR GABRIEL TRIANA PEQUEÑO

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAestrÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN
EN PROCESOS SUSTENTABLES**

SEPTIEMBRE, 2019

**MODIFICACIÓN DE LA MICROESTRUCTURA DE LA CÁSCARA DE
PISTACHE PARA SU APLICACIÓN EN CELDAS DE
COMBUSTIBLE DE CARBONO DIRECTO**

Aprobación de la Tesis

DR. JORGE IBARRA RODRÍGUEZ
Presidente

DR. JUAN JACOBO RUIZ VALDÉS
Secretario

DR. JUAN MANUEL HERNÁNDEZ LÓPEZ
Vocal

DRA. MA. ARACELY HERNÁNDEZ RAMÍREZ
Sub-Directora de Posgrado

**MODIFICACIÓN DE LA MICROESTRUCTURA DE LA CÁSCARA DE
PISTACHE PARA SU APLICACIÓN EN CELDAS DE
COMBUSTIBLE DE CARBONO DIRECTO**

Revisión de la Tesis:

DR. JORGE IBARRA RODRÍGUEZ
Director de Tesis

DR. JUAN JACOBO RUIZ VALDÉS
Evaluador de Tesis

DR. JUAN MANUEL HERNÁNDEZ LÓPEZ
Evaluador de Tesis

DR. FELIPE DE JESÚS CERINO CÓRDOVA
Evaluador de Tesis

DRA. MA. ARACELY HERNÁNDEZ RAMÍREZ
Sub-Directora de Posgrado

RESUMEN

Jair Gabriel Triana Pequeño

Fecha de Graduación: Septiembre 2019

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: Modificación de la Microestructura de la Cáscara de Pistache para su Aplicación en Celdas de Combustible de Carbono Directo.

Número de páginas: 132

Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables

Área de Estudios: Procesos Sustentables

Propósito y Método de Estudio: El propósito de esta tesis es investigar fuentes alternativas de energía y obtención de combustibles limpios utilizando desechos para disminuir el uso de los combustibles fósiles. Para la realización de este trabajo se utilizaron residuos de cáscara de pistache que posteriormente se sometieron a una serie de pretratamientos para obtener un combustible que pudiese ser aprovechado para abastecer una celda de combustible de carbono directo. Los materiales fueron caracterizados mediante diversas técnicas analíticas para determinar sus características y propiedades fisicoquímicas como composición química, cristalinidad, microestructura, área superficial, etc. Se fabricó una celda de combustible soportada en el electrolito tipo botón para evaluar el desempeño de los combustibles y relacionarlo con sus propiedades y características fisicoquímicas.

Conclusiones y Contribuciones: Se logró obtener un material sólido carbonoso a partir de residuos de cáscara de pistache para ser utilizado en una celda de combustible de carbono directo con el propósito de generar electricidad. Se plantea el estudio de pretratamientos a las biomásas para obtener combustibles con características que permitan mejorar el rendimiento de este tipo de celdas. Se logra tener más información acerca de cómo las características y propiedades fisicoquímicas del combustible tienen un gran impacto en el comportamiento y rendimiento de este tipo de celdas. Se proponen alternativas amigables con el medio ambiente para ser estudiadas más a fondo y desarrolladas en un futuro para satisfacer la demanda energética.

FIRMA DEL ASESOR: _____

Agradecimientos

A mi madre María por siempre mostrarme todo su apoyo incondicional en todas mis decisiones, aún y cuando ella piense que se trate de una locura. Sin ella esto ni hubiese sido posible.

A mis hermanos, Daniel y Edgar que también siempre están ahí para respaldarme y brindarme consejos cuando los necesito.

A mi abuela Rebeca y su hermana, mi tía Ramona, que fueron pieza fundamental en mi crianza.

Al resto de mi familia por considerarme como una persona inteligente y capaz de hacer frente a cualquier adversidad o situación que se me presente.

A mis ya difuntos seres queridos, mi padre José, mi abuelo Leopoldo, mi abuelo Manuel y mi abuela Dora, que también fueron parte importante en mi formación como persona y por todas sus enseñanzas mientras estuvieron a mi lado.

A mi asesor, el Dr. Jorge, por darme total libertad para seleccionar y desarrollar este proyecto.

A mi comité tutorial, el Dr. Felipe, el Dr. Jacobo y el Dr. Juan Manuel, por sus sugerencias, opiniones, correcciones y aportes a este proyecto.

A la Dra. Anabel por su ayuda y facilidades otorgadas en el laboratorio.

A la Dra. Lorena por su ayuda, facilitando material para la experimentación y por ayudar a establecer contacto con el Profesor John Irvine de la University of St. Andrews.

Al Profesor John Irvine por haberme aceptado en su grupo como estudiante de intercambio y apoyado con su experiencia en la realización de este proyecto.

A Candice Mitchell por su valiosa ayuda en cuanto a cuestiones administrativas y orientación para completar trámites. En general, por su gran amabilidad cuando se tenía preguntas referentes a la escuela o el modo de vivir en Escocia.

A la Dra. Aida y a Min por sus consejos, entrenamiento, ayuda y colaboración para la fabricación de la celda de combustible y la realización de la fase final de la experimentación.

A todos los miembros del JTSI group por su cálida bienvenida y por todo su apoyo en el laboratorio y oficina.

A mis compañeros, Laura, Alan, Alejandra, Abimael, Diana, Jose, Natalia, Héctor, Rosalinda y Abraham por haberme acompañado en estos dos años. Por su apoyo, risas, lágrimas y locuras que pasamos juntos.

A mis amigos, Erick, Edwin, Natanael, José Luis, Jorge y Julio por siempre alentarme a buscar soluciones y a tratar de cambiar este mundo.

A Betsabe Olvera y Arthur Kuznik que vivimos una mala experiencia y nos unió como personas y amigos.

Dedicado a Vincent Marie Baptiste Tournemire Q.E.P.D.

Finalmente quiero agradecer al CONACYT por haber otorgado la beca que me permitió estudiar este posgrado y por haber otorgado la beca que me permitió realizar una estancia en la University of St. Andrews en Escocia, Reino Unido.

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Situación Energética Actual	1
1.2 La Celda de Combustible	4
1.2.1 Historia de la celda de combustible.....	4
1.2.2 Funcionamiento de una celda de combustible	5
1.2.3 Eficiencia de una celda de combustible.	6
1.2.4 Tipos de celdas de combustibles	12
1.3 La Celda de Combustible de Carbono Directo	14
1.3.1. Tipos de DCFC.....	15
1.3.2. Mecanismos de transporte en DCFC	17
1.3.3. Combustible para celdas tipo DCFC	21
1.4 Biomasa de cáscara de pistache.....	26
2. ANTECEDENTES.....	29
3. HIPÓTESIS, OBJETIVOS, METAS Y APORTACIÓN CIENTÍFICA	41
3.1 Hipótesis.....	41
3.2 Objetivos y Metas	41
3.2.1 Objetivo general	41
3.2.2 Objetivos específicos	42
3.2.3 Metas científicas.....	42
3.3 Aportación Científica.....	43
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	44
4.1 Obtención y Preparación de los Combustibles	44
4.1 Caracterización de los Precursores y Combustibles	47
4.1.1 Difracción de Rayos X (XRD).....	48
4.1.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)	49
4.1.3 Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR).....	49
4.1.4 Análisis Elemental para Compuestos Orgánicos	50
4.1.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	51
4.1.6 Análisis de Distribución de Tamaño de Partícula	51

4.1.7	Análisis de Área Superficial mediante método BET	52
4.3	Fabricación, Caracterización y Ensayo Electroquímico de la Celda de Combustible	52
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	58
5.1	Caracterización de los Precursores y Combustibles	58
5.1.1	Cáscara de Pistache Cruda	58
5.1.2	Cáscara de Pistache Pre-tratada	67
5.1.3	Carbones de cáscara de pistache cruda	75
5.1.4	Carbones de cáscara de pistache pre-tratada	86
5.2	Fabricación y Caracterización de la Celda de Combustible	100
5.3	Ensayo electroquímico de la celda de combustible	102
5.3.1	Análisis de la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)	104
5.3.2	Desempeño electroquímico de los combustibles	110
6.	CONCLUSIONES	114
	RECOMENDACIONES	117
	REFERENCIAS	119
	APENDICES	131
	APENDICE A	132
	Propiedades termodinámicas, voltajes reversibles y eficiencias termodinámicas de diferentes reacciones de oxidación de combustible	132

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
I. Principales tipos de celdas de combustible estudiadas actualmente.....	13
II. Tipos de celdas de combustible de carbono directo (DCFC) y sus diferencias.....	16
III. Condiciones para el proceso de pirólisis de la cáscara de pistache	46
IV. Técnicas analíticas utilizadas para la caracterización.....	47
V. Condiciones experimentales para los análisis TGA.....	49
VI. Claves de identificación de las muestras de cáscara de pistache cruda.....	59
VII. Asignación de bandas en los espectros infrarrojo de las muestras de todas las series de cáscara de pistache cruda.....	64
VIII. Análisis elemental de la cáscara de pistache cruda.....	65
IX. Claves de identificación de las muestras de cáscara de pistache pre-tratada.....	67
X. Asignación de bandas del espectro infrarrojo de la cáscara de pistache pre-tratada.....	72
XI. Análisis elemental de la cáscara de pistache pre-tratada.....	73

XII.	Claves de identificación de las muestras de carbón obtenido de cáscara de pistache cruda.....	75
XIII.	Asignación de las bandas del espectro infrarrojo de los carbones obtenidos de la cáscara de pistache cruda.....	79
XIV.	Resultados del análisis elemental de los carbones obtenidos de cáscara de pistache cruda.....	80
XV.	Fracciones en peso de los carbones de acuerdo con su tamaño de partícula.....	83
XVI.	Propiedades texturales de los carbones obtenidos de cáscara de pistache cruda.....	83
XVII.	Claves de identificación de las muestras de carbón de cáscara de pistache pre-tratada.....	86
XVIII.	Asignación de las bandas para los espectros infrarrojo de la cáscara de pistache pre-tratada.....	92
XIX.	Resultados del análisis elemental de las muestras de carbones obtenidos de cáscara de pistache pre-tratada.....	95
XX.	Distribución de tamaño de partícula realizada con tamices de los carbones obtenidos de cáscara de pistache pre-tratada.....	97
XXI.	Propiedades texturales de los carbones obtenidos de cáscara de pistache pre-tratada.....	98
XXII.	Resultados de las pruebas de screen printing.....	100
XXIII.	Resultado del ensayo electroquímico.....	103

A1. Propiedades termodinámicas, voltajes reversibles y eficiencias termodinámicas de diferentes reacciones de oxidación de combustible.....	132
---	-----

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Estimación de emisiones antropogénicas de los principales contaminantes del aire por fuente en el 2015.....	2
2. Diagrama de operación básica de una celda de combustible.....	6
3. Eficiencia teórica de diferentes combustibles calculada de la energía libre de la reacción de oxidación de dicho combustible como función de la temperatura.....	9
4. Ilustración esquemática de la entrega de iones oxígeno a los ERS en hidróxido fundido o electrolito de carbonatos fundidos con partículas de carbono dispersas.....	19
5. Diagrama esquemático de la frontera de triple fase requerida en una DCFC que utiliza un electrolito conductor de ion oxígeno y carbón particulado como combustible.....	20
6. Ilustración esquemática que describe la entrega del combustible a los ERS (TPB) en una celda de combustible de óxido sólido mediante gasificación en seco o con vapor.....	21
7. Producción y exportaciones de pistache con cáscara en los Estados Unidos.....	27
8. Productos derivados de la digestión, fermentación y pirólisis de los desechos de pistache en Irán.....	28

9.	Celda de combustible tipo botón montada en tubo de alúmina.....	55
10.	Diagrama esquemático del tipo de celda de combustible utilizada para este estudio.....	56
11.	Sistema montado para realizar ensayos electroquímicos.....	57
12.	Estación de trabajo electroquímica Solatron analizar 1250B.....	57
13.	Patrón de difracción de rayos X de la cáscara de pistache cruda.....	60
14.	Análisis termogravimétrico de la cáscara de pistache cruda.....	62
15.	Espectro infrarrojo de la cáscara de pistache cruda.....	63
16.	Micrografía SEM de la cáscara de pistache cruda (x1000).....	66
17.	Micrografía SEM de la cáscara de pistache cruda (x2000).....	66
18.	Comparación entre los patrones de difracción de rayos X de la cáscara de pistache pretratada y la cruda.....	68
19.	Termograma de la cáscara de pistache pre-tratada con calentamiento convencional.....	69
20.	Termograma de la cáscara de pistache pre-tratada con calentamiento asistido con ultrasonido.....	69
21.	Espectro infrarrojo de todas las muestras de cáscara de pistache pre-tratada.....	70
22.	Espectro Infrarrojo de la cáscara de pistache pre-tratada.....	71
23.	Micrografía SEM de la muestra CPu-tm1 (x2000).....	74
24.	Micrografía SEM de la muestra CPu-tm2 (x2000).....	74
25.	Patrón de difracción de rayos X del carbón obtenido de la cáscara de pistache cruda.....	76

26.	Termograma del carbón obtenido de la cáscara de pistache cruda.....	77
27.	Espectro infrarrojo de los carbones obtenidos de la cáscara de pistache cruda.....	78
28.	Micrografía SEM del carbón pCp-tm1(x1000).....	81
29.	Micrografía SEM del carbón pCp-tm2 (x1000).....	81
30.	Micrografía SEM del carbón pCp-tm3 (x1000)	81
31.	Distribución de tamaño de partícula de los carbones obtenidos de la cáscara de pistache cruda.....	82
32.	Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ de los carbones obtenidos de cáscara de pistache cruda.....	85
33.	Patrones de difracción de rayos X de los carbones obtenidos de cáscara de pistache pre-tratada.....	87
34.	Termograma de los carbones obtenidos de la cáscara de pistache pre-tratada con calentamiento convencional.....	89
35.	Termograma de los carbones obtenidos de la cáscara de pistache pretratada con calentamiento asistido con ultrasonido.....	89
36.	Espectros infrarrojos de los carbones obtenidos de cáscara de pistache pre-tratada.....	90
37.	Espectro infrarrojo de la muestra pCPc-tm2.....	91
38.	Micrografía SEM de la muestra pCPu-tm1 (x1000).....	93
39.	Micrografía SEM de la muestra pCPc-tm1 (x1000).....	93
40.	Micrografía SEM de la muestra pCPu-tm2 (x1000).....	94
41.	Micrografía SEM de la muestra pCPu-tm3 (x1000).....	94

42.	Distribución de tamaño de partícula de los carbones obtenidos de la cáscara de pistache pre-tratada.....	96
43.	Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ de los carbones obtenidos de cáscara de pistache pre-tratada.....	99
44.	Microestructura de a) Electrolito con dos capas de ánodo NiO, b) Electrolito con cuatro capas de ánodo NiO, c) Electrolito con dos capas de cátodo LSM y d) Electrolito con cuatro capas de cátodo LSM.....	101
45.	Gráfica de Nyquist de los datos de impedancia obtenidos las muestra pCp-tm2 a diferentes temperaturas.....	105
46.	Gráfica de Nyquist de los datos de impedancia obtenidos las muestra pCPc-tm2 a diferentes temperaturas.....	106
47.	Gráfica de Nyquist de los datos de impedancia obtenidos las muestra pCPu-tm2 a diferentes temperaturas.....	107
48.	Gráfica de Nyquist de los datos de impedancia obtenidos las muestra pCPc-tm2 con mezcla de carbonatos eutécticos a diferentes temperaturas.....	109
49.	Gráfica de Nyquist de los datos de impedancia obtenidos las muestra pCPu-tm2 con mezcla de carbonatos eutécticos a diferentes temperaturas.....	110
50.	Ensayo electroquímico de las diferentes muestras de la serie tm2 a una temperatura de operación de (a) 650 °C, (b) 700 °C, (c) 750°C y (d) 800 °C.....	111

51.	Gráficas de Nyquist de las diferentes muestras probadas a una temperatura de 750 °C.....	113
-----	--	-----

NOMECLATURA

ΔG	Cambio de Energía Libre de Gibbs
ΔH	Cambio de Entalpía
ΔS	Cambio de Entropía
η_a	Polarización anódica o pérdidas por sobrepotencial en la interfase ánodo/electrolito
η_c	Polarización catódica o pérdidas por sobrepotencial en la interfase cátodo/electrolito
η_{conc}	Concentración de polarización relacionada con la difusión lenta de especies reactantes y/o productos hacia y de la interfase electrodo/electrolito.
μm	Micrómetros
ΦF_{th}	Eficiencia termodinámica
Ω	Ohm
AFC	Celda de Combustible Alcalina (por sus siglas en inglés)
ASTM	American Society for Testing and Materials
BET	Método Brunauer, Emmett y Teller
C	Coulomb
cm^2	Centímetro cuadrado

CP	Cáscara de Pistache
DBFC	Celda de Combustible de Borohidruro Directo (por sus siglas en inglés)
DCFC	Celda de Combustible de Carbono Directo (por sus siglas en inglés)
DEFC	Celda de Combustible de Etanol Directo (por sus siglas en inglés)
DHFC	Celda de Combustible Micro/Portátil de Hidrógeno Directo (por sus siglas en inglés)
DMFC	Celda de Combustible de Metanol Directo (por sus siglas en inglés)
DC-MAFC	Celda de Combustible de Ánodo Fundido de Carbono Directo (por sus siglas en inglés)
DC-MCFC	Celda de Combustible de Carbonatos Fundidos de Carbono Directo (por sus siglas en inglés)
DC-MHFC	Celda de Combustible de Hidróxidos Fundidos de Carbono Directo (por sus siglas en inglés)
DC-SOFC	Celda de Combustible de Óxido Sólido de Carbono Directo (por sus siglas en inglés)
e^-	Electrón
EDS	Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (por sus siglas en inglés)
E_{ocv}	Voltaje de Circuito Abierto de la Celda de Combustible

E_{OP}	Voltaje de Operación de la Celda de Combustible
ERS	Sitios Electroquímicamente Activos (por sus siglas en inglés)
F	Constante de Faraday (con un valor aproximado de 96500 C mol ⁻¹)
FAO	Food and Agriculture Organization
FTIR	Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (por sus siglas en inglés)
F_U	Factor de Utilización
GDC	Óxido de Cerio con Gadolinio
HDCFC	Celda de Combustible de Carbono Directo Híbrida
HHV	Poder Calorífico Alto (por sus siglas en inglés)
I	Intensidad de Corriente en mA
I_d	Densidad de Corriente en mA/cm ²
KD1	Éster de Fosfato
Kg	Kilogramo
LSM	Óxido de Lantano, Estroncio y Manganeso (por sus siglas inglés)
MCFC	Celda de Combustible de Carbonatos Fundidos
n	Número de Electrones
OCV	Voltaje de Circuito Abierto (por sus siglas en inglés)
P	Potencia
PAFC	Celda de Combustible de Ácido Fosfórico (por sus siglas en inglés)

pCp	Carbón obtenido de cáscara de pistache sin pretratar
pCPc	Carbón obtenido de cáscara de pistache pretratada con calentamiento convencional
pCPu	Carbón obtenido de cáscara de pistache pretratada con calentamiento asistido con ultrasonido
PEMFC	Celda de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico (por sus siglas en inglés)
PM	Material Particulado (por sus siglas en inglés)
pMDF	Fibra de Madera de Densidad Media pirolizada
r	Resistencia del aire, combustible, electrodos, conexiones y otros componentes de la celda de combustible en Ωcm^2
R	Resistencia del Electrolito en Ωcm^2
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido (por sus siglas en inglés)
SOFC	Celda de Combustible de Óxido Sólido (por sus siglas en inglés)
T	Temperatura en $^{\circ}\text{C}$
TGA	Análisis Termogravimétrico (por sus siglas en inglés)
tm1	Muestra con distribución de tamaño de partícula de 37 μm a 105 μm
tm2	Muestra con distribución de tamaño de partícula de 212 μm a 425 μm
tm3	Muestra con distribución de tamaño de partícula mayor a 850 μm
TPB	Frontera de Triple Fase (por sus siglas en inglés)

USAD	United States Agriculture Department
V	Voltaje en V
XPS	Espectroscopía de foto electrones emitidos por Rayos X (por sus siglas inglés)
XRD	Difracción de Rayos X (por sus siglas inglés)
YSZ	Circona estabilizada con Itrio (por sus siglas inglés)

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Situación Energética Actual

En la actualidad, uno de los mayores desafíos de la humanidad es encontrar la manera de satisfacer la creciente demanda energética mundial sin poner en riesgo el futuro del planeta. Los combustibles fósiles son la mayor fuente de energía en todo el mundo, contribuyendo con un 80% del abastecimiento primario de la energía que se consume globalmente [1]. Las plantas eléctricas abastecidas por combustibles fósiles con una eficiencia de apenas un 35%, siguen siendo el método dominante para la producción de electricidad. Se estima que esta tendencia continúe por al menos 30 años más debido a la fuerte dependencia de las economías por los combustibles fósiles a pesar de la gran cantidad de emisiones a la atmósfera que generan, sus bajas eficiencias y los efectos negativos en la salud humana [2]–[4].

Existe una creciente preocupación por los efectos negativos relacionados con la quema de este tipo de combustibles, ya que forman parte de la principal contribución de emisiones de gases de efecto invernadero y contaminantes a la

atmósfera. En la Figura 1 se muestran las principales causas de emisiones de origen antropogénicas en el 2015:

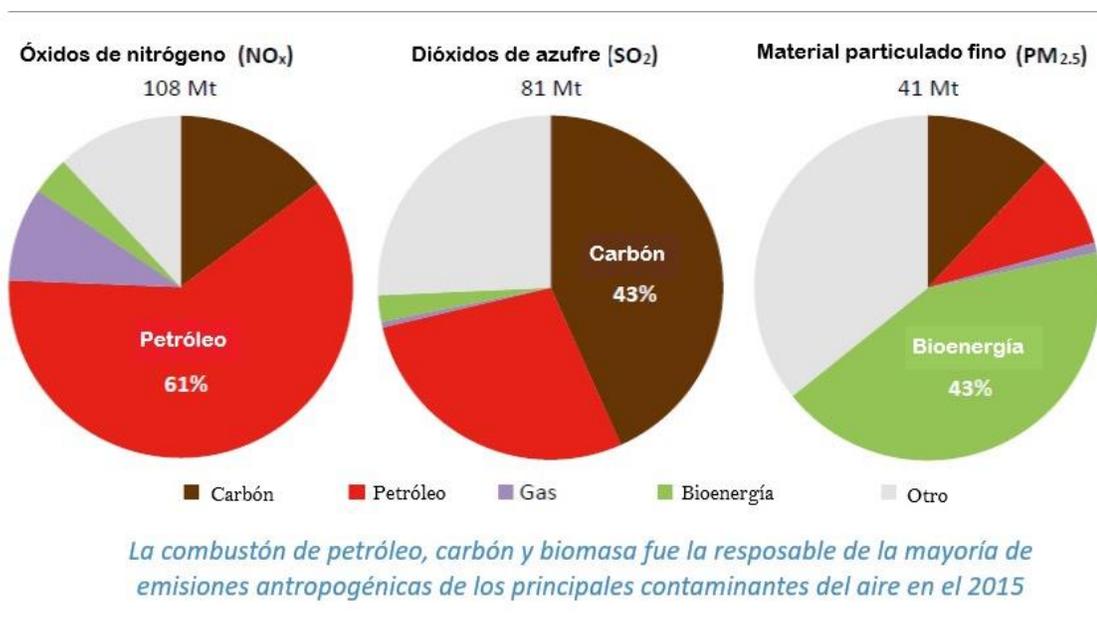


Figura 1. Estimación de emisiones antropogénicas de los principales contaminantes del aire por fuente en el 2015 [5]

Afortunadamente, en noviembre de 2016 entró en vigor el Acuerdo de París sobre el Cambio Climático, el cual reúne a los países que generan casi todas las emisiones de gases de efecto invernadero y el uso de energía del mundo. Este acontecimiento representa una señal clara de la determinación de los gobiernos de todo el mundo para reducir las emisiones mediante la aceleración de la transición hacia a un sistema energético más limpio y eficiente [5].

Para lograr lo anterior, se está optando por desarrollar e implementar diversas alternativas como la energía solar, la energía eólica, la energía geotérmica y las celdas de combustible. Las celdas de combustible, aunque aún

se encuentran en fase de desarrollo e investigación, se consideran ampliamente como un medio limpio y alternativo de generación de electricidad, debido a su alta eficiencia y predecibles bajas emisiones [6].

1.2 La Celda de Combustible

1.2.1 Historia de la celda de combustible

Las celdas de combustible no son dispositivos de reciente creación, la invención de estos dispositivos ocurrió a mediados del siglo XIX (alrededor del año 1839) por el científico Sir William Grove [7]. Sin embargo, su desarrollo tecnológico se vio ensombrecido por el más amplio uso y desarrollo de los motores de combustión interna y máquinas de vapor. Entre los factores que ocasionaron el desarrollo tardío de las celdas de combustibles se pueden mencionar los problemas económicos, problemas con los materiales de construcción y limitaciones en la operación de este tipo de dispositivo.

En los años recientes, el desarrollo tecnológico de las celdas de combustibles comenzó a acelerarse debido a la creciente demanda de consumo y distribución de energía. La demanda de energía, su descentralizado mercado y los problemas ambientales debido a su producción y consumo han llevado a varios países industrializados a apostar por la implementación de fuentes de energía descentralizadas, como las celdas de combustibles.

La primera aplicación exitosa de una celda de combustible fue durante los años 60's con la carrera entre Estados Unidos y la Unión Soviética para conquistar el espacio. Este acontecimiento marcó una nueva era para las celdas de combustible, en la que los grupos de investigación se enfocaron en buscar más aplicaciones para las celdas de combustible, además de los

vehículos espaciales. En los 70's Karl Kordesch desarrolló el primer vehículo impulsado por una celda de combustible alcalina y una batería de plomo-ácido. En el futuro cercano se espera que las celdas de combustible sean utilizadas en numerosas y diversas aplicaciones desde energía portátil y vehículos hasta distribución energética doméstica e industrial [7].

1.2.2 Funcionamiento de una celda de combustible

La celda de combustible es un dispositivo que transforma la energía química almacenada de las sustancias directamente en electricidad y calor, cuando es abastecida con un combustible y un oxidante [8]. La celda de combustible está constituida por un electrolito, un ánodo y un cátodo (ver Figura 2). El cátodo es un material poroso cuya conductividad electrónica favorece las reacciones catódicas del sistema en la interfase electrolito/cátodo. El electrolito es un conductor de las especies iónicas formadas en las reacciones del cátodo o del ánodo. Por su parte, el ánodo es un material poroso con valores de conductividad electrónica que favorecen las reacciones anódicas y es donde se abastece el combustible.

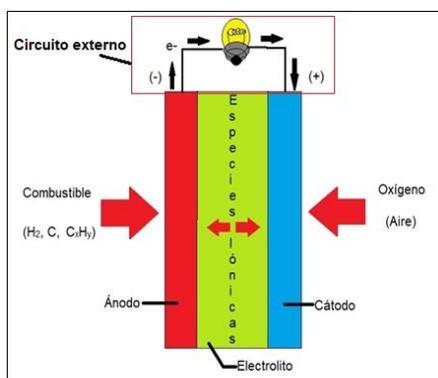


Figura 2. Diagrama de operación básica de una celda de combustible [8]

El combustible es oxidado en el ánodo mediante una reacción anódica generando electrones y formando especies iónicas que son transportadas a través del electrolito hacia el cátodo; o bien, formando compuestos químicos por la reacción del combustible, mientras que las especies iónicas son transportadas a través del electrolito desde el cátodo hacia el ánodo. Los electrones producidos por la reacción anódica son los responsables de generar la electricidad cuando viajan por el circuito exterior hacia el cátodo donde son consumidos por la reacción entre el oxígeno y las especies iónicas transportadas a través del electrolito o para la formación de iones oxígenos, los cuales se transportan a través del electrolito hacia el ánodo.

1.2.3 Eficiencia de una celda de combustible.

La mayoría de los procesos utilizados para transformar la energía química en energía eléctrica se encuentran gobernados por el ciclo de Carnot porque se basan en gradientes de presión y temperatura, transformando primero la energía química en cinética y luego en eléctrica. Por su parte, las celdas de combustible generan directamente electricidad mediante la reacción electroquímica del combustible, por lo que no se ven limitadas por el ciclo de Carnot.

La cantidad de energía disponible para producir electricidad es conocida como la energía libre de Gibbs. Así, la energía libre de Gibbs para la reacción electroquímica de un combustible está dada por:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

donde:

ΔH : Entalpía de la reacción de oxidación del combustible

ΔS : Término de la entropía

T : Temperatura a la que ocurre la reacción.

En la celda de combustible, solamente la energía libre de Gibbs es la que se encuentra disponible para convertirse en electricidad, y el resto se refleja en el cambio de entropía. La energía libre de Gibbs de la reacción de oxidación del combustible está relacionada con el voltaje reversible o voltaje de circuito abierto de una celda (E_{ocv}), que se define como la diferencia de potencial entre dos terminales que no se encuentran conectadas, y depende de varios factores como la presión, la temperatura, los componentes del combustible y la concentración, etc. [9]:

$$E_{ocv} = -\Delta G/nF \quad (2)$$

donde n es el número de electrones transferidos en la reacción electroquímica de la celda de combustible y F es la constante de Faraday (con un valor aproximado de 96500 C mol^{-1}).

La eficiencia termodinámica del combustible ($\phi F_{th}(\%)$) de una celda, dependiendo del combustible que se utilice, se define como la razón de la energía libre de Gibbs (ΔG) y la entalpía (ΔH) de la reacción de oxidación del combustible:

$$\phi F_{th}(\%) = (\Delta G/\Delta H)100 \quad (3)$$

Despejando la energía libre de Gibbs (ΔG) de la ecuación (2) y sustituyendo en (3) se obtiene una ecuación que relaciona la eficiencia termodinámica con el voltaje de circuito abierto de la celda de combustible:

$$\phi_{th}(\%) = (-nE_{ocv} F / \Delta H) 100 \quad (4)$$

La eficiencia de una celda de combustible puede aumentar o disminuir frente al incremento de la temperatura dependiendo del cambio de entropía (positivo o negativo) y del combustible (reacción electroquímica involucrada) que se esté utilizando. En algunas reacciones de oxidación del combustible, debido a un cambio de entropía (ΔS) negativo, es teóricamente posible alcanzar eficiencias superiores al 100% (ver Anexo A[8]) solo si el sistema logra absorber calor de los alrededores. En la Figura 3 se describe la eficiencia teórica de las reacciones electroquímicas involucradas de acuerdo con el combustible empleado en función de la temperatura (datos basados en el poder calorífico alto HHV):

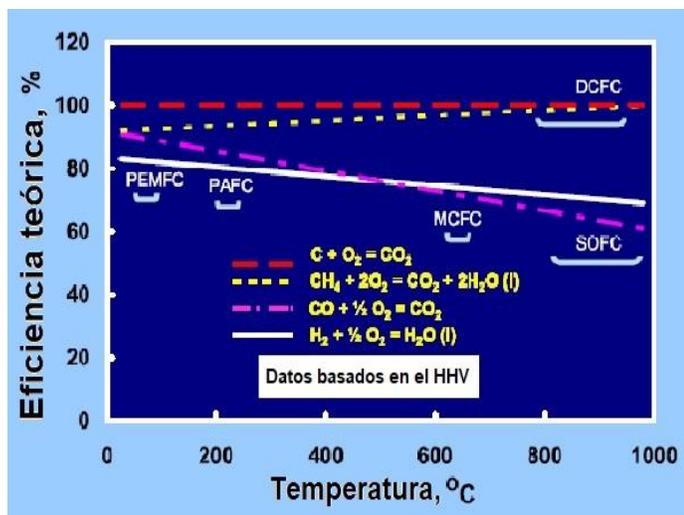


Figura 3. Eficiencia teórica de diferentes combustibles calculada de la energía libre de la reacción de oxidación de dicho combustible como función de la temperatura [8].

Las celdas de combustible, como cualquier otro sistema, son incapaces de operar al máximo de su eficiencia teórica, es decir, al valor del voltaje de circuito abierto. Cuando se carga la celda, las pérdidas internas hacen que el voltaje de circuito abierto de la celda (E_{OCV}) se reduzca al voltaje de operación de la celda (E_{OP}). Las pérdidas de las celdas de combustible son consecuencia de pérdidas de sobrepotencial óhmico y de sobrepotencial de los electrodos. La polarización óhmica ocurre debido a la resistencia de los componentes de la celda y las resistencias de contacto. Existen otros procesos como la difusión, la transferencia de carga o la adsorción-disociación superficial de combustible u oxígeno que contribuyen a las pérdidas totales por sobrepotencial para una condición de operación.

Bajo carga, el voltaje de operación de la celda está dado por:

$$E_{OP} = E_{OCV} - I_d R - \eta_a - \eta_c - I_d r - \eta_{concn} \quad (5)$$

donde:

r : resistencia del aire, combustible, electrodos, conexiones y otros componentes en $\Omega \text{ cm}^2$

R : resistencia del electrolito en $\Omega \text{ cm}^2$

I_d : densidad de corriente en mA cm^{-2}

η_a : polarización anódica o pérdidas por sobrepotencial en la interfase ánodo/electrolito en mV

η_c : polarización catódica o pérdidas por sobrepotencial en la interfase cátodo/electrolito en mV

η_{concn} : concentración de polarización relacionada con la difusión lenta de especies reactantes y/o productos hacia y desde la interfase electrodo/electrolito en mV.

Los términos $I_d R$ y $I_d r$ son pérdidas de tensión óhmicas puras y aumentan linealmente con la densidad de corriente, mientras que las pérdidas por sobrepotencial siguen una relación no lineal con la densidad de corriente y son altamente dependientes de los materiales y la microestructura del electrodo, la composición del combustible, el mecanismo de reacción, la temperatura de operación y el diseño de la celda. La eficiencia de voltaje de la celda de combustible es la relación E_{OP}/E_{OCV} . En general, en una celda de combustible, como en muchos otros dispositivos electroquímicos, la eficiencia

del voltaje disminuye al aumentar la densidad de corriente, mientras que la densidad de potencia muestra un pico a una determinada densidad de corriente. La densidad de potencia es una función del diseño de la celda, de los materiales de construcción, las reacciones de reducción del oxidante y transferencia de iones y electrones a través de los diversos materiales a la temperatura de operación de la celda de combustible.

Un fenómeno frecuentemente ignorado que ocurre durante la operación de una celda de combustible es el cortocircuito interno, el cual sucede cuando los electrones transferidos debido a las semi-reacciones no fluyen hacia el circuito externo. Si llega a ocurrir un cortocircuito electrónico interno, el voltaje de circuito abierto (E_{OCV}) y la eficiencia eléctrica se reducen.

Existe otro factor limitante denominado utilización de combustible. El factor de utilización de combustible (F_U) es la relación del combustible utilizado para la generación de energía eléctrica al combustible total consumido y depende del diseño de la celda de combustible, las variables de operación y la densidad de corriente. En las celdas de combustible con sistema de combustible que fluye y donde los productos se forman en el lado del combustible, es prácticamente imposible operar a F_U superiores al 80-90% porque existen limitaciones cinéticas y de difusión para las reacciones y un efecto sobre el voltaje disponible de la celda debido a que los combustibles son diluidos con los gases producto de las reacciones electroquímicas. Otros factores que pueden conducir a una disminución en la utilización de combustible

son las fugas de combustible y el cruce de combustible desde el compartimiento de ánodo a cátodo.

La eficiencia eléctrica global de una celda de combustible es producto de la eficiencia termodinámica ($\phi F_{th}(\%)$), la eficiencia de voltaje (E_{OP}/E_{OCV}) y el factor de utilización del combustible (F_U).

1.2.4 Tipos de celdas de combustibles

Las celdas de combustible se pueden clasificar de acuerdo con el combustible con el que son abastecidas o los electrolitos empleados. Los principales tipos son: las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC), las celdas de combustible de metanol directo (DMFC), las celdas de combustible alcalinas (AFC), las celdas de combustible de ácido fosfórico (PAFC), las celdas de combustible de carbonatos fundidos (MCFC) y las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC). Cada uno de los tipos de celda de combustible mencionados cuenta con características peculiares que las diferencian una de otras, por ejemplo, la temperatura de operación.

En la Tabla I (ver la siguiente página) se resumen las principales características de los diferentes tipos de celdas de combustible que son estudiadas en la actualidad [7][8]:

Tabla I. Principales tipos de celdas de combustible estudiados actualmente

Tipo de Celda	Combustible/ Semirreacción en el ánodo	Electrolito, ion transportado y dirección	Oxidante/ Semirreacción en el cátodo	T (°C)
PEMFC	H_2 $\text{H}_2=2\text{H}^++2\text{e}^-$	PEM $\text{H}^+ \longrightarrow$	Aire $\frac{1}{2}\text{O}_2+2\text{H}^++2\text{e}^-=\text{H}_2\text{O}$	60-120
DMFC	H_2 $\text{CH}_3\text{OH}+\text{H}_2\text{O}=\text{CO}_2+6\text{H}^++6\text{e}^-$	PEM $\text{H}^+ \longrightarrow$	Aire $\frac{3}{2}\text{O}_2+6\text{H}^++6\text{e}^-=3\text{H}_2\text{O}$	60-120
AFC	H_2 $\text{H}_2+2\text{OH}^-=2\text{H}_2\text{O}+2\text{e}^-$	KOH $\text{OH}^- \longleftarrow$	Aire $\frac{1}{2}\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}+2\text{e}^-=2\text{OH}^-$	<100
PAFC	H_2 $\text{H}_2=2\text{H}^++2\text{e}^-$	H_3PO_4 $\text{H}^+ \longrightarrow$	Aire $\frac{1}{2}\text{O}_2+2\text{H}^++2\text{e}^-=\text{H}_2\text{O}$	160-220
MCFC	$\text{CH}_x, \text{CO}, \text{H}_2$ $\text{H}_2+\text{CO}_3^{2-}=\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2+2\text{e}^-$	Carbonatos fundidos $\text{CO}_3^{2-} \longleftarrow$	Aire $\frac{1}{2}\text{O}_2+\text{CO}_2+2\text{e}^-=\text{CO}_3^{2-}$	600-800
SOFC	$\text{CH}_x, \text{CO}, \text{H}_2$ $\text{H}_2+\text{O}^{2-}=\text{H}_2\text{O}+2\text{e}^-$	Cerámico conductor de O^{2-} $\text{O}^{2-} \longleftarrow$	Aire $\frac{1}{2}\text{O}_2+2\text{e}^-=\text{O}^{2-}$	800-1000

Los últimos dos tipos de celdas (MCFC y SOFC) han cobrado importancia en la actualidad debido a que se les puede abastecer con diversos materiales sólidos carbonosos como combustible. El combustible empleado en este tipo de celdas puede ser carbones minerales, biomasas, grafito, carbón activado, entre otros.

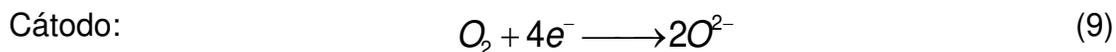
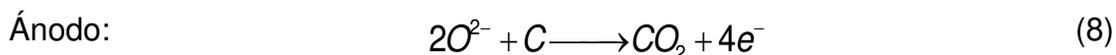
1.3 La Celda de Combustible de Carbono Directo

Las celdas de combustible de carbono directo son esencialmente similares a los demás tipos de celdas existentes, a diferencia de que son abastecidas en su cámara anódica con combustible sólido de origen carbonoso que reacciona directamente en la interfase electrodo/electrolito, donde se encuentran los sitios electroquímicamente activos (ERS), para formar productos en fase gaseosa.

Para una celda de combustible de carbono directo operando a su máxima eficiencia, la reacción global es la siguiente:



con las siguientes reacciones en los electrodos:



Las características clave de una DCFC, a diferencia de otras celdas de combustible y tecnologías de generación de energía, son las siguientes:

- Las DCFC operan a altas temperaturas convirtiendo directamente la energía química del carbono sólido en electricidad a través de reacciones electroquímicas.

- La utilización del combustible abastecido es casi del 100%, debido a que los productos y el combustible están en distintas fases por lo que es más fácil separarlos.
- Eficiencias teóricas del 100 %.
- El único subproducto es el CO_2 por lo que puede ser capturado directamente.
- El sistema de alimentación para el suministro del combustible sólido a los sitios de reacción es complejo, comparado con otros sistemas de celdas de combustibles alimentados con combustible gaseoso o líquido.

1.3.1. Tipos de DCFC

Las celdas de combustible de carbono directo su vez se dividen en diferentes tipos: celdas de combustible de carbonatos fundidos de carbono directo (DC-MCFC), celdas de combustible de hidróxidos fundidos de carbono directo (DC-MHFC), celdas de combustible de ánodo fundido de carbono directo (DC-MAFC), celdas de combustible de óxido sólido de carbono directo (DC-SOFC) y celdas de combustible de carbono directo híbridas (HDCFC). A continuación, se muestra la Tabla II (ver siguiente página) donde se presentan los tipos de DCFC y sus principales diferencias:

Tabla II. Tipos de celdas de combustible de carbono directo (DCFC) y sus diferencias

Tipo	Combustible	Reacción anódica	Electrolito	Ion transportado	Reacción catódica
DC-MCFC	Carbono sólido	$C + 2CO_3^{2-} = 3CO_2 + 4e^-$	Carbonatos fundidos	CO_3^{2-}	$O_2 + 2CO_2 + 4e^- = 2CO_3^{2-}$
DC-MHFC	Carbono sólido	$C + 4OH^- = 2H_2O + CO_2 + 4e^-$	Hidróxidos fundidos	OH^-	$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$
DC-MAFC	Carbono sólido	$M + xO^{2-} = MO_x + 2xe^-$	Cerámico conductor de O^{2-}	O^{2-}	$x/2O_2 + 2xe^- = xO^{2-}$
DC-SOFC	$(HC+\Delta) C$	$C + 2O_2^{2-} = CO_2 + 4e^-$			$O_2 + 4e^- = 2O^{2-}$
	$(C+H_2O=)$ $CO+H_2$	$H_2+O^{2-}=H_2O+2e^-$ $CO+O^{2-}=CO_2+2e^-$			$O_2 + 4e^- = 2O^{2-}$
	$(C+CO_{2=})$ $2CO$	$CO+O^{2-}=CO_2+2e^-$			$O_2 + 4e^- = 2O^{2-}$
HDCFC	Carbono sólido disperso en carbonatos	$C + 2CO_3^{2-} = 3CO_2 + 4e^-$ $C + 2O^{2-} = CO_2 + 4e^-$ $C + O^{2-} = CO + 2e^-$ $CO+O^{2-}=CO_2+2e^-$		CO_3^{2-} y O^{2-}	$O_2 + 4e^- = 2O^{2-}$

1.3.2. Mecanismos de transporte en DCFC

En el caso de este tipo de celdas, la reacción electroquímica del carbón sólido con ion oxígeno (O^{2-}) (generado por la reducción del O_2 contenido en el aire alimentado del lado del cátodo) tiene pocas probabilidades de darse tal como se describe en las ecuaciones (8) y (9). La reacción anódica involucra la transferencia de cuatro electrones por cada átomo de carbono por lo que probablemente se lleve a cabo en múltiples pasos en una secuencia de reacciones elementales. Por lo que, en la práctica, el ion oxígeno es abastecido en forma de otros iones como CO_3^{2-} , OH^- o como un óxido metálico. De forma alternativa, el carbón puede ser suministrado como una especie gaseosa, tal como el CO , mientras el H_2 se lleva al sitio electroquímicamente activo (ERS) para llevar a cabo la conversión en la celda de combustible.

Los ERS se encuentran restringidos a la interfase electrodo/electrolito, lo que representa uno de los mayores desafíos para este tipo de tecnología, porque generalmente no se encuentran completamente accesibles para las partículas de carbón o para el ion oxígeno. De acuerdo con esto, todas las configuraciones de DCFC apuntan a superar las barreras físicas a la oxidación electroquímica proporcionando mecanismos de transporte efectivos para poner en contacto el oxígeno o el carbono en los ERS [10][11].

1.3.2.1. Modos de transporte de oxígeno

En el primer caso, el cual se utiliza en celdas de combustible tipo MCFC, el oxígeno del aire puede ser químicamente incompatible con el electrolito, o

puede tener una solubilidad limitada. Del mismo modo, los electrones pueden tener dificultades para acceder a ERS por las siguientes razones:

- El electrolito es necesariamente aislante y no puede proporcionar una vía de conducción para los electrones.
- Puede existir una falta de conectividad o filtración entre las partículas de carbono.
- Las partículas de carbono pueden tener mala conductividad electrónica.
- Puede existir una separación gradual y pérdida de contacto eléctrico entre las partículas de carbono en el electrolito a medida que la masa de carbono se agota por oxidación.
- No hay suficiente impregnación de las partículas de carbono por el electrolito.

Las DCFC que se basan en el modo de transporte de oxígeno generalmente emplean un medio fundido en contacto directo con el carbono, como granos o partículas dispersas dentro del medio fundido (ver Figura 4). En este tipo de configuraciones, el oxígeno del aire es reducido en el cátodo a especies como ion carbonato (CO_3^{2-}), ion hidroxilo (OH^-) o ion oxígeno (O^{2-}) en la forma de un óxido metálico, para después ser entregado al ERS que se encuentra en la interfase carbón/medio fundido, donde reacciona con el combustible.

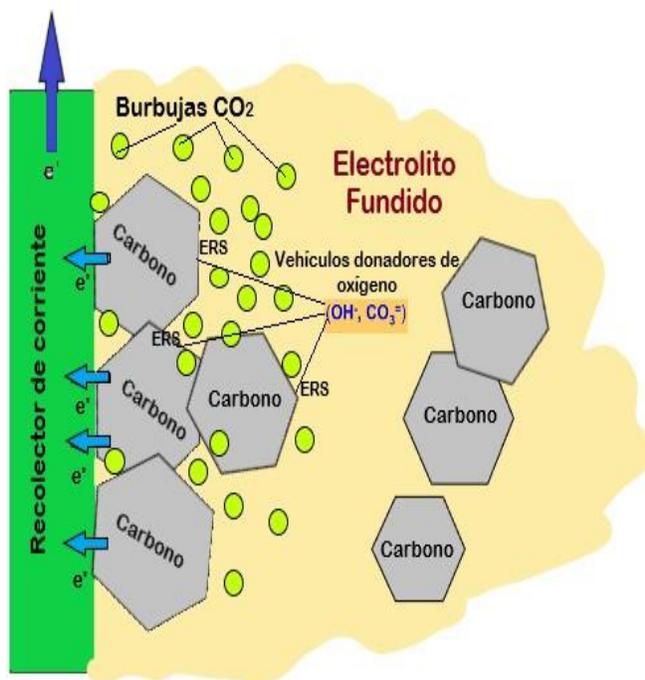


Figura 4. Ilustración esquemática de la entrega de iones oxígeno a los ERS en hidróxido fundido o electrolito de carbonatos fundidos con partículas de carbono dispersas [10].

1.3.2.2. Modos de transporte de carbono

Los modos de entrega de carbono son utilizados en celdas de combustible tipo SOFC en donde los sitios electroquímicamente activos (ERS) y la frontera de triple fase (TPB) denotan los sitios en los que ocurre la reacción de transferencia de carga. Los modos de entrega de carbono consisten en transformar las partículas sólidas de carbono en una especie química apropiada para tener acceso a los ERS por difusión. En la Figura 5 se muestra un diagrama esquemático de la frontera de triple fase:

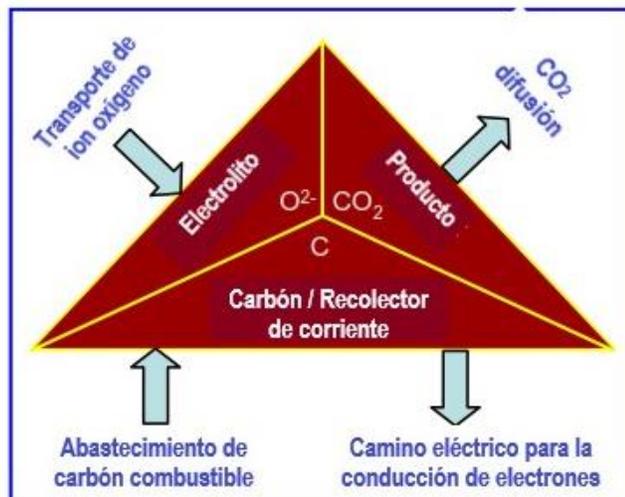
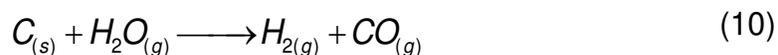


Figura 5. Diagrama esquemático de la frontera de triple fase requerida en una DCFC que utiliza un electrolito conductor de ion oxígeno y carbón particulado como combustible [8].

La transformación de las partículas de carbono comúnmente se lleva a cabo mediante la gasificación con vapor del combustible sólido para producir gas de síntesis que, de ser necesario, se purifica para eliminar contaminantes (ver Figura 6). El gas de síntesis generalmente se somete a una reacción catalítica de cambio agua-gas en caso de que el H_2 sea el combustible deseado para suministrar a la celda de combustible.



Debido a que la reacción de gasificación con vapor (10) es endotérmica, es frecuente el suministro de oxígeno para quemar parte del carbono y generar el calor necesario. Además, si se adiciona una mayor cantidad de vapor de agua es posible desplazar la reacción para producir más hidrógeno:



Al combinar las reacciones 10 y 11, la reacción global neta de gasificación con vapor de agua está dada por:



De forma alternativa también se puede lograr gasificar el carbono, mediante la gasificación en seco con CO_2 , utilizando la reacción de Boudouard:



Esta reacción se ve favorecida termodinámicamente a temperaturas mayores a los 700°C debido a su cambio en la energía libre de Gibbs

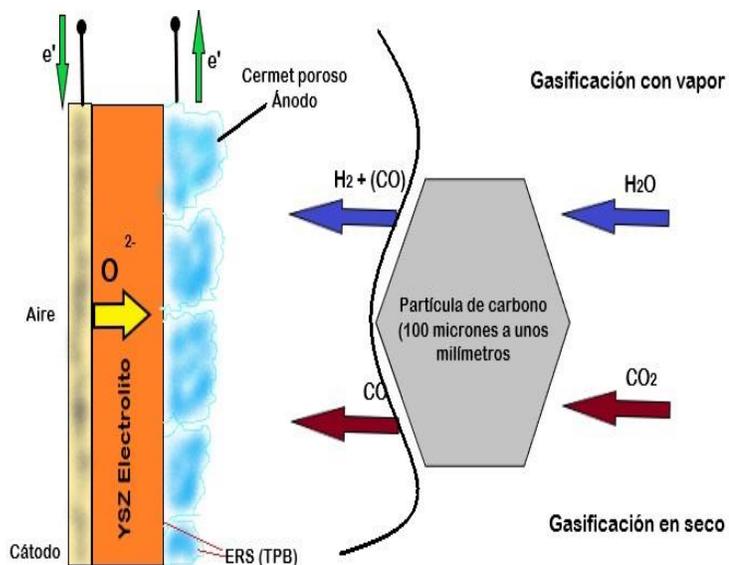


Figura 6. Ilustración esquemática que describe la entrega del combustible a los ERS (TPB) en una celda de combustible de óxido sólido mediante gasificación en seco o con vapor [10].

1.3.3. Combustible para celdas tipo DCFC

Las celdas tipo DCFC utilizan carbono sólido como combustible para generar electricidad. En los estudios que se han realizado hasta la actualidad se

ha empleado carbono en diferentes formas que incluyen el carbón mineral, carbones sintéticos, carbón activado, carbones amorfos, grafito, carbones pirolíticos, biomasas e incluso desechos orgánicos. Algunos de éstos combustibles pueden ser abastecidos directamente, mientras que otros requieren un pretratamiento con la finalidad de mejorar propiedades físicas y químicas para mejorar su reactividad para la conversión electroquímica.

Tanto propiedades del combustible como su estructura, composición, área superficial, tamaño de partícula y textura están fuertemente relacionadas con la conversión electroquímica.

1.3.3.1. Estructura cristalina del combustible

El carbono se puede encontrar en diferentes formas alotrópicas que van desde el grafito hasta el diamante, cada una con sus respectivas propiedades físicas y químicas. Aunque el mecanismo de la oxidación electroquímica del carbono no está completamente explicado en la mayoría de las celdas tipos DCFC, se conoce que la estructura cristalina juega un papel importante en el desempeño de la celda de combustible.

En estudios realizados, se ha demostrado que las estructuras con mayor desorden cristalino y defectos en la estructura tienen una mayor reactividad electroquímica debido a que cuentan con una mayor disponibilidad de sitios de reacción. y producen densidades de alta potencia en comparación con los carbonos con estructuras ordenadas como el grafito que es significativamente menos reactivo [12]. Por otra parte, para estructuras cristalinas más ordenadas,

como el caso del grafito, su gran desempeño se le atribuye a su conductividad eléctrica y que se traduce en menores pérdidas óhmicas dentro de la celda.

En general, si se desea favorecer la conversión electroquímica para producir mayor electricidad, es necesario emplear carbonos amorfos como combustible. Por otra parte, si se planea utilizar el combustible como ánodo consumible, es recomendable utilizar carbono grafitico por sus propiedades eléctricas.

1.3.3.2. Microestructura del combustible

Las propiedades relacionadas con la microestructura del combustible, como el área superficial, la distribución de tamaño de poro, el tamaño de partícula y la naturaleza de los grupos funcionales en la superficie, también influyen en el desempeño de una celda de combustible.

Se ha encontrado que cuando se disminuye el tamaño de partícula del combustible, la densidad de corriente entregada por las celdas tipo DCFC se incrementa. Generalmente se desea obtener combustibles con un área superficial elevada para mejorar los valores de la transferencia de masa y de calor. En celdas de combustible tipo DC-SOFC, una mayor área superficial se traduce en una mayor gasificación de las partículas de carbono, lo cual facilita su transporte a los ERS, mientras que en celdas tipo DC-MCFC se aprecia en un mayor contacto entre los carbonatos fundidos y dichas partículas de carbono. En cuanto a la distribución de tamaño de poro, estudios en celdas de combustible tipo DC-MCFC han demostrado que un área superficial con

mesoporos favorece un incremento en la densidad de corriente otorgada por el dispositivo, mientras que una con microporos el efecto es mínimo, debido a un acceso parcial de los carbonatos fundidos a los microporos [13].

Los grupos funcionales presentes en la superficie del combustible de heteroátomos como óxidos y nitratos, desempeñan un papel importante en las propiedades físicas y químicas del carbono [14]. Las propiedades del carbono, tales como las propiedades eléctricas, la capacidad de humectación, el potencial zeta, la actividad catalítica y la capacidad de adsorción, pueden alterarse mediante tratamientos superficiales apropiados, como nitratación y oxidación.

1.3.3.3. Composición del combustible

Uno de los desafíos en este campo de investigación es el de encontrar un método de pretratamiento para producir un combustible rico en carbono y con la menor cantidad de impurezas posibles. Desde el punto de vista de la Termodinámica, se entiende que entre mayor sea el contenido de carbono del combustible, la eficiencia entregada será mayor que un combustible con mayor cantidad de hidrocarburos y cenizas.

Entender el efecto de cada una de las impurezas es de vital importancia para extender el tiempo de vida de las celdas de combustible de carbono directo. El contenido de las impurezas puede variar de acuerdo con la fuente, por ejemplo, un carbón mineral contendrá una mayor cantidad de sales minerales que una biomasa, pero menor cantidad de volátiles que dicha

biomasa. Las cenizas con el tiempo, además de no ser un combustible electroquímicamente activo, forman capas en el electrodo que aumentan la resistencia óhmica y bloquean el acceso de las especies reactivas a los ERS. Por otra parte, algunas especies como óxidos metálicos pueden actuar como catalizadores de la oxidación del carbono y de esta forma hacer que la celda de combustible entregue una densidad de corriente mayor.

El papel de las impurezas de hidrocarburos no se ha establecido claramente hasta la actualidad. La presencia de cadenas laterales cortas de alquilo puede aumentar la reactividad electroquímica del combustible de carbono al proporcionar sitios activos para la oxidación [15]; sin embargo, otros componentes pueden ser perjudiciales, en particular en sistemas de temperatura más baja (alrededor de 500 °C a 600 °C), ya que algunos hidrocarburos pesados son particularmente estables a dichas temperaturas.

Otro tipo de impurezas que se presentan en este tipo de combustible son las derivadas del azufre, las cuales pueden eventualmente llegar a degradar los materiales de los que está compuesto el ánodo, especialmente para el Ni/YSZ. La degradación del ánodo es más común en las celdas de combustible tipo DC-SOFC, en las que las partículas de carbono están en contacto directo con el electrodo.

Aunque se pueden encontrar similitudes entre los modelos de oxidación clásicos y la oxidación electroquímica del carbono, existen una serie de factores que requieren mayor investigación. La oxidación del carbono parece ser el paso determinante en todos los diseños de celda de combustible de carbono directo,

excepto en los sistemas basados en gasificación y los sistemas con ánodos de metal fundido. Por lo tanto, es necesario comprender el cómo se llevan a cabo los mecanismos de oxidación de carbono en el interior de cada diseño de celda de combustible existente, con el objetivo de mejorar el rendimiento, seleccionar los combustibles apropiados y establecer los requisitos de procesamiento de éstos.

1.4 Biomasa de cáscara de pistache

En el mundo se generan anualmente 30 millones de toneladas métricas de residuo por la industria de procesamiento del pistache [16]. Aproximadamente un 42% de la masa de un pistache es residuo, principalmente su cáscara, cuya composición química es celulosa (42-60.62%) y lignina (12.8–22.5%) [17].

En la actualidad la siembra y cosecha de pistache con cáscara sigue una clara tendencia de aumento. La producción mundial de pistachos en 2014 alcanzó más de 638,000 toneladas (en base de cáscara), que crece un 37% en comparación con la de 2013, y también un 50% más que en 2004. Los tres principales productores de pistacho son Irán, E. U. y Turquía, con una producción anual de 230,000, 197,699 y 130,000 toneladas, respectivamente en 2014. La FAO estimó que para el 2016 la producción de pistache con cáscara fue de 1,140,875 toneladas [18], solamente en los Estados Unidos de América la producción de pistache con cáscara aumentó en unas 250 toneladas en un

periodo de un año, mientras que las exportaciones de este producto crecieron a más del doble (ver figura 8).



Figura 7. Producción y exportaciones de pistache con cáscara en los Estados Unidos [18].

Recientemente, Irán, principal productor de pistache en el mundo, ha impulsado la iniciativa de aprovechar los desechos de la industria del pistache para producir biocombustibles mediante el uso de diferentes procesos. En la siguiente figura se describen las cantidades de productos que se pueden obtener a partir de los desechos de pistache:

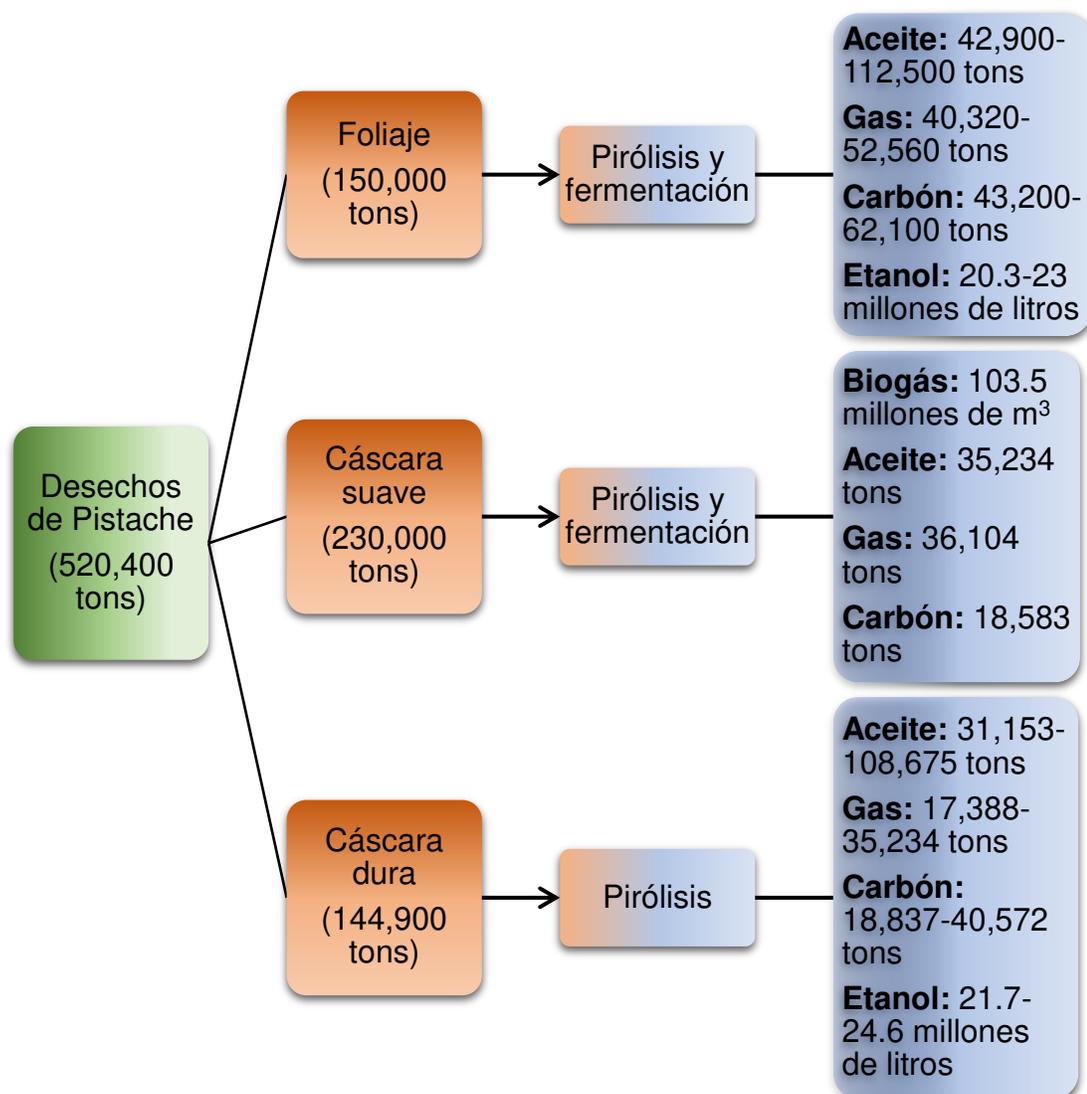


Figura 8. Productos derivados de la digestión, fermentación y pirólisis de los desechos de pistache en Irán [17].

Como se ha descrito, la principal ventaja de las celdas de combustible de carbono directo es la posibilidad de abastecerlas con un combustible sólido. Es por eso que los residuos de cáscara de pistache pueden ser aprovechados como un potencial suministro de combustible para este tipo de dispositivos.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

En 1896, William W Jacques [19] inventó un nuevo y útil proceso para convertir la energía potencial del carbón o materiales carbonosos en energía eléctrica. Su propuesta fue combinar el oxígeno de manera indirecta con el carbón a través de un electrolito y de esta manera convertir la energía potencial del carbón directamente en electricidad en lugar de calor. Propuso un generador de electricidad por la combinación química de carbono con el oxígeno del aire, un electrodo oxidable de carbono o material carbonoso, un electrolito de hidróxido de sodio o de potasio fundido impregnado continuamente con oxígeno mediante una corriente de aire, un electrodo colector inerte al electrolito impregnado cuando se cierra el circuito, un recipiente contenedor de hierro y medios para mantener el electrolito en estado fundido. Esta patente es considerada como el primer antecedente de una celda de combustible de carbono directo, lo que indica que desde hace mucho tiempo ya existía un gran interés por parte de los científicos de utilizar el carbón de una manera más eficiente para generar electricidad.

En 2009, Jain et al. [20] analizaron el desempeño de una celda de combustible tubular híbrida de carbono directo (HDCFC) abastecida con residuos de fibra de madera de densidad media tratada mediante pirólisis (pMDF). Adicionalmente se le dieron 3 tratamientos diferentes a la pMDF (inmersión de tiras en mezcla de carbonato eutéctico fundido, remojo profundo de las tiras en solución de la mezcla de carbonato y pulverización) para realizar mediciones de voltaje-corriente e impedancias en un rango de temperatura de 525 a 800 °C. En estos experimentos, la pMDF ha demostrado ser un excelente combustible para el sistema HDCFC otorgando potencias de hasta 50 mW en celdas con pocos cm² de área geométrica. Los valores de resistencia y OCV que obtuvieron con pMDF, particularmente a temperaturas de celda más altas, están entre los mejores obtenidos hasta la fecha con el concepto de una HDCFC. La capacidad de la HDCFC para funcionar bien con carbono impuro demuestra que el diseño de la celda es lo suficientemente versátil como para utilizar una gama de materiales carbonosos. Con sus experimentos demostraron que el pretratamiento realizado en el combustible tiene una gran influencia en el desempeño de la celda. Además, probaron que el área superficial de combustible es un factor importante porque obtuvieron los mejores resultados con el material pulverizado lo que implica una mayor área superficial lo que se traduce como un mayor contacto entre las partículas de carbono y los carbonatos.

En 2013, Jewulski et al. [21] probaron el lignito (carbón mineral café) en crudo y carbonizado de lignito, obtenido mediante pirólisis, para su uso como

combustible en una DC-SOFC. Utilizaron un electrolito sólido con un área activa de 16 cm^2 , cargando el combustible pulverizado en el compartimiento del ánodo a modo de trabajar en lotes hasta que el combustible estuviese casi agotado. Adicionalmente probaron una mezcla de $\text{CO}+\text{CO}_2$ e hidrógeno humidificado como combustible de referencia. La máxima densidad energética la obtuvieron con el carbonizado de lignito, con un valor de 143 mW cm^{-2} , muy superior a los 93 mW cm^{-2} obtenidos con el lignito. Concluyeron que los metales alcalinos presentes en los carbonizados de lignito tienen una gran influencia sobre la reactividad de la gasificación, pero se debe proporcionar un área superficial adecuada para reaccionar con el CO_2 . Además, los compuestos orgánicos volátiles que permanecen en el carbonizado de lignito tienen algún efecto sobre el rendimiento de la celda, específicamente en el modo de suministro continuo de combustible carbonoso. Entre sus aportaciones destaca la influencia que tiene la composición del combustible en la reactividad de éste ya que el contenido de ciertas especies puede catalizar o inhibir las reacciones electroquímicas o químicas de interés que suceden al interior del dispositivo, resultando en un mejor o peor desempeño de la celda de combustible.

En 2013, Ahn et al. [22] utilizaron un carbonizado de biomasa de madera en una celda de combustible DC-MCFC y la compararon contra 2 tipos de carbón mineral de la región, obteniendo del 60 al 70% de los valores de densidad energética de los carbones bajo condiciones idénticas. Utilizaron diversas técnicas analíticas como TGA, SEM, XRD y XPS para comprender las características electroquímicas de la biomasa. De acuerdo con el análisis de las

imágenes SEM, proponen que la alta porosidad de los materiales puede aumentar el contacto entre el electrolito y el combustible y aumentar la eficiencia de la celda de combustible. Aunque el carbonizado de biomasa resultó contener una menor cantidad de carbono y un mayor contenido de ceniza que los dos carbones minerales, concluyeron que sus propiedades físicas y químicas son comparables. Demostraron la factibilidad de usar carbón derivado de biomasa como combustible para este tipo de dispositivos y que su rendimiento es similar al del carbón mineral.

En 2014, Lim et al. [23] probaron un carbonizado de biomasa obtenido de la pirólisis de cáscara de palma, a diferentes condiciones, como potencial combustible para una celda de combustible tipo DCFC. Mediante la técnica de FTIR observaron similitudes en términos de la presencia de grupos funcionales basados en oxígeno entre ambas muestras de negro de carbón y carbón de biomasa que aumentan aún más el potencial del carbonizado de biomasa como combustible DCFC. Concluyeron que la presencia de grupos funcionales de oxígeno proporciona sitios activos para la oxidación de carbono en una DCFC. Además, suponen que un área superficial más elevada de las muestras del carbonizado de biomasa es capaz de compensar la falta de contenido de carbono fijo en comparación con el negro de carbón, lo que permite un mayor contacto entre las partículas de combustible y la capa del ánodo, por lo que se obtiene una mayor tasa de oxidación electroquímica de carbono en la DCFC. Con su aportación, se demuestra que los grupos funcionales tienen una

importante participación en las reacciones y procesos involucrados en la generación de electricidad en una celda de combustible tipo DCFC.

En 2014, Yu et al. [24] emplearon carbonizado de biomasa producido a través del pirólisis de olote en una celda de combustible tipo HDCFC. Obtuvieron como resultado un pico de densidad energética de 185 mW cm^{-2} a una temperatura de operación de 750°C , la cual fue mucho mayor que los resultados obtenidos con otros combustibles de carbón. A través de las observaciones de sus resultados de XRD, determinaron que el carbonizado de biomasa presenta una estructura desordenada con una alta concentración de átomos de borde, lo que significa que es más fácil de oxidar en la reacción química y también es favorable en la reacción electroquímica para obtener un gran rendimiento. Al analizar las imágenes SEM del carbonizado de biomasa de olote, se encontraron poros en la superficie, los cuales proporcionan una mayor área superficial y más ERS. Finalmente, de acuerdo con su análisis TGA, observaron que la tasa de oxidación incrementa con la temperatura de operación y comparado con otros materiales carbonosos con mayor cristalinidad, el carbonizado de biomasa de olote es mucho más fácil de oxidar, implicando una alta tasa de reacción electroquímica en el ánodo de la celda de combustible. Su principal aportación es como la estructura cristalina del combustible tiene un efecto sobre el desempeño de la celda de combustible al encontrar que una estructura amorfa y desordenada se obtienen mejores resultados.

En 2014, Rady et al. [25] estudiaron el desempeño de carbón café Morwell en una celda de combustible de carbono directo a 700 °C y 800 °C. Para sus pruebas carbonizaron el carbón en crudo y otro desmineralizado mediante un lavado con ácido, comparando contra negro de carbón comercial XC72. Para la temperatura de 700 °C, el carbonizado de carbón café Morwell crudo y el desmineralizado exhibieron valores similares de densidad energética, 37 y 38 mW cm⁻² respectivamente; mientras que, para 800 °C, el carbonizado de carbón crudo mostró un valor superior de 89 mW cm⁻² contra 65 mW cm⁻² del desmineralizado y 67 mW cm⁻² del XC72. Concluyeron que un combustible con un tamaño de partícula más fino podría mejorar el contacto entre el combustible y el ánodo, manteniendo densidades de corriente más altas que resultan en una curva característica V-P-I más amplia. También propusieron que el rendimiento superior alcanzado por el carbonizado de carbón Morwell crudo se debió principalmente a una mayor disponibilidad de CO en el ánodo. Además, observaron la catálisis de la gasificación de Boudouard debido a especies inorgánicas inherentes en el carbonizado de carbón crudo como Fe, Ca y Mg., las cuales en gran parte fueron eliminadas en el carbonizado de carbón Morwell desmineralizado, y se encontraban presentes en el negro de carbón. Finalmente, el análisis termogravimétrico de los carbones a las temperaturas de operación confirmó la cinética superior de gasificación de Boudouard del carbonizado de carbón Morwell crudo sobre los otros combustibles. La mayor aportación de este grupo de investigación es que demostraron que ciertas impurezas contenidas en los combustibles pueden ser de gran ayuda al

catalizar reacciones de gasificación y por lo tanto aumentando el desempeño de la celda de combustible.

En 2014, Lee et al. [26] estudiaron el comportamiento de la electro-oxidación de carbón libre de ceniza (AFC), comparándolo con carbón derivado de biomasa y con hidrógeno como combustible de referencia. Realizaron sus estudios en una celda de combustible DC-MCFC a una temperatura fija de 850 °C. El desempeño del carbón libre de ceniza fue muy similar al de los otros carbones combustibles, pero con un comportamiento diferente en el voltaje de circuito abierto. También es importante resaltar que la temperatura de gasificación del AFC es mucho menor, por lo tanto, la celda se puede operar a una temperatura menor que la del experimento. Por último, el AFC no requiere un catalizador de carbonato para ser gasificado. La contribución más importante de este grupo de investigación es la implementación de un pretratamiento para eliminar las cenizas e incrementar el área superficial del combustible, logrando reducir la temperatura de operación de la celda de combustible, además de no requerir añadir carbonatos.

En 2014, Munnings et al. [27] realizaron experimentos con tres combustibles diferentes, coco carbonizado, carbón derivado de un desecho agrícola y Vulcan XC72-R (carbón activado comercial), demostrando que es posible operar una celda de combustible con material sin un tratamiento previo. Sin embargo, el alto contenido de ceniza es perjudicial para el rendimiento de la celda, ya que puede reducir la superficie para la reacción y bloquear la transferencia de carga a través de la celda y reducir el rendimiento de la celda

de combustible. Su principal contribución es el uso de biomásas sin tratamiento para abastecer celdas de combustible de carbono directo y al mismo tiempo que no esta acción no es recomendable debido al alto contenido de cenizas, el cual es perjudicial en el rendimiento de este tipo de dispositivos.

En 2015, Jang et al. [28] caracterizaron muestras de residuos de granos de café sin tratar (WCG) y carbonizados de residuos de granos de café (cWCG) para utilizarlos como combustible y compararlos con negro de carbón (CB) en una celda de combustible tipo DC-SOFC con una temperatura de operación de 900 °C. Mostraron que la celda cargada con WCG presentaba una densidad energética máxima 2 veces mayor que la de la celda cargada con CB, concluyendo que los heteroátomos e hidrógeno presentes en WCG son importantes la gasificación in situ del material para producir otras especies electroquímicamente oxidables. Por último, concluyen que se deben realizar estudios de las reacciones de gasificación de celdas de combustibles abastecidas con WCG y de los posibles efectos de la composición de su ceniza.

En 2015, Elleuch et al. [29] realizaron pruebas con un carbón derivado de biomasa de madera de oliva, obteniendo 105 mW cm^{-2} como densidad energética máxima y una densidad de corriente máxima de 550 mA cm^{-2} a una temperatura de operación de 700 °C. Describieron los mecanismos de las reacciones químicas y electroquímicas que suceden en la celda combustible. Mediante un análisis elemental del material, encontraron la presencia de CaO, mineral considerado como catalizador en los procesos electroquímicos en una celda tipo DC-MCFC, y K_2O que es considerado benéfico en los procesos de

las celdas tipo DC-SOFC. También demostraron una independencia del voltaje de circuito abierto con respecto a la temperatura. Su aportación fue que la producción de gases combustibles como $\text{CO}/\text{H}_2/\text{CH}_4$ de las reacciones de gasificación en cadena de la estructura lignocelulosa del carbón derivado de biomasa de madera de oliva, así como su alto contenido de carbono, su meso-macroporosidad y su estructura desordenada juegan un importante papel en el desempeño de la celda.

En 2015, Konsolakis et al. [30] utilizaron tres diferentes tipos de carbones derivados de biomásas, cáscara de pistache, cáscara de nuez y aserrín. Los experimentos los realizaron de manera directa en la celda de combustible operando a modo de una DC-SOFC y mezclando los combustibles con carbonatos eutécticos, operando a modo de una HDCFC. Por medio de una pirólisis de las biomásas, obtuvieron combustibles con menor cantidad de materia volátil y un mayor contenido de carbono y mencionan que al realizar una pirólisis a mayor temperatura se pueden obtener materiales con mejores propiedades texturales. Mediante un análisis FTIR, determinaron la presencia de grupos oxigenados en la superficie de los combustibles, los cuales tienen un efecto en desempeño de la celda. Al analizar las imágenes SEM, observaron la formación de una estructura microporosa en los materiales sometidos a pirólisis, debido a la liberación de los volátiles. Concluyeron que el contenido de carbono, hidrógeno y materia volátil, la porosidad y el área superficial, la acidez, la presencia de grupos carbonilo / carboxílico, así como la estructura desordenada del carbono tienen un impacto en el rendimiento electroquímico de la DCFC

alimentada con carbón derivado de biomasa. Con esta investigación, demostraron la viabilidad de utilizar productos derivados de diferentes biomásas disponibles a nivel mundial y de bajo costo como materia prima en celdas de combustible de carbono directo.

En 2016, Hao y Mi [31] demostraron que es posible utilizar carbón derivado de los desechos de papel como un combustible en celdas híbridas de carbono directo HDCFC, operando con temperaturas inferiores a los 700 °C. Utilizaron periódicos (NC) y revistas viejas (MPC) tratados mediante pirólisis para posteriormente caracterizarlos junto con carbón activado (AC) mediante diferentes técnicas analíticas como XRD, SEM, TGA, XPS entre otras. Los patrones de XRD que obtuvieron muestran que el AC tienen una mayor estructura cristalina comparado con el MPC y el NC cuyas estructuras carbonosas son predominantemente amorfas, además de contener algunas impurezas minerales como calcita y calcita de magnesio. El análisis de las imágenes SEM que tomaron revelan que el MPC posee una mayor área superficial que el AC y el NC respectivamente. Por medio del análisis TGA, observaron que el MPC y el NC tienen una mayor reactividad térmica que el AC. Mediante análisis de sus resultados de XPS, comprobaron la presencia de diversos minerales en la superficie de los combustibles MPC y NC como calcita, caolita y corderita. Además, como las superficies del MPC y NC contenían más elementos de Ca, Mg, Al y Si que catalizan la descomposición de las fuentes de carbono o generarían más sitios activos para la electro-oxidación de carbono. Finalmente concluyen que la HDCFC abastecida con el MPC obtuvo el mejor

rendimiento debido a su estructura de carbono más amorfa; una mayor reactividad térmica en el rango de temperatura de la operación de la HDCFC; y a que su superficie tiene un mayor contenido de impurezas catalíticas y un mayor grado de oxidación de carbono. Este grupo de investigación demostró la viabilidad de utilizar otro tipo de desechos como fuente de abastecimiento para una celda de combustible de carbono directo.

En 2016, Zhou et al. [32] investigaron la viabilidad de utilizar carbón derivado de olote en una celda de combustible tipo DC-SOFC para generar electricidad. Recolectaron olote de una granja, lo dejaron secar al sol por tres días y almacenaron en bolsas plásticas. Luego fue quebrado y secado a 140 °C para someterlo a un proceso de pirólisis a 700 °C con una rampa de 5 °C/min por 2 horas y obtener carbón que posteriormente fue pulverizado y tamizado en una malla del número 70. El carbón tamizado fue cargado con Fe mediante un proceso de infiltración y caracterizado mediante SEM, EDS, XRD y espectroscopía de Raman. Las imágenes SEM que obtuvieron, observaron grandes poros en la microestructura del carbón obtenido y poros más pequeños en las paredes de los más grandes, también observaron partículas de Fe_2O_3 adheridas en la superficie del carbón. El análisis EDS que realizaron en conjunto con el SEM, encontraron carbono, oxígeno y potasio. Mediante el XRD y espectroscopía de Raman, determinaron que el carbón obtenido era amorfo y con muchos defectos en su estructura cristalina. Finalmente concluyeron que el carbón de olote es un combustible superior para celdas de combustible de óxido sólido de carbono directo (DC-SOFC) debido a sus características que

favorecen la activación catalítica de las reacciones químicas que se producen en este tipo de celdas. Su principal aporte es la incorporación de Fe al combustible como catalizador de reacciones químicas que generan especies gaseosas electroquímicamente activas y aumentar el rendimiento de la celda.

En 2017, Li et al. [33] emplearon tres combustibles de carbono procesados, incluyendo carbón activado (AC), negro de carbón (BC) y grafito (GC) con el objetivo de investigar la influencia de las propiedades químicas y físicas del carbono sobre el rendimiento de una HDCFC en diferentes atmósferas anódicas en un rango de temperatura de 650-800 °C. Los combustibles los prepararon incorporándolos a una mezcla de carbonatos de litio y potasio y después los caracterizaron mediante experimentos de adsorción de nitrógeno, TGA, XRD y SEM. Concluyeron que el carbón activado con características de estructura desordenada, mayor área de superficial y menor estabilidad térmica, otorga como resultado el mejor rendimiento en la celda de combustible entre los tres combustibles de carbono. Además, concluyen que una estructura más mesoporosa y macroporosa en las muestras de AC mejora el transporte de los carbonatos a través de la estructura de carbono y conduce a sitios de reacción más activos. La combinación adecuada de diversas características fisicoquímicas y microestructurales del combustible como una estructura desordenada, porosidad, área superficial, etc. conduce a un mejor desempeño de la celda de combustible.

CAPÍTULO 3

HIPÓTESIS, OBJETIVOS, METAS Y APORTACIÓN CIENTÍFICA

3.1 Hipótesis

La modificación de la microestructura de la cáscara de pistache permitirá mejorar el desempeño de la celda de combustible a una menor temperatura de operación.

3.2 Objetivos y Metas

3.2.1 Objetivo general

Obtener un material sólido modificado a partir de cáscara de pistache, con una temperatura de gasificación reducida y mayor área superficial que la cáscara de pistache para la posible aplicación en celdas de combustible de carbono directo.

3.2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar la biomasa de cáscara de pistache con y sin pretratamiento.
- Realizar la carbonización y caracterización de la biomasa de cáscara de pistache con y sin pretratamientos.
- Fabricar la celda de combustible.
- Obtener curvas de V-P-I, probando los diferentes combustibles y relacionar el desempeño de la celda con las características fisicoquímicas de dichos combustibles.

3.2.3 Metas científicas

- Obtener conocimiento acerca de los principales factores y parámetros que afectan la gasificación de la biomasa en una DCFC y cómo influyen éstos en la operación del dispositivo.
- Escribir 1 artículo de carácter científico con la finalidad de publicar el trabajo y resultados en revistas indexadas.
- Crear conciencia en el estudio de fuentes de energía sustentables.
- Fomentar la investigación de las celdas de combustibles de carbono directo para buscar su implementación a escala industrial.

3.2.4 Metas académicas

- Obtener el grado de Maestro en Ciencias en Procesos Sustentables.
- Dejar las bases del desarrollo de un proyecto para el estudio de un doctorado en un futuro.

3.3 Aportación Científica

Contribuir al conocimiento de cómo afectan diferentes métodos de modificación de la cáscara de pistache en el comportamiento de la reacción de gasificación que se lleva a cabo en una DCFC para proponer un pretratamiento que mejore su desempeño como combustible.

CAPÍTULO 4

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1 Obtención y Preparación de los Combustibles

Se compraron en un mercado local dos bolsas de un 1 kg cada una de pistache con cáscara salado y frito comercial de la marca Premier. Posteriormente, se le retiró toda la cáscara y se procedió a verificar la masa obtenida. Una vez que se verificó la masa de cáscara de pistache se procedió a retirar la cascarilla interior para posteriormente realizar un lavado con agua destilada, un litro por cada 200 g de material por 2 horas en agitación. El agua se decantó y luego se llevó el material a una estufa de secado a 105 °C por 24 horas. Al finalizar el ciclo de secado se procedió a moler y tamizar el material.

Para realizar el proceso de molienda, se tomaron 10 g de cáscara de pistache seca y se colocaron en mortero de porcelana de un molino vibratorio marca ROCKLABS, modelo Benchmill. Se le dio un tiempo de 3 minutos por cada gramo de cáscara de pistache. Al finalizar la molienda, el material se pasó por mallas de tamizado con las siguientes aberturas: 850, 425,212,105 y 37 μm ,

conservando únicamente el material que se retuvo en la malla de 850 μm , entre la de 212 y 425 μm y entre la de 37 y 105 μm . Finalmente se procedió a realizar una serie de pretratamientos y carbonizaciones con estas distribuciones de tamaño de partícula.

Con el objetivo de alterar la microestructura y las propiedades fisicoquímicas de la cáscara de pistache, el material fue sometido a dos diferentes tratamientos, calentamiento convencional y asistido por ultrasonido, en 3 diferentes soluciones, utilizando una metodología similar a la de He et al. [34]. Se eligió trabajar con hidróxido de sodio y ácido cítrico para preparar soluciones al 10% en peso. Adicionalmente, se utilizó agua destilada, proporcionada por la facultad, como blanco. La cáscara de pistache fue adicionada en una relación 1 a 10 masa-volumen de la solución. Para el tratamiento con calentamiento convencional, las soluciones fueron agitadas mediante un agitador magnético y llevadas a 50 °C en una plancha de calentamiento por una hora. La temperatura fue verificada con un termómetro de alcohol. Para el tratamiento con calentamiento asistido con ultrasonido, las soluciones se colocaron en un baño ultrasónico marca Branson modelo 1800 CPHX. La potencia utilizada fue la máxima permitida por el equipo. La temperatura del baño se ajustó a 50 °C y se verificó con un termómetro de alcohol. Finalmente, se dejó la solución con el material durante una hora. Al terminar los tratamientos, se decantó el exceso de líquido y se dispuso en el contenedor de residuos correspondiente. El material húmedo fue colocado en una estufa a 100 °C durante toda la noche. El material se retiró de la estufa y se

dejó enfriar para posteriormente almacenarlo y dejarlo listo para el tratamiento de pirólisis.

En el proceso de pirólisis, la biomasa se descompone térmicamente de tal forma que no se expone al medio que contiene oxígeno. Es un proceso extremadamente complejo que involucra tantas reacciones diferentes en la zona de reacción [35], [36].

La cáscara de pistache fue sometida a un proceso de pirólisis en un horno tubular Thermolyne modelo 21100, utilizando un tubo de vidrio de cuarzo de una pulgada diámetro, bajo las siguientes condiciones:

Tabla III. Condiciones para el proceso de pirólisis de la cáscara de pistache

Rampa de calentamiento	Temperatura de pirólisis	Tiempo de residencia	Flujo de nitrógeno
5 °C/min	450 °C	1 hora	50 ml/min

La temperatura de pirólisis fue seleccionada con base a pruebas termogravimétricas realizadas previamente a la cáscara de pistache cruda y pretratada. Para favorecer la formación del carbonizado es recomendable utilizar temperaturas por debajo de los 600°C [37], [38], una rampa de calentamiento lenta [46-48], un tiempo de residencia largo [40], [41] y un flujo de nitrógeno no mayor de 50 ml/min [51-53].

4.1 Caracterización de los Precursores y Combustibles

Los materiales utilizados como precursores y sus productos finales fueron caracterizados usando diferentes técnicas analíticas con el objetivo de evaluar sus propiedades fisicoquímicas. A continuación, se muestra una tabla con las diferentes técnicas utilizadas en cada etapa del proceso de pretratamiento:

Tabla IV. Técnicas analíticas utilizadas para la caracterización

Técnica	Cáscara de Pistache Cruda	Cáscara de Pistache Pretratada	Carbones obtenidos
Difracción de rayos X (XRD)	Sí	Sí	Sí
Análisis Termogravimétrico (TGA)	Sí	Sí	Sí
Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)	Sí	Sí	Sí
Análisis Elemental Aproximado	No	No	Sí
Análisis Elemental para Compuestos Orgánicos	Sí	Sí	Sí
Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	Sí	Sí	Sí
Análisis de Distribución de Tamaño de Partícula	No	No	Sí
Análisis de Área Superficial mediante método BET	No	No	Sí

4.1.1 Difracción de Rayos X (XRD)

Las muestras de la cáscara de pistache cruda y pretratada fueron analizadas por medio de XRD con la finalidad de observar las diferencias de la estructura cristalina en cada una de las etapas a las que fue sometida la cáscara de pistache. Las muestras fueron analizadas en un difractor marca SIEMENS modelo D5000. El equipo operó a un voltaje de 35 kV y corriente de 25 mA, rejilla de 0.6 mm, utilizando una radiación de $\text{Cu } K_{\alpha}$ con una longitud de onda de 1.5418 Å. Los ensayos se realizaron bajo las siguientes condiciones: barrido 2θ de 5° a 90° con un tamaño de paso de 0.05° y un tiempo de paso de 1 s. Cada uno de los patrones de difracción obtenidos se compararon con la base de datos del *International Centre for Diffraction Data*® (ICDD®).

Los carbones derivados del proceso de pirólisis de la cáscara de pistache con y sin pretratamiento también fueron analizados mediante la técnica de XRD con el objetivo de verificar que tipo de estructura cristalina se obtuvo e identificar posibles fases debido a los minerales presentes en las muestras. Una parte de las muestras de los carbones fueron analizadas en un difractor BRUKER modelo D2 PHASER utilizando 10 mA, 30 KV y radiación $\text{Cu } K_{\alpha}$ de 1.5418 Å y bajo las mismas condiciones que en el otro equipo: barrido 2θ de 5° a 90° con un tamaño de paso de 0.05° y un tiempo de paso de 1 s. Cada uno de los patrones de difracción obtenidos se compararon con la base de datos del *International Centre for Diffraction Data*® (ICDD®).

4.1.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)

En un análisis termogravimétrico se registra continuamente la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada en función de la temperatura o del tiempo en que aumenta su temperatura (por lo general, en forma lineal con el tiempo). La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica.

Los análisis termogravimétricos de las muestras se llevaron a cabo en un analizador térmico de la marca TA Instruments modelo SDT Q600. Las condiciones para los ensayos térmicos fueron las siguientes:

Tabla V. Condiciones experimentales para los análisis TGA

Rampa de calentamiento	Temperatura inicial	Temperatura final	Atmósfera
10 °C/min	25 °C	1000 °C	N ₂

4.1.3 Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

Se realizó FTIR en cada una de las etapas de preparación de los combustibles para conocer que grupos funcionales siguen presentes antes y después de los pretratamientos y la carbonización. El análisis fue realizado en un Espectrofotómetro Thermo Nicolet 6700 FT-IR con microscopio Nicolet Centaurus. Este equipo es ideal para trabajar con muestras sólidas y líquidas

gracias a su accesorio de reflectancia total atenuada (ATR), con el cual se pueden caracterizar materiales por espectroscopia de infrarrojo de 4000 a 400 cm^{-1} , así como realizar barridos por IR de hasta 20 μm , empleando el microscopio Nicolet Centaurus acoplado. El equipo cuenta con las siguientes características:

- **Resolución óptica:** 0.09 cm^{-1}
- **Precisión de longitud de onda:** 0.01 cm^{-1}
- **Velocidad lineal de barrido más lento:** 0.158 cm/s
- **Velocidad lineal de barrido más rápido:** 6.33 cm/s
- **Número de velocidades de barrido:** 15
- **Tiempo de retención del N_2 del detector:** 8 horas

4.1.4 Análisis Elemental para Compuestos Orgánicos

El análisis elemental es una técnica que proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presente en un amplio rango de muestras de naturaleza orgánica e inorgánica tanto sólidas como líquidas y está basada en la completa e instantánea oxidación de la muestra mediante una combustión con oxígeno puro a una temperatura aproximada de 1000 $^{\circ}\text{C}$.

La composición elemental de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre en las biomásas se llevó a cabo en el equipo de análisis elemental Perkin Elmer

2400 con una temperatura de combustión de 974 °C, temperatura de reducción de 501 °C y presión a 612.1 mm Hg.

4.1.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Esta técnica fue utilizada para analizar la morfología y microestructura de los materiales en cada una de las etapas de preparación para su aplicación en una celda de combustible. Las pruebas fueron realizadas en un microscopio electrónico JEOL modelo JSM 6010 PLUS/LA, utilizando un voltaje de 15 kV y diferentes magnificaciones.

4.1.6 Análisis de Distribución de Tamaño de Partícula

Los carbones obtenidos de la biomasa de cáscara pistache fueron sometidos a un proceso de molienda secundario con el objetivo de que todas las muestras tengan un tamaño de partícula similar y de esta forma eliminar esta variable al momento de realizar el ensayo electroquímico.

Una vez normalizada la distribución de tamaño de partícula, las muestras se analizaron en un equipo Malvern Instruments Mastersizer.

4.1.7 Análisis de Área Superficial mediante método BET

Los carbones obtenidos de la cáscara de pistache con y sin pretratamiento fueron sometidos a un proceso de fisisorción de nitrógeno para determinar el área superficial y porosidad. Los materiales fueron previamente desgasificados a 150 °C por cuatro horas, se utilizaron estas condiciones para evitar alterar la estructura química. Para realizar las mediciones se utilizó un equipo Micromeretics modelo TriStar II a una temperatura de 77 K. Las isothermas de adsorción fueron obtenidas por el método de Barret-Joyner-Halenda (BJH) con software interno del equipo. El área superficial fue obtenida por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) con el software interno del equipo.

4.3 Fabricación, Caracterización y Ensayo Electroquímico de la Celda de Combustible

Se fabricó una celda tipo botón soportada en el electrolito mediante el método de screen printing utilizando como electrolito YSZ al 8% mol, un cermet poroso de NiO-YSZ como ánodo, LSM como cátodo y se colocaron cables y pasta de plata en ambas caras de los electrodos como recolectores de corriente.

Se fabricaron pellets de YSZ de 1 mm de grosor y 20 mm de diámetro como electrolito. Primero, se procedió a tomar una cantidad de

aproximadamente 2.25 g de YSZ. Después, se colocó en la prensa con un dado de 2.5 cm y se aplicó una presión de 2 t durante un minuto y medio. Una vez obtenido un pellet uniforme, fue colocado en una mufla y sinterizado a 1500 °C por cuatro horas con una rampa de calentamiento de 2 °C/min. Finalmente, se retiró de la mufla y se procedió a pulir los pellets antes aplicar las tintas de los electrodos. Para realizar el pulido, se utilizó un equipo Metaserv 2000.

Para la fabricación del ánodo se mezcló NiO (Novamet) y YSZ (Pi-Kem) en una proporción 59.5:40 en peso, además se adicionó KD1 (éster de fosfato) en un 5% como dispersante y se utilizó acetona como disolvente. La mezcla se llevó a molienda en un molino de rodillos (ver figura 25) por 18 horas a 195 rpm, utilizando 20 bolas de circonita de 0.9 cm de diámetro. Posteriormente, a la mezcla se le agregó un vehículo orgánico, que consiste en 5% de butvar y 95% de terpineol, en una proporción de 32 % en peso del vehículo y 68% del polvo. Luego, la mezcla fue colocada en vaso de precipitado y cubierta con un film plástico, con agujeros, y agitación mecánica para evaporar parte de la acetona hasta obtener un líquido con una consistencia viscosa. Una vez obtenida la tinta, fue aplicada en una de las caras del pellet. Finalmente, el pellet con la tinta del ánodo colocada fue calcinado a 1350°C por dos horas.

Para la fabricación del cátodo se mezcló LSM y YSZ en una proporción 49.5:50 en peso, además se adicionó KD1 (éster de fosfato) en un 5% como dispersante y se utilizó acetona como disolvente. La mezcla se llevó a molienda en un molino de bolas por 18 horas a 195 rpm, utilizando 20 bolas de circonita de 0.9 cm de diámetro. Posteriormente, a la mezcla se le agregó un vehículo

orgánico, que consiste en 5% de butvar y 95% de terpineol, en una proporción de 32 % en peso del vehículo y 68% del polvo. La mezcla fue colocada en vaso de precipitado y cubierta con un film plástico, con agujeros, y agitación mecánica para evaporar parte de la acetona hasta obtener un líquido con una consistencia viscosa. La tinta obtenida fue aplicada en la otra cara del pellet. Finalmente, el pellet con la tinta del cátodo colocada fue calcinado a 1110°C por dos horas.

Antes de realizar el ensamblado de la celda de combustible tipo botón soportada en el electrolito, se procedió a realizar a caracterizarla utilizando Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). La microscopía electrónica de barrido SEM se utilizó con el propósito de observar la microestructura de la celda de combustible y verificar que el electrolito fuera denso y sin imperfecciones, mientras que los electrodos debían ser porosos. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido Jeol Japan JSM-5600.

Posteriormente, se fabricaron los recolectores de corriente utilizando pasta de plata y cable de plata. Se colocó por ambos lados la pasta de plata en forma de cuadrícula y se adhirió el cable sobre la pasta, en forma de espiral. Después se llevó a secar a 80 °C por dos horas. Finalmente, los recolectores de corriente se calcinaron a 750 °C por dos horas, utilizando una rampa de 2 °C/min. Después, la celda tipo botón fue colocada en un extremo de un tubo de alúmina con la cara del ánodo apuntando hacia el interior del tubo (ver Figura 9), utilizando sellador cerámico (Aremco 552).

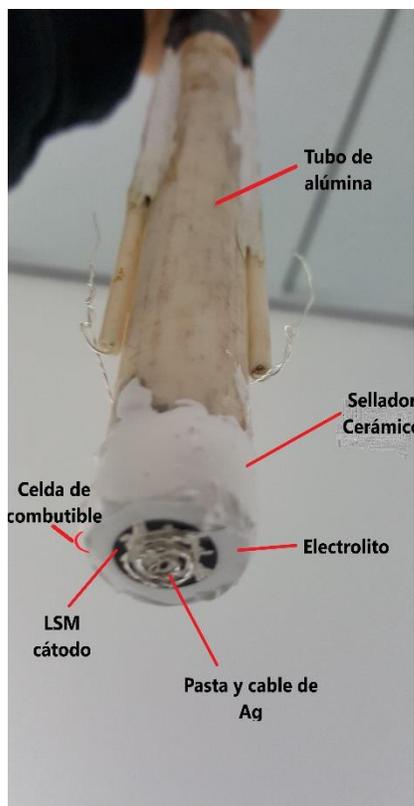


Figura 9. Celda de combustible tipo botón montada en tubo de alúmina.

Los combustibles fueron colocados en el lado del ánodo. Se utilizó un flujo de 10 ml/min de nitrógeno como gas de purga del lado del ánodo para evitar favorecer la reacción de Boudouard [43], mientras que del lado del cátodo se expuso al aire atmosférico. El tubo de alúmina fue colocado en el interior de un horno eléctrico junto con un termopar tipo K que se colocó cerca de la celda. En la siguiente figura se muestra un diagrama esquemático de una celda de combustible lista para su operación:

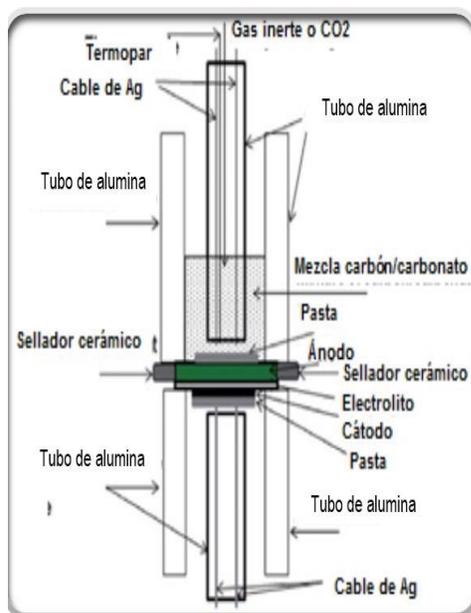


Figura 10. Diagrama esquemático del tipo de celda de combustible utilizada para este estudio [44].

Una vez armado y conectado todo el sistema (Ver Figura 11), se procedió a calentar a la utilizando una rampa de 3 °C/min y realizar las mediciones de OCV, curvas de polarización e Impedancia a 650, 700, 750 y 800 °C respectivamente. Las curvas de polarización (voltaje y densidad de corriente) se midieron comenzando en el OCV medido previamente y barriendo a 0.3 V a una velocidad de exploración de 5 mV s⁻¹ utilizando una estación de trabajo electroquímica Solatron Analytical frequency response analyzer 1250B (Ver Figura 12) con el paquete de software Cell Test v5.4.4. También se obtuvo la espectroscopia de impedancia electroquímica en un rango de 100 kHz a 0.1 Hz con una amplitud de 20 mV.

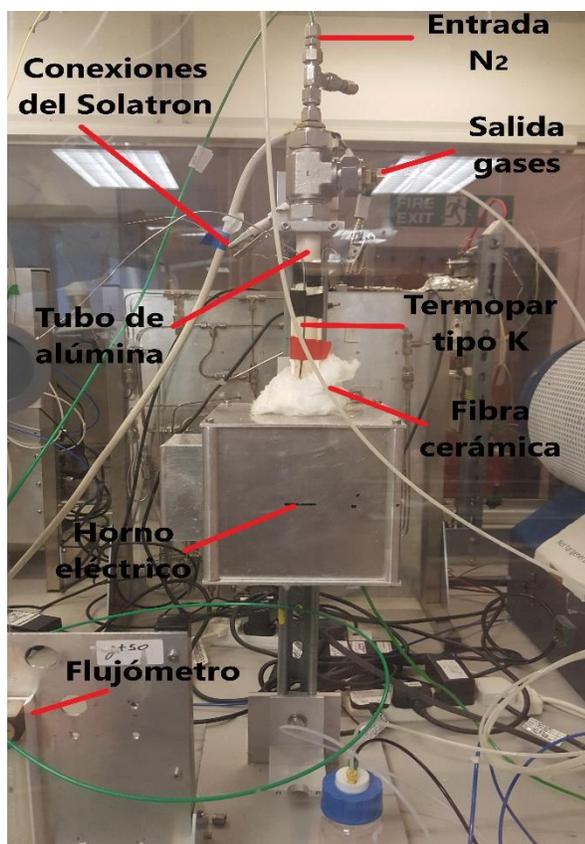


Figura 11. Sistema montado para realizar ensayos electroquímicos.



Figura 12. Estación de trabajo electroquímica Solatron analizar 1250B.

CAPITULO 5.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Caracterización de los Precursores y Combustibles

A continuación, en las siguientes secciones se presentan los resultados de la caracterización cada uno de los precursores y combustibles:

5.1.1 Cáscara de Pistache Cruda

En la siguiente tabla (ver siguiente página) se muestra la clave para identificar la biomasa de cáscara de pistache cruda con sus respectivos tamaños de partícula:

Tabla VI. Claves de identificación de las muestras de cáscara de pistache cruda.

Clave	Significado
CP	Cáscara de Pistache cruda
tm1	Distribución de tamaño de partícula inicial de 37 μm a 105 μm
tm2	Distribución de tamaño de partícula inicial de 212 μm a 425 μm
tm3	Distribución de tamaño de partícula inicial mayor 850 μm

En la siguiente Figura se presenta el patrón de difracción de rayos X obtenido de la muestra de cáscara de pistache cruda, es decir sin ningún tipo de pretratamiento. El patrón es típico de una biomasa con estructura amorfa, ya que presenta picos de baja intensidad y sin definir. La celulosa, la cual es un importante componente de la pared celular de las plantas verdes es detectada en la cáscara de pistache cruda [30], tiene una región característica que va de los $2\theta = 10^\circ$ a 30° . El patrón de difracción de la cáscara de pistache fue comparado con la carta no. 003-0289 de la *International Centre for Diffraction Data*® (ICDD®).

En estudios se ha sugerido que dicho grado de cristalinidad entre $2\theta = 20^\circ$ y 23° está relacionado con el contenido de: celulosa [51–56]; cera [48] y dos polimorfos de celulosa (triclónicos y monoclónicos) [50]. En el caso de esta biomasa, no se distingue el pico característico para las variedades más

abundantes de la lignina en $2\theta=15^\circ$ porque el contenido de lignina de esta biomasa es mucho menor que el de celulosa.

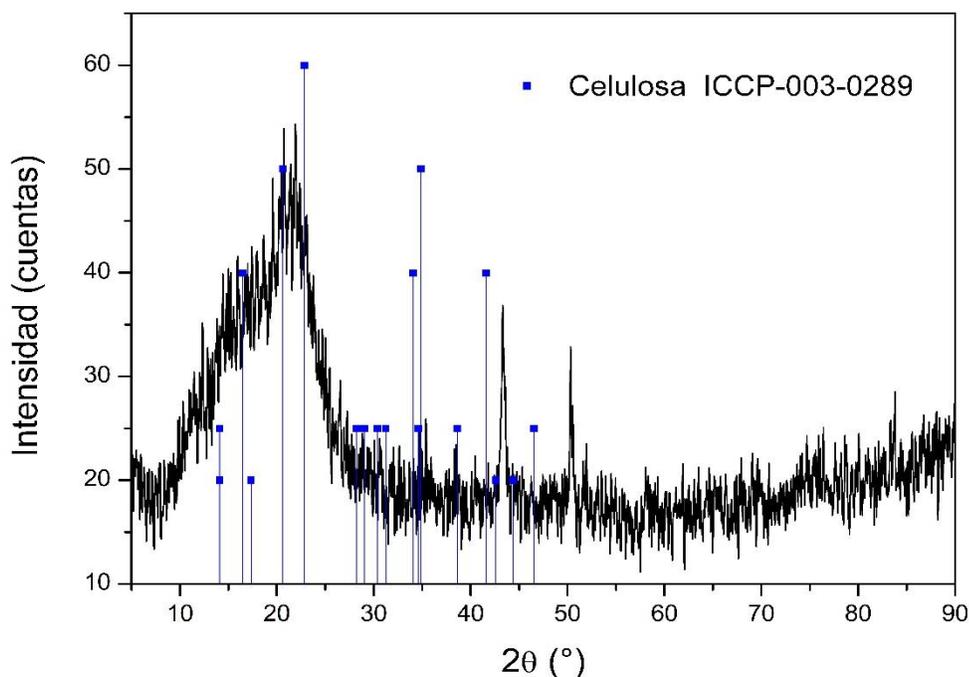


Figura 13. Patrón de difracción de rayos X de la cáscara de pistache cruda.

La presencia de celulosa principalmente en la cáscara de pistache es de suma importancia para producir un carbón que pueda ser aprovechado para abastecer una celda de combustible de carbono directo. Por otra parte, es posible utilizar el material sin ningún tratamiento previo, tomando en cuenta que la celulosa, junto con otros componentes, al comenzar a descomponer dentro de la celda genera especies gaseosas electroquímicamente activas como CO_2 y H_2 , además de otros compuestos volátiles que modifican el OCV pudiendo aumentar o disminuir el desempeño del dispositivo.

El análisis termogravimétrico de las diferentes muestras de cáscara de pistache cruda (Ver Figura 14) muestra cuatro eventos relacionados con la pérdida de humedad y descomposición de los componentes (celulosa, hemicelulosa y lignina) de este tipo de biomasa, en su mayoría hemicelulosa, celulosa y lignina. El primer evento está relacionado con la pérdida de humedad, alrededor del 8% contenida en la biomasa, el cual comienza alrededor de los 60 °C y termina alrededor de los 120°C. El segundo evento que comienza alrededor de los 200 °C y termina alrededor de los 300 °C, se debe principalmente a la descomposición combinada de la hemicelulosa, la cual se descompone en un rango de temperatura entre 200 y 260 °C, y la celulosa, la cual se descompone entre 240 °C y 350 °C [51], donde se presenta una pérdida de masa del 25%. El tercer evento entre 250 °C y 375 °C, el cual representa la mayor pérdida de peso, alrededor del 30 al 35% es debido a la descomposición de la celulosa y lignina, la cual se descompone gradualmente en un rango de temperatura entre 275 °C y 500 °C [52], [53]. Por último, el cuarto está relacionado con la formación de carbón, es decir, a partir de 400 °C es posible obtener un material con alto contenido de carbono.

Es evidente que mientras más pequeño sea el tamaño de las partículas de biomasa se obtendrá un menor rendimiento de carbón ya que la muestra CP-tm1 de menor tamaño de partícula presentó una mayor pérdida de masa. La razón de que se obtuvo un mayor rendimiento con la muestra CP-tm3 es que, al aumentar el tamaño de partícula, incrementa la distancia entre la superficie de la biomasa de entrada y su núcleo, lo que retrasa el rápido flujo de calor desde

el extremo caliente al frío [54]. Esta diferencia de temperatura favorece el rendimiento para la producción del carbón. Además, al aumentar el tamaño de partícula, el vapor formado durante el rompimiento térmico de la biomasa debe cubrir una mayor distancia a través de la capa de carbón, lo que provoca más reacciones de polimerización que producen la generación de más cantidades de carbón durante el proceso de pirolización [55].

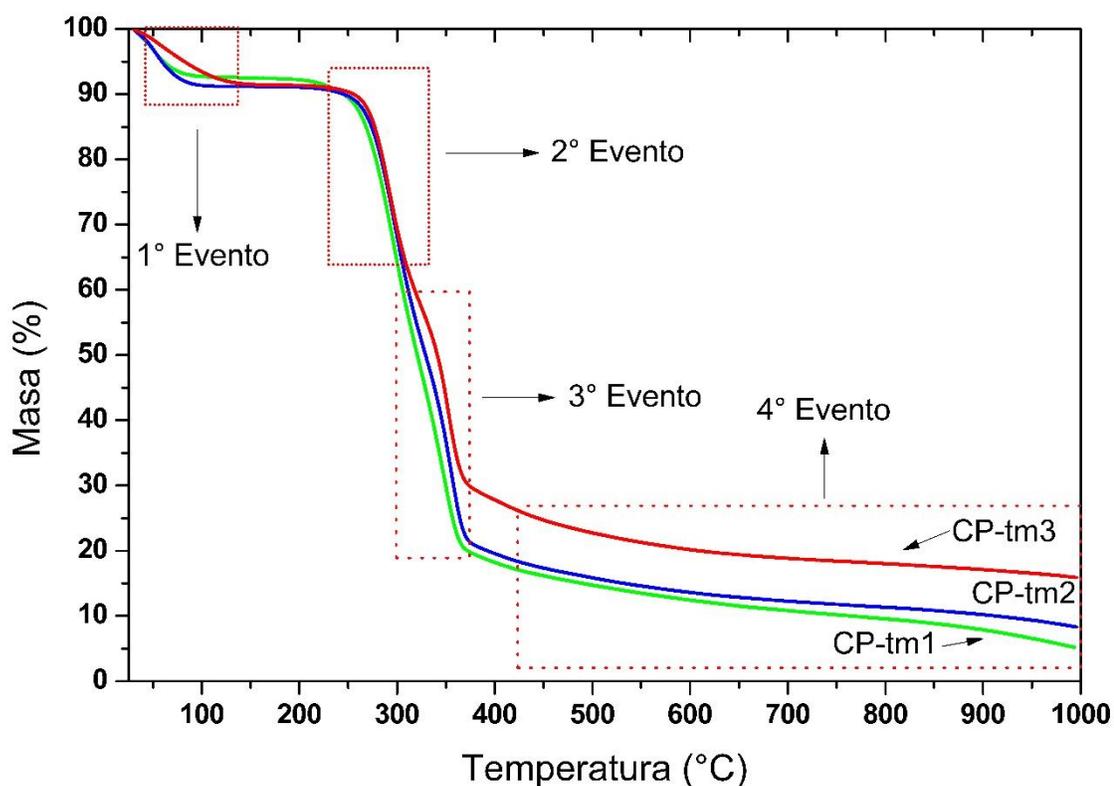


Figura 14. Análisis termogravimétrico de la cáscara de pistache cruda.

La presencia de celulosa, hemicelulosa y lignina fue confirmada en el espectro infrarrojo de la cáscara de pistache cruda (ver Figura 15) ya que se observan bandas de grupos funcionales oxigenados como el hidroxilo (-OH) y carbonilo (C=O) lo cuales se encuentran presentes principalmente en la

celulosa y otros componentes de la biomasa [30], [56]. Los carbohidratos como el polisacárido de la celulosa presenta picos característicos en el rango a 3000-2800 cm^{-1} para enlaces C-H y 1400-800 cm^{-1} de enlaces entre cadenas de polímeros de glucosa [57]. La presencia de este tipo de grupos funcionales en la biomasa produce aceites y carbón durante el proceso de pirólisis y también a la liberación de H_2 , CH_4 , CO y CO_2 . Esto último es de gran interés si se desea operar una celda de combustible abastecida con biomasa sin pretratamiento, recordando que el H_2 , CH_4 y el CO son especies electroquímicamente activas, mientras que el CO_2 interviene en la reacción de Boudouard, la cual se ve favorecida a elevadas temperaturas en las que normalmente operan estos dispositivos.

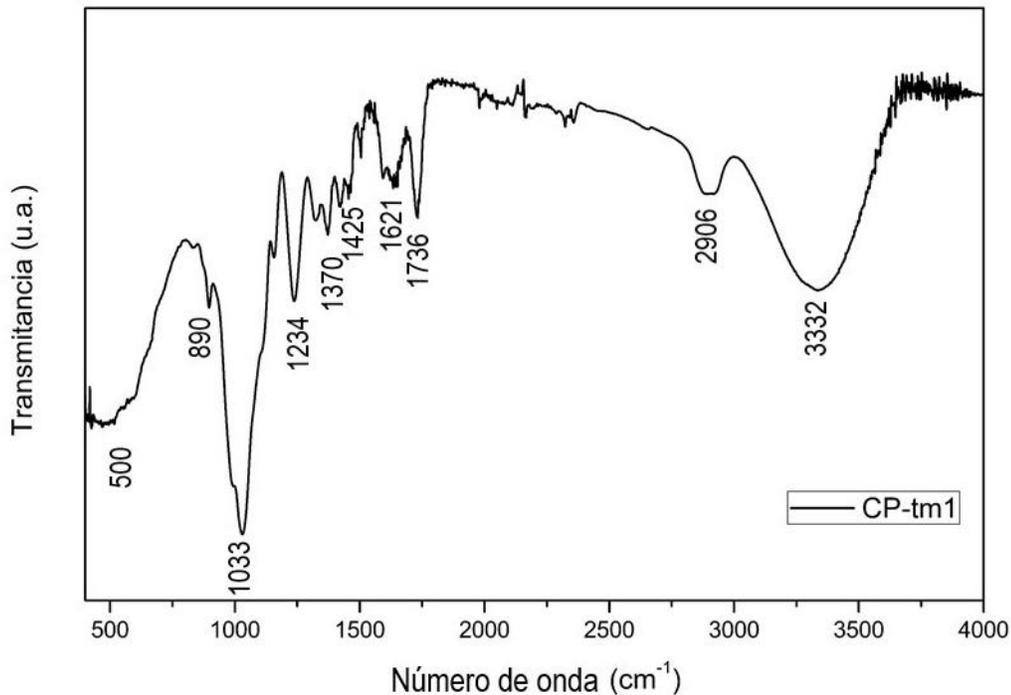


Figura 15. Espectro infrarrojo de la cáscara de pistache cruda.

A continuación, en la siguiente Tabla se presenta la asignación de cada una de las bandas identificadas en el espectro infrarrojo de la cáscara de pistache:

Tabla VII. Asignación de bandas en los espectros infrarrojo de las muestras de todas las series de cáscara de pistache cruda.

Banda (cm⁻¹)	Asignación	Referencias
3332	Estiramiento grupo hidroxilo (-OH)	[56]
2906	Vibración de estiramiento del enlace alifático C-H	[59], [60]
1736	Vibración grupo carbonilo (C=O) o presencia de enlaces carboxílicos	[61]
1621	Estiramiento del grupo carbonilo (C=O) en el anillo aromático o estiramiento del enlace (C=C)	[62], [63]
1425	Vibraciones del anillo aromático o combinación o solapamiento de las bandas de estiramiento del enlace (C-O-C)	[61], [64]
1370	$\delta(\text{CH}_2)$ vibración en alcanos y grupos alquilo	[65]
1234	Estiramiento del doble enlace (C=C)	[66]
1033	Vibración de deformación grupo -OH de enlaces β -glucosídicos en la celulosa y hemicelulosa	[67]
890	Vibraciones de meneo del enlace C-H	[68]
500	Flexión fuera del plano del grupo -OH	[60]

El análisis elemental (ver Tabla VIII) de las muestras revela que el contenido de carbono, oxígeno, hidrógeno, nitrógeno y azufre se encuentra dentro de los valores típicos de las biomásas, del 42 al 71% para el carbono, del 16 al 49% para el oxígeno, del 3 al 11% para el hidrógeno, del 0.1 al 12 para el nitrógeno y del 0.01 al 3 para el azufre respectivamente [69]. El alto contenido de oxígeno presente en estas muestras sugiere una cantidad importante de volátiles y/o metales presentes en forma de óxidos lo que puede representar una cantidad considerable de cenizas.

Tabla VIII. Análisis elemental de la cáscara de pistache cruda.

Muestras	%C	%H	%N	%O	%S
CP-tm1	44.34	6.89	0.25	48.13	0.39
CP-tm2	42.99	6.59	0.19	49.74	0.49
CP-tm3	43.67	6.74	0.22	48.94	0.44

Las micrografías obtenidas del análisis SEM de la cáscara de pistache cruda (Ver Figuras 16 y 17) muestran que tiene una estructura fibrosa con una combinación de polímeros amorfos y cristalinos. Se observan capas de polímero laminar alrededor de los poros [57]. La microestructura observada en esta biomasa se debe principalmente a los polímeros de celulosa, hemicelulosa y lignina presentes.

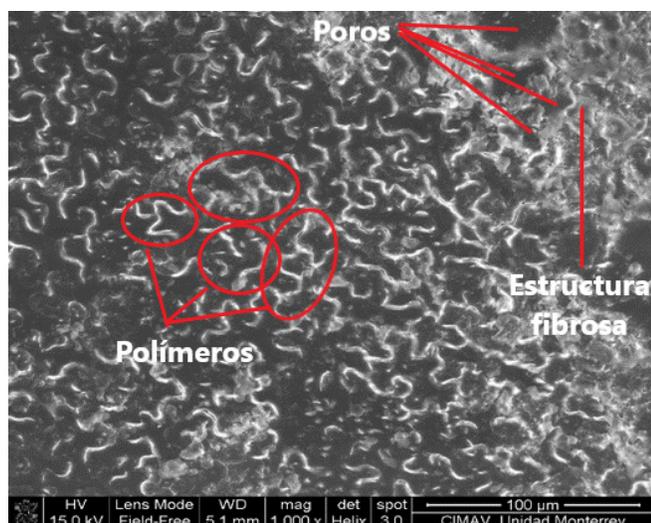


Figura 16. Micrografía SEM de la cáscara de pistache cruda (x1000).

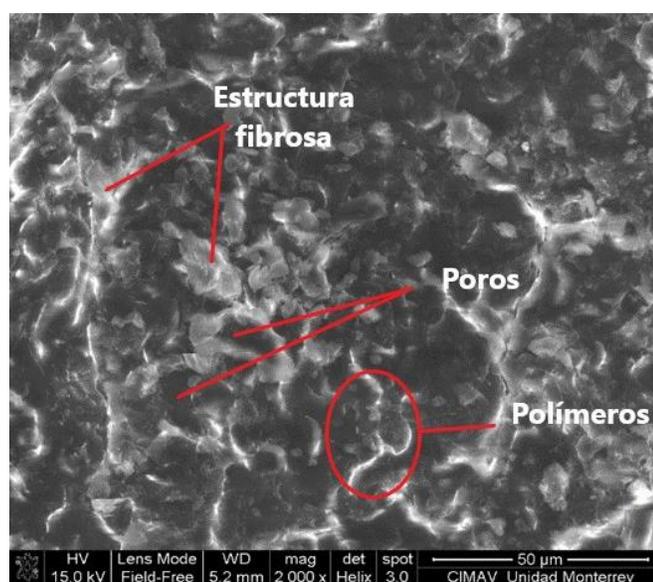


Figura 17. Micrografía SEM de la cáscara de pistache cruda (x2000).

Los resultados obtenidos de la caracterización de la cáscara de pistache cruda muestran que este material no es ideal para utilizarse como fuente de abastecimiento en una celda de combustible de carbono directo ya que no cuenta con todas las características necesarias que debe contar un combustible, especialmente un contenido de carbono alto. Sin embargo, este

tipo de material tiene las características para ser empleado como un precursor para obtener un buen combustible para este tipo de dispositivo.

5.1.2 Cáscara de Pistache Pre-tratada

En la siguiente tabla se muestra la clave para identificar la biomasa de cáscara de pistache pretratada con sus respectivos tamaños de partícula:

Tabla IX. Claves de identificación de las muestras de cáscara de pistache pre-tratada.

Clave	Significado
CPc	Cáscara de Pistache pretratada con calentamiento convencional
CPu	Cáscara de Pistache pretratada con calentamiento asistido con ultrasonido
tm1	Distribución de tamaño de partícula inicial de 37 μm a 105 μm
tm2	Distribución de tamaño de partícula inicial de 212 μm a 425 μm
tm3	Distribución de tamaño de partícula inicial mayor 850 μm

En la Figura 18, se muestra el patrón de difracción de rayos X de una muestra de cáscara de pistache pretratada. Los resultados muestran un aumento de la intensidad en la de $2\theta=15^\circ$ y 25° , región característica de la celulosa. El aumento en la intensidad es debido a la remoción parcial de hemicelulosa y lignina causando una mayor exposición de los cristales de

celulosa que se encuentran al interior de la estructura carbonosa lo que permite una mayor difracción del haz de rayos X. Esto es un indicio de que la estructura cristalina de la celulosa no cambió debido al pre-tratamiento [70].

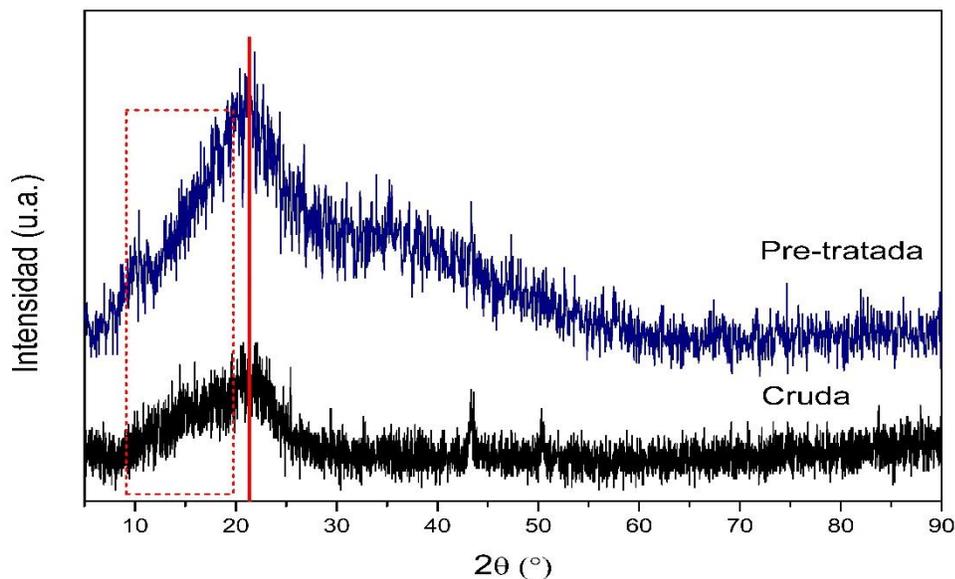


Figura 18. Comparación entre los patrones de difracción de rayos X de la cáscara de pistache pre-tratada y la cruda.

Los resultados del análisis termogravimétrico de la cáscara de pistache pretratada (ver Figura 19 y 20) muestran que ambos pretratamientos tuvieron un efecto considerable en la cáscara de pistache debido a que se observa una menor cantidad de pérdida de masa entre 200 °C y 375 °C (marca 2 y 3) debido a que gran parte de la lignina y hemicelulosa ya fue removida previamente siendo más efectivo el pre-tratamiento con calentamiento asistido con ultrasonido, a excepción de las muestras de mayor tamaño. Además, se observa un aumento en el rendimiento del carbón obtenido en las muestras de cáscara de pistache pretratadas con NaOH, de obtener un rendimiento entre el

20 y 25%, fue posible lograr un rendimiento entre el 50 y 55%. Este incremento se debe principalmente al carbonato de sodio presente en estas muestras [71].

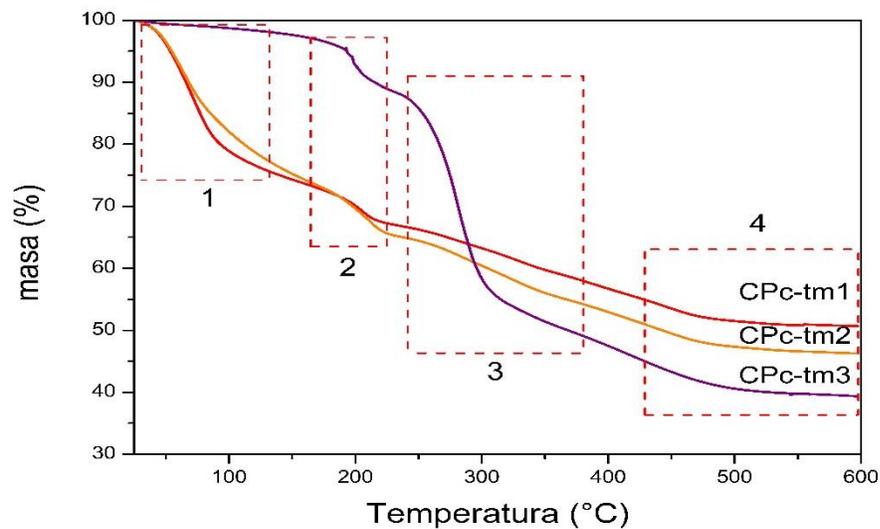


Figura 19. Termograma de la cáscara de pistache pretratada con calentamiento convencional.

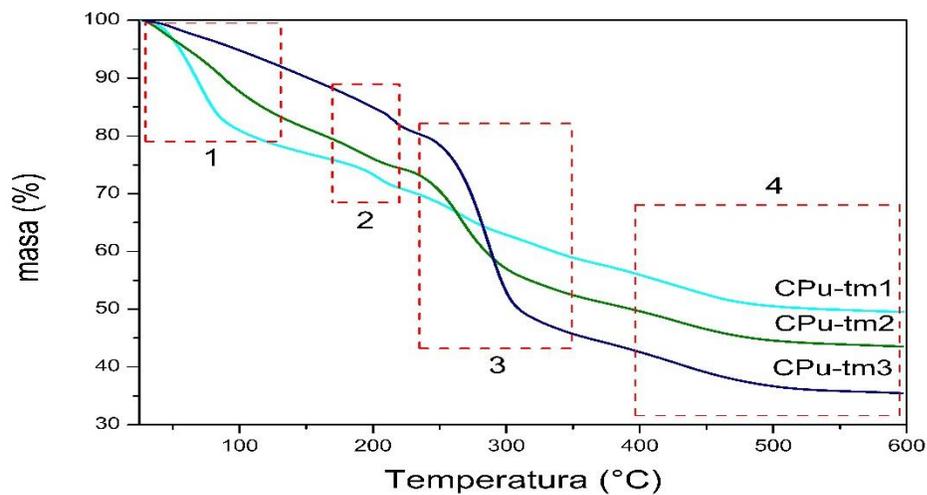


Figura 20. Termograma de la cáscara de pistache pre-tratada con calentamiento asistido con ultrasonido.

En el espectro infrarrojo (ver Figura 21) de la cáscara de pistache pretratada se observa una clara disminución de la banda característica de la vibración del grupo carbonilo (C=O) en 1700 cm^{-1} y un aumento en las bandas de 1400 a 1600 cm^{-1} características del anillo aromático. Los cambios en esta bandas se les atribuye a la remoción de las cadenas laterales lignina [34]. Esto confirma con lo observado en el patrón de difracción de rayos X, donde claramente se aprecia un incremento en la cristalinidad debido a que después del pre-tratamiento la celulosa está más expuesta que en la cáscara de pistache cruda. La remoción de hemicelulosa causó que se desprendan una menor cantidad de volátiles y alquitranes cuando se llevó a cabo la pirólisis, mientras que la remoción de la lignina pudo tener un efecto negativo debido a que la pirolisis de este material genera más carbón que la pirolisis de la celulosa [72].

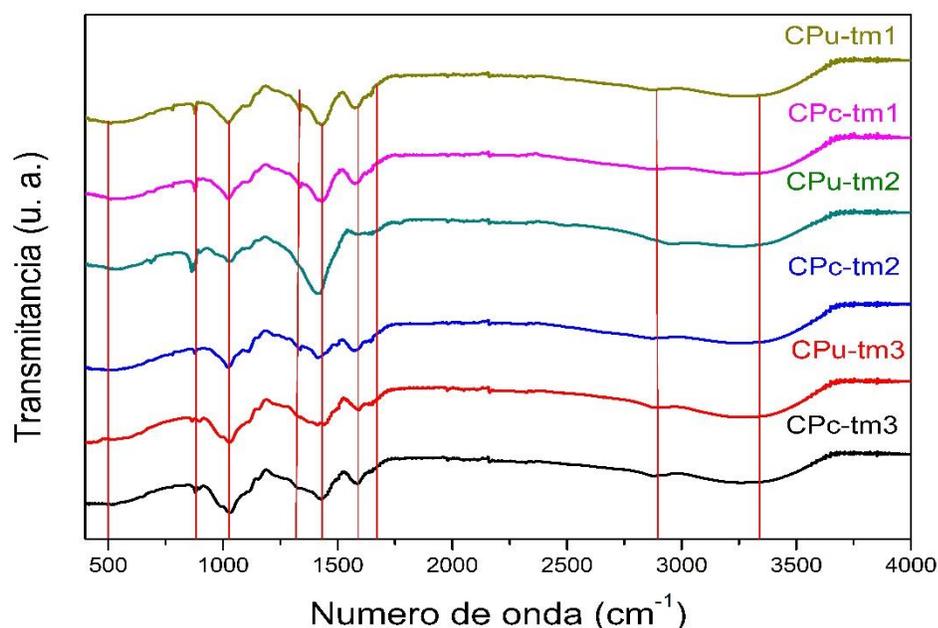


Figura 21. Espectro infrarrojo de todas las muestras de cáscara de pistache pre-tratada.

Como se observa en la figura anterior, todas las muestras presentan las mismas bandas de absorción por lo que en la siguiente figura (ver Figura 22) se presenta el espectro infrarrojo de una sola muestra para una mejor identificación de las bandas:

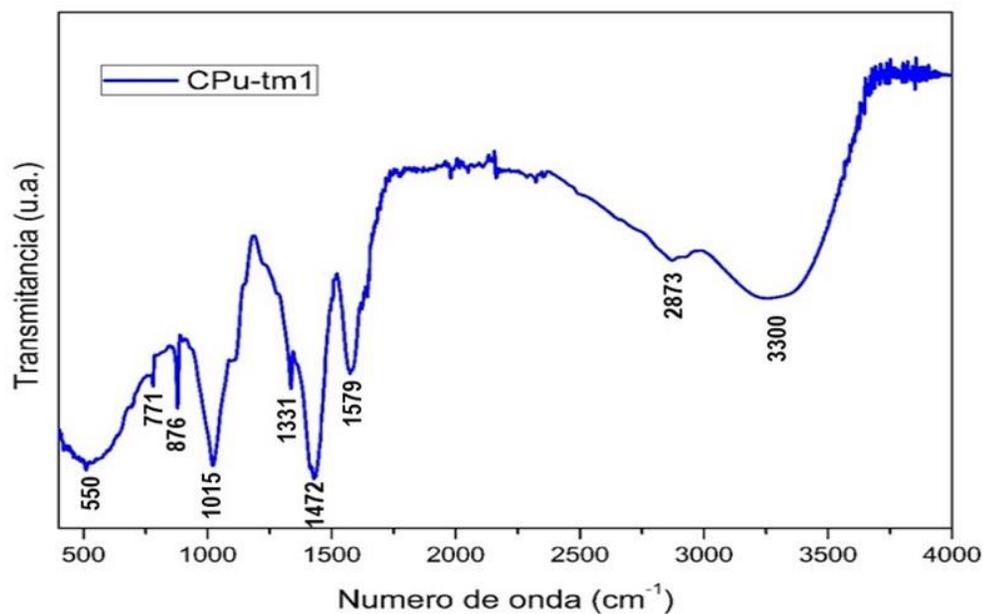


Figura 22. Espectro Infrarrojo de la cáscara de pistache pre-tratada.

En la siguiente tabla (ver siguiente página) se muestra la asignación de las bandas identificadas en el espectro infrarrojo de la cáscara de pistache pre-tratada:

Tabla X. Asignación de bandas del espectro infrarrojo de la cáscara de pistache pre-tratada.

Banda (cm⁻¹)	Asignación	Referencias
3300	Estiramiento grupo hidroxilo (-OH)	[56]
2873	Vibración de deformación del enlace C-H debido a ruptura de los grupos metilo y metilenos presentes en la celulosa	[59], [60]
1579	Estiramiento del enlace (C=O)	[61]
1472	Vibraciones del anillo aromático o combinación o solapamiento de las bandas de estiramiento del enlace (C-O-C)	[61], [64]
1331	$\delta(\text{CH}_2)$ vibración en alcanos y grupos alquilo	[65]
1015	Vibración de deformación grupo -OH de enlaces β -glucosídicos en la celulosa y hemicelulosa	[67]
876	Vibración meneo del enlace C-H	[68]
771	Vibración de estiramiento del enlace C-H	[59]
550	Flexión fuera del plano del grupo -OH	[60]

En la tabla XI, se presentan los resultados del análisis elemental de las muestras de cáscara de pistache pre-tratada. El análisis elemental muestra que, debido a la remoción de componentes como la hemicelulosa y lignina, el contenido de carbono sufrió un decremento, lo cual no es deseable porque

entre menor sea la cantidad de carbono menor será la cantidad de electricidad producida, causando un impacto negativo en el desempeño de la celda. Por otra parte, se observa un incremento en la cantidad de oxígeno lo que puede significar un aumento en la cantidad de ciertos grupos oxigenados, lo cual se puede confirmar con la aparición y aumento de ciertas bandas en el espectro infrarrojo (ver Figura 22), o el aumento de la cantidad de cenizas de este material.

Tabla XI. Análisis elemental de la cáscara de pistache pre-tratada.

Muestras	%C	%H	%N	%O	%S
CPc-tm1	23.30	5.65	0.23	70.56	0.26
CPu-tm1	26.41	5.57	0.28	67.53	0.21
CPc-tm2	24.49	6.40	0.20	68.52	0.39
CPu-tm2	34.79	5.91	0.26	58.8	0.24
CPc-tm3	36.31	6.43	0.24	56.62	0.40
CPu-tm3	33.83	6.26	0.31	59.26	0.34

En las micrografías SEM (ver Figura 23 y 24), se observa la aparición de aglomeraciones alrededor de la estructura carbonosa de la biomasa. De acuerdo con Modenbach A. A. et. al, concentraciones de álcali más altas, muchos cambios estructurales y morfológicos comienzan a ocurrir en la celulosa. A medida que aumentan las concentraciones de álcali, las estructuras de cristalita (regiones de cadenas poliméricas altamente ordenadas intercaladas

con regiones más amorfas) comienzan a hincharse. La hinchazón comienza primero en las regiones amorfas, seguida por la región cristalina [73].

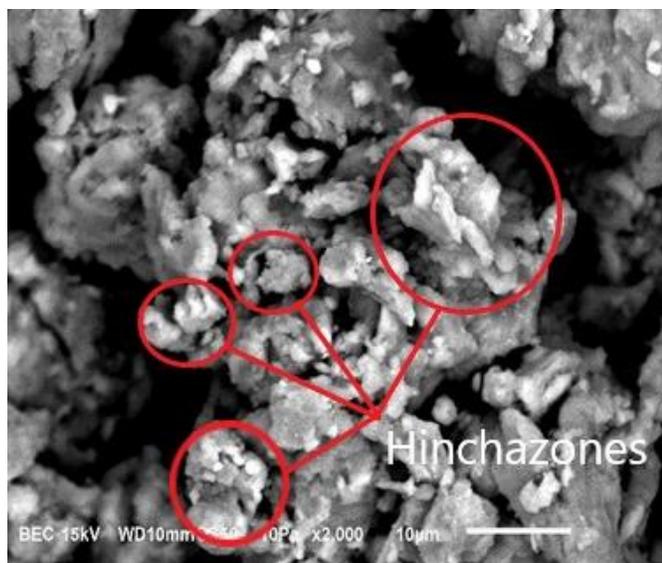


Figura 23. Micrografía SEM de la muestra CPu-tm1 (x2000).

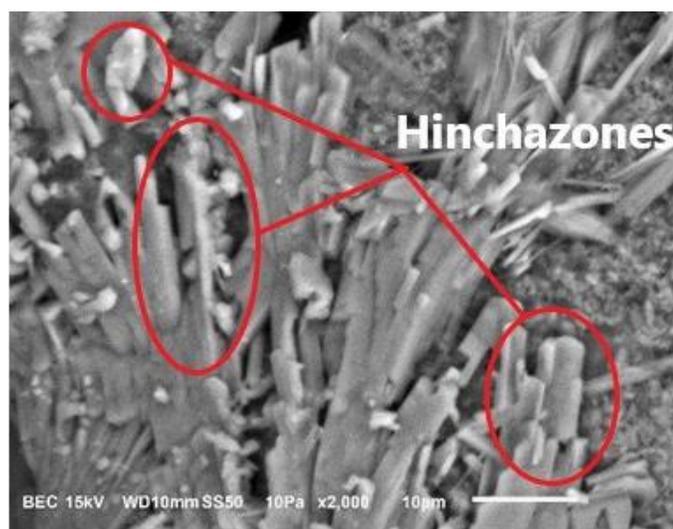


Figura 24. Micrografía SEM de la muestra CPu-tm2 (x2000).

5.1.3 Carbones de cáscara de pistache cruda

En la Tabla XII, se muestra la clave para identificar las muestras de carbón obtenido de cáscara de pistache cruda con sus respectivos tamaños de partícula:

Tabla XII. Claves de identificación de las muestras de carbón obtenido de cáscara de pistache cruda.

Clave	Significado
pCp	Carbón de cáscara de pistache cruda
tm1	Distribución de tamaño de partícula inicial de 37 μm a 105 μm
tm2	Distribución de tamaño de partícula inicial de 212 μm a 425 μm
tm3	Distribución de tamaño de partícula inicial mayor 850 μm

En la Figura 25, se muestra el patrón de difracción de los carbones obtenidos de la cáscara de pistache cruda. En el patrón se observan dos picos anchos, uno alrededor de $2\theta = 24^\circ$ y otro a $2\theta = 44^\circ$. El primero se atribuye a la reflexión de los planos [0 0 2] y [1 0 0] del grafito cristalino. Sin embargo, lo que predomina es una estructura carbonosa amorfa debido a que los picos de mayor intensidad son muy anchos y su intensidad es relativamente pequeña. La obtención de un carbón amorfo es ideal para utilizarse en una celda de combustible de carbono directo porque es más fácil de descomponer

térmicamente. Además, un carbón con menor grado de grafitización es favorable en la reacción electroquímica para obtener un alto desempeño en la celda de combustible [74].

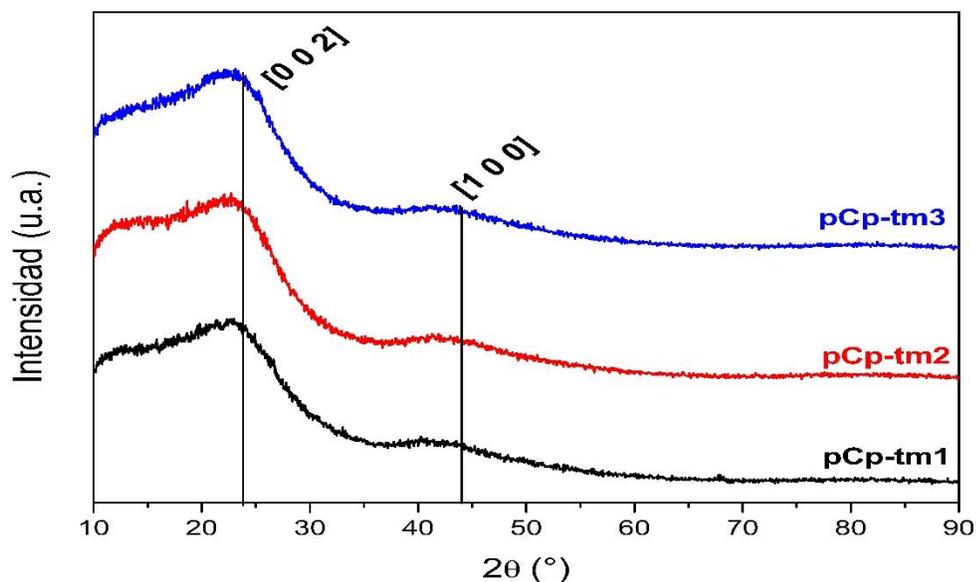


Figura 25. Patrón de difracción de rayos X del carbón obtenido de la cáscara de pistache cruda.

En la Figura 26, se presentan los resultados del análisis termogravimétrico realizado a los carbones obtenidos de la cáscara de pistache sin pretratar. En el termograma se distinguen tres eventos donde existe un cambio de masa. El primer evento está relacionado con la pérdida de humedad adsorbida del 3 al 6% de masa (marca 1), ya que este termina alrededor de los 110 °C. El segundo evento (marca 2) que comienza en los 150 °C y termina en los 500 °C con una pérdida de masa del 4 al 5%, está relacionado con la liberación de la materia volátil como alquitranes generadas durante la pirólisis, descomposición de grupos funcionales oxigenados y la descomposición de la

lignina remanente Finalmente, el tercer evento (marca 3) que comienza en los 500°C con una pérdida de masa del 15 al 20%, está relacionado con la liberación de más alquitranes y de CO₂ o CO derivados de la oxidación del carbón y de la descomposición de grupos funcionales oxigenados [25], [75].

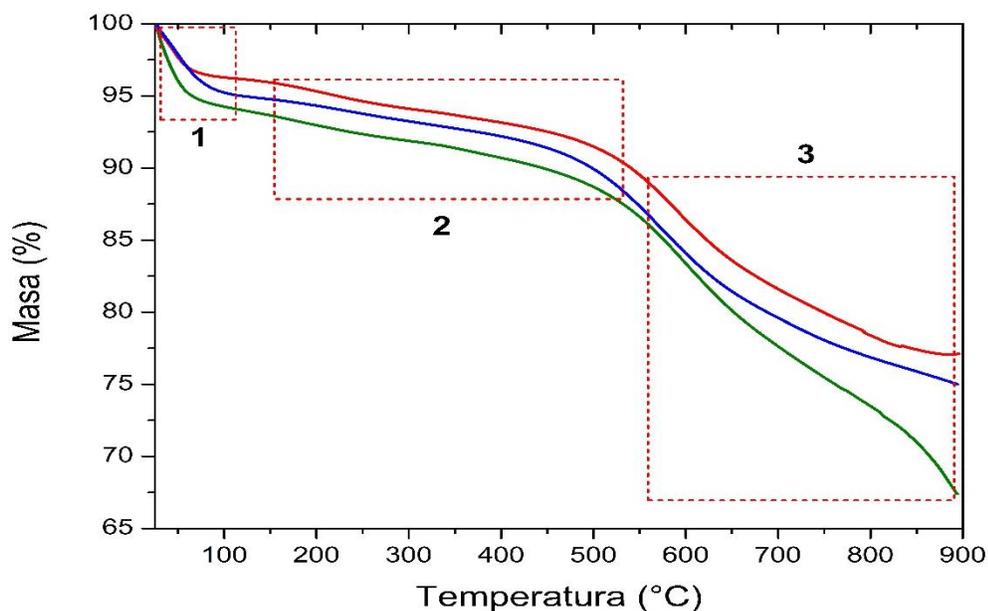


Figura 26. Termograma del carbón obtenido de la cáscara de pistache cruda.

La liberación de volátiles y descomposición de grupos oxigenados pueden generar CO e H₂, los cuales son especies que pueden oxidarse mediante reacciones electroquímicas, generando electricidad y mejorar el desempeño de la celda de combustible.

En el espectro infrarrojo (ver Figura 27) de los carbones obtenidos de la cáscara de pistache se observa una disminución o desaparición de las bandas características del estiramiento del doble enlace (C=C) alrededor de 1260 cm⁻¹, del estiramiento del grupo carbonilo (C=O) alrededor de los 1750 cm⁻¹, la

vibración de deformación grupo (-OH) de enlaces β -glucosídicos en la celulosa y hemicelulosa alrededor de 1050 cm^{-1} y la flexión del grupo hidroxilo (-OH) en alcoholes alrededor de los 3300 cm^{-1} . La desaparición o disminución de estas bandas se debe a la descomposición de hemicelulosa y lignina debido al incremento de temperatura durante el proceso de pirolización de la cáscara pistache cruda resultando en la liberación de volátiles, H_2 , CO y CO_2 .

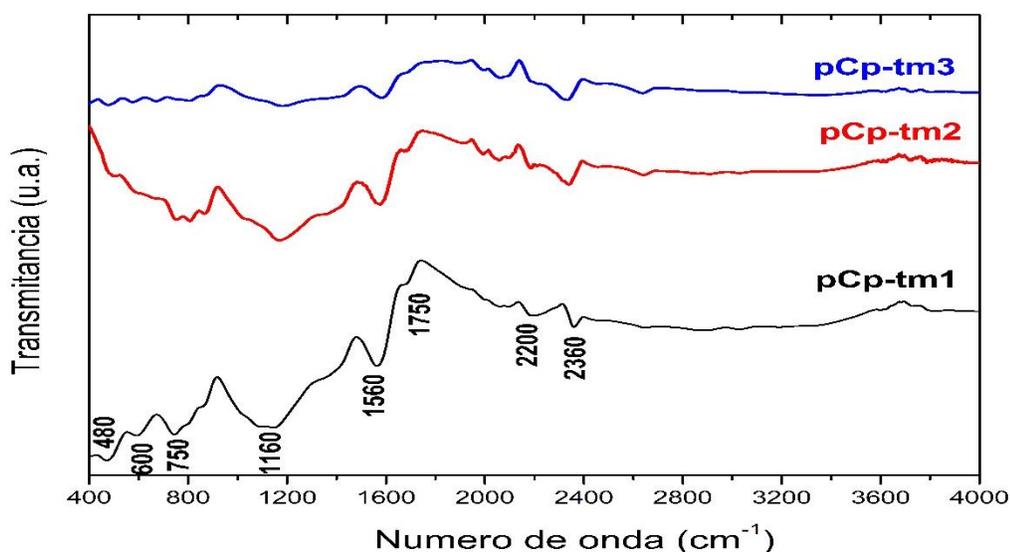


Figura 27. Espectro infrarrojo de los carbones obtenidos de la cáscara de pistache cruda.

La Tabla XIII (ver siguiente página) muestra la asignación de las bandas identificadas en el espectro infrarrojo de los carbones obtenidos de la cáscara de pistache cruda:

Tabla XIII. Asignación de las bandas del espectro infrarrojo de los carbones obtenidos de la cáscara de pistache cruda.

Banda (cm⁻¹)	Asignación	Referencias
2360	Estiramiento asimétrico del CO ₂	[76], [77]
2200	Estiramiento del enlace C≡C	[76], [77]
1750	v (C=O) vibración del grupo carbonilo debido a cetonas o aldehídos (ciclos de 5 miembros)	[76], [77]
1560	v (C=O) vibración del grupo carbonilo debido a sales de carboxilatos	[76], [77]
1160	Vibración del enlace C-O	[76], [77]
750	Vibraciones de meneo del enlace C-H	[68]
600	Vibraciones de meneo del enlace C-H	[59]
480	Flexión fuera del plano del grupo -OH	[60]

En la Tabla XIV, se presentan los resultados del análisis elemental de los carbones obtenidos de la cáscara de pistache cruda. El contenido de carbono y azufre de aumentó mientras que el contenido de los demás elementos disminuyó después del proceso de pirólisis. Se han reportado resultados similares en otros estudios, en relación con el rendimiento de pirólisis de los

carbones producidos a partir de varios otros desechos agrícolas como cáscaras de cacahuetes, cáscaras de nuez pecan, mazorcas de maíz, desperdicios de aves de corral y pastizales en un rango de temperatura similar [76], [78].

Tabla XIV. Resultados del análisis elemental de los carbones obtenidos de cáscara de pistache cruda.

Muestras	%γ	%C	%H	%N	%O	%S
pCp-tm1	24.92	80.92	3.29	0.31	14.78	0.70
pCp-tm2	25.36	67.2	2.53	0.29	27.06	2.92
pCp-tm3	27.14	61.10	2.28	0.24	32.37	4.01

En las micrografías SEM (ver Figuras 28-30) se observan que los carbones obtenidos presentan granos sólidos irregulares. En algunos granos de carbón se pueden encontrar algunos poros, lo cuales pueden proveer más sitios de reacción electroquímica [24]. Al analizar la estructura de los carbones se observa una distribución de macroporos con diferentes tamaños y formas. Estos macroporos con un tamaño mayor en carbones que en la cáscara de pistache cruda forman una red de mesoporos y microporos dispersos de manera irregular en la superficie por efecto de la liberación de sustancias volátiles [76].

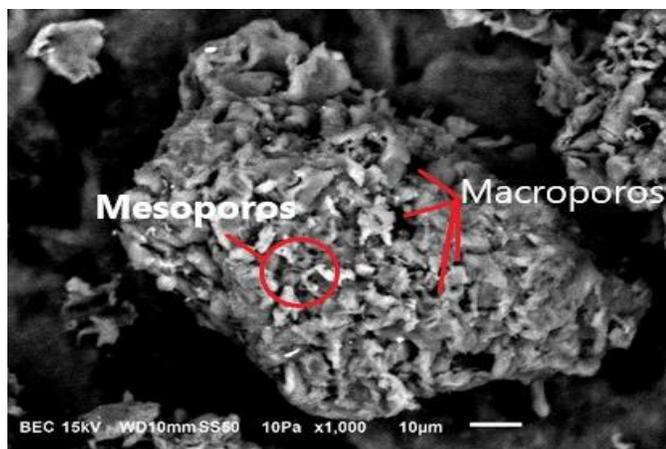


Figura 28. Micrografía SEM del carbón pCp-tm1 (x1000).

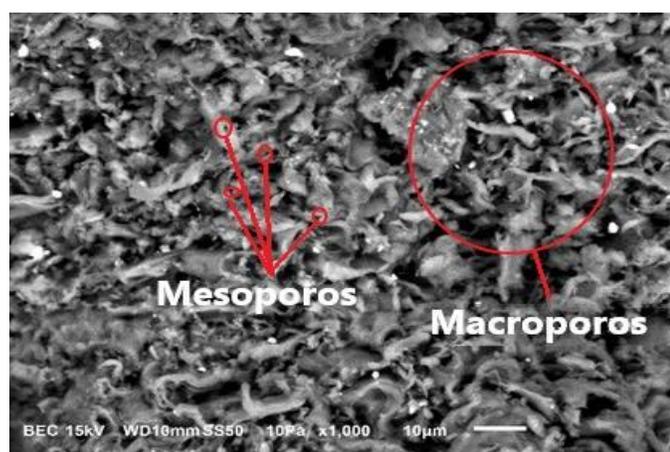


Figura 29. Micrografía SEM del carbón pCp-tm2 (x1000).

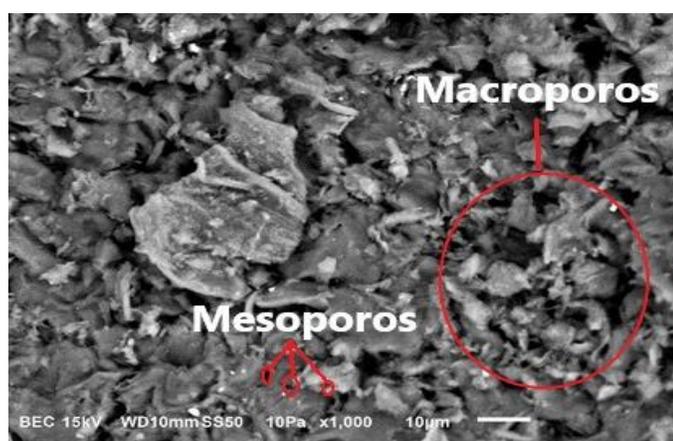


Figura 30. Micrografía SEM del carbón pCp-tm3 (x1000).

En la Figura 31, se muestran los resultados de la distribución de tamaño de partícula de los carbones obtenidos de la cáscara de pistache cruda mediante la técnica de láser scattering. Las muestras pCp-tm2 y pCp-tm3 tienen un tamaño menor a 300 μm . La muestra de menor tamaño pCp-tm1 tiene un tamaño menor a 185 μm .

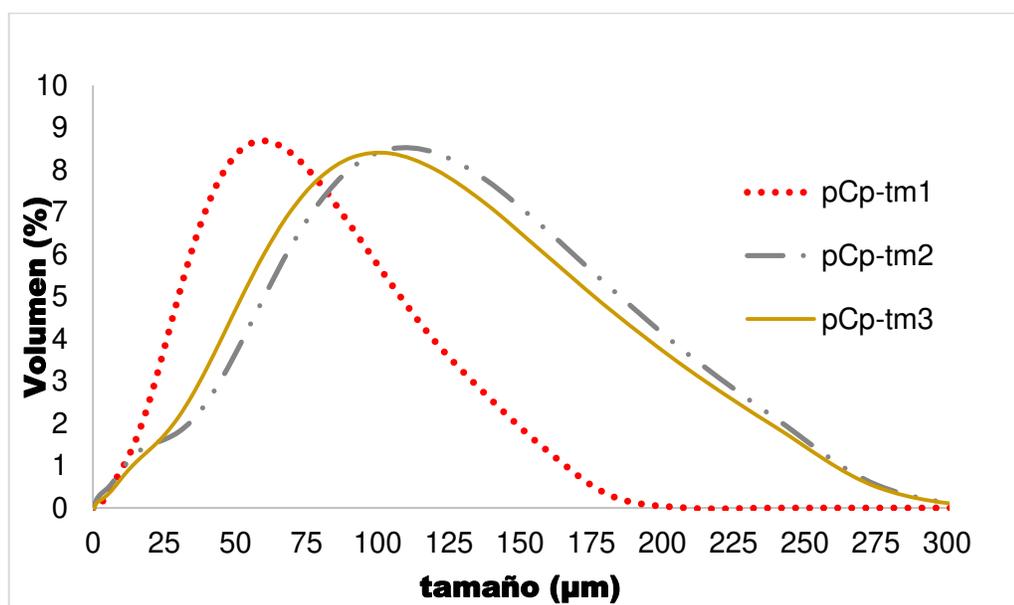


Figura 31. Distribución de tamaño de partícula de los carbones obtenidos de la cáscara de pistache cruda.

En la siguiente tabla se presentan los resultados de la distribución de tamaño de partícula en fracciones en peso después de utilizar los tamices con tamaño de malla de 250 y 100 μm . Las muestras pCp-tm2 y pCp-tm3 presentan distribuciones similares, mientras que la pCp-tm1 difiere debido a que esa fue la distribución que presentó después del pirólisis. Cuando se comparan los resultados de las muestras pCp-tm2 y pCp-tm3 obtenidos con los tamices y el resultado obtenido con la técnica de láser scattering es evidente que existe una

diferencia debido a que los carbones tienden a formar aglomeraciones en el dispersante que se utiliza en la técnica de láser scattering, arrojando rangos de distribuciones de tamaño de partícula mayores a lo que se tiene en realidad.

Tabla XV. Fracciones en peso de los carbones de acuerdo con su tamaño de partícula.

Muestra	$W_{100 \mu m < p < 250 \mu m}$	$W_{p < 100 \mu m}$
pCp-tm1	0.0307	0.9693
pCp-tm2	0.2913	0.7027
pCp-tm3	0.2918	0.7082

En la Tabla XVI, se presenta un resumen de las propiedades texturales de los carbones obtenidos de la cáscara de pistache cruda. Los resultados fueron obtenidos a través de las isothermas de adsorción construidas a partir de las pruebas de fisisorción de N₂:

Tabla XVI. Propiedades texturales de los carbones obtenidos de cáscara de pistache cruda.

Muestra	Área Superficial BET (m²/g)	Área de microporo t-plot (m²/g)	Área superficial acumulada BHJ (m²/g)	Volumen total de poro (cm³/g)	Tamaño promedio de poro (Å)
pCp-tm1	0.6999	0.7567	2.9276	3.287x10 ⁻³	20.572
pCp-tm2	0.7795	0.8698	2.7109	3.040x10 ⁻³	21.033
pCp-tm3	0.2091	1.3388	1.6386	1.981x10 ⁻³	48.352

Todas las muestras de carbón presentan áreas superficiales muy bajas ($< 1 \text{ m}^2/\text{g}$), lo que sugiere que la porosidad en dichas muestras es muy baja. La baja porosidad desarrollada en estas muestras puede deberse a la temperatura empleada en el proceso de pirólisis ($450 \text{ }^\circ\text{C}$), la cual no removió suficiente cantidad de materia volátil. Una porosidad muy baja puede resultar en un mal desempeño de la celda de combustible porque significa una menor cantidad de sitios electroquímicamente activos (ERS) disponibles.

En la Figura 32, se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N_2 de los carbones obtenidos de cáscara de pistache cruda. Las isotermas presentadas son del tipo IV, pero con un discreto ciclo de histéresis, lo cual es indicativo de que existe la presencia de mesoporos y macroporos en cantidades muy pequeñas. Al contar con una cantidad muy limitada de mesoporos, el transporte de especies electroquímicamente activas hacia los ERS es más difícil.

Por otra parte, en casos como este donde las muestras exhiben áreas superficiales muy bajas, el error experimental del método BET es significativo. Por lo tanto, la estimación de áreas superficiales BET no es precisa [79].

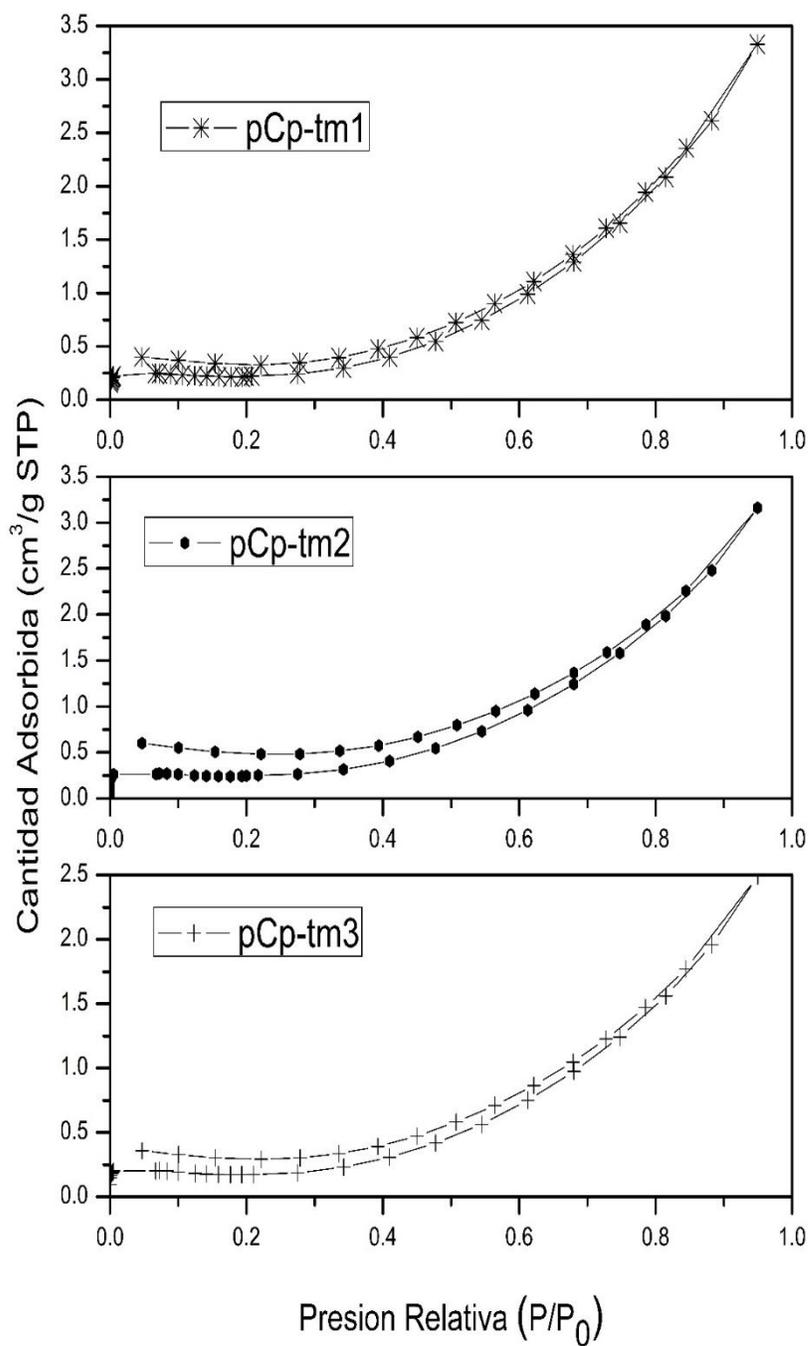


Figura 32. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ de los carbonos obtenidos de cáscara de pistache cruda.

5.1.4 Carbones de cáscara de pistache pre-tratada

En la siguiente tabla se muestra la clave para identificar los carbones obtenidos de cáscara de pistache pretratada con sus respectivos tamaños de partícula:

Tabla XVII. Claves de identificación de las muestras de carbón de cáscara de pistache pre-tratada.

Clave	Significado
pCPc	Carbón de Cáscara de Pistache pretratada con calentamiento convencional
pCPu	Carbón de Cáscara de Pistache pretratada con calentamiento asistido con ultrasonido
tm1	Distribución de tamaño de partícula inicial de 37 μm a 105 μm
tm2	Distribución de tamaño de partícula inicial de 212 μm a 425 μm
tm3	Distribución de tamaño de partícula inicial mayor 850 μm

En la siguiente figura (ver Figura 33) se presentan los resultados de los patrones XRD de los carbones obtenidos de cáscara de pistache pretratada. Los patrones de XRD de los carbones fueron comparados con la carta no. 037-0451 de la *International Centre for Diffraction Data®* (ICDD®) y se determinó que presentan una fase cristalina de Na_2CO_3 conocida como natrita con arreglo

monoclínico. La aparición de dicha fase puede deberse a que la solución de hidróxido de sodio, utilizada en el pretratamiento, al formó carboxilatos y después reaccionó debido incremento de la temperatura formando el carbonato de sodio. El carbonato de sodio es utilizado en algunos casos para mejorar el contacto entre el combustible, el ánodo y electrolito, y así mejorar el desempeño de la celda de combustible, por ejemplo, Hao et. al (2016) lo utilizaron junto con el Li_2CO_3 y el K_2CO_3 para pretratar los precursores de sus combustibles antes de llevar a cabo el proceso de pirólisis [31].

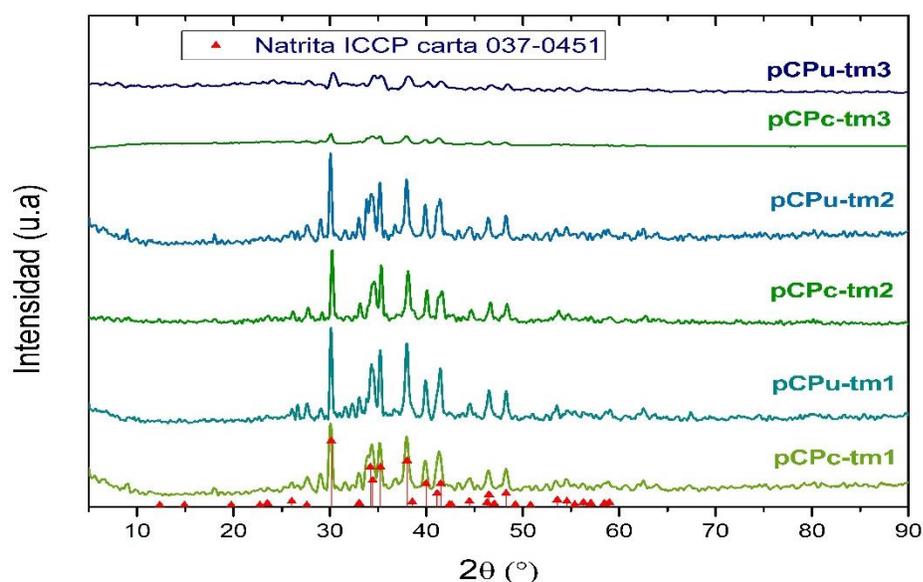


Figura 33. Patrones de difracción de rayos X de los carbones obtenidos de cáscara de pistache pre-tratada.

En las Figuras 31 y 32 se presentan los resultados del análisis termogravimétrico de los carbones obtenidos de la cáscara de pistache pre-tratada. Es posible observar tres eventos de pérdida de masa. El primer evento (marca 1) que termina a los 110°C con una pérdida del 12 al 18% para los

carbones de la serie pCPc y del 10 al 15% para los carbones de la serie pCPu se debe a la humedad adsorbida por el material, la cual es mayor debido a que el Na_2CO_3 es un material higroscópico por lo que tiende a adsorber agua con mayor facilidad. El segundo evento que comienza en los 200°C (marca 2) y termina en los 600°C con una pérdida del 4 al 7% para los carbones de la serie pCPc y del 3 al 8% para los carbones de la serie pCPu se debe a la liberación de alquitranes y a la descomposición de grupos funcionales oxigenados. Finalmente, el tercer evento que comienza en los 700°C (marca 3) con una pérdida del 10 al 35% para los carbones de la serie pCPc y del 10 al 40% para los carbones de la serie pCPu se debe a la descomposición del Na_2CO_3 presente en estos carbones. Esta pérdida de masa que comienza alrededor de los 700°C está relacionada con la reacción entre el carbonato de sodio y el carbono la que puede estar generando Na_2O , CO_2 o CO , esto de acuerdo con lo reportado por Kim et al. [80]. Además, en algunas muestras se observa que la pérdida de masa durante el tercer evento es mayor debido a que la cantidad de masa del carbonato de sodio y carbono están en una relación de masa que favorece la reacción de descomposición del carbonato.

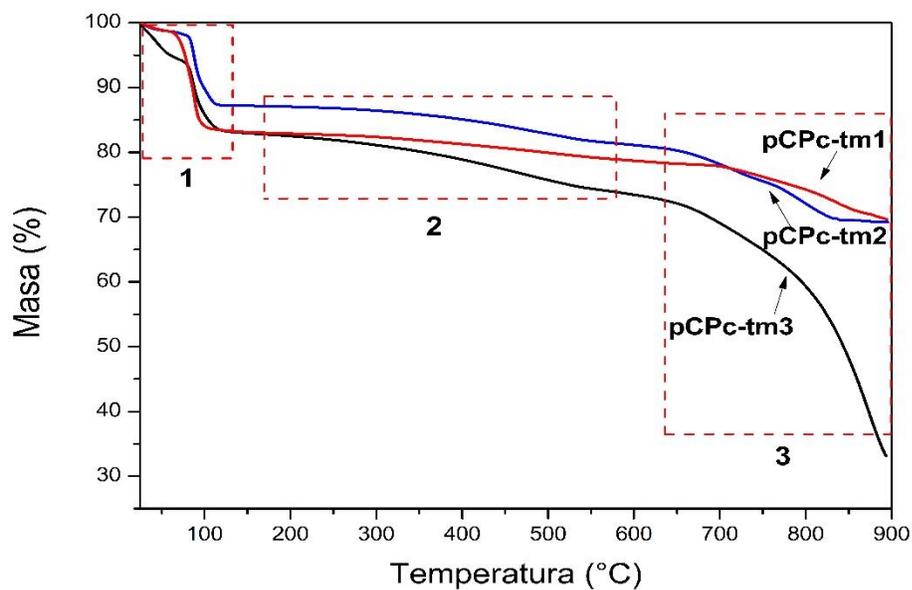


Figura 34. Termograma de los carbones obtenidos de la cáscara de pistache pre-tratada con calentamiento convencional.

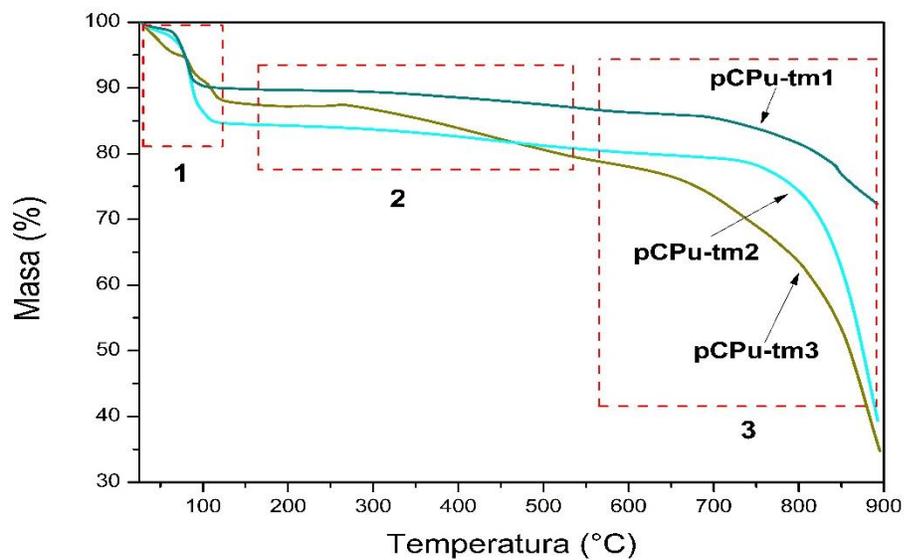


Figura 35. Termograma de los carbones obtenidos de la cáscara de pistache pre-tratada con calentamiento asistido con ultrasonido.

En la Figura 36, se muestran los espectros infrarrojos de los carbones obtenidos de la cáscara de pistache pre-tratada. Los espectros mostrados presentan diferencias muy notables respecto a los espectros de los carbones obtenidos de la cáscara de pistache sin pretratar. Las principales diferencias son: la aparición de la de banda de estiramiento del grupo hidroxilo (-OH) alrededor de los 3400 cm^{-1} , la del estiramiento del enlace C-H alrededor de los 2900 cm^{-1} , la de la señal típica de los carbonatos alrededor de los 1400 cm^{-1} y la intensificación de las bandas de menos del enlace C-H de los 600 a los 900 cm^{-1} .

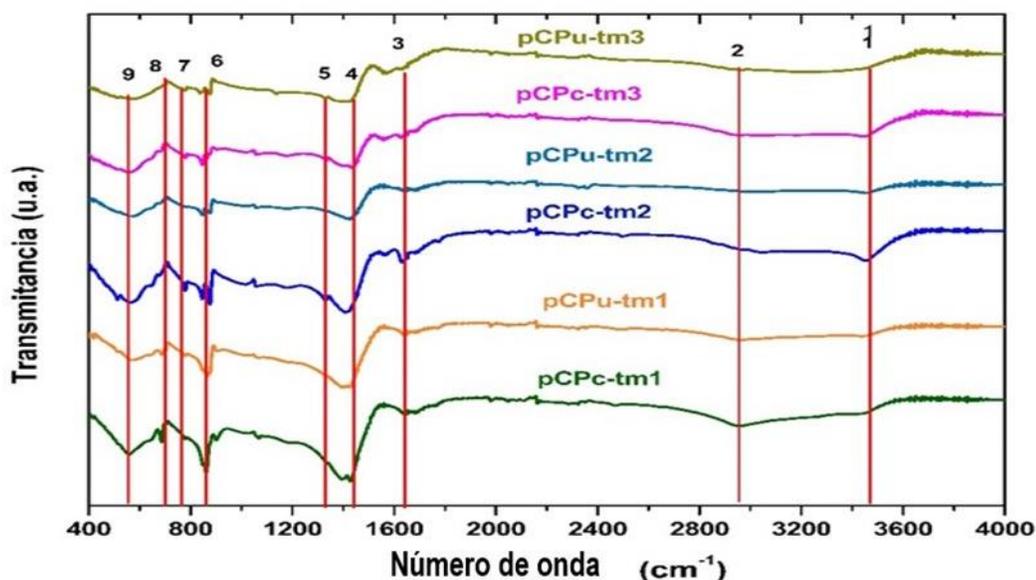


Figura 36. Espectros infrarrojos de los carbones obtenidos de cáscara de pistache pre-tratada.

En los espectros infrarrojos de los carbones obtenidos de cáscara de pistache pre-tratada se observa que todas las muestras presentan las mismas bandas por que se tomará uno de los espectros para una mejor identificación de

las bandas. En la figura 37 (ver siguiente página) se presenta el espectro de la muestra pCPc-tm2. En el espectro se observan la presencia de bandas características de grupos funcionales oxigenados en gran cantidad. La presencia de este tipos de grupos funcionales en la superficie tienen un gran efecto sobre el desempeño de la celda de combustible de carbono directo porque liberan CO y H₂ al descomponerse [81].

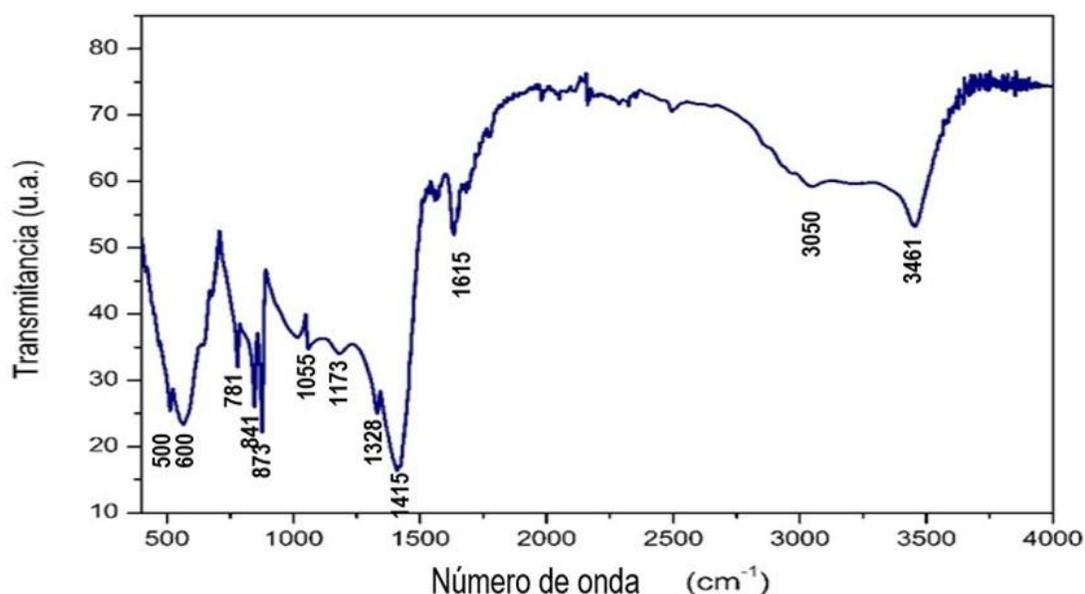


Figura 37. Espectro infrarrojo de la muestra pCPc-tm2.

En la Tabla XVIII, se muestra la asignación de las bandas identificadas en el espectro infrarrojo de las muestras de carbones obtenidos de cáscara de pistache pre-tratada:

Tabla XVIII. Asignación de las bandas para los espectros infrarrojo de la cáscara de pistache pre-tratada.

Banda (cm⁻¹)	Asignación	Referencias
3461	Estiramiento grupo hidroxilo (-OH)	[58]
3050	Estiramiento del enlace C-H del grupo vinilo	[77], [82]
1615	Estiramiento del enlace (C=C)	[62], [63]
1415	Señal típica de carbonatos	[82]
1328	Flexión del enlace (C-O-C)	[77], [82]
1173	Estiramiento del enlace (C-O) en alcoholes secundarios o terciarios	[77], [82]
1055	Vibraciones del grupo hidroxilo (-OH) en fenoles	[77], [82]
600 a 900	Vibraciones de meneo del enlace C-H	[68]
500	Torsión fuera del plano de grupo hidroxilo (-OH)	[60]

En los espectros de estos carbones, se observa una mayor presencia de grupos funcionales oxigenados, así como la presencia de carbonatos, que ya se había detectado previamente mediante la técnica de XRD. La presencia de este

tipo de grupos contribuye a que estos materiales desarrollen una mayor área superficial.

En las micrografías SEM (ver figuras 38-41) de los carbones obtenidos de la cáscara pretratada se observa la formación de estructuras cristalinas en forma de agujas alrededor del carbón, esto es atribuido al Na_2CO_3 adherido a la superficie. Además, estas micrografías confirman los resultados de la técnica de XRD y FTIR, donde ya se había detectado previamente dicha sal.

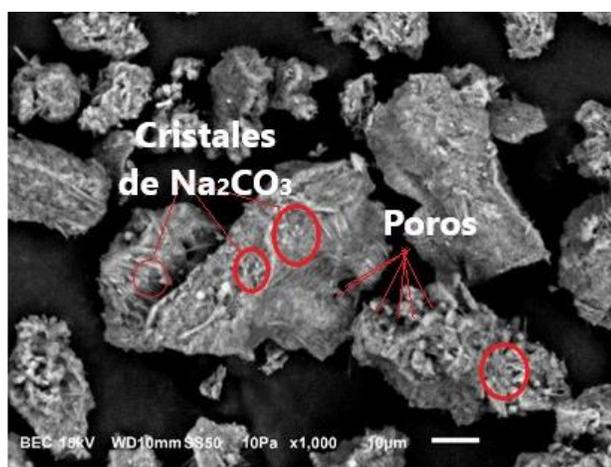


Figura 38. Micrografía SEM de la muestra pCPu-tm1 (x1000).



Figura 39. Micrografía SEM de la muestra pCPc-tm1 (x1000).

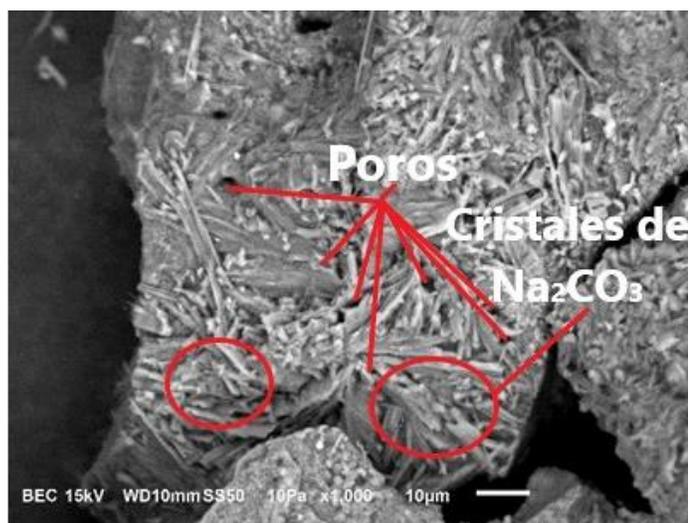


Figura 40. Micrografía SEM de la muestra pCPu-tm2 (x1000).

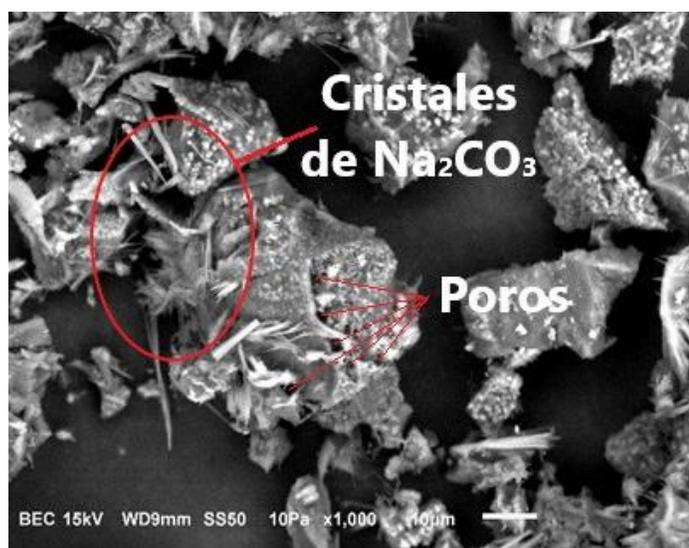


Figura 41. Micrografía SEM de la muestra pCPu-tm3 (x1000).

En la Tabla XIX (ver siguiente página), se presentan los resultados de la composición y rendimiento de los carbones obtenidos de las muestras de pistache pre-tratadas:

Tabla XIX. Resultados del análisis elemental de las muestras de carbones obtenidos de cáscara de pistache pre-tratada.

Muestras	%γ	%C	%H	%N	%O	%S
pCPc-tm1	50.53	22.22	0.89	0.09	71.52	5.28
pCPu-tm1	50.58	21.60	0.46	0.11	74.41	3.42
pCPc-tm2	53.00	23.23	1.30	0.10	72.57	2.80
pCPu-tm2	42.52	28.51	1.60	0.08	66.9	2.91
pCPc-tm3	32.94	37.0	1.79	0.14	57.55	3.52
pCPu-tm3	37.69	39.92	2.38	0.16	56.04	1.50

En los resultados mostrados en la tabla anterior, se observa una disminución en el contenido de carbono de las muestras pre-tratadas, pero también un aumento en el contenido de oxígeno, lo cual se atribuye a la presencia del Na_2CO_3 y a la presencia de más grupos funcionales oxigenados en comparación con los carbones obtenidos de cáscara de cruda. También se observa que el azufre no fue eliminado por completo, lo cual representa un inconveniente debido a que este puede causar la degradación del cermet de Ni-YSZ porque el azufre reacciona fácilmente con el níquel, formando sulfuro de níquel con menor estabilidad térmica [83].

En la Figura 42, se muestran los resultados de la distribución de tamaño de partícula de los carbones obtenidos de la cáscara de pistache pre-tratada mediante la técnica de láser scattering. De acuerdo con los resultados de la técnica de láser scattering todas las muestras tienen un tamaño de partícula

menor a los 250 μm . Además, se observa que alrededor del 70% de las partículas tienen un tamaño menor o igual a los 100 μm .

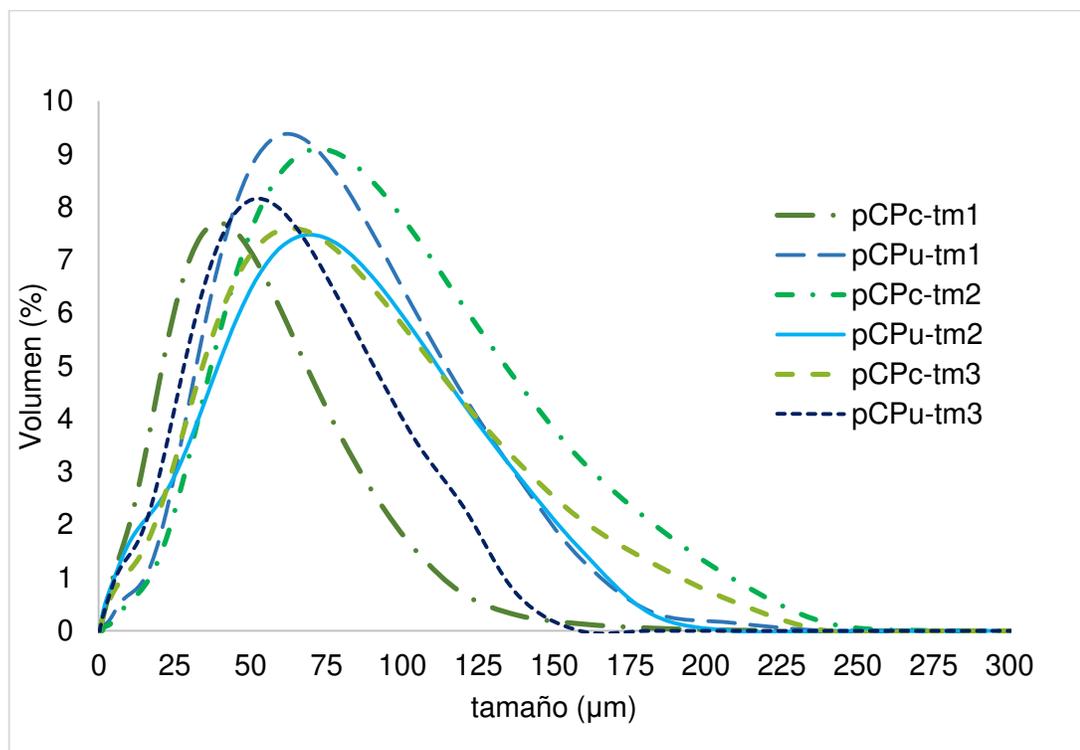


Figura 42. Distribución de tamaño de partícula de los carbones obtenidos de la cáscara de pistache pre-tratada.

En la Tabla XX, se muestran las fracciones en peso de la distribución de tamaño de partícula realizada con los tamices con abertura de malla de 250 y 100 μm respectivamente. Los resultados de la distribución realizada con los tamices, coincide con lo observado con la técnica de láser scattering.

Tabla XX. Distribución de tamaño de partícula realizada con tamices de los carbones obtenidos de cáscara de pistache pre-tratada.

Muestra	$W_{100\ \mu m < p < 250\ \mu m}$	$W_{p < 100\ \mu m}$
pCPc-tm1	0.2801	0.7199
pCPu-tm1	0.3092	0.6908
pCPc-tm2	0.2510	0.7490
pCPu-tm2	0.2935	0.7065
pCPc-tm3	0.2956	0.7044
pCPu-tm3	0.2936	0.7064

Los resultados de la fisisorción de nitrógeno (ver tabla XXI), muestran un claro en el área superficial de las muestras de carbón obtenido de cáscara de pistache pre-tratada de 5 a 10 veces con respecto a aquellas obtenidas de cáscara de pistache cruda. Una mayor área superficial significa mayores sitios electroquímicamente activos (ERS) disponibles y por lo tanto es de esperarse un mayor desempeño electroquímico de la celda de combustible.

Tabla XXI. Propiedades texturales de los carbones obtenidos de cáscara de pistache pre-tratada.

Muestra	Área Superficial BET (m²/g)	Área superficial acumulada BHJ (m²/g)	Volumen total de poro (cm³/g)	Tamaño promedio de poro (Å)
pCPc-tm1	11.3771	11.4226	1.3058x10 ⁻²	45.728
pCPu-tm1	5.6063	6.1748	6.758x10 ⁻³	43.779
pCPc-tm2	7.9783	8.7587	9.335x10 ⁻³	42.631
pCPu-tm2	8.5332	8.7688	1.0434x10 ⁻²	47.598
pCPc-tm3	11.0768	10.1408	1.0771x10 ⁻²	42.486
pCPu-tm3	7.2479	6.9821	7.760x10 ⁻³	44.458

En la siguiente figura se presentan las isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los carbones obtenidos de cáscara de pistache pre-tratada. Las isotermas presentadas claramente son del tipo IV. Las muestras presentan las isotermas típicas de materiales con mesoporos y macroporos, debido a que las curvas presentan un rápido incremento con un ciclo de histéresis en la cantidad adsorbida en la zona intermedia [33], [84]. A diferencia de los carbones obtenidos de cáscara de pistache cruda, estos carbones presentan un ciclo de histéresis más ancho, lo cual significa una mayor cantidad de mesoporos o también llamados poros de transporte.

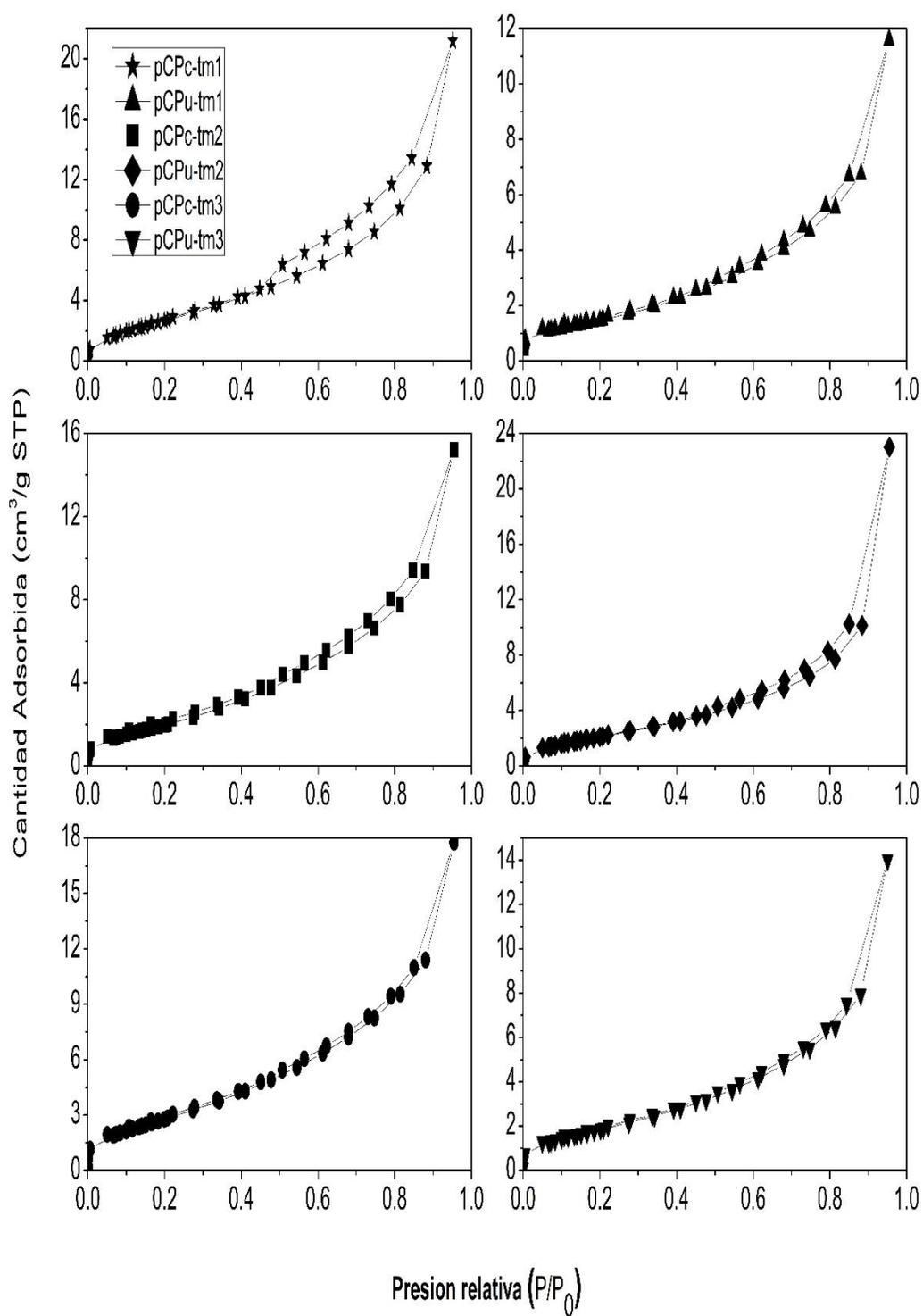


Figura 43. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ de los carbones obtenidos de cáscara de pistache pre-tratada.

5.2 Fabricación y Caracterización de la Celda de Combustible

Para efecto de estudio de la microestructura de las celdas de combustible, primero se realizaron pruebas con las tintas de los electrodos. A continuación, se presenta una tabla con los resultados obtenidos del screen printing de las celdas de combustible:

Tabla XXII. Resultados de las pruebas de screen printing

Pellet	Grosor del pellet (mm)	Número de capas	Grosor de las capas (μm)	Electrodo
1	1.46	2	~14	NiO
2	1.45	4	~25	NiO
3	1.5	2	~15	LSM
4	1.4	4	~28	LSM

De acuerdo con los resultados obtenidos, la cantidad necesaria de capas a aplicar es de cuatro porque así se obtiene un grosor de entre 20 y 30 μm

En la Figura 44, se muestran las micrografías SEM de las capas de NiO y LSM impresas en el electrolito de YSZ. Las capas de NiO presentan una microestructura porosa para permitir el paso de las especies gaseosas. Esto gracias a que el Ni logra reducirse al simular las condiciones de operación de una celda de combustible con el objetivo de que el material se vuelva conductor electrónico, a la vez que es conductor aniónico. En las capas de LSM se

observa también una microestructura porosa. Por lo tanto, la fabricación, aplicación y sinterización de los electrodos fue satisfactoria.

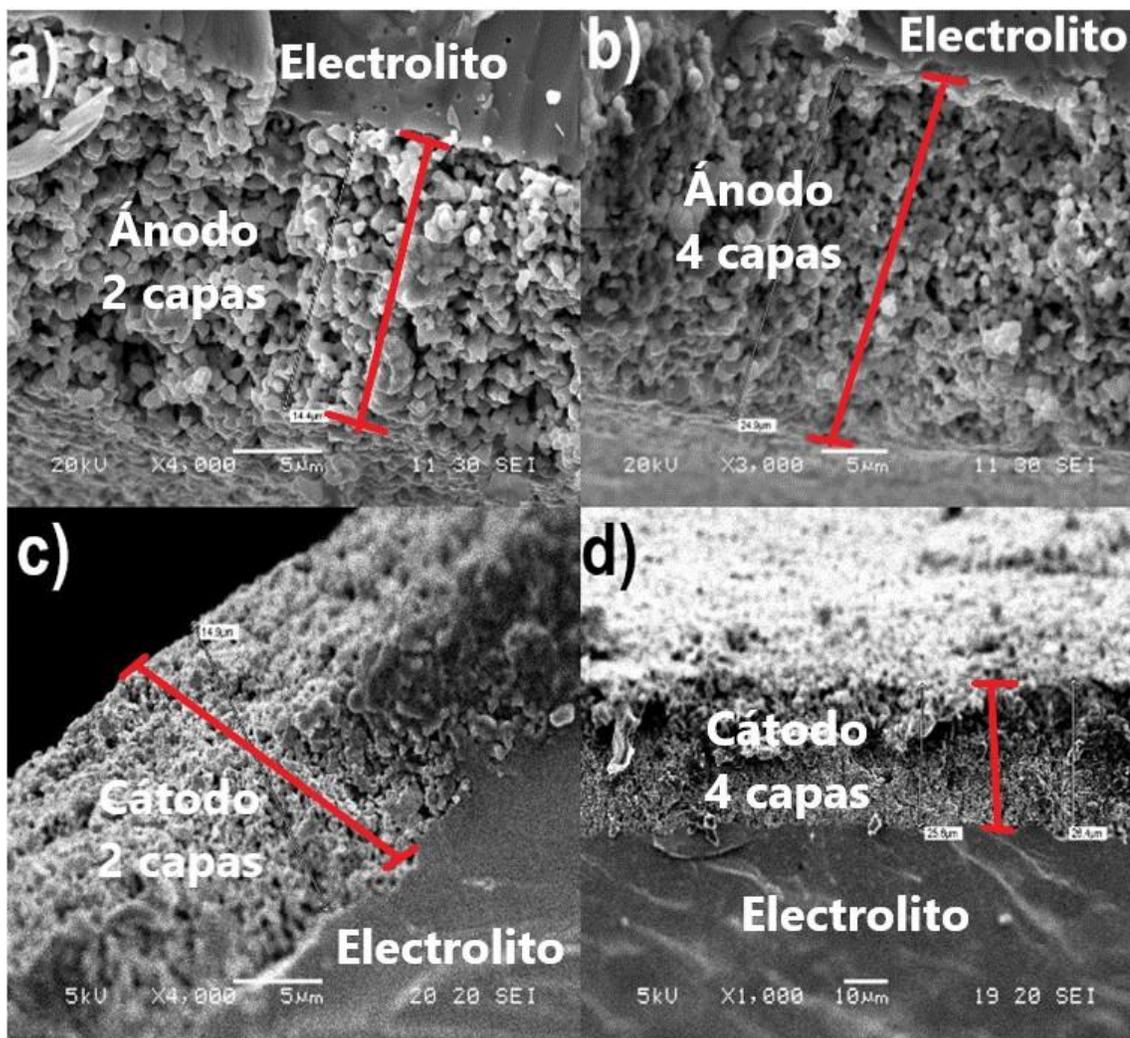


Figura 44. Microestructura de a) Electrolito con dos capas de ánodo NiO, b) Electrolito con cuatro capas de ánodo NiO, c) Electrolito con dos capas de cátodo LSM y d) Electrolito con cuatro capas de cátodo LSM.

5.3 Ensayo electroquímico de la celda de combustible

Las pruebas de desempeño electroquímico se realizaron con celdas de combustibles con un diámetro de 18.5 mm, un grosor promedio de 1.3 mm y un área efectiva de 1.13 cm².

Algunos experimentos fueron realizados adicionando a las muestras de carbón una mezcla de carbonatos eutécticos (62% Li₂CO₃-38% K₂CO₃) en una relación de peso 4:1. Esta relación fue utilizada porque 25% en peso de la mezcla de (Li-K)₂CO₃ con carbón es la indicada para operar en modo HDCFC, esto de acuerdo con lo reportado con Jiang & Irvine en 2011 [85].

En la siguiente tabla se presenta un resumen de los resultados obtenidos de las pruebas electroquímicas que se realizaron con las muestras de la serie tm2. Entre las muestras de carbón obtenido de cáscara pretratada no existe una diferencia al agregar la mezcla de carbonatos debido a que los valores de densidad de corriente y densidad de potencia son prácticamente similares, en algunos casos agregar la mezcla de carbonatos eutécticos perjudica el desempeño electroquímico de la celada. Por otra parte, la muestra de carbón que fue obtenida de cáscara de pistache sin pretratamiento es la tiene un mejor desempeño a la temperatura de operación más elevada.

Tabla XXIII. Resultado del ensayo electroquímico.

Temperatura (°C)	Muestra	OCV (V)	Máxima densidad de corriente (mA/cm ²)	Máxima densidad de potencia (mW/cm ²)
650	pCPc-tm2	1.092	37.4	13.9
	pCPu-tm2	1.076	30.8	11.8
	pCPc-tm2+CO ₃ ⁻²	1.116	37	14.2
	pCPu-tm2+CO ₃ ⁻²	1.085	30.7	11.2
	pCp-tm2	1.034	41.8	11.9
700	pCPc-tm2	1.145	58.1	22.6
	pCPu-tm2	1.222	47.9	16.4
	pCPc-tm2+CO ₃ ⁻²	1.16	38.2	19.1
	pCPu-tm2+CO ₃ ⁻²	1.148	46.2	15.6
	pCp-tm2	1.058	63.7	21.8
750	pCPc-tm2	1.186	70.5	27.8
	pCPu-tm2	1.174	65.5	25.2
	pCPc-tm2+CO ₃ ⁻²	1.185	37.6	17.6
	pCPu-tm2+CO ₃ ⁻²	1.179	20.3	11.6
	pCp-tm2	1.037	68.9	25.6
800	pCPc-tm2	1.225	43.5	18.9
	pCPu-tm2	1.198	38.4	17.6
	pCPc-tm2+CO ₃ ⁻²	1.16	11.6	5
	pCPu-tm2+CO ₃ ⁻²	1.114	11.8	4.4
	pCp-tm2	1.064	97.3	34.5

5.3.1 Análisis de la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

5.3.1.1. Efecto de la temperatura

En la Figura 45, se presenta la gráfica de Nyquist de la muestra de carbón obtenida de cáscara sin pretratamiento. Se observa claramente una disminución de la resistencia óhmica R_o (distancia del eje y a la primera intersección del primer semicírculo) debido a que la conducción de ion O^{2-} en el YSZ es dependiente de la temperatura. También existe una disminución de la resistencia de polarización R_p (término que se obtiene de restar la el término de R_o a la resistencia total) debido a que las cinéticas de reacción que se ven favorecidas a altas temperaturas [33]. Al continuar elevando la temperatura, comienza a tomar relevancia término de polarización de concentración que es un término que está incluido dentro de la resistencia de polarización (semicírculo de mayor tamaño), lo que se produce debido a problemas de difusión y transferencia de masa de las especies que intervienen en las diferentes reacciones que ocurren dentro de la celda de combustible y llega a limitar su desempeño [24]. Estos problemas de difusión y transferencia de masa suceden principalmente debido a que el carbono disponible comienza a agotarse, lo que traduce en una menor cantidad de combustible disponible para reaccionar con el ion O^{2-} y con el CO_2 para producir CO mediante la reacción de Boudouard. Además, otro factor a considerar es la cantidad de cenizas presente en el combustible, que al continuar elevando la temperatura y al consumiéndose el carbono, éstas son las únicas que prevalecen y al no ser electroquímicamente activas no pueden ser utilizadas para generar corriente

eléctrica. Por lo tanto, las cenizas solamente actúan como una resistencia a la transferencia de masa, a la difusión de las especies electroquímicamente activas y al flujo de electrones causando un impacto en el desempeño de la celda de combustible.

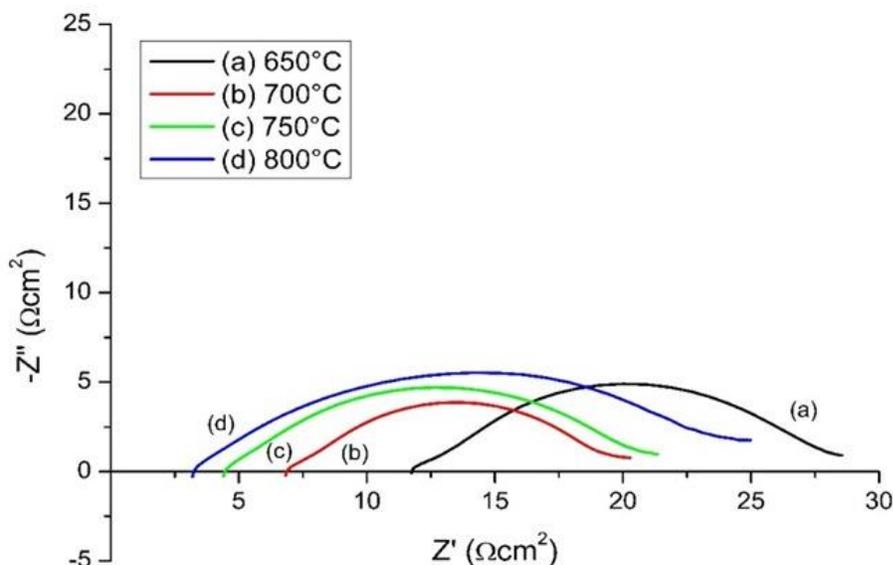


Figura 45. Gráfica de Nyquist de los datos de impedancia obtenidos de la muestra pCp-tm2 a diferentes temperaturas.

5.3.1.2. Efecto del pretratamiento

En la figura 46 y 47, se presentan las gráficas de Nyquist de las muestras de carbón de cáscara de pistache pretratada. Se observa una tendencia similar en la resistencia óhmica y la resistencia de polarización, los cuales tienden a disminuir con el aumento de la temperatura. A diferencia de la muestra de carbón de cáscara de pistache sin pretratamiento, las resistencias de polarización a las diferentes temperaturas son menores y además se distinguen

más claramente los procesos involucrados. Las pruebas realizadas con este tipo de combustible indican que es posible operar a temperaturas de operación menores que en una celda abastecida por combustible sin pretratar. La celda de combustible abastecida con el carbón de cáscara de pistache pretratada se comporta de manera similar a una celada operando en modo HDCFC, es decir como si estuviese operando con un electrolito binario (electrolito de óxido sólido y mezcla de carbonatos eutécticos). Este comportamiento se debe a la presencia del Na_2CO_3 que contribuye aportando iones CO_3^{2-} que reaccionan directamente con el carbono y además se descompone conforme se incrementa la temperatura generando ion O^{2-} que también reacciona generando electrones. Por lo tanto, es muy probable que la oxidación del carbono no está ocurriendo solamente en el ánodo de Ni [86].

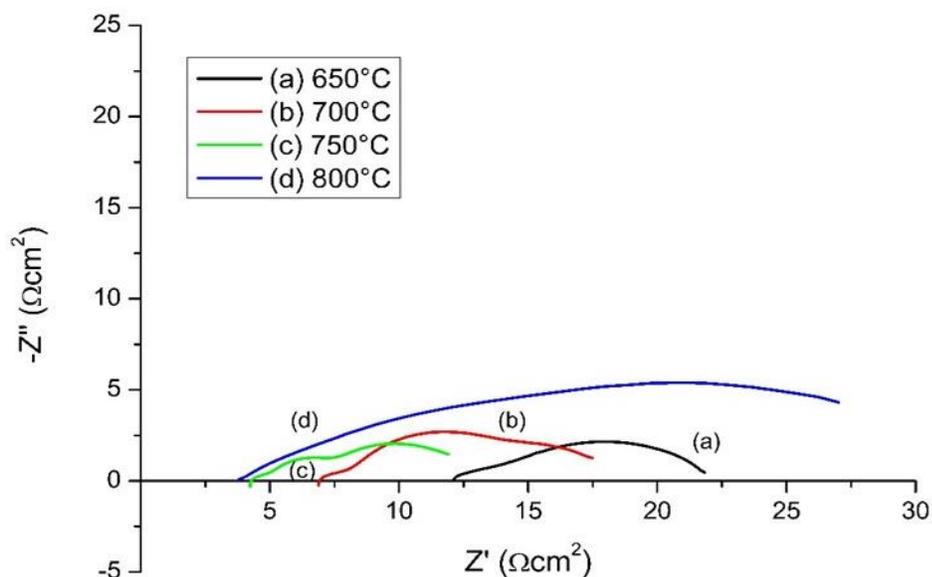


Figura 46. Gráfica de Nyquist de los datos de impedancia obtenidos para la muestra pCPC-tm2 a diferentes temperaturas.

Los datos de impedancia de la muestra pCPu-tm2 (ver figura 47), muestran que la resistencia de polarización para una temperatura dada es menor que la de la muestra pCPc-tm2 para la misma temperatura. Todo indica que el pretratamiento con ultrasonido generó condiciones para que la resistencia en el sistema sea menor que la obtenida con la muestra sometida al pretratamiento convencional. Esto está relacionado con las propiedades de la muestra pCPu-tm2 la cual tiene una mayor área superficial, porosidad y contenido de carbono que la muestra pCPc-tm2. La combinación de estas propiedades facilita la difusión y transporte de las especies electroquímicamente lo que resulta en una contribución menor de la resistencia de concentración a la resistencia polarización. Por lo tanto, al tener una menor resistencia de polarización, es posible operar a una temperatura menor.

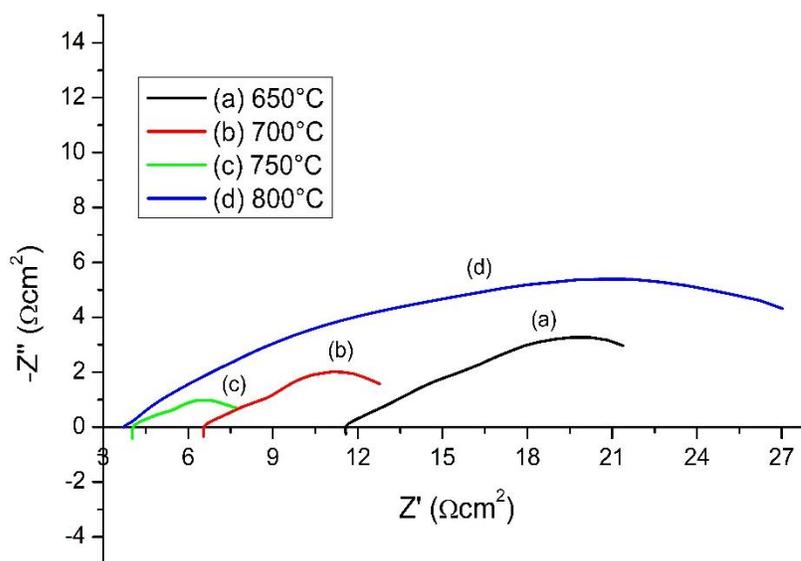


Figura 47. Gráfica de Nyquist de los datos de impedancia obtenidos para la muestra pCPu-tm2 a diferentes temperaturas.

5.3.1.3. Efecto de la adición de la mezcla de carbonatos eutécticos

En las siguientes figuras se presentan las gráficas de Nyquist de las muestras de carbón de cáscara de pistache pretratada con mezcla de carbonatos eutécticos (62% Li_2CO_3 -38% K_2CO_3). En los resultados obtenidos, se observa que la adición de la mezcla de carbonatos eutécticos no trae consigo un beneficio, sino al contrario, ya que resulta evidente que impacta de manera negativa el desempeño electroquímico porque a menores temperaturas los valores de resistencia de polarización son similares a los presentados por estas mismas muestras sin adicionar la mezcla de carbonatos, mientras que al incrementar la temperatura dichos valores de resistencia de polarización tienden a incrementar considerablemente debido a la contribución de la resistencia de concentración. Este fenómeno se observó más claramente cuando se trabajó a 750°C y 800 °C debido a que a estas temperaturas los carbonatos se están descomponiendo, anudo a que la cantidad de estos es considerable y generan especies que dificultan la transferencia de masa. Los resultados obtenidos son consistentes con lo reportado por Jiang & Irvine [85], indican que al incrementar la concentración más allá del 50 % mol la resistencia de polarización aumenta drásticamente. Por lo tanto, es muy probable que en estas pruebas la cantidad total de carbonatos (mezcla eutéctica + Na_2CO_3) se encuentre por encima del 50% mol, lo que explica los altos valores de resistencia polarización obtenidos a 750°C y 800 °C.

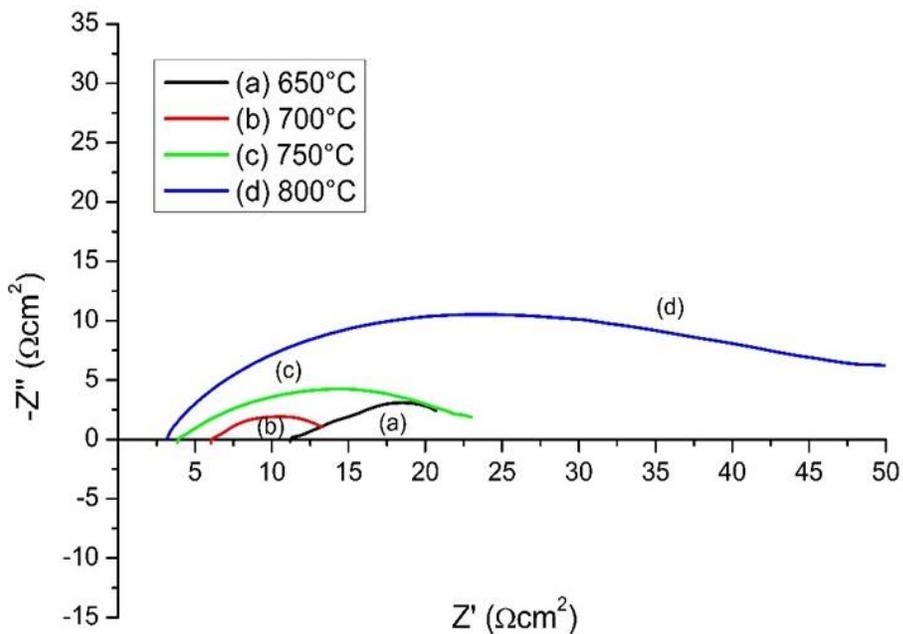


Figura 48. Gráfica de Nyquist de los datos de impedancia obtenidos las muestra pCPc-tm2 con mezcla de carbonatos eutécticos a diferentes temperaturas.

Entre las muestras a las que se les adicionó la mezcla de carbonatos eutéctica, la muestra pCPc-tm2 es la que presenta menores valores de resistencia de polarización en todas las temperaturas a las que se realizaron las mediciones de impedancia. Sin embargo, como se ha mencionado antes, no es recomendable adicionar la mezcla de carbonatos a estas muestras de carbón que fueron obtenidas de cáscara de pistache pretratada.

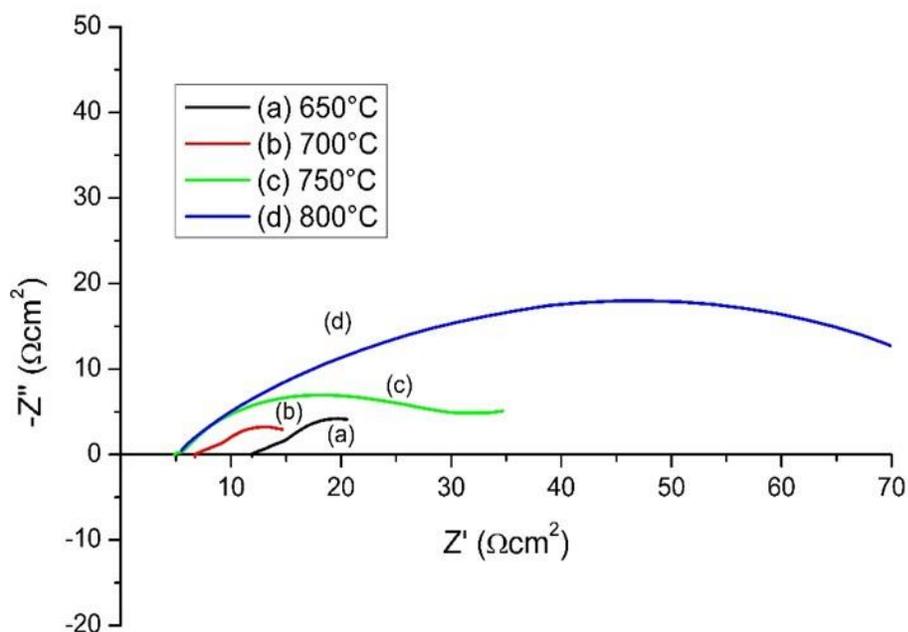


Figura 49. Gráfica de Nyquist de los datos de impedancia obtenidos las muestra pCPU-tm2 con mezcla de carbonatos eutécticos a diferentes temperaturas.

5.3.2 Desempeño electroquímico de los combustibles

En la Figura 50, se muestran las curvas V-P-I obtenidas del ensayo electroquímico de las muestras empleadas como combustible en las DCFC fabricadas. Diferentes OCV y caídas de voltaje asociados a diversos fenómenos se pueden apreciar a las diferentes temperaturas de operación:

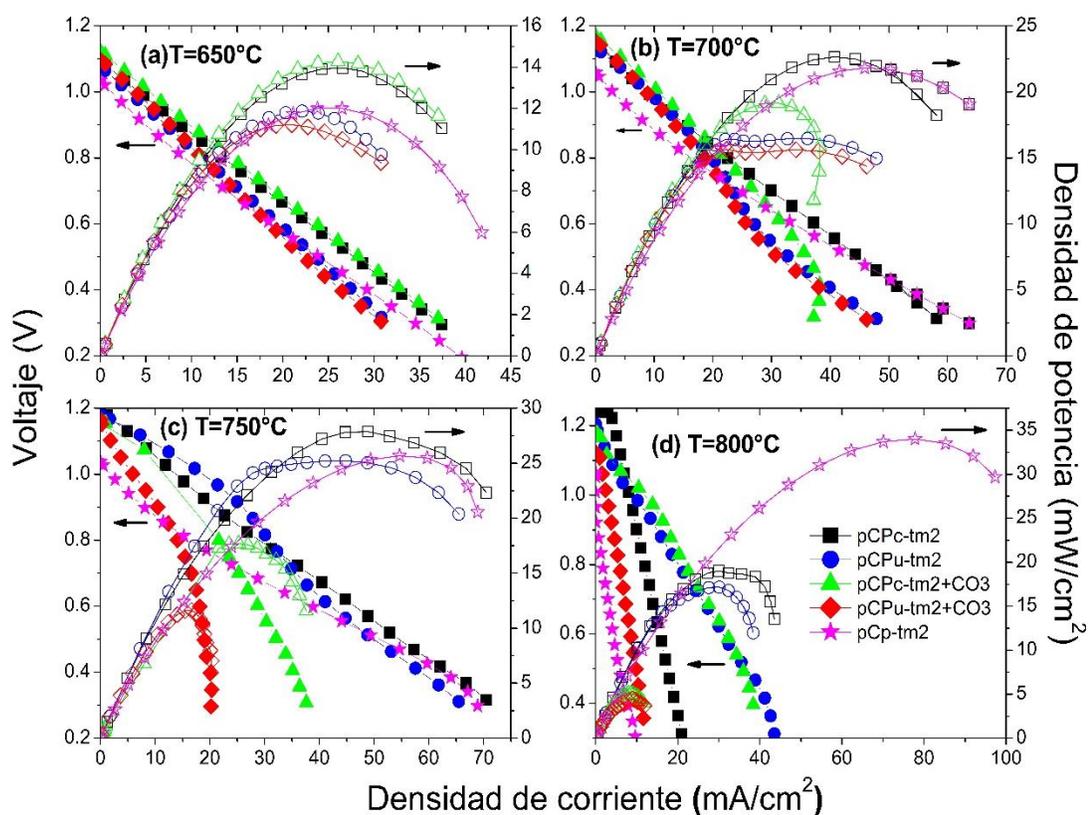


Figura 50. Ensayo electroquímico de las diferentes muestras de la serie tm2 a una temperatura de operación de (a) 650 °C, (b) 700 °C, (c) 750°C y (d) 800 °C.

En la Figura 50, se observa que las muestras pCpC-tm2, pCp-tm2y pCPu-tm2 son las que presentan los mejores desempeños electroquímicos con densidades de potencia de 27.8, 25.6 y 25.2 mW/cm^2 a la temperatura de 750 °C respectivamente debido a que presentan las densidades de potencia más elevadas. La muestra de carbón de cáscara de pistache sin pretratamiento pCp-tm2 presenta el valor de densidad de potencia más elevado a la temperatura de 800 °C. Las diferencias de OCV observadas se deben principalmente a las propiedades de los carbones utilizados como combustible, a la evolución de la concentración de las especies que se producen y consumen, etc. [31]. Estas

diferencias observadas en el OCV se deben a la liberación de volátiles en los carbones obtenidos de cáscara de pistache cruda, a la presencia del Na_2CO_3 en los carbones de cáscara de pistache pretratada que se descompone en Na_2O de manera similar al Li_2CO_3 que se descompone en Li_2O [86].

En las gráficas de desempeño electroquímico (ver Figura 50), se observan caídas de voltaje que varían en función de la temperatura y que se les atribuye a diferentes procesos que ocurren en las diferentes regiones de densidad de corriente. En todas las curvas V-I de todas las muestras probadas, pueden ser observados dichos fenómenos. En las curvas V-I obtenidas a 650°C solamente se puede observar una caída de voltaje lineal lo cual se le atribuye a la polarización de activación. En las curvas V-I obtenidas a 700 y 750°C , tres caídas de voltajes se pueden identificar por los cambios de pendiente, la primera en la región de densidad de corriente baja se le atribuye a la polarización de activación, la segunda es debido a la polarización óhmica y finalmente la tercera en la región de densidad de corriente alta que se atribuye a la polarización de concentración. En las curvas V-I obtenidas a 800°C predomina la caída de voltaje debido a la polarización de concentración. La polarización de concentración es el fenómeno que predomina en este tipo de dispositivos principalmente por las altas temperaturas de operación porque bajo estas condiciones, el electrolito se vuelve más activo por lo que la resistencia óhmica disminuye y también porque ya existe una evolución en la concentración de las especies químicas involucradas en las reacciones que suceden al interior.

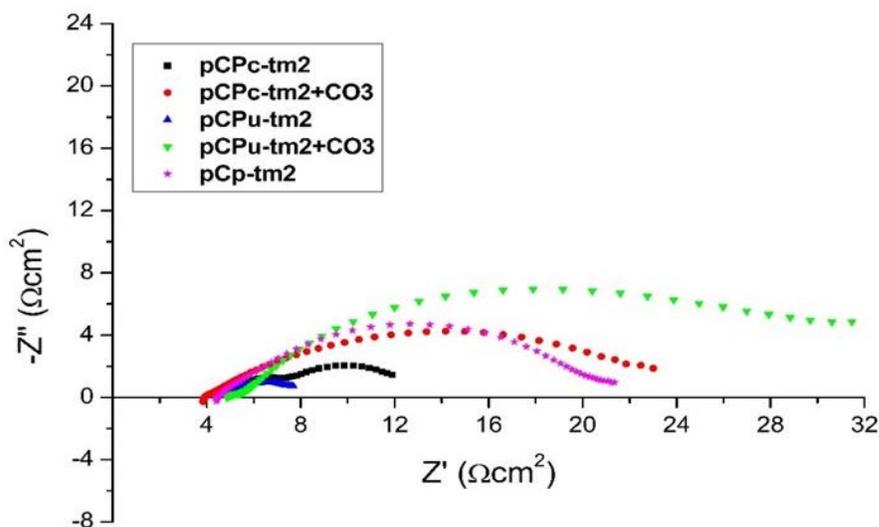


Figura 51. Gráficas de Nyquist de las diferentes muestras probadas a una temperatura de 750 °C.

Es evidente que el mejor desempeño electroquímico se obtuvo a la temperatura de 750 °C. A esta temperatura, de los combustibles probados el que mejores resultados tiene es la muestra pCPu-tm2 porque, aunque tuvo una densidad de potencia relativamente menor que otras muestras, presenta valores de resistencia menores que los demás combustibles (ver Figura 51). Este mejor desempeño se debe principalmente a la presencia del Na_2CO_3 que funciona como un segundo electrolito y mejora el contacto entre las fases involucradas. Además, otro factor que interviene son las características fisicoquímicas de este material, entre las que se puede destacar la mayor área superficial respecto a los otros materiales, una mayor cantidad de grupos funcionales oxigenados y un mayor grado de descomposición térmica.

CAPITULO 6

CONCLUSIONES

Se logró obtener un material carbonoso, a partir de una biomasa pretratada, con mayor área superficial y descomposición térmica comparado con carbón de cáscara de pistache sin pre-tratar, que le permiten aplicarlo en una celda de combustible tipo DCFC operando a una temperatura menor y con un mejor desempeño electroquímico sin la necesidad de adicionar una mezcla de carbonatos eutécticos. Por lo tanto, se cumple la hipótesis planteada.

Se caracterizaron los materiales utilizados como precursores de combustibles, cáscara de pistache pretratada y cruda, los cuales presentaron características como poder pirolizar desde los 400 °C y buen contenido de carbono de entre el 24 y 45% de la masa total, deseables para producir carbón que pueda ser utilizado como fuente de abastecimiento en una celda de combustible tipo DCFC.

Se obtuvieron y caracterizaron carbones de cáscara de pistache cruda y pretratada con características fisicoquímicas, que permiten utilizarlos como fuente de abastecimiento en una celda de combustible tipo DCFC, como estructura cristalina amorfa, alto grado de descomposición térmica, una gran cantidad de grupos funcionales oxigenados como hidroxilos, carbonilos y

carboxílicos y en el caso de los carbones de muestras pretratadas valores de área superficial de 5.6 a 11.4 m²/g y volúmenes de poro hasta de 1.3x10⁻² cm³/g, así como la presencia de cristales de Na₂CO₃ que actuaron como un electrolito secundario.

Se logró la fabricación de celdas de combustible tipo botón soportadas en el electrolito, utilizando NiO como ánodo, YSZ como electrolito y LSM como cátodo. Las celdas fabricadas presentaron una microestructura porosa en el ánodo de NiO-YSZ y el cátodo de LSM-YSZ con grosores de entre 24 y 30 μm y una densa en el electrolito de YSZ como se observa en las micrografías SEM realizadas.

Se construyeron las curvas V-P-I y de impedancia a partir de los datos obtenidos de los ensayos electroquímicos logrando obtener valores de densidad de potencia de 27.8 y 25.2 mW/cm² y valores de resistencia total de 13 y 9 Ωcm² para las muestras pCPc-tm2 y pCPu-tm2 a una temperatura de 750°C. El mejor desempeño electroquímico que presentaron estas muestras se le atribuye a una mayor área superficial, mayor porosidad, mayor cantidad de grupos funcionales oxigenados, mayor grado de descomposición térmica y que tienen una cantidad de cristales de Na₂CO₃ adheridos a su superficie.

La investigación realizada en este proyecto de tesis demuestra que este tipo de dispositivos puede abastecerse con una amplia gama de materiales que pueden servir de combustible. Además, es posible generar electricidad de manera constante, a diferencia de otro tipo de dispositivos como las baterías, si se mantiene un abastecimiento ininterrumpido de combustible. Esta es la

principal ventaja de este tipo de dispositivos frente a las baterías y acumuladores que se utilizan en la actualidad. Sin embargo, aún se requiere abundar más en este tipo de tecnología para que todo su potencial pueda ser aprovechado, y de este manera poder implementar un sistema que pueda sustituir los actuales sistemas de generación de energía, basados en el uso de recursos no renovables, para abrir paso a un desarrollo sustentable.

RECOMENDACIONES

Trabajos futuros:

Estudio de estabilidad del dispositivo utilizando el mejor de los combustibles probados, utilizando las condiciones donde se obtuvo el mejor desempeño electroquímico, para determinar por cuanto tiempo el dispositivo es capaz de entregar electricidad antes de tener que abastecerlo de nuevo.

Probar diferentes residuos de biomásas, especialmente aquellos sin algún uso particular y que representan un problema ambiental, como potenciales combustibles para abastecer este tipo de dispositivos.

Implementación de otros componentes para la celda (electrodos y electrolito) con mejores características y desempeño que los utilizados comúnmente. También la implementación de técnicas alternativas para la fabricación de celdas de combustibles.

Implementación de otros agentes químicos y técnicas a los pre-tratamientos para obtener materiales con mejores características para ser empleados como combustibles y de esta manera obtener mejores desempeños electroquímicos.

Probar diferentes parámetros en los pretratamientos como razón de impregnación, tiempo, diferentes temperaturas y condiciones para la pirolisis como temperatura, tiempo de residencia, etc.

Probar materiales con técnicas y métodos para la activación del carbón para aumentar de manera considerable el área superficial de dichos carbones para posteriormente realizar los ensayos electroquímicos.

Realizar modelado y simulación de estos dispositivos para tratar de develar los procesos involucrados y su contribución en el desempeño electroquímico de las celdas de combustible.

Desarrollo de un sistema de alimentación automatizado para el abastecimiento del combustible para desarrollar una celda de combustible de carbono directo que opere de manera continua.

Implementación de este tipo de dispositivos a escala piloto combinados con otros sistemas de generación de energía para aumentar su eficiencia.

REFERENCIAS

- [1] T. M. Gür, "Critical review of carbon conversion in 'carbon fuel cells,'" *Chem. Rev.*, vol. 113, no. 8, pp. 6179–6206, 2013.
- [2] A. D. L. I. S. E. AIE-EEUU, "Annual Energy Outlook 2009, With Projections to 2030," *Outlook*, vol. 0383, no. March, p. 221, 2009.
- [3] MIT, *The Future of Coal, Options for a Carbon-Constrained World*\nAn Interdisciplinary MIT Study. 2007.
- [4] N. E. Policy, "Research and Development to Support National Energy Policy," no. June, 2007.
- [5] WEO/IEA, "World Energy Outlook 2016," 2016.
- [6] A. C. Rady, S. Giddey, S. P. S. Badwal, B. P. Ladewig, and S. Bhattacharya, "Review of fuels for direct carbon fuel cells," *Energy and Fuels*, vol. 26, no. 3, pp. 1471–1488, 2012.
- [7] L. Carrette, K. A. Friedrich, and U. Stimming, "Fuel Cells: Principles, Types, Fuels, and Applications," *ChemPhysChem*, vol. 1, no. 4, pp. 162–193, 2000.
- [8] S. Giddey, S. P. S. Badwal, A. Kulkarni, and C. Munnings, "A comprehensive review of direct carbon fuel cell technology," *Prog. Energy*

- Combust. Sci.*, vol. 38, no. 3, pp. 360–399, 2012.
- [9] G. Kaur, *Solid oxide fuel cell components: Interfacial compatibility of SOFC glass seals*. 2015.
- [10] T. M. Gür, “Mechanistic Modes for Solid Carbon Conversion in High Temperature Fuel Cells,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 5, p. B751, 2010.
- [11] T. M. Gür and T. M. Gür, “Utilization Modes for Solid Carbon Conversion in Fuel Cells,” *Mater. Sci.*, vol. 25, no. 2, pp. 1099–1108, 2009.
- [12] N. J. Cherepy, R. Krueger, K. J. Fiet, a F. Jankowski, and J. F. Cooper, “Direct conversion of carbon fuels in a molten carbonate fuel cell,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, pp. A80–A87, 2005.
- [13] X. Li, Z. Zhu, R. De Marco, J. Bradley, and A. Dicks, “Carbon nanofibers synthesized by catalytic decomposition of methane and their electrochemical performance in a direct carbon fuel cell,” *Energy and Fuels*, vol. 23, no. 7, pp. 3721–3731, 2009.
- [14] C. Li, Y. Shi, and N. Cai, “Performance improvement of direct carbon fuel cell by introducing catalytic gasification process,” *J. Power Sources*, vol. 195, no. 15, pp. 4660–4666, 2010.
- [15] X. Li, Z. Zhu, R. De Marco, J. Bradley, and A. Dicks, “Evaluation of raw coals as fuels for direct carbon fuel cells,” *J. Power Sources*, vol. 195, no. 13, pp. 4051–4058, 2010.

- [16] K. Y. Foo and B. H. Hameed, "Preparation and characterization of activated carbon from pistachio nut shells via microwave-induced chemical activation," *Biomass and Bioenergy*, vol. 35, no. 7, pp. 3257–3261, 2011.
- [17] A. Taghizadeh-Alisaraei, H. A. Assar, B. Ghobadian, and A. Motevali, "Potential of biofuel production from pistachio waste in Iran," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 72, no. September 2018, pp. 510–522, 2017.
- [18] USDA, "Tree Nuts: World Markets and Trade," *Usda*, pp. 7–12, 2013.
- [19] William W. Jacques, "Method of converting potential energy of Carbon into electrical energy," vol. 11, no. 555, pp. 0–3, 1896.
- [20] S. L. Jain, J. Barry Lakeman, K. D. Pointon, R. Marshall, and J. T. S. Irvine, "Electrochemical performance of a hybrid direct carbon fuel cell powered by pyrolysed MDF," *Energy Environ. Sci.*, vol. 2, no. 6, p. 687, 2009.
- [21] J. Jewulski, M. Skrzypkiewicz, M. Struzik, and I. Lubarska-Radziejewska, "Lignite as a fuel for direct carbon solid oxide fuel cell," *EFC 2013 - Proc. 5th Eur. Fuel Cell Piero Lunghi Conf.*, vol. 39, no. 36, pp. 341–342, 2013.
- [22] S. Y. Ahn *et al.*, "Utilization of wood biomass char in a direct carbon fuel cell (DCFC) system," *Appl. Energy*, vol. 105, pp. 207–216, 2013.
- [23] S. H. Lim, S. T. Yong, C. W. Ooi, S. P. Chai, V. Doshi, and W. R. W. Daud, "Pyrolysis of Palm waste for the application of direct carbon fuel cell," *Energy Procedia*, vol. 61, pp. 878–881, 2014.

- [24] J. Yu, Y. Zhao, and Y. Li, "Utilization of corn cob biochar in a direct carbon fuel cell," *J. Power Sources*, vol. 270, pp. 312–317, 2014.
- [25] A. C. Rady, S. Giddey, A. Kulkarni, S. P. S. Badwal, S. Bhattacharya, and B. P. Ladewig, "Direct carbon fuel cell operation on brown coal," *Appl. Energy*, vol. 120, pp. 56–64, 2014.
- [26] C. G. Lee and W. K. Kim, "Oxidation of ash-free coal in a direct carbon fuel cell," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 15, pp. 5475–5481, 2014.
- [27] C. Munnings, A. Kulkarni, S. Giddey, and S. P. S. Badwal, "Biomass to power conversion in a direct carbon fuel cell," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 23, pp. 12377–12385, 2014.
- [28] H. Jang, J. D. Ocon, S. Lee, J. K. Lee, and J. Lee, "Direct power generation from waste coffee grounds in a biomass fuel cell," *J. Power Sources*, vol. 296, no. November, pp. 433–439, 2015.
- [29] A. Elleuch, K. Halouani, and Y. Li, "Investigation of chemical and electrochemical reactions mechanisms in a direct carbon fuel cell using olive wood charcoal as sustainable fuel," *J. Power Sources*, vol. 281, no. Investigation of chemical and electrochemical reactions mechanisms in a direct carbon fuel cell using olive wood charcoal as sustainable fuel, pp. 350–361, 2015.
- [30] M. Konsolakis, N. Kaklidis, G. E. Marnellos, D. Zaharaki, and K. Komnitsas, "Assessment of biochar as feedstock in a direct carbon solid oxide fuel cell," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 90, pp. 73399–73409, 2015.

- [31] W. Hao and Y. Mi, "Evaluation of waste paper as a source of carbon fuel for hybrid direct carbon fuel cells," *Energy*, vol. 107, pp. 122–130, 2016.
- [32] Q. Zhou *et al.*, "Electricity generation from corn cob char through a direct carbon solid oxide fuel cell," *Biomass and Bioenergy*, vol. 91, pp. 250–258, 2016.
- [33] S. Li, W. Pan, S. Wang, X. Meng, C. Jiang, and J. T. S. Irvine, "Electrochemical performance of different carbon fuels on a hybrid direct carbon fuel cell," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 25, pp. 16279–16287, 2017.
- [34] Z. He, Z. Wang, Z. Zhao, S. Yi, J. Mu, and X. Wang, "Influence of ultrasound pretreatment on wood physiochemical structure," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 34, pp. 136–141, 2017.
- [35] N. M. Mubarak, A. Kundu, J. N. Sahu, E. C. Abdullah, and N. S. Jayakumar, "Synthesis of palm oil empty fruit bunch magnetic pyrolytic char impregnating with FeCl₃ by microwave heating technique," *Biomass and Bioenergy*, vol. 61, pp. 265–275, 2014.
- [36] M. Tripathi, J. N. Sahu, P. Ganesan, and T. K. Dey, "Effect of temperature on dielectric properties and penetration depth of oil palm shell (OPS) and OPS char synthesized by microwave pyrolysis of OPS," *Fuel*, vol. 153, pp. 257–266, 2015.
- [37] H. S. Choi, Y. S. Choi, and H. C. Park, "Fast pyrolysis characteristics of lignocellulosic biomass with varying reaction conditions," *Renew. Energy*,

vol. 42, pp. 131–135, 2012.

- [38] A. E. Pütün, A. Özean, and E. Pütün, “Pyrolysis of hazelnut shells in a fixed-bed tubular reactor: Yields and structural analysis of bio-oil,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 52, no. 1, pp. 33–49, 1999.
- [39] M. Ayllón, M. Aznar, J. L. Sánchez, G. Gea, and J. Arauzo, “Influence of temperature and heating rate on the fixed bed pyrolysis of meat and bone meal,” *Chem. Eng. J.*, vol. 121, no. 2–3, pp. 85–96, 2006.
- [40] J. M. Encinar, F. J. Beltrán, A. Bernalte, A. Ramiro, and J. F. González, “Pyrolysis of two agricultural residues: Olive and grape bagasse. Influence of particle size and temperature,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 11, no. 5, pp. 397–409, 1996.
- [41] H. J. Park, Y. K. Park, and J. S. Kim, “Influence of reaction conditions and the char separation system on the production of bio-oil from radiata pine sawdust by fast pyrolysis,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 89, no. 8, pp. 797–802, 2008.
- [42] A. E. Pütün, E. Apaydin, and E. Pütün, “Bio-oil production from pyrolysis and steam pyrolysis of soybean-cake: Product yields and composition,” *Energy*, vol. 27, no. 7, pp. 703–713, 2002.
- [43] A. Fuente-Cuesta, C. Jiang, A. Arenillas, and J. T. S. Irvine, “Role of coal characteristics in the electrochemical behaviour of hybrid direct carbon fuel cells,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 9, pp. 2868–2880, 2016.
- [44] C. Jiang, J. Ma, A. D. Bonaccorso, and J. T. S. Irvine, “Demonstration of

- high power, direct conversion of waste-derived carbon in a hybrid direct carbon fuel cell,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 5, p. 6973, 2012.
- [45] B. Focher, M. T. Palma, M. Canetti, G. Torri, C. Cosentino, and G. Gastaldi, “Structural differences between non-wood plant celluloses: Evidence from solid state NMR, vibrational spectroscopy and X-ray diffractometry,” *Ind. Crops Prod.*, 2001.
- [46] K. Wang, J. X. Jiang, F. Xu, and R. C. Sun, “Influence of steaming explosion time on the physic-chemical properties of cellulose from Lespedeza stalks (*Lespedeza crytobotrya*),” *Bioresour. Technol.*, 2009.
- [47] K. Wang, J. X. Jiang, F. Xu, and R. C. Sun, “Influence of steaming pressure on steam explosion pretreatment of Lespedeza stalks (*Lespedeza crytobotrya*): Part 1. Characteristics of degraded cellulose.,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 94, no. 9, pp. 1379–1388, 2009.
- [48] S. Naik, V. V Goud, P. K. Rout, K. Jacobson, and A. K. Dalai, “Characterization of Canadian biomass for alternative renewable biofuel,” *Renew. Energy*, vol. 35, no. 8, pp. 1624–1631, 2010.
- [49] M. S. Jahan and S. P. Mun, “Studies on the macromolecular components of nonwood available in Bangladesh,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 30, no. 3, pp. 344–350, 2009.
- [50] M. Wada, J. Sugiyama, and T. Okano, “Native celluloses on the basis of two crystalline phase ($I\alpha/I\beta$) system,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 49, no. 8, pp. 1491–1496, Oct. 2018.

- [51] A. C. Lua, T. Yang, and J. Guo, "Effects of pyrolysis conditions on the properties of activated carbons prepared from pistachio-nut shells," *li*, vol. 72, no. 2, pp. 279–287, 2004.
- [52] D. Vamvuka and S. Sfakiotakis, "Effects of heating rate and water leaching of perennial energy crops on pyrolysis characteristics and kinetics," *Renew. Energy*, vol. 36, no. 9, pp. 2433–2439, 2011.
- [53] C. Ververis, K. Georghiou, N. Christodoulakis, P. Santas, and R. Santas, "Fiber dimensions, lignin and cellulose content of various plant materials and their suitability for paper production," *Ind. Crops Prod.*, vol. 19, no. 3, pp. 245–254, 2004.
- [54] J. M. Encinar, J. F. González, and J. Gonzáles, "Fixed-bed pyrolysis of *Cynara cardunculus* L. Product yields and compositions J.M.," *Fuel Process. Technol.*, vol. 68, pp. 209–222, 2000.
- [55] M. Tripathi, J. N. Sahu, and P. Ganesan, "Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 55, pp. 467–481, 2016.
- [56] R. B. Lima, R. Raza, H. Qin, J. Li, M. E. Lindström, and B. Zhu, "Direct lignin fuel cell for power generation," *RSC Adv.*, vol. 3, no. 15, p. 5083, 2013.
- [57] J. Piness, "Physical and Chemical Structural Analysis of Pistachio Shells," *J. Undergrad. Mater. Res.*, vol. 4, no. Figure 2, pp. 39–42, 2018.
- [58] Z. Liu, A. Quek, S. Kent Hoekman, and R. Balasubramanian, "Production

- of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization,” *Fuel*, vol. 103, pp. 943–949, 2013.
- [59] D. Angin and S. Şensöz, “Effect of Pyrolysis Temperature on Chemical and Surface Properties of Biochar of Rapeseed (*Brassica napus* L.),” *Int. J. Phytoremediation*, vol. 16, no. 7–8, pp. 684–693, 2014.
- [60] W. A. W. A. K. Ghani *et al.*, “Biochar production from waste rubber-wood-sawdust and its potential use in C sequestration: Chemical and physical characterization,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 44, pp. 18–24, 2013.
- [61] R. K. Sharma, J. B. Wooten, V. L. Baliga, X. Lin, W. G. Chan, and M. R. Hajaligol, “Characterization of chars from pyrolysis of lignin,” *Fuel*, vol. 83, no. 11–12, pp. 1469–1482, 2004.
- [62] B. Chen, Z. Chen, and S. Lv, “A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate,” *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 2, pp. 716–723, 2011.
- [63] M. Gray, M. G. Johnson, M. I. Dragila, and M. Kleber, “Water uptake in biochars: The roles of porosity and hydrophobicity,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 61, pp. 196–205, 2014.
- [64] X. Cao *et al.*, “Comparative study of the pyrolysis of lignocellulose and its major components: Characterization and overall distribution of their biochars and volatiles,” *Bioresour. Technol.*, vol. 155, pp. 21–27, 2014.
- [65] A. Caglar and A. Demirbaş, *Conversion of cotton cocoon shell to liquid products by pyrolysis*, vol. 41. 2000.

- [66] X. Cao and W. Harris, "Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 14, pp. 5222–5228, 2010.
- [67] T. Timmo, P. Panzacchi, M. Baratieri, C. A. Davies, and G. Tonon, "Effect of pyrolysis temperature on miscanthus (*Miscanthus × giganteus*) biochar physical, chemical and functional properties," *Biomass and Bioenergy*, vol. 62, pp. 149–157, 2014.
- [68] M. K. Hossain, V. Strezov Vladimir, K. Y. Chan, A. Ziolkowski, and P. F. Nelson, "Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar," *J. Environ. Manage.*, vol. 92, no. 1, pp. 223–228, 2011.
- [69] S. V. Vassilev, D. Baxter, L. K. Andersen, and C. G. Vassileva, "An overview of the chemical composition of biomass," *Fuel*, vol. 89, no. 5, pp. 913–933, 2010.
- [70] W. Chen, H. Yu, Y. Liu, P. Chen, M. Zhang, and Y. Hai, "Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments," *Carbohydr. Polym.*, vol. 83, no. 4, pp. 1804–1811, 2011.
- [71] U. I. Wood, Z. Zhao, Q. Ma, Z. He, and S. Yi, "Effects of Frequency and Processing Time on the Drying," vol. 11, no. 1, pp. 1951–1958, 2016.
- [72] E. S. Carrilo-Pedraza, *Estudio del Procesos de Pirólisis de Biomasa para obtener nanopartículas de carbón*. 2013.

- [73] A. A. Modenbach, "Effects of Sodium Hydroxide Pretreatment on Structural Components of Biomass," *Trans. ASABE*, pp. 1187–1198, 2014.
- [74] H. Li, Q. Liu, and Y. Li, "A carbon in molten carbonate anode model for a direct carbon fuel cell," *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 6, pp. 1958–1965, 2010.
- [75] W. Hao, X. He, and Y. Mi, "Achieving high performance in intermediate temperature direct carbon fuel cells with renewable carbon as a fuel source," *Appl. Energy*, vol. 135, pp. 174–181, 2014.
- [76] D. Vamvuka, K. Komnitsas, G. Bartzas, I. Pylotis, and D. Zaharaki, "Assessment of Pistachio Shell Biochar Quality and Its Potential for Adsorption of Heavy Metals," *Waste and Biomass Valorization*, vol. 6, no. 5, pp. 805–816, 2015.
- [77] F. Rojo, "Tablas de Espectroscopía Infrarroja," *Facultad de Química - Departamento de Programas Audiovisuales*. p. 14, 2000.
- [78] K. Y. Chan and Z. Xu, *Biochar for Environmental Management*. 2009.
- [79] N. Kaklidis *et al.*, "Effect of carbon type on the performance of a direct or hybrid carbon solid oxide fuel cell," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 36, pp. 18792–18800, 2014.
- [80] J. W. Kim and H. G. Lee, "Thermal and carbothermic decomposition of Na_2CO_3 and Li_2CO_3 ," *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.*, vol. 32, no. 1, pp. 17–24, 2001.

- [81] J. B. Donnet, "The chemical reactivity of carbons," *Carbon N. Y.*, 1968.
- [82] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, 3rd edn. England: John Wiley & Sons Ltd, 2001.
- [83] F. P. Nagel, T. J. Schildhauer, J. Sfeir, A. Schuler, and S. M. A. Biollaz, "The impact of sulfur on the performance of a solid oxide fuel cell (SOFC) system operated with hydrocarbonaceous fuel gas," *J. Power Sources*, 2009.
- [84] G. Fagerlund, "Determination of specific surface by the BET method," *Matériaux Constr.*, vol. 6, no. 3, pp. 239–245, 1973.
- [85] C. Jiang and J. T. S. Irvine, "Catalysis and oxidation of carbon in a hybrid direct carbon fuel cell," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 17, pp. 7318–7322, 2011.
- [86] Y. Nabaie, K. D. Pointon, and J. T. S. Irvine, "Electrochemical oxidation of solid carbon in hybrid DCFC with solid oxide and molten carbonate binary electrolyte," *Energy Environ. Sci.*, vol. 1, no. 1, pp. 148–155, 2008.

APENDICES

APENDICE A

Propiedades termodinámicas, voltajes reversibles y eficiencias termodinámicas de diferentes reacciones de oxidación de combustible

Tabla A 1. Propiedades termodinámicas, voltajes reversibles y eficiencias termodinámicas de diferentes reacciones de oxidación de combustible

Reacción	n	$-\Delta H^\circ$ (kcal/mol)	$-\Delta G^\circ$ (kcal/mol)	E_{OCV} (V)		Eficiencia termodinámica (%)	
				25 °C	980 °C	25 °C	980 °C
				$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O_{(l)}$ (HHV)	2	68.14	56.69
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O_{(g)}$ (LHV)	2	57.84	54.64	1.19	0.97	94	72
$C + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO$	2	26.4	32.81	0.71	1.16	124	197
$C + O_2 \longrightarrow CO_2$	4	94.05	94.26	1.02	1.03	100	100
$CO + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO_2$	2	67.62	61.45	1.33	0.90	91	61
$CH_3OH + \frac{3}{2}O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O_{(l)}$	6	173.66	167.9	1.21	1.46	97	97
$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O_{(l)}$ (HHV)	8	212.91	195.6	1.06	1.06	92	100